

INSTITUTUL POLITEHNIC TIMISOARA
FACULTATEA INGINERIE CHIMICA

Teză de doctorat

SINTEZA SI PROPRIETATILE DE SCHIMB IONIC ALE
POSFAT-SULFATULUI DE CERIU (IV)

Doctorand

Ing. Irina Constantinescu

Conducător științific

Acad.Prof.Dr.Docent

Coriolan Drăgulescu

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

- 1 9 7 6 -

INSTITUTUL POLITEHNIC TIMISOARA	
BIBLIOTECA	
Volumele Nr.	319.998
Data	269 in. G

C O N T I N U T

	pag.
Introducere	1
A. <u>Partea monografică</u>	3
1. Clasificarea schimbătorilor de ioni anorganici sintetici	3
2. Privire de ansamblu asupra sărurilor metalelor multivalente cu proprietăți de schimb ionic	3
3. Fosfați acizi ai metalelor multivalente cu proprie- tăți de schimb ionic	5
B. <u>Partea experimentală</u>	34
I. Sinteza fosfat-sulfatului de ceriu (IV)	34
I.1. Principiul metodei folosite	34
I.2. Determinarea condițiilor optime pentru sinteza fosfat-sulfatului de ceriu (IV) cristalin	35
II. Caracteristicile cationiților de fosfat-sulfat de ceriu (IV) /CEPS-1/	38
II.1. Determinarea compoziției chimice a fosfat- sulfatului de ceriu (IV)	38
II.2. Determinarea prezenței grupelor de fosfat acid (HPO_4^{2-}) și a apei de cristalizare în cationiții de tipul fosfat-sulfat de ceriu (IV)	42
II.3. Determinarea cristalinității cationiților sin- tetizați	46
II.4. Determinarea solubilității cationiților sinte- tizați	51
III. Proprietățile de schimb ionic ale cationiților sintetizați	56
III.1. Capacitatea teoretică de schimb ionic	56
III.2. Metode pentru determinarea capacității de schimb ionic	57
III.3. Capacitatea de schimb ionic a cationiților sin- tetizați pentru diferiți cationi în soluții apoase	60
III.4. Proprietățile de schimb ionic ale cationitului tratat termic	65

B.

IV. Cinetica schimbului ionic	67
IV.1. Variația capacității de schimb ionic funcție de timpul de contact	68
IV.2. Influența timpului de întrerupere asupra evo- luției procesului de schimb ionic (Testul de întrerupere)	73
IV.3. Calculul coeficientului de difuziune	83
IV.4. Concluzii referitoare la cinetica schimbului ionic	88
V. Determinarea selectivității cationiților sintetizați .	90
V.1. Aplicarea modelului Eisenman	90
V.2. Determinarea coeficientului de repartiție funcție de pH-ul mediului	95
V.3. Determinarea izotermelor de schimb ionic	100
VI. Aplicații ale cationitului fosfat-sulfat de ceriu (IV)	103
VI.1. Separarea ionilor Mg^{2+} de Na^+	109
VI.2. Separarea ionilor Mg^{2+} de K^+	113
VII. Concluzii	115
Bibliografie	119



I n t r o d u c e r e

Ritmurile impresionante ale dezvoltării industriei chimice au impulsivat și dezvoltarea sectorului de sinteze a unor substanțe necesare în diferite tehnologii.

Dintre acestea un loc aparte l-a ocupat și-l ocupă sinteza schimbătorilor de ioni, deosebit de utili în tehnologiile de tratare și epurare a apelor, în alte scopuri industriale, în scopuri analitice și preparative.

Cu toate că schimbătorii de ioni naturali erau cunoscuți încă din antichitate, de abia la începutul secolului nostru a început să se acorde o atenție crescândă descifrării procesului de schimb ionic. Aceasta a avut ca rezultat și reușita sintetizării primilor ioni organici de către B.A. Adams și E.L. Holmes în 1935 / 1 /.

În cei peste 40 de ani care s-au scurs de atunci, s-au obținut rezultate deosebite în aplicabilitatea rășinilor schimbătoare de ioni, ceea ce a făcut ca cercetările în acest domeniu să fie deosebit de intense și fructuoase.

Cu toate acestea datorită unor dezavantaje ca : instabilitate termică, rezistență mică la doze mari de radiații ionizante, selectivitate mică, extinderea aplicabilității schimbătorilor organici și în alte domenii (hidrometalurgie și în special sectorul nuclear) nu a dat rezultatele scontate.

Astfel, ioniții organici nefăcând față cerințelor impuse de noile tehnologii, au condus mai ales în ultima perioadă, la o puternică extindere a cercetărilor în domeniul sintezei schimbătorilor de ioni anorganici.

În natură se cunosc numeroase substanțe de tipul aluminosilicaților care manifestă proprietăți de schimb ionic, proprietăți care i-a făcut, încă de mult, să fie utilizați în diferite scopuri practice (limpezirea apelor, a vinului, ca pământuri decolorante). Cercetările întreprinse au permis însă sintetizarea unei game din ce în ce mai largi de schimbători de ioni anorganici, care față de cei naturali prezintă o capacitate bună de schimb ionic, iar comparativ cu cei organici calități nete de rezistență termică și mai ales de selectivitate.

Printre aceștia putem cita silicații de aluminiu sintetici, săruri greu solubile de zirconiu, titan etc, săruri ale unor hetero-

poliacizi, oxizi și oxizi hidratați ai metalelor multivalente etc.

Un interes deosebit îl prezintă ioniții anorganici ai unor acizi polibazici (ca fosforic, wolframic etc) cu cationi polivalenți (ca Fe^{3+} , Bi^{3+} , Ti^{4+} , Th^{4+} , Zr^{4+} etc).

În lucrarea de față mi-am propus să continui studiile în domeniul schimbărilor de ioni anorganici, prin sinteza și studiul unor tipuri noi de ioniți pe bază de fosfat de ceriu (IV), a căror proprietate esențială să fie selectivitatea deosebită față de anumiți ioni, ceea ce să permită aplicarea acestora în scopuri practice, la separări ca: natriu de magneziu, potasiu de magneziu, care prin procedeele actuale întâmpină dificultăți mari.

Pentru realizarea lucrării de față aduc cele mai respectoase mulțumiri și dâncă mea recunoștință conducătorului științific, academician profesor doctor docent Coriolan Drăgulescu, care m-a îndrumat și sprijinit în mod permanent.

A. Partea monografică

1. Clasificarea schimbătorilor de ioni anorganici sintetici

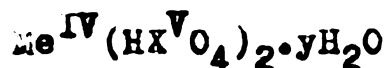
După cum s-a arătat în introducere schimbătorii de ioni anorganici sintetici încep să ocupe o poziție tot mai importantă printre materialele schimbătoare de ioni. Un număr relativ mare de compuși anorganici sintetici prezintă proprietăți de schimb ionic. Pe baza compoziției lor chimice aceste substanțe pot fi încadrate în următoarele 6 grupe :

- a) Oxizi hidratați
- b) Săruri acide ale metalelor multivalente
- c) Săruri ale heteropoliacizilor
- d) Feroci nuri insolubile
- e) Aluminosilicați sintetici
- f) Diferite alte substanțe ca: apatite sintetice, sulfuri, sulfuri ai metalelor alcalino-pământoase.

Deoarece în lucrarea de față mă voi referi la proprietățile de schimb ionic ale fosfaților metalelor multivalente cu privire specială asupra fosfatului de ceriu (IV) cristalin, compuși ce se încadrează în grupa b) de ioni anorganici sintetici, voi prezenta pentru început o scurtă apreciere asupra sărurilor acide ale metalelor multivalente cu proprietăți de schimb ionic.

2. Privire de ansamblu asupra sărurilor metalelor multivalente cu proprietăți de schimb ionic

Sub denumirea de "săruri acide ale metalelor multivalente" înțelegem combinații chimice obținute prin înlocuirea parțială a atomilor de hidrogen ai acizilor polibazici cu cationi. Marea majoritate a schimbătorilor anorganici din această categorie pot fi caracterizați de formula generală:



Printre metalele studiate se numără: zirconiu, titan, toriu, ceriu (IV), staniu(IV), aluminiu, fier(III), crom(III), uraniu(VI) etc. În privința anionilor este vorba cu precădere de: fosfați, arseniați, antimoniați, wolframați, molibdați, telurați, silicați, oxalați, vanadați etc. Aceste combinații acționează preponderent în calitate de cationi. Se pot prezenta sub formă de combinații morfe, semicristaline sau cristaline. Proprietățile lor de schimb ionic depind de

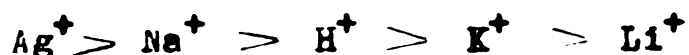
condițiile de preparare ca: temperatură, presiune, pH-ul mediului de reacție și concentrația soluțiilor inițiale.

Majoritatea prezintă o mare stabilitate chimică, termică și la acțiunea radiațiilor / 4,5 /. Proprietățile de schimb ionic se datorează prezenței ionilor de hidrogen ușor schimbabili care sînt asociați la grupele de anioni prezente în săruri. Unele din aceste combinații posedă și proprietăți de schimb electronic.

Studiile întreprinse în ultimii ani au permis obținerea unor compuși cristalini cu compoziție definită. Structura lor este stratificată și compușii cristalini prezintă proprietăți de site-ionice / 6 /. Cunoașterea structurii lor cristaline ne permite o înțelegere profundă a procesului de schimb ionic și a reversibilității acestuia / 7 / și reprezintă în același timp o bază pentru interpretarea măsurărilor termodinamice / 8,9 /. Multe din cercetările recente prezintă comparativ proprietățile de schimb ionic ale sărurilor acide insolubile ale metalelor tetravalente și acizi polibazici / 10 /.

Un alt punct de vedere constă în cercetarea fixării ionilor alcalini, cu precădere a celor de sodiu și cesiu pe schimbători anorganici ca: wolframți, fosfați și molibdatați în medii de acid clorhidric / 11 /.

În ultimii ani sînt cercetători francezi, printre care citez pe J.P.Jolivet și J.Lefebvre, cît și cercetători sovietici ca B.G. Novikov, F.A.Belinskaya, E.A.Maturova, s-au ocupat de studiul antimonitilor cristalini. S-au studiat capacitățile de schimb ionic pentru Ag^+ , în diferite condiții, constantele de echilibru termodinamic / 12 /, s-a determinat următoarea succesiune a afinității cationitului pentru cationi monovalenți / 13 /:



S-a cercetat echilibrul de schimb ionic pentru sistemele: $NaCl-HCl$, $KCl-HCl$, $LiCl-HCl$, și $AgNO_3-HNO_3$ la 20° și $80^\circ C$. S-au calculat coeficienții de selectivitate și schimbarea energiei libere, căldurile de reacție și entropiile pentru schimbările ionice Na^+-H^+ , K^+-H^+ , Li^+-H^+ și Ag^+-H^+ / 13 /.

Aceeași autori / 3 / au studiat echilibrele de sorpție pentru sisteme cu cationi bivalenți, $MgCl_2-HCl$ la 20° și $80^\circ C$.

Datele termodinamice care au fost calculate pentru schimbul $Me^{2+}-H^+$ au fost comparate cu energia de hidratare a cationilor. Selectivitatea antimonitilor a fost atribuită tendinței de hidratare a ionului contrar și acțiunii lor polarizante / 14 /.

În general trebuie să arătăm că sărurile acide ale metale-

lor multivalente au găsit un câmp larg de aplicații atât în cadrul proceselor radioactive, în tratarea apei contaminate de la moderator, a apei de răcire în reactoarele nucleare la temperaturi și presiuni înalte, cât și în alte domenii relativ recent studiate ca : procese de desalinizare a apei, procese analitice de separare a unor ioni sau ca membrane schimbătoare de ioni pentru transportul ionilor de hidrogen în celule cu topitură.

3. Fosfați acizi ai metalelor multivalente cu proprietăți de schimb ionic

Aceste substanțe reprezintă categoria de schimbători de ioni anorganici sintetice cea mai intens studiată. S-au cercetat proprietățile de schimb ionic, sub cele mai diferite aspecte, ale fosfaților acizi de : zirconiu, titan, hafniu, wolfram, staniu, plumb, toriu și mai recent pentru ceriu (IV). S-au studiat de asemenea proprietățile de schimb ionic ale unor amestecuri de fosfați acizi ai unor cationi tetravalenți. Rezultate interesante în acest sens au fost obținute de K.C. Yates care a sintetizat la temperaturi cuprinse între 80-130°C cationiți din acid fosforic 0,5-10 n și soluții apoase care conțineau ioni de Ce(IV) și alte elemente tetravalente ca: titan, zirconiu, molibden, wolfram, staniu, plumb. Fosfații insolubili astfel obținuți erau fibroși, coloidalii sau cristalini, stabili la hidroliză. Capacitățile lor de schimb ionic erau cuprinse între 1 și 7 mval/g / 15 /. În afară de aceste amestecuri de fosfați acizi ai metalelor tetravalente, Yates / 16 / a cercetat amestecuri de silicați sau silicat cu bioxid de siliciu coloidal, cu unul din următorii fosfați: staniu, titan, zirconiu sau hafniu. În continuare vom prezenta pe scurt principalele proprietăți ale cationiților pe bază de fosfați acizi ai metalelor tetravalente.

3.a. Fosfatul de zirconiu

Dintre toate sărurile acide ale metalelor multivalente, cel mai mult și mai complet a fost studiat fosfatul de zirconiu. Motivul pentru care s-a acordat un interes deosebit studiului acestui cationit anorganic sintetic se bazează pe proprietățile sale deosebit de bune de schimb ionic, de unde rezultă un număr mare de întrebări practice. Astfel fosfatul de zirconiu este utilizat pentru obținerea membranelor schimbătoare de ioni cu o conductivitate electrică mică / 17 /. De asemenea se poate folosi cu succes pentru epurarea apelor de răcire de la reactoarele nucleare / 18 /, spre deosebire de schimbătorii de ioni organici care nu rezistă din cauza temperaturii ridicate și a influenței radiațiilor radioactive / 19 /.

Lucrările de început s-au referit la fosfatul de zirconiu amorf / 4,5,20 /. În ultimii ani, cercetările s-au îndreptat cu precădere spre fosfatul de zirconiu semicristalin și cristalin, deoarece datorită structurii lor definite se poate obține o interpretare mult mai exactă a fenomenului de sorbție. Nu trebuie însă să neglijăm nici fosfatul de zirconiu amorf care are posibilități de aplicare practică de mare interes.

Fosfatul de zirconiu se obține prin tratarea clorurii de zirconil, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, cu acid fosforic. Desigur se pot folosi la preparare și alte săruri de zirconiu ca: $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ / 61 /, $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. În cazul folosirii sulfatului de zirconiu se obține însă un fosfat de zirconiu structural diferit / 22 /. În funcție de condițiile de preparare compuşii obținuți prezintă un raport P/Zr cuprins între 0,5-2,1 / 4, 19, 21, 22, 23, 24, 25, 26 /. S-a obținut fosfat de zirconiu granulată prin răcirea gelului la $-22^\circ C$ / 27,28 /. Prin tratarea termică a fosfatului de zirconiu amorf cu acid fosforic / 29,30 / sau prin refluxare cu acid fosforic de concentrație $\geq 2,5$ m / 29,30 / se obțin produși semicristalini și cristalini. Produsul cristalin obținut în ultimul caz, este numit α -ZrP^x) corespunde formulei $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$. Acel și produs se obține în mediu de acid fluorhidric la cald / 31 /.

O fază β și o fază γ , corespunzătoare formulelor $Zr(HPO_4)_2$ și respectiv $Zr(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$, au fost obținute prin refluxarea soluției de $ZrOCl_2$ cu NaH_2PO_4 în mediu de acid clorhidric 3 m. Prin uscarea produsului obținut peste $CaSO_4$ anhidru se obține forma β -ZrP, iar prin uscare în aer se obține așa numitul γ -ZrP / 32 /.

Suprafața specifică a produsului cristalin este de cca 1000 ori mai mare decât a produsului corespunzător amorf / 33 /.

Au fost întreprinse studii pentru a elucidă structura cristalină a α -ZrP / 34,35 /. Acest lucru a fost realizat de Clearfield și Smith / 36,37 / prin studiul tridimensional al unui cristal unitar de $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$. Cristalele de α -ZrP sînt monoclinice cu $a = 0,9076$, $b = 0,5298$, $c = 1,622$ nm și $\beta = 111,5^\circ$.

Fiecare unitate celulară este alcătuită din 4 unități moleculare (tip formulă) formîndu-se un grup spațial de tipul $P2_1/c$.

Structura este stratificată și constă din structuri de atomi de Zr, aproximativ coplanari și grupe de fosfat acid cuprinse între aceste structuri (fig.1). Se poate afirma că este vorba de o struc-

x) Este folosită pentru prescurtarea fosfatului de zirconiu notația ZrP

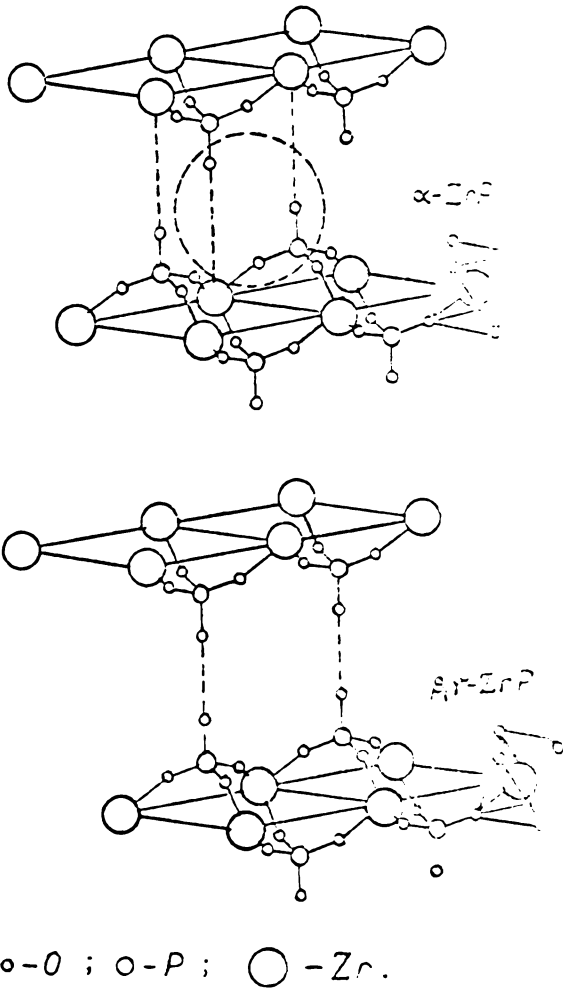
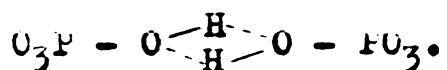


Fig. 1. Reprezentarea schematică a α -, β - și γ - ZrP / 36 /.
(Cercul punctat reprezintă cavitatea dintre straturi).

tură stratificată de tip "sandwich". Fiecare atom de zirconiu este coordonat octoedric la 6 atomi de oxigen. Fiecare din cei 6 atomi de oxigen aparține un ia din cele 6 grupe diferite de fosfat monocic. Aceste grupe acționează ca ligand tridentat coordonând 3 atomi diferiți de zirconiu prin cei trei atomi de oxigen ai săi. Cel de al patrulea atom de oxigen necoordinat scoate în relief un strat adiacent din structură și probabil leagă atomul de hidrogen. Forțele dintre straturi sînt foarte lungi, slabe de tipul legăturilor de hidrogen sau forțe van der Waals și distanța dintre straturi este de 0,76 nm. Straturile sînt astfel aranjate între ele încît atomii de Zr dintr-un strat se află în dreptul atomilor de P din celălalt strat și viceversa. Se formează în felul acesta cavități de tip zeolitic. La unitatea de formulă de α -ZrP corespunde exact o astfel de cavitate. În centrul fiecărei cavități se găsește o moleculă de apă, legată prin legături de hidrogen de grupele fosfat. O reprezentare schematică a două straturi adiacente în α -ZrP cu formarea cavității respective este redată în fig.1 / 36 /. Un aranjament posibil al legăturilor de hidrogen ar fi acela în care un atom de H al grupei fosfat este în reptat direct către molecula de apă (P - O - H . . . O $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$) formînd legături între straturi.

Legăturile de hidrogen rămase formează între straturi legături mai slabe (P - O - H . . . O - P) în formă de zig-zag neîntrerupt

paralel cu axa - b / 36 /. Trăsătura structurală a β -ZrP este în esență aceeași cu α -ZrP cu deosebirea că distanța dintre straturi este de 0,928 nm. S-a propus ca stratul care înmănunchează succesiunea este astfel format încât grupele fosfat vecine din straturi adiacente sînt aranjate opus una alteia (Fig.1) permițînd formarea între straturi a unor legături de hidrogen de tipul



structura γ -ZrP este foarte asemănătoare cu cea a β -ZrP. Atracțiile dintre straturi sînt probabil datorită legăturilor de hidrogen dintre grupele HPO_4 (liniate) prin intermediul moleculelor de apă. Astfel distanța dintre straturi trebuie să fie substanțial mai mare decît la β -ZrP / 32 /.

Comportarea la hidroliză a acestor schimbători de ioni este strîns legată de structura lor. Tendința de hidrolizare descrește la ZrP amorf către ZrP cristalin / 35,38 /.

Din cele arătate pînă acum rezultă că funcțiile de metodele de preparare folosite se pot obține diferite tipuri de fosfat de zirconiu. Acestea se deosebesc între ele, fie din punct de vedere al cristalinității, fie pe baza compoziției moleculare, ceea ce implică deosebiri din punct de vedere al proprietăților lor de schimb ionic. Din această cauză Korshunov și col boratorii au cercetat cu ajutorul metodelor chimice și termogravimetrice, prin măsurători pH-metrice și analize roentgenografice sinteza fosfatului de zirconiu cu formula $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ în mediu de acid clorhidric. Ei au constatat că concentrația acidului clorhidric influențează asupra gradului de cristalinitate al compusului obținut. De asemenea au arătat că între faza amorfă și cristalină există o stare intermediară cu proprietăți deosebite de schimb ionic / 39 /. Aceeași cercetători au folosit analizele chimice și termogravimetrice ca și spectrele în IR pentru determinarea structurii fosfatului de zirconiu cu diferite compoziții. Cu ajutorul datelor astfel obținute și a capacităților de schimb ionic au emis următoarele formule : $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (P/Zr = 1,95) și $(\text{ZrOH})_2(\text{HPO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (P/Zr=1,51). Fosfații de zirconiu care posedă un raport P/Zr cuprins între cele două valori sînt amestecuri ale celor două structuri / 40 /. S-au preparat de asemenea compuși cu raporturi P/Zr > 2 în topitură. Cel mai interesant compus obținut astfel a fost $\text{Zr}(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, care posedă o capacitate de schimb ionic de 13,1 mval/g / 41 /.

Proprietățile de schimb ale fosfatului de zirconiu amorf și cristalin au fost studiate în mod extensiv de numeroși

autori. O atenție deosebită s-a acordat cationilor alcalini.

Toți ionii alcalini pot fi reținuți de către fosfatul de zirconiu. Cercetările întreprinse pe diferite probe de fosfat de zirconiu au arătat că, capacitatea acestora de schimb ionic crește cu creșterea valorii pH-ului și cu creșterea raportului P/Zr (fig.2) / 4 /.

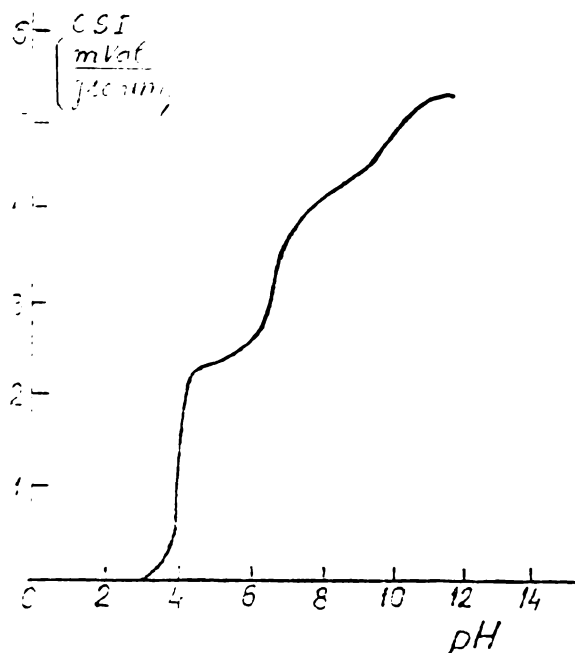


Fig.2. Influența pH-ului asupra capacității de schimb ionic a ZrP / 4 /.

raportului P/Zr. Proprietățile cationitului sînt dependente de condițiile de preparare / 42,43 /. De asemenea s-a constatat influența temperaturii asupra coeficientului de repartiție pentru unii cationi pentru fosfatul de zirconiu cristalin cu formula $Zr(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$. La întretinșarea soluțiilor clorhidrice de sodiu, potasiu și cesiu s-a constatat o scădere a coeficientului de repartiție cu creșterea temperaturii în domeniul 25-80°C / 44 /. În această evoluție este de asemenea interesant numărul de trepte care trebuie parcurs în timpul procesului de schimb ionic.

Aspectul curbelor de titrare pH-metrice pentru fosfatul de zirconiu cristalin în cazul schimbului ionic cu metale monovalente prezintă două puncte de inflexiune și două pliere bine definite (fig.3). S-a ajuns astfel la următoarele concluzii : (1) existența a două tipuri diferite de atomi de hidrogen, un tip aflînd în rețeaua cristalină și al doilea tip implicat în formarea legăturilor de hidrogen între grupe de fosfat din straturi vecine, confirmînd o lucrare anterioară a lui Clearfield / 30 /, și (2) deschiderea inelului de fosfat de zirconiu care face posibil schimbul celui de al doilea atom de hidrogen din grupule de fosfat acid / 42 /.

Domeniul intervalului de pH în care capacitatea este practic constantă a făcut posibil studiul izotermelor de schimb ionic în condiții mai bine controlate decît în cazul celor pe fosfat de zirconiu amorf.

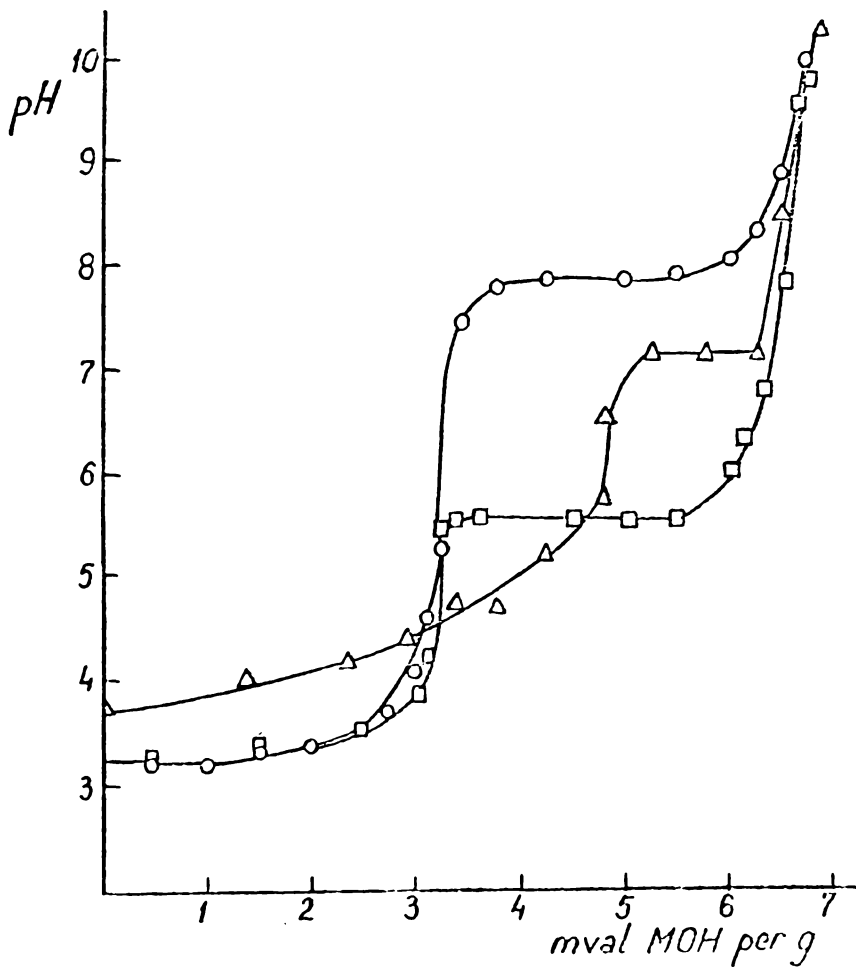


Fig. 3. Curba de titrare pH-metrică a fosfatului de zirconiu cristalin: K^+/H^+ ○ ; Li^+/H^+ △ ; Na^+/H^+ □ .

Din fig. 4 se poate constata că numai 65% din ionii de Na^+ din $ZrPNa$ pot fi înlocuiți cu ioni K^+ . Aceasta confirmă studiile anterioare cu raze X ale lui Clearfield și colab. / 7 / că peste 50% din $ZrPNa$ conține 5 molecule de apă per ion de Na^+ ceea ce corespunde unei creșteri corespunzătoare a distanței dintre straturi în cristal. Aceasta a permis afirmația că sodiul intervine în schimb ca ion hidratat în timp ce potasiul ca ion nehidratat. Afirmația este confirmată și de faptul că potasiul din fosfatul de zirconiu în formă potasică ($ZrPK$) nu poate fi înlocuit de Na (tabelul 1) din cauză unei structuri mult mai compacte.

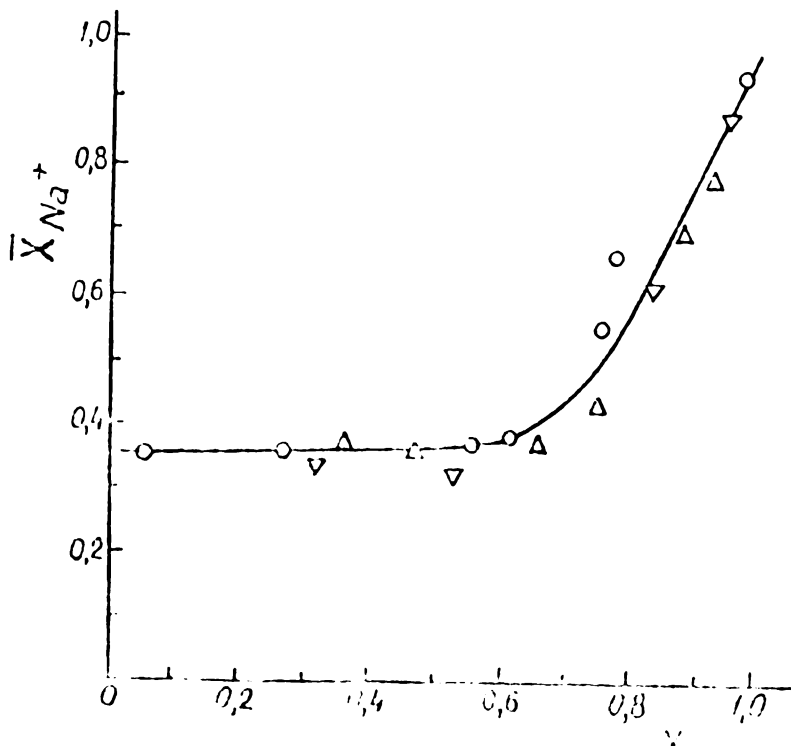


Fig. 4. Izoterme de schimb ionic Na^+/K^+ pe $ZrPNa$ cristalin cu o capacitate de schimb ionic de 2,8 mval/g. (Punctele diferite se referă la 2 probe similare cercetate).

Numai în cazul ZrPLi este posibilă o totală înlocuire a ionilor de Li^+ cu ioni de Na^+ . În concluzie se arată că, distanța dintre straturi în cazul formelor ZrPMe^{I} respectă următoarea ordine : $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$. Aceasta se atribuie mărimii mai mari a ionului de Li^+ hidratat. Din această cauză schimburile care implică o creștere a distanței dintre straturi sînt nefavorabile din punct de vedere energetic în contrast cu cele care implică o descreștere a acestei distanțe.

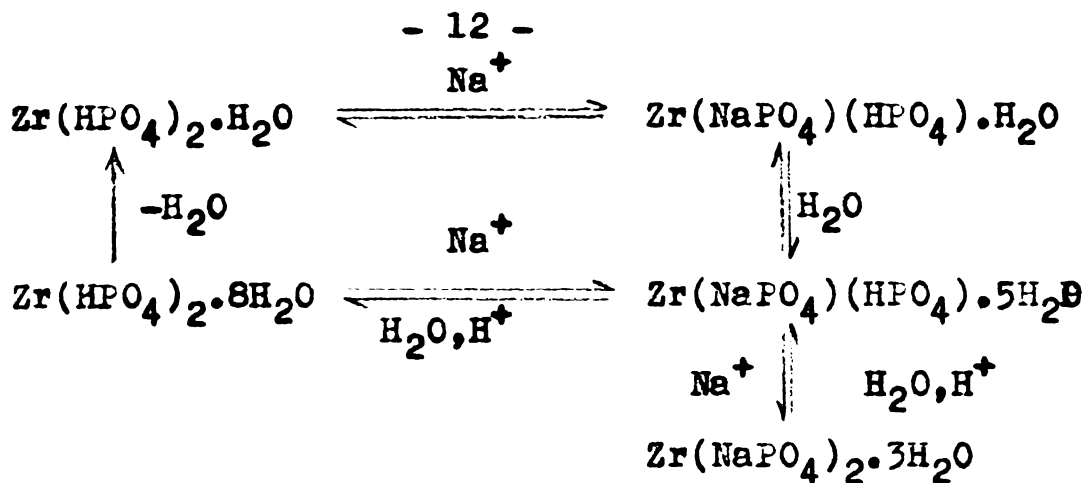
La reținerea ionilor de Li, Na, K, Ca, Sr pe fosfat de zirconiu cristalin la 25°C , apar mai multe "forme-metel" / 42 / (fig.3 și 4 și tabelul 1). Studiindu-se reținerea Li pe α -ZrP s-a constatat existența unui proces în 3 trepte, deoarece curba de titrare indică 3 platforme / 43 /. Cercetări asemănătoare au fost întreprinse în cazul schimbului Na^+ cu H^+ pe α -ZrP cristalin / 45 /. În acest caz se propun ca existente două reacții diferite. În primul rînd rezultă $\text{Zr}(\text{NaPO}_4)(\text{HPO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ prin înlocuirea unui proton din $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ și în continuare prin înlocuirea celui l't proton cu Na^+ rezultă $\text{Zr}(\text{NaPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Ultima reacție este reversibilă.

Tabelul 1. Capacitățile de schimb ale formelor cristaline de ZrP cristalin (preparat la un pH = 4,9) față de ioni alcalini (la echilibru)

Tipul de ZrPMe^{I} (0,1 g)	Soluția de metale (20 ml)	Fracția de schimb ionic
ZrPK (2,85 mval/g ZrPK)	0,1 m NaCl	0,03
ZrPK	0,1 m LiCl	0,04
ZrPNa (2,8 mval/g ZrPNa)	0,1 m LiCl	0,66
ZrPNa	0,1 m KCl	0,65
ZrPLi (4,66 mval/g ZrPLi)	0,1 m NaCl	1
ZrPLi	0,1 m KCl	0,63

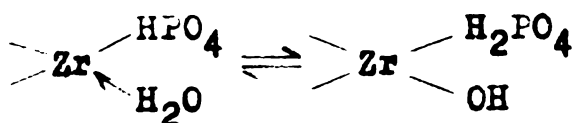
Produsul final la schimbul Na din $\text{Zr}(\text{NaPO}_4)(\text{HPO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ cu protoni, este totuși $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ceea ce ne-ar face să credem că această reacție ar fi ireversibilă. Cercetări exacte au arătat însă că și această prezintă fenomenul de reversibilitate. A fost dată o explicație a acestei aparente ireversibilități / 45 / pe baza concepțiilor structurale. Astfel schimbul ionic complet decurge după următoarea schemă:

5



Măsurătorile cinetice efectuate de Nancollas și colab. / 46 / 5 au condus la concluzia că în procesul de schimb ionic $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ etapa determinantă de viteză este viteza de difuziune a ionilor prin particula de schimbător. Coeficienții de difuziune pentru cationii alcalini descreșo în ordinea $\text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ / 47 /.

Mecanismul schimbului ionic pentru fosfatul de zirconiu cristalin a fost prezentat detaliat de către Clearfield. Au fost luate în considerație existența două forme tautomere / 33 /, formate în funcție de pH :



Cel mai exact s-a dovedit modelul bazat pe proprietățile structurii stratificate a fosfatului de zirconiu cristalin. Natura zeolitică a cristalelor și forțelor slabe dintre straturi furnizează o bază pentru explicarea comportării lor și a expansiunii pronunțate a rețelei în timpul schimbului / 36 /. Ambii ioni de hidrogen de la grupele de fosfat pot fi înlocuiți prin cationi, astfel încât capacitatea de schimb ionic este de 6,64 meq/g. Un proton este schimbat la un pH relativ scăzut 2 - 4 cu cationi alcalini, și distanța dintre straturi rămâne neschimbată (0,76 nm). Când se atinge jumătate din capacitatea de schimb ionic toate cavitățile conțin un cation monovalent și nu mai pot primi în plus cationi. Al doilea proton se schimbă la un pH mai ridicat și cationii se inserază între straturi, producându-se în consecință o creștere a distanței dintre straturi.

În mod asemănător cu schimbul ionilor de Na are loc schimbul $\text{K}^+ - \text{H}^+$ pe χ -ZrP cristalin prin prezența a două trepte de reacție. În primul rând din $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se formează $\text{Zr}(\text{KPO}_4)(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ din care mai departe se ajunge la $\text{Zr}(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Reacțiile au fost ireversibile. Deshidratarea formei potasice și atingerea echilibrului, care se realizează foarte încet, au fost exact studiate / 48 /.

S-a constatat că γ -ZrP care prezintă o distanță între straturi mai mare permite schimbul ionic pentru cationi mai mari cum ar fi ionii de cesiu și bariu, care sînt foarte puțin sau chiar deloc sorbiți pe α -ZrP.

Studii recente / 49 / referitoare la schimbul $\text{Cs}^+ - \text{H}^+$ pe $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ cristalin au arătat existența unui număr mic de grupe HPO_4 (<1%) în schimbătorul cristalin care prezintă o afinitate de schimb cationic mai mare decît celelalte grupe fosfat din schimbător.

Revenind la α -ZrP este interesant de arătat că s-a constatat că acesta prezintă proprietatea de a realiza schimbul ionic direct cu substanțe solide sau gazoase / 50 /. Schimbătorul în formă de $-\text{H}$ este încălzit la 150° cu una din clorurile anhidre: LiCl , NaCl , ZnCl_2 , SnCl_2 , CoCl_2 , AlCl_3 , HfCl_4 și se constată că reacția de schimb ionic este însoțită de eliminarea continuă a acidului volatil (HCl).

Cationii reținuți pot fi eluați cu o soluție acidă diluată sau pot fi îndepărtați cu acid clorhidric gazos.

Fosfatul de zirconiu cristalin manifestă proprietăți de schimb ionic și pentru ionul de amoniu. Evoluția schimbului ionic în acest caz a fost studiată cu ajutorul titrării pH-metrice și a diagramelor Roentgen a pulverilor cristaline. S-a constatat că, capacitatea de schimb ionic pentru ionul amoniu în soluții acide este de 4,4 mval/g, iar în soluții alcaline ajunge la 6,6 mval/g. La un schimb ionic de 60% se formează $\text{Zr}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_{1,33}(\text{HPO}_4)_{0,67} \cdot \text{H}_2\text{O}$, iar la un schimb de 100% se ajunge la $\text{Zr}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / 51,52 /. De asemenea se arată că nu se produc modificări ale cristalinității cationitului în urma schimbului ionic.

Este interesant de menționat că s-au făcut cercetări pe fosfat de zirconiu cristalin în formă Li, Na respectiv K. Cationiții în formele respective au fost aduși în echilibru cu CsNO_3 .

Rezultatele obținute au arătat că în condițiile menționate 98% din cationitul în formă $-\text{K}$ trece în formă $-\text{Cs}$, în timp ce numai 50% din forma $-\text{Li}$, respectiv $-\text{Na}$ se transformă.

Cercetări recente au arătat influența modului de preparare asupra proprietăților de schimb ionic ale fosfatului de zirconiu cristalin față de ioni alcalino-pământoși / 42,43 /.

Alberti și colaboratorii au constatat / 47 / din spectrul curbelor de titrare a fosfatului de zirconiu cristalin cu hidroxizi alcalino-pământoși că spectrul acestora este influențat de hidroliza schimbătorului și de formarea fosfaților insolubili. Gradul de transformare al schimbătorului care începe cu formarea fosfatului (legăturii fosfat), depinde de cationul alcalino-pămîn-

tos și se ridică la 70% pentru Ca^{2+} , 80% pentru Sr^{2+} și 10% pentru Ba^{2+} . În cazul $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nu s-a constatat nici un schimb ionic. Aceasta s-a atribuit unui motiv sterice și a unei razei mari a ionului hidratat.

Capacitatea fosfatului de zirconiu de a reține ionii de stronțiu este deosebit de importantă pentru cercetările de fixare a elementelor de fisiune (dezintegrare) și a uraniului / 53 /.

În privința ionului de Sr^{2+} trebuie să arătăm că este deosebit de bine adsorbit la temperaturi înalte. S-a constatat că adsorbția Sr^{2+} pe fosfat de zirconiu cristalin este independentă de tăria ionică și coeficienții de interdifuziune sînt constanți / 42 /.

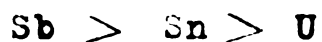
Cationii ca Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} și Zn^{2+} sînt adsorbiți aproape în aceeași măsură și afinitatea pentru ei nu este mult diferită de cea pentru Sr^{2+} / 54 /. Ionul UO_2^{2+} este ușor adsorbit pe fosfat de zirconiu morf la temperaturi înalte / 55 /.

Încercarea de separare a cationilor de lino-pământoși a dat rezultate bune folosindu-se un cationit de tipul $\text{ZrO}[(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4]_2$. Cu ajutorul acestui cationit s-a reușit, în anumite condiții de lucru, separarea completă a Ba^{2+} de Ca^{2+} și separarea parțială a Sr^{2+} de Ca^{2+} / 56 /.

Cr^{3+} este adsorbit pe fosfatul de zirconiu morf ceva mai puternic decît ionii bivalenți. Fosfatul de zirconiu față de Fe^{3+} prezintă o afinitate extrem de mare. Reținerea acestui ion se pare că nu se bazează pe o simplă reacție de schimb ionic, ci mai degrabă este vorba de un proces care implică introducerea ionilor de Fe^{3+} în matricea sorbentului / 54 /.

S.A. Macey și col boratorii / 57 / au studiat reținerea staniului, stibiului și uraniului din soluții apoase la care s-au adăugat solvenți organici.

Studiind coeficienții de repartiție ai acestor ioni în soluții de acid clorhidric între 0,5 - 4,0 M s-a constatat că aceștia scad în ordinea:



În cazul staniului efectul solventului organic s-a manifestat în mîi mică măsură decît la uraniu. În cazul stibiului coeficientul de repartiție scade la un adaos de 10% solvent organic cu > 50%. Pe această bază autorii au arătat posibilitatea unei separări cromatografice a cationilor staniu, stibiu și uraniu.

Într-o altă lucrare recentă, aceiași autori au arătat posibilitatea separării cu ajutorul fosfatului de zirconiu în coloane cromatografice a produsului de fisiune stibiu de uraniu / 58 /. Uraniul s-a eluat cu soluție HCl 1 N, iar stibiul cu soluție HCl 4N.

Rezultate interesante s-au obținut referitor la reținerea plumbului pe așa numitul "sulfosalicil-fosfatul" de zirconiu. Denumirea introdusă pentru prima dată de Boichinova și Chetverina / 59, 60 / s-a dovedit însă improprie, deoarece s-a constatat că ionitul sintetizat în aceste condiții nu conține resturi de grupe sulfosalicil / 60, 61 /. Proprietățile de schimb ionic al fosfatului de zirconiu astfel sintetizat s-au dovedit însă în unele cazuri superioare. În afară de influența acidului sulfosalicilic, I. Constantinescu / 61 / a studiat și influența altor agenți de complexare ca: acid tartric, acid cetic, acid succinic, asupra calităților de schimb ionic ale fosfatului de zirconiu.

Din tabelul 2 rezultă că, cap citatea de schimb ionic a ZrP sintetizat în mediu de acid succinic este net superioară atât pentru cationitul Pb^{2+} cât și Cu^{2+} față de cationiții sintetizați în celelalte medii de complexare.

Tabelul 2. Capacitățile de schimb ionic ale fosfaților de zirconiu sintetizați în prezența unor acizi de complexare

Cationit :	ZrP - I ZrP-ac.sulfosalicilic	ZrP - II ZrP-ac.tartric	ZrP - III ZrP-ac.cetic	ZrP - IV ZrP-ac.succinic
C.S.I. Pb^{2+} mval/g	1,04	0,73	1,02	1,56
C.S.I. Cu^{2+} mval/g	0,547	0,29	0,195	1,269

Din figurile 5 și 6 se poate constata că cinetica schimbului ionic al fosfatului de zirconiu sintetizat în mediu de acid succinic este net superioară celorlalți 3 cationiți (sintetizați în medii de acid sulfosalicilic, acid tartric, respectiv acid acetic) atât pentru cationul plumb cât și pentru cationul cupru.

Trebuie menționat că toți cei 4 cationiți sintetizați prezintă o capacitate de schimb ionic superioară fosfatului de zirconiu sintetizat în condiții similare dar în absența agenților de complexare.

De asemenea s-a cercetat influența pH-ului mediului de reacție la sinteza fosfatului de zirconiu în prezență de acid succinic.

După cum rezultă din fig.7 cationitul ZrP-IV' sintetizat la un pH = 0,5 (nu s-a mai plicat fază intermediară de timpore cu NH_4OH) prezintă calități de schimb ionic pentru cationul plumb superioare celor prezentate de ZrP-IV (pH = 3,3).

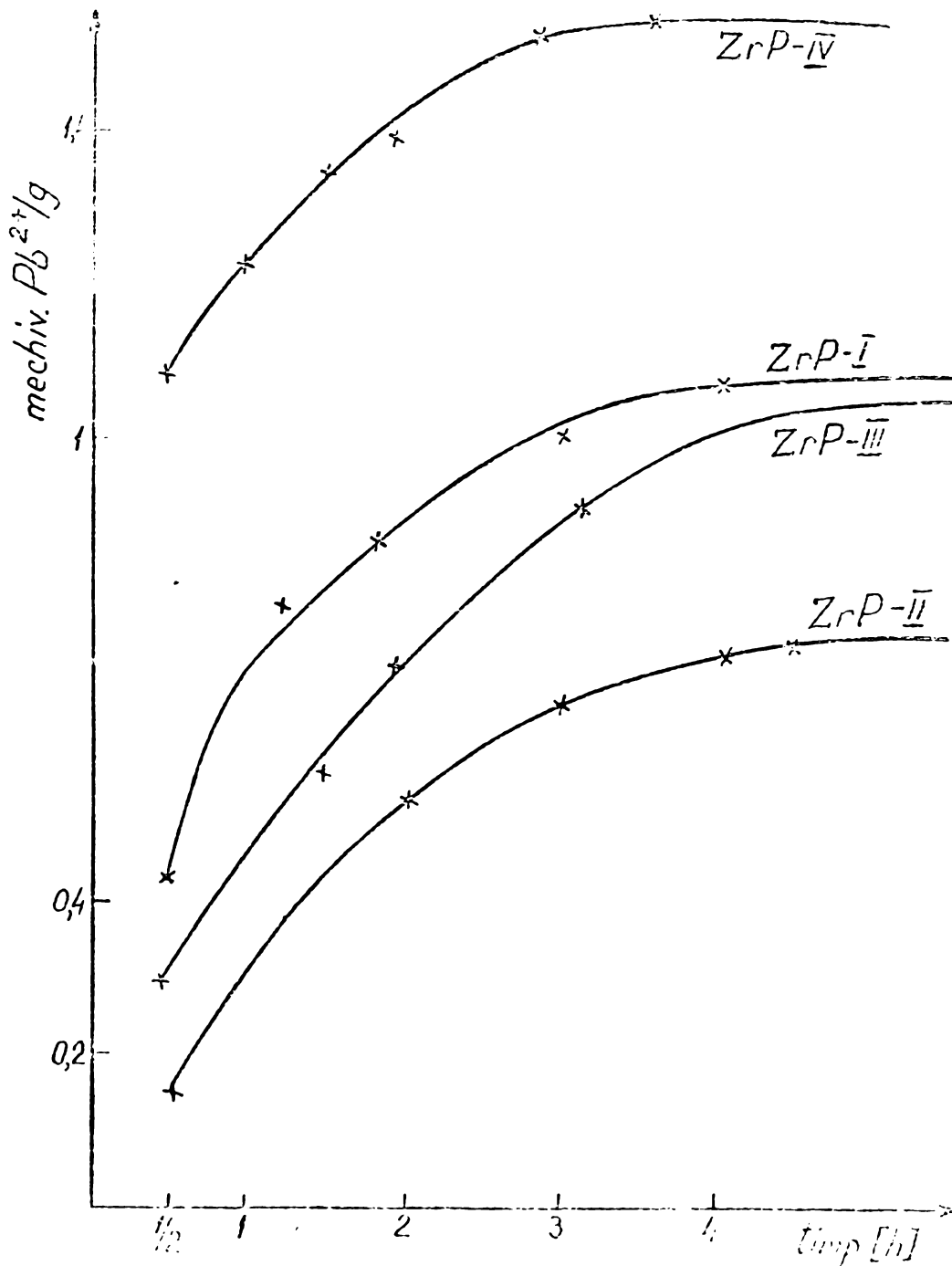


Fig. 5. Reținerea ionilor Pb^{2+} pe cationiți sintetizați.

În scopul studierii compoziției și structurii fosfatului de zirconiu sintetizat în prezență de agent de complexare (acid succinic) comparativ cu fosfatul de zirconiu sintetizat în absența acestuia (ZrP), s-au efectuat următoarele analize :

- analiza termogravimetrică
- analiza termo-diferențială
- spectre în IR

Din fig.8 se constată o concordanță perfectă între cele două probe deși au fost sintetizate în condiții diferite. Având în vedere că probele supuse ATG au fost în prealabil deshidratate

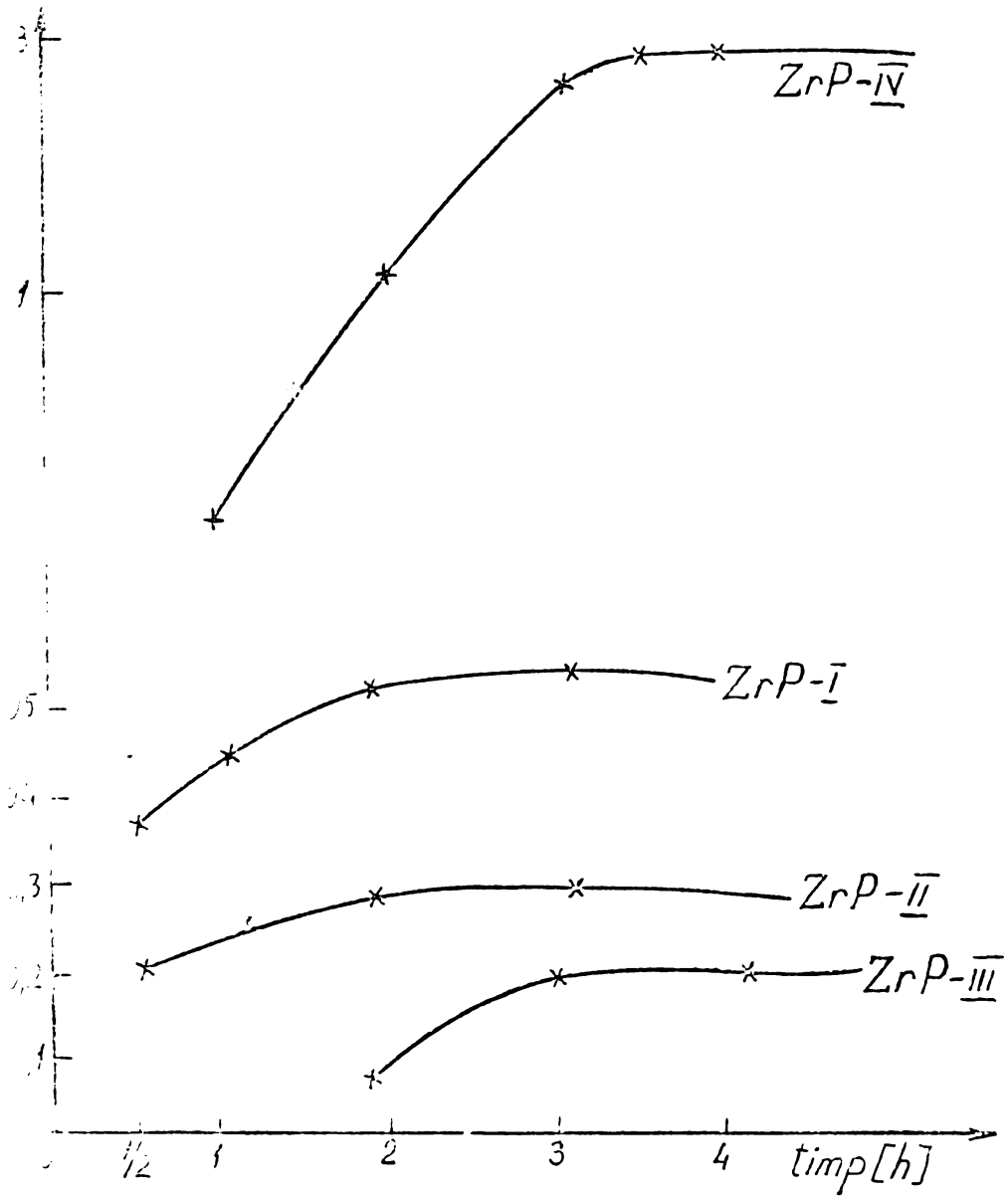


Fig. 6. Reținerea ionilor Cu^{2+} pe cationiți sintetizați.

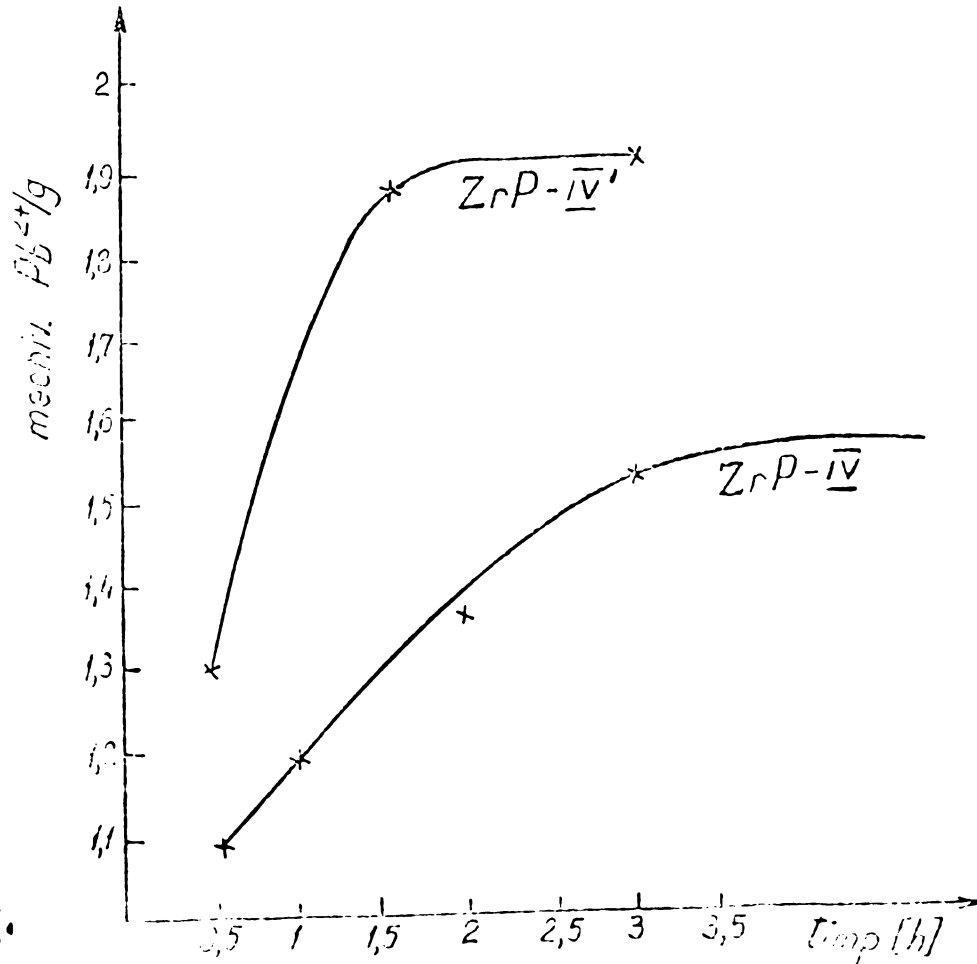


Fig. 7.

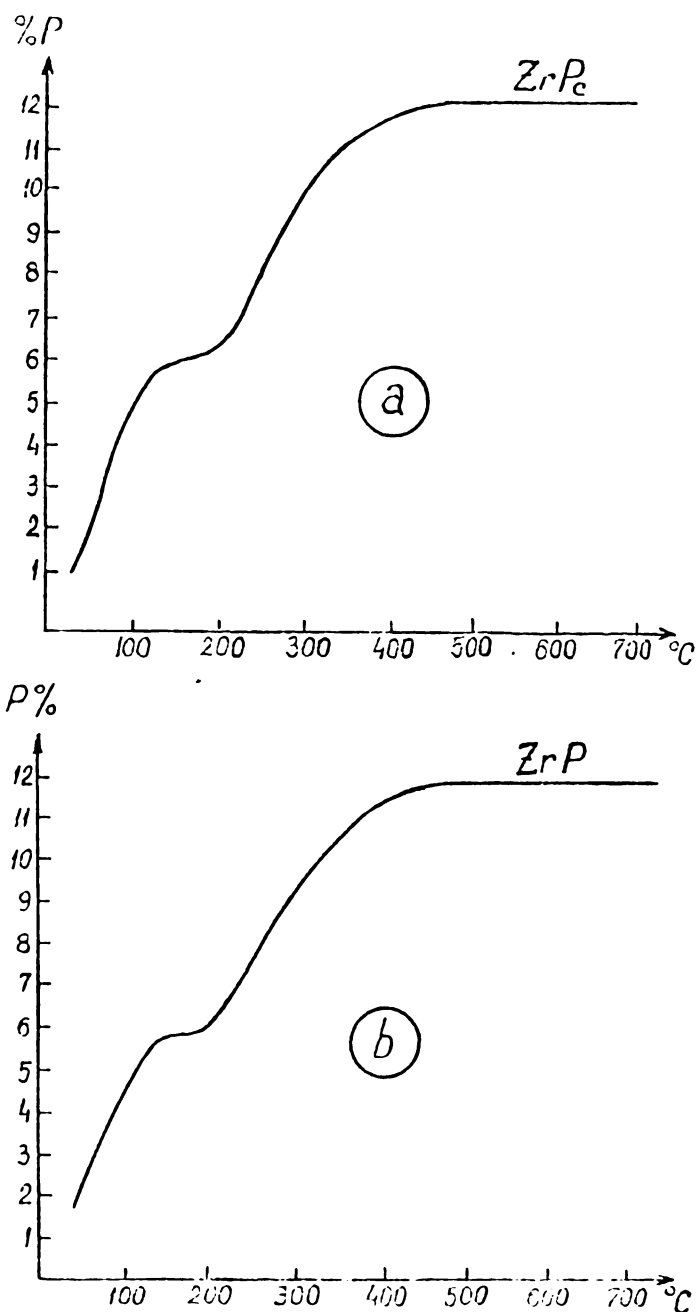


Fig. 8. Analize termo-
gravimetrică a probelor de
ZrP₆ și ZrP.

peste P₂O₅, ceea ce presupu-
ne absența apei de adsorb-
ție, putem considera că
pierderea în greutate cores-
punzătoare intervalului de
temperaturi 150-180°C se
datorește îndepărtării apei
de coordinație. Pierderea
în greutate după calcinare
la temperaturi superioare
se datorește îndepărtării
treptate a apei de consti-
tuție.

Schimbările produse în in-
tervalele respective sînt
cauzate de condensarea
treptată a grupelor orto-
fosfat în pirofosfat



După cum se vede din fig.9 în cazul analizei termo-diferenția-
le (ATD) probe de ZrP₆ prezintă un efect endoterm în intervalul de
temperatură 90-290°C, iar probe de ZrP prezintă un efect similar
în intervalul de temperatură 80-300°C. Putem considera că efectele
endoterme corespund îndepărtării apei din moleculă.

În continuare la temperaturi ridicate de 900-950°C pentru
ZrP₆ și respectiv 850-910°C pentru ZrP se observă un efect exoterm
care se datorește probabil formării unei modificări cristaline
cubice, a pirofosfatului de zirconiu.

Pentru a obține detalii referitoare la structură acestor
compuși s-au determinat spectrele de IR pentru cele două probe de
fosfat de zirconiu studiate, în formă de H.

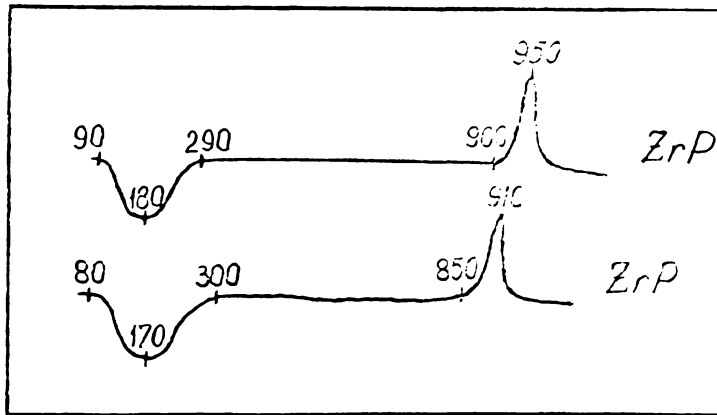


Fig. 9. Termogramele obținute pentru probele de ZrPc și ZrP.

După cum se știe din literatură / 62 /, ionul ortofosfat liber are o configurație tetraedrică (cu simetrie T_d) și prezintă corespunzător 4 frecvențe de bază:

$$\nu_1(A_2) = 937 \text{ cm}^{-1}, \nu_2(E) = 420 \text{ cm}^{-1} \text{ și } \nu_3(F_2) = 1022 \text{ cm}^{-1},$$

$$\nu_4(F_2) = 568 \text{ cm}^{-1}. \text{ Active în IR sînt două triplete degenerate}$$

$\nu_3(F_2) = 1022 \text{ cm}^{-1}$ și $\nu_4(F_2) = 568 \text{ cm}^{-1}$. În acest caz devine posibilă disocierea frecvențelor degenerate și apariți în spectrul IR a frecvențelor caracteristice grupelor POH.

Curbele de absorbție obținute cu probele de fosfat de zirconiu studiate (fig. 10) arată prezența benzilor de absorbție la $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$ pentru probe de ZrP și $\sim 1070 \text{ cm}^{-1}$ pentru probe de ZrPc care se referă la frecvența ν_3 degenerată. În acel și timp se constată o disociere a frecvenței $\nu_4(F_2)$ în două benzi: de $\sim 515 \text{ cm}^{-1}$ pentru ambele probe și 530 și 525 pentru ZrP și respectiv ZrPc.

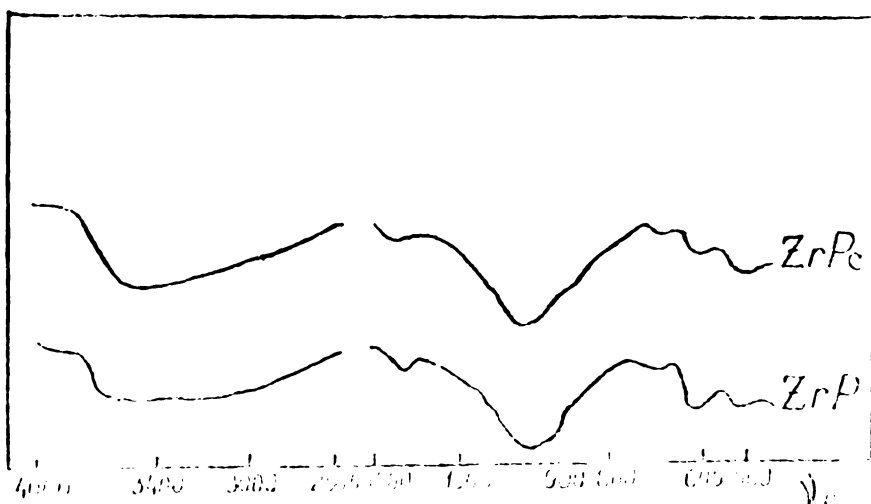
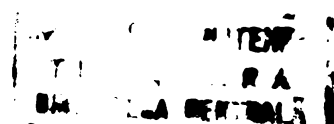


Fig. 10. Spectrele IR pentru probele de ZrPc și ZrP.

S-a mai putut constata apariția unei benzi de absorbție, deși foarte estompate, în intervalul $1250-1350 \text{ cm}^{-1}$, care a fost comparată cu domeniul de absorbție între $1200-1400 \text{ cm}^{-1}$ corespunzător frecvențelor deformate ale grupelor POH prezente în spectrele fosfaților cizi.

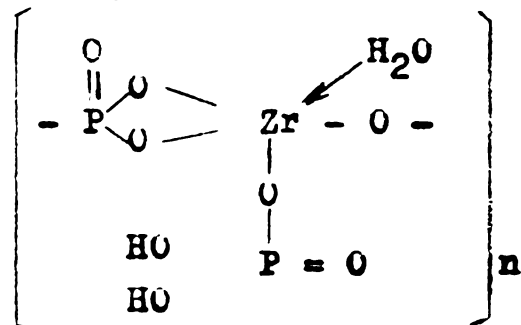


Pe baza datelor obținute din spectrele în IR s-a putut considera că în probele studiate de fosfat de zirconiu are loc o deformare a tetraedrului PO_4^{3-} , care se datorește în principal prezenței grupelor O_3POH , capabile să formeze legături de hidrogen.

Prezența legăturilor de hidrogen rezultă și din banda lată de absorbție cuprinsă între $2650-3700\text{ cm}^{-1}$ cu absorbție maximă la $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$.

Se constată absența semnalelor caracteristice grupelor acide $COOH$ ceea ce confirmă absența resturilor de acid organic în structura fosfatului de zirconiu sintetizat în prezență de agent de complexare (acid succinic). 5

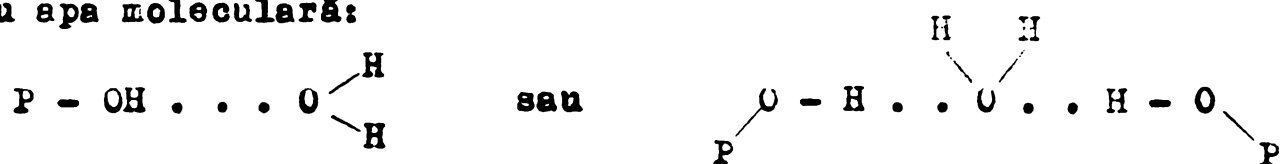
Având în vedere rezultatele analizelor fizico-chimice efectuate, care sînt foarte apropiate pentru cele două tipuri de fosfat de zirconiu, s-a putut admite existența unei structuri de bază (a unei unități structurale) identice:



Grupele $P-OH$ pot forma legături de hidrogen cu grupele fosfat vecine, de tipul :



sau cu apa moleculară:



În ultimii ani s-a acordat o atenție mărită studiului schimbului ionic al lantanidelor și actinidelor pe fosfat de zirconiu. A.L.Ruvarac și V.D.Marijanac / 63 / au studiat efectul temperaturii și concentrației acidului azotic asupra repartiției urzelor de ioni radioactivi Eu^{3+} și Ce^{3+} , ca și Fe^{3+} în fosfatul de zirconiu amorf. În cazul ionilor radioactivi Eu^{3+} și Ce^{3+} s-a constatat o foarte ușoară creștere a coeficientului de repartiție cu creșterea temperaturii, în timp ce pentru Fe^{3+} creșterea a fost ceva mai mare. Reacțiile au fost endoterme. S-au calculat constantele de echilibru precum și alte mărimi termodinamice.

Multe lucrări au fost întreprinse referitor la posibilitățile de reținere a uraniului. S-a constatat că uraniul poate lua

parte la procesul de schimb ionic numai sub formă de ion de uraniu, deoarece ionii U^{4+} , Th^{4+} , Pu^{4+} etc sînt adsorbiți ireversibil, probabil din cauza precipitării fosfaților respectivi în timpul procesului de schimb ionic / 38,64 /. Aceeași autori au constatat în cazul adsorbției UO_2^{2+} pe fosfat de zirconiu semicristalin și cristalin formarea unei faze $UO_2 \cdot HPO_4 \cdot 4H_2O$, care a fost pusă în evidență cu ajutorul analizelor cu raze X. Numeroase cercetări au fost întreprinse de A. Ruvarac și V. Vesely / 8 / referitoare la echilibrul de schimb ionic al ionului de uraniu pe fosfat de zirconiu amorf, semicristalin și cristalin într-un interval de temperatură cuprins între 25-250°C. Din izotermele de schimb ionic au stabilit valorile constantelor de echilibru termodinamic și schimbarea energiei libere, entalpiei și entropiei.

Din tabelul 3, care rezumă valorile ΔG , ΔH , ΔS pentru diferiți cationi în cadrul procesului de schimb ionic pe diferite tipuri de fosfat de zirconiu, se poate constata că :

- energia liberă de schimb crește de la forma amorfă la cea cristalină (pentru același sistem de schimb) indicînd că ultima formă este mai puțin favorabilă schimbului.

- energia liberă de schimb a ionilor alcalini în schimbul cu H^+ este funcție de raza ionului alcalin și manifestă o abatere de la o evoluție liniară. Această comportare se datorește creșterii distorsionării matricei schimbătorului în formă Me^+ cu mărimea ionului alcalin.

- entalpia de schimb are valori negative pentru ionii alcalini și alcalino-pămîntoși și pozitive pentru ionii UO_2^{2+} , Ce^{3+} și Ru^{3+} . În legătură cu posibilitatea separării actinidelor este interesant de citat lucrările lui Shafiev și colab. / 66, 67 / care s-au ocupat de separarea $Np(V)$, $Pu(IV)$ și $Pm(III)$ / 66 / și a $Am(V)$ și $Cm(III)$ față de $Am(IV)$ și $Pm(III)$ / 67 /. Aceste separări sînt posibile din două motive : folosind diferite concentrații de acid azotic se pot elua elementele respective separat; și pentru că fosfatul de zirconiu este stabil față de agenții de oxidare și nu are nici un efect reducător (de exemplu asupra $Am(V)$ și $Am(IV)$).

În legătură cu fosfatul de zirconiu trebuie să arătăm că sînt posibile numeroase aplicații practice ale acestuia. Datele referitoare la selectivitatea și afinitatea cationitului ne permit să ne facem o imagine asupra separărilor posibile. Ordinea afinității pentru cîțiva cationi poate fi rezumată după cum urmează:

Tabelul 3. Date termodinamice ale schimbului ionic pe fosfatul de zirconiu în formă H

Sistem	Temp. C	ZRP amorf			ZRP semicristalin			ZRP cristalin			Bibl.
		G ⁰ kJ/mol	H ⁰ kJ/mol	S ⁰ j/mol/K	G ⁰ kJ/mol	H ⁰ kJ/mol	S ⁰ j/mol/K	G ⁰ kJ/mol	H ⁰ kJ/mol	S ⁰ j/mol/K	
Li ⁺ -H ⁺	20	8,4	0	-25	7,8	-4,7	-42				65
	25										9
Na ⁺ -H ⁺	20	4,6	-11,7	-54							65
K ⁺ -H ⁺	20	2,3	-23,8	-88							65
Rb ⁺ -H ⁺	20	-9,9	-40,7	-106				6,7	-22,7	-97	65
	25	-1,4	-31,8	-103							4
	40	0	-31,8	-103							4
Ca ²⁺ -H ⁺	20	-12,0	-45,8	-118	-10,9	-43,0	-105				65
	25	-3,9	-36,8	-110							4;9
	40	-2,2	-36,8	-110	-1,6	-18,7	-67				4
NH ₄ ⁺ -H ⁺	20	-8,0		-100							65
Ca ²⁺ -H ⁺	20	8,1	-3,6	-3,9							4
Sr ²⁺ -H ⁺	20	7,1	-7,2	-46							4
UO ₂ ²⁺ -H ⁺	25	12,5	37,3	83	18,9	40,5	73				8
	50	10,7	37,3	82	16,2	40,5	79	26,2	52,0	80	8
	80	10,6	37,3	76	10,8	40,5	84	15,3	52,0	109	8
Co ³⁺ -H ⁺	250	-6,4	37,3	84	0,7	40,5	79	14,0	52,0	73	8
	20	6,6	4,4	-4,0							4
Eu ³⁺ -H ⁺	20	4,8	2,7	-7,0							4

- pentru ZrP amorf : $Cs > Rb \gg K > Na$ / 25 / ;
 $Cs > Rb > Eu^{3+} > Sr^{2+}$ / 65 / ;
 $Co < Ni < Cu > Zn$ / 54 / ;
 $Ce > Y > Cr$ / 54 / și
 $Cf > Eu > Cm > Am > Ce$ / 68 /
- pentru ZrP semicristalin : $Li < K < H < Cs$ / 9 /
- pentru ZrP cristalin : $Sr \gg UO_2 \gg Ce^{3+} > Na > Cs$ / 69 /

Cele mai interesante aplicații ale cationiților pe bază de fosfați de zirconiu rezultă din rezistența lor deosebită la influența radiațiilor puternic ionizante, când schimbătorii organici devin instabili. Astfel pot fi folosiți la : purificarea gazurilor de răcire de la reactor, decontaminarea de D_2O , decontaminarea apelor radioactive reziduale, separarea ^{137}Cs din soluții de regenerare etc.

De asemenea fosfatul de zirconiu se poate utiliza la fabricarea membranelor schimbatoare de ioni folosite în special la electroлізу și la celule cu topitură / 70, 71 /.

Nu putem încheia această prezentare a fosfatului de zirconiu fără să amintim de încercările de a îmbunătăți capacitățile de schimb ionic ale acestuia prin re-lizarea unor amestecuri ale fosfatului de zirconiu cu alte materiale schimbătoare de ioni. Un exemplu clocvent în acest sens este combinarea dintre fosfatul de zirconiu și gelul de hidroxid de zirconiu, care poate fi folosit la epurarea apelor la temperaturi înalte / 72 /.

Un alt amestec este format din fosfat de zirconiu și fosfat de titan. Acesta se poate obține prin adăugarea unei soluții 12% de acid fosforic în acid clorhidric 4 m la un amestec echimolecular de $FeCl_4$ și $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ în soluție de acid clorhidric 4 m. Proprietățile de schimb ionic ale produsului obținut au fost încercate pentru Mn^{2+} și Fe^{3+} / 73 /.

Pentru separarea plutoniului de zirconiu-95 sau de niobiu-95 și de ruthen-106 se pot folosi coloane de schimb ionic încărcate cu silicat-f stat de zirconiu / 74 /. Prin trecerea prin coloana cu schimbător a amestecului de nuclizi în soluție de acid azotic 0,5 m, Zr(Nb) și Pu(IV) sînt adsorbiți cantitativ în timp ce Ru nu. cu ajutorul acidului ascorbic 0,025 m Pu(IV) se reduce la Pu(III) și apoi se eluează cantitativ cu acid azotic 1 m. Pragul de capacitate pentru Pu este de 1,1 mval/g.

3.b. Fosfatul de titan

Fosfatul de titan este un schimbător de ioni anorganic insolubil în mediu acid. Acesta se poate prepara prin metode asemă-

nătosre cu cele folosite pentru obținerea fosfatului de zirconiu. S-a putut obține fosfat de titan amorf / 24,75 / și cristalin / 51, 76,77 /. Compoziția produșilor amorfii variază funcție de raportul P/Ti care poate fi cuprins între 0,6 și 2,0. S-au propus mai multe formule empirice ca: $[(TiO)_{0,535}(H_2PO_4)_{0,369}(OH)_{1,77}] \cdot 1,11 H_2O$, $TiH_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ și $Ti_3(PO_4)_4$ / 75 /. Cea mai mare capacitate de schimb ionic a fost găsită ca fiind $\sim 7,5$ mval/g / 75 / și nu este apreciabil afectată de calcinare. Schimbătorul poate fi ușor regenerat și prezintă o mare selectivitate pentru ionul Ca^+ / 75 /. 5

Evoluție selectivității față de cationii alcalini variază totuși de la autor la autor, funcție de produșii diferiți care au fost folosiți.

Pe baza analizelor chimice și cu raze X s-au propus pentru fosfatul de titan cristalin formula $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ / 76,77 /. O moleculă de apă este ușor cedată, prin încălzirea compusului la $120^\circ C$ / 76,77 /. Prin menținerea produsului într-o atmosferă saturată cu vapori de apă (la $0-20^\circ C$) se reține o nouă moleculă de apă / 76 / și produsul obținut prezintă rezistență mai mare la hidroliză decât materialele amorse / 77 /. Capacitatea de schimb ionic pentru compuşii cristalini este de 7,15 mval/g / 77 /. Trebuie să arătăm că s-a constatat (într-o măsură mult mai pregnantă decât la fosfatul de zirconiu) că produsul cristalizat nu reține ionii cu raze mai mari; astfel ionii de K^+ nu sînt reținuți din soluții acide. Distanța dintre planuri crește în cazul trecerii la forma Na și compusul prezintă un grad de cristalinitate mai mic.

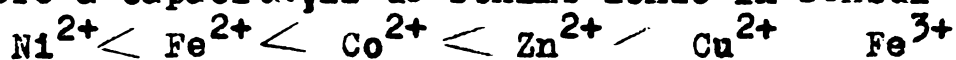
Tabelul 4. Comparație între distanța interplanară și proprietățile de schimb ionic ale compuşilor de tipul $M(HPO_4)_2 \cdot yH_2O$

Schimbător	Distanță interplanară, nm	Cationii alcalini care sînt sorbiți pe forma H^+ de schimbător
$Zr(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (γ -ZrP)	1,220	Na-Cs
$Th(HPO_4)_2 \cdot 3H_2O$	1,147	Na-Cs
$Ce(HPO_4) \cdot H_2O$	1,095	Li, Na, K, Rb, Cs
$Zr(HPO_4)_2$ (β -ZrP)	0,940	Na-Cs
$Sn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$	0,776	Li, Na, K, Cs (parțial)
$Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ (α -ZrP)	0,760	Li, Na, K
$Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$	0,756	Li, Na

Proprietățile de schimb ionic ale fosfatului de titan depind mult de condițiile de preparare. Această interdependență a fost studiată / 78 / prin titrarea ionilor de H^+ și determinarea coefi-

cienților de separare pentru cationii Cs^+ , Sr^{2+} și Ca^{2+} . Se menționează posibilitatea folosirii acestor cationiți în diverse domenii de schimb ionic și în mod deosebit în domeniul radiobiologic.

Laskarin și colab. / 79 / studiind reținerea diferiților cationiți pe fosfat de titan au arătat că la un pH 6,5 se observă o creștere a capacității de schimb ionic în sensul :



De asemenea s-a arătat că, capacitatea de schimb în cazul fosfatului de titan, pentru acești cationi, este mai mare decât în cazul hidroxidului de titan. S-a mai constatat că în soluții de clorură de amoniu capacitatea de schimb ionic este evident mai mare dar scade brusc la valori ale pH-ului peste 8-10. Capacitatea de schimb ionic a fosfatului de titan în condiții dinamice are tendința să crească cu creșterea raportului P : Ti. De asemenea crește cu creșterea pH-ului în domeniul 6,0-9,5 pentru ionii Mg^{2+} și Ca^{2+} , fiind mai bine adsorbit / 80 /.

În scopul de a îmbunătăți calitățile de schimb ionic s-a încercat sinteza fosfatului de Ti în prezența unor ioni trivalenți ca Ce^{3+} , Fe^{3+} și Cr^{3+} . S-a studiat compoziția acestora funcție de condițiile de preparare și s-au determinat caracteristicile lor de schimb ionic. Acești cationiți s-au dovedit stabili în medii corosive și s-au dovedit deosebit de specifici pentru ioni trivalenți / 81, 82 /. De asemenea s-a constatat o îmbunătățire a capacității de schimb ionic a fosfatului de titan față de ioni Al^{3+} , La^{3+} și complecși de Cu, Ni și Co, dacă în timpul sintezei s-a adăugat Mg^{2+} sau trilon B / 80 /.

Fosfatul de titan poate fi întrebuințat pentru separarea și extracția metalelor neferoase din soluții slab acide, neutre sau amoniacale / 79 /. De asemenea se poate folosi pentru separarea Cs radioactiv din soluții puternic acide de combustibil nuclear, separarea ^{228}Th și ^{227}Ac cu activități de ordinul Curie de ^{226}Ra , separarea Na de K prin cromatografie în strat subțire.

3.0. Fosfatul de staniu

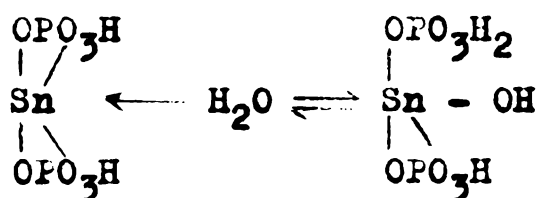
Fosfatul de staniu este un cationit care prezintă o deosebită rezistență la acțiunea radiațiilor radioactive. Ca aspect se prezintă albicios, semitransparent și foarte dur. Este relativ stabil în mediu acid (excepție acidul clorhidric concentrat) și instabil în soluții alcaline chiar când acestea sînt diluate / 83 /.

Fuller / 84 / a reușit să sintetizeze un fosfat de Sn(IV) cristalin cu formula $Sn(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$, care prezintă o stabilitate ceva mai bună în medii bazice decât gelul de fosfat de Sn(IV)

amorf. Acest schimbător posedă o capacitate teoretică de schimb între 5,6-6,0 mval/g. Cationitul a putut fi trecut în forma Li^+ și K^+ , în schimb Cs^+ este numai puțin sorbit.

Egorov și colab. / 80 / au studiat proprietățile de sorbție ale fosfatului de staniu în paralel cu cele ale fosfatului de titan. S-a constatat că și în cazul fosfatului de staniu se obține o îmbunătățire a proprietăților de schimb ionic dacă sinteza se conduce în prezența ionilor de Mg^{2+} și Ba^{2+} . O dependență similară a capacității de schimb ionic de pH-ul mediului de schimb și de raportul P:Sn s-a găsit și în cazul acestui cationit.

S-a reușit să se obțină un fosfat de staniu cristalin cu compoziția $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / 85 / prin refluxarea unei soluții conținând SnCl_4 , HNO_3 și H_3PO_4 . Acest cationit este relativ ușor hidrolizabil în soluții alcaline și pierde apa legată chimic la temperatură mai mică decât în cazul altor fosfați cristalini ($< 350^\circ\text{C}$). Capacitatea totală de schimb ionic pentru Na^+ corespunde formulei stoichiometrice. În schimb pentru cazul Li^+ s-a determinat o capacitate de schimb superioară celei teoretice (7,9 mval/g), ceea ce indică prezența a mai mult de 2 echivalenți de hidrogen schimbabil (per unitate de formulă), fapt care se explică prin următorul echilibru tautomer în faza solidă / 85 /.



Fosfatul de staniu se poate întrebuința mai ales în procese de separare din efluenți radioactivi. Astfel uraniul poate fi separat de Sr, Cs și pământurile rare cu un factor de decontaminare de $3 \cdot 10^3$. La fel de bine Sn și Cs de produși de fisiune / 83 /.

De asemenea un mare număr de cationi se pot separa prin cromatografie pe hirtie, când s-a folosit la impregnare fosfat de staniu.

3.d. Fosfatul de toriu

Fosfatul de toriu ca și alți cationiți pe bază de toriu manifestă comparativ cu alte săruri o serie de proprietăți ale metalelor tetravalente ca: fosfat de Zr, de Ti sau Sn un rol minor și din această cauză au fost mai puțin cercetați.

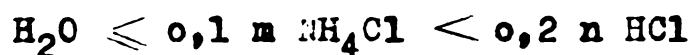
Fosfatul de toriu este puțin stabil la hidroliză și manifestă o capacitate mică de schimb ionic. Se poate prepara prin precipitare la temperatura camerei.

3.e. Fosfatul de crom

Fosfatul de crom este un schimbător de ioni polifuncțional, cu aspect de gel, rezistent la radiații. Prezintă un raport PO_4/Cr cuprins între 0,6 și 1,0 / 24 /. Pentru acești compuși s-au propus formule empirice ca $Cr_2O_2HPO_4$, $Cr_2O(HPO_4)_2$ / 24 / și $CrPO_4$ / 87 /. Capacitatea maximă de schimb este de 5,9 mval/g / 24, 88 / și descrește cu creșterea rezei ionice a ionului schimbabil. Selectivitatea față de ioni alcalini și alcalino-pământoși descrește în ordinea $Na > K > Rb > Cs$ și respectiv $Ca \geq Sr > Ba$ / 24 /.

P. Remy și colab. / 89 / au atribuit cationitului obținut de ei formula $H_2CrP_3O_{10} \cdot yH_2O$ iar în urma schimbului ionic $Me^I_2CrP_3O_{10} \cdot y'H_2O$. Acești compuși au fost analizați prin spectre în IR.

De mult succes s-au bucurat fosfații de crom polimeri cu un raport diferit PO_4/Cr și care prezintă suprafețe specifice de schimb ionic diferite. Solubilitatea lor crește după cum urmează:



Pentru un mediu dat, crește cu creșterea raportului $PO_4:Cr$. Același lucru este valabil pentru capacitatea de schimb în raport cu K^+ , care atinge pentru un raport $PO_4:Cr \approx 1$ valoarea de 5 mval/g. Cu ajutorul analizelor termodinamice s-au putut deosebi trei tipuri de compuși:

- polimeri fosfatici liniari : $\left[-Cr(HPO_4)-(Cr-)_x \right]_n$, cu diferite lungimi de catenă pentru $PO_4:Cr \leq 1$;
- polimeri fosfatici reticulari : pentru $PO_4:Cr = 1 - 1,4$;
- polimeri fosfatici ciclici : pentru $PO_4:Cr \approx 2$ / 90 /.

D. Belteridge și F. Snope / 91 / au cercetat îndeaproape proprietățile fosfaților de crom polimeri. Ei au cercetat selectivitatea acestor compuși față de cationii alcalini și stabilitatea lor. De asemenea au încercat să explice mecanismul schimbului ionic.

Au fost propuse următoarele posibilități de separare a metalelor alcaline și a unor metale tranzitionale : $K^+ - Cs^+$, $Rb^+ - Cs^+$, $Rb^+ - Sr^{2+}$, $Mn^{2+} - Fe^{3+}$, $Co^{2+} - Fe^{3+}$, $Tc(IV) - Mo(VI)$, $Sr^{2+} - In^{3+}$ / 92 / ca și izolarea ^{59}Fe de Co / 91 /.

3.f. Fosfatul de uraniu

Fosfatul acid de uraniu cu formula $UO_2HPO_4 \cdot 4H_2O$, ca și sărurile sale cu cationi mono- sau bivalenți, prezintă proprietăți de cationiți. Schimbul ionic implică ioni de H^+ (sau M^+ , respectiv M^{2+}) de la grupele fosfat / 93, 94 /. Afinitatea acestor cationiți

față de cationii monovalenți prezintă o serie cu totul neobișnuită: $\text{NH}_4^+ > \text{Cs} \sim \text{Rb} \sim \text{K} \gg \text{Na}$ care corespunde succesiunii creșterii produsului de solubilitate al uranilfosfaților alcalini / 94 /. Afinitatea mare pentru ionul de amoniu se explică prin valoarea mică a produsului de solubilitate a uranilfosfatului de amoniu / 94 /.

Prin încălzirea fosfatului acid de uranil la 300° are loc conversia la ortofosfat de uranil cu punere în libertate a acidului fosforic / 96 /. Transformarea este însoțită de modificări substanțiale ale selectivității, fiind preferați cationii bi-, tri- și tetravalenți.

Sodiul poate fi separat de potasiu, rubidiu și cesiu, dar o separare completă a cationilor alcalini este imposibilă / 93 /. S-a reușit de asemenea separarea Co^{2+} de Zn^{2+} , Ce^{3+} de Cs^+ , Co^{2+} de Cs^+ și Y^{3+} de Sr^{2+} / 93 /.

În cazul adsorbției cationilor tetravalenți (Th^{4+} , Pu^{4+} , Zr^{4+}) pe uranil fosfat de amoniu s-a propus un mecanism de precipitare / 97 / care conduce la formarea fosfaților insolubili de tipul: $(\text{NH}_4)_x \text{H}_y \text{M}_{3-x-y}^{\text{IV}} (\text{PO}_4)_{4-x-y}$, unde $0 \leq x, y \leq 2$ și $(x+y) \leq 2$.

Astfel s-a pus în evidență formarea compușilor de tipul $\text{NH}_4 \text{M}_2^{\text{IV}} (\text{PO}_4)_3$ prin adsorbția Th^{4+} și Pu^{4+} și formarea $\text{Zr}_3 (\text{PO}_4)_4$ prin adsorbția Zr^{4+} / 97 /.

3.g. Alți fosfați metalici cu proprietăți de cationiti

Yu.I. Sakharov, Yu.V. Egorov și N.N. Pustovlov / 98, 99 / s-au ocupat de sinteze și proprietățile de schimb ionic ale fosfatului de niobiu. Acesta a fost sintetizat din soluție la lină de niobat de potasiu și soluție acidă de fosfat acid de sodiu. S-a constatat că produsul obținut conține un raport $\text{P}_2\text{O}_5:\text{Nb}_2\text{O}_5$ mai mare decât în timpul sintezei sînt prezenți cationi trivalenți: Cr^{3+} , Fe^{3+} sau Ce^{3+} .

Deoarece s-a constatat existența unei dependențe practice liniare a sorbției și a proprietăților cinetice ale sorbentului față de raportul $\text{P}_2\text{O}_5:\text{Nb}_2\text{O}_5$, prin modificarea acestui raport s-a permis anticiparea proprietăților cationiților sintetizați.

Sorbenții obținuți în acest mod prezintă grupe de schimb mai puternic acide decât cationiții pe bază de ni, Zr, Sn.

La procesele de schimb ionic nu iau parte însă toate grupele fosfat ale combinației. Cercetările întreprinse asupra fosfaților sintetizați în prezența sărurilor trivalente de crom arată că prin această metodă de preparare se obține o creștere a stabilității schimbătorului în soluții și a selectivității față de cationii trivalenți într-un domeniu larg de pH.

Un grup de cercetători j ponezi / 100 / au preparat fosfatul de tantal prin adăugarea unei soluții apoase de acid fosforic la o soluție de pentaclorură de tantal în acid clorhidric. Combinația astfel obținută prezintă următoarea formulă chimică :

$TaO_2(H_2PO_4)_{0,88} \cdot 6H_2O$. Acesta se prezintă în stare amorfă și acționează ca un cationit tipic slab acid cu o capacitate maximă de schimb ionic de 3,8 mval/g în soluție alcalină. Afinitatea față de ionii alcalini crește : $Li^+ < Na^+ \ll K^+ < Rb^+ < Cs^+$, la fel ca în cazul schimbătorilor organici și a fosfatului de zirconiu. Factorul de separare între Na^+ și K^+ este mai mare decât cel corespunzător unui cationit organic puternic acid în condiții de schimb similare. Pe baza curbelor de titrare acid-bază și a spectrelor în IR s-a încercat să se explice mecanismul de schimb ionic.

E.Kobayashi / 101 / face cunoscut în lucrarea "Echilibrele de fier în sistemul $Fe_2O_3-H_3PO_4-H_2O$ și sinteza fosfatului acid de fier" că, combinația $FeH_3(PO_4)_2 \cdot 2,5H_2O$ prezintă proprietăți de schimb ionic. Acesta prezintă o capacitate de schimb ionic de 2,3 mval/g la $pH = 4$ și 4,0 mval/g la $pH = 7$. De asemenea autorul face cunoscut că schimbătorul trebuie să fie folosit în mediu slab acid.

Wh tman a putut precipita din 1 mmol $BeSO_4$ și 5 mmol $(NH_4)_2HPO_4$ în prezență de 1 g pulbere de celuloză, $BeNH_4PO_4$. Din acest precipitat în funcție de condițiile de prelucrare s-au putut obține compuși care prezentau un raport molar $Be:NH_4:PO_4$ diferit.

Tipul A : 2 ore digestie la $100^\circ C$, raport 1:0,6:1;

Tipul B : 15 ore se menține la $25^\circ C$, raport 1:1:1 ;

Tipul C : 2 ore digestie la $100^\circ C$, raport 1:1:1.

Fiecare tip a fost tratat cu soluții 1 M de clorură de sodiu sau de potasiu în coloane de schimb ionic cu o viteză de curgere a soluției de 0,2 ml/min, timp de 4 zile. În final s-a realizat schimbul ionilor de NH_4^+ cu ioni de Na^+ sau K^+ . Tipurile A și B schimbă mai mult Na^+ față de tipul C. În tipul B schimbul cu Na^+ a fost reversibil și stoechiometric. Schimbul cu K^+ a fost mult mai mic și schimbul invers mai încet decât în cazul ionilor de Na^+ / 102 /.

3.h. Cationiți pe bază de fosfat de ceriu tetravalent

Pentru prima dată un schimbător de ioni inorganici pe bază de Ce(IV), sub formă de fosfat de ceriu tetravalent a fost obținut de Vissers / 103 /. În continuare cercetările întreprinse de Cilley / 104 / referitoare la condițiile de preparare ale fosfatului de ceriu gelatinos, pornind de la izotatul de Ce(IV) în mediu de acid sulfuric, au dus la obținerea unor precipitate gelatinoase la

care raportul PO_4/Ce varia între 0,55 pînă la 1,52. Aceste rapoarte sînt asemănătoare cu cele pentru fosfatul de zirconiu. Kocco și colab. / 105 / au obținut prin precipitare în mediu de acid sulfuric foarte diluat, un fosfat de ceriu (IV) gelatinos cu o compoziție unitară, al cărui raport $PO_4/Ce = 1,94$.

E. Meyn / 16 / prepară fosfat de ceriu gel pornind de la 0,03-0,08 mol sare de ceriu (IV) (nitrat, perchlorat, sulfat) aflați în 2 l acid corespunzător 1 n prin precipitarea cu 0,04-0,15 moli H_3PO_4 (aflat în același mediu ca sarea de ceriu IV) la cald și sub agitare. Caracteristicile precipitatelor obținute sînt indicate în tabelul 5.

Tabelul 5.

Mediul de precipitare	Condiții de precipitare $H_3PO_4/Ce(IV)$	$PO_4/Ce(IV)$ în precipitat	Culoarea precipitatului
$HClO_4$ 1 n	0,5 - 5,0	1,03 - 1,95	alb-gălbui
HNO_3 1 n	0,5 - 5,0	1,10 - 1,87	galben deschis
H_2SO_4 1 n	0,5 - 5,0	0,82 - 1,23	galben

Precipitatele obținute în primele 2 cazuri sînt foarte asemănătoare: se depun greu, se filtrează și se spală greu. Cu cît raportul $H_3PO_4/Ce(IV)$ folosit la precipitare era mai mic, cu atît comportarea gelului obținut era mai necorespunzătoare.

Calități superioare prezenta însă produsul gelatinos obținut în mediu de H_2SO_4 1 n: precipitatul s-a depus repede, s-a filtrat și spălat foarte bine pînă la îndepărtarea ionilor sulfat liberi.

Trebuie menționat însă că produsul obținut conținea sulfat între 2 și 6% în funcție de condițiile de precipitare. La microscop produsul obținut nu prezenta spect cristalin. Totuși diagramele Röntgen obținute prezintă reflexii la $2\theta = 34,1^\circ$ (tărie medie) și la $\theta = 11,5$ și $17,7^\circ$ (slabe).

Pentru prima dată König și Meyn au reușit să obțină fosfat de ceriu cristalin / 107 / printr-o metodă în logă cu cea folosită de Cleaveland / 30 / în cazul fosfatului de zirconiu. Metoda constă în înmuierea fosfatului de ceriu gel în acid fosforic 3-6 m sub reflux timp de mai multe săptămîni. De asemenea un produs cristalin omogen s-a putut obține prin dizolvarea fosfatului de ceriu gel în H_3PO_4 conc. și reprecipitare cu o cantitate corespunzătoare de apă. Analiza substanței uscată la aer prezintă următoarea compoziție : 47,43% PO_4 , 46,61% Ce, $PO_4/Ce = 1,50$.

Totuși fosfatul de ceriu (IV) cristalin astfel obținut în afară de posibilității de sorbție în cantități traseoarea a izotopului Ag-110 m, nu prezenta ale proprietăți de schimb ionic.

Tot König și Meyn au obținut pentru prima dată fosfat sulfat de ceriu cristalin / 107 / pornind de la fosfatul de ceriu-gel obținut în mediu de H_2SO_4 1 n, pe care l-au dizolvat în H_2SO_4 5 n la fierbere și reprecipitare treptată la cald cu apă. Precipitatul obținut a fost păstrat mai multe zile la $60-80^\circ C$.

Produsul obținut constă din cristale prismatice (între 10-150 μ) care prezentau următoarea compoziție:

43,85% Ce , 37,08% PO_4 , 7,47% SO_4

Reportul Ce: PO_4 : SO_4 a fost 4 : 5 : 1

Compoziția molară a acestuia era : Ce:($PO_4 + SO_4$) = 2:3.

Dezavantajul metodei constă în faptul că randamentul este foarte scăzut și produsul obținut este foarte fin cristalizat.

Cationitul astfel sintetizat manifestă proprietățile de schimb ionic relativ bune pentru ionii de sodiu, argint și cesiu / 106, 107 /. Trebuie menționat că în aceleași condiții de preparare produșii obținuți au, în limitele erorilor analitice, aceeași compoziție chimică.

Puțin timp mai târziu rezultatele lui K.H.König și E.Meyn au fost confirmate de Alberti și colaboratorii / 108 /. În plus aceștia reușesc să obțină un fosfat de ceriu (IV) cristalin fibros / 108 / cu un raport molar Ce: PO_4 = 1:2 , care prezintă pentru ionii de sodiu proprietăți bune de schimb ionic.

K.H.König și G.Eckstein / 109, 110 / reușesc să obțină un fosfat-sulfat de ceriu (IV) cristalin prin precipitare directă. S-a arătat că compoziția produsului precipitat depinde de raportul H_3PO_4/Ce folosit la precipitare.

Prin varierea acestui raport s-au obținut produși cu conținut diferit de fosfat și sulfat, a căror formulă brută poate fi reprezentată astfel : $Ce_2O(HPO_4)_{3-x}(SO_4)_x \cdot 4H_2O$ (pentru x cuprins între : $0 < x < 3$). De aici rezultă că la un conținut mai mare în fosfat corespunde un conținut mai mic în sulfat și viceversa. Intotdeauna se păstrează însă constant raportul molar Ce:(PO_4+SO_4) = 2:3.

Diagramele Röntgen ale pulberilor cristaline de fosfat de ceriu (IV), fosfat-sulfat de ceriu (IV) cu un conținut în sulfat între 0,05 până la 1 mol și fosfat-sulfat de ceriu (IV) cu mai mult de 1 mol sulfat se deosebesc considerabil prin poziția reflexelor Röntgen.

În consecință a rezultat pentru fosfatul de ceriu cristalin existența a trei domenii cu următoarele raporturi molare limită:

i : Ce(IV) - fosfat (CFP) cu Ce : PO₄ = 2 : 3

ii : Ce(IV)-fosfat-sulfat I (CFPSI) cu Ce:PO₄:SO₄=2:(3-2):(0-1)

iii : Ce(IV)-fosfat-sulfat II (CFPSII) cu Ce:PO₄:SO₄= 2:<2>:1

Inlocuirea grupelor HPO₄²⁻ prin grupe SO₄²⁻ decurge stoechiometric și izomorf.

Cercetările întreprinse de K.H.König și Eckstein / 110 / au rătat că cele 3 tipuri de fosfat de ceriu cristalin manifestă proprietăți diferite de schimb ionic în funcție de compoziție chimică și implicit de structura rețelei cristaline.

S-a constatat că o cantitate mică de sulfat este capabilă să activeze grupete HPO₄²⁻ obținându-se fosfat sulfat de Ce(IV) de tipul CFPSI cu proprietăți de schimb ionic foarte bune spre deosebire de fosfatul de Ce(IV) cristalin care practic nu prezintă proprietăți de schimb ionic. O creștere în continuare a conținutului în sulfat duce la înlocuirea grupelor active HPO₄²⁻ rezultând o scădere liniară a capacității de schimb ionic cu creșterea conținutului în SO₄²⁻.

König și Eckstein / 110 / s-au ocupat de studiul sorbției pe CFPSI a urmelor de lantanide trivalente, a scandiului și ytriului aflate în concentrație ≤ 10⁻¹⁰ mol/20 ml (Tabelul 6). Cercetările s-au întreprins cu ajutorul radionuclidelor.

Tabelul 6. Sorbția pe CFPSI a cationilor trivalenți din soluții de concentrații ≤ 10⁻¹⁰ mol/20 ml la 25°C

Cation	pH	% sorbit	Cation	pH	% sorbit
Sc ³⁺	2,0	97,1	Sm	1,7	0,0
Y ³⁺	2,0	9,9	Eu	2,0	31,3
	5,0	96,7		4,0	99,7
Ce ³⁺	2,0	20,7	Tb	2,0	5,2
	5,0	100,0		5,0	100,0
Er ³⁺	2,0	27,0	Tm	2,0	13,4
	4,0	100,0		5,0	100,0

Astfel s-a constatat că acești cationi, care în condiții macro sînt foarte puțin sorbiți, în condiții trace sînt foarte bine reținuți pe cationit. Această lucrare a fost făcută pe autori să confirme că în condiții trace schimbul ionic are loc numai la suprafața cationitului nefiind influențat de geometria schimbătorului. De asemenea K.H.König și Eckstein au rătat posibilitatea folosirii acestui schimbător la separarea unor nuclide de exemplu: separarea Sr-90/Y-90, a Ba-140/La-140 etc.

O altă posibilitate de aplicare a CEPSI rezultă din lucrarea recent publicată (1975) de K.H.König și R.Garten / III / referitoare la separarea urmelor de Ag^+ dintr-o soluție cu un exces de ioni de Na^+ (cuprins între $10^8 - 10^2$).

Calitățile interesante de schimb ionic prezentate de fosfat sulfatul de Ce(IV) semnalate pînă acum ne-au făcut să cercetăm în continuare proprietățile sale de schimb ionic în condiții statice și dinamice și avînd în vedere selectivitatea prezentată față de anumiți cationi să acordăm o atenție deosebită diferitelor posibilități de separare a unor cationi.

B. PARTEA EXPERIMENTALA

B.I. Sinteza fosfat-sulfatului de ceriu (IV)

B.I.1. Principiul metodei folosite

Pe baza considerentelor arătate anterior am apelat pentru sinteza fosfat-sulfatului de ceriu cristalin la metoda precipitării directe prezentată de K.H.König și G.Eckstein / 109 / pe care am modificat-o cu scopul de a obține cristale de fosfat-sulfat de ceriu mai mari și cu o capacitate de schimb ionic mărită.

Condițiile de lucru au fost astfel stabilite încât produsul obținut să aibe un conținut scăzut de sulfat, deoarece prezent în cantitatea prea mare influențează negativ asupra capacității de schimb ionic a cationitului.

Precipitarea s-a făcut în mediu de acid sulfuric 1 n folosind un raport molar $PO_4^{3-}/Ce^{4+} = 17:14$. După găsirea parametrilor considerați optimi, s-a lucrat în instalații compuse dintr-un belon cu trei gîturi, agitator-KPG (pus în legătură cu un motorag electric cu turație reglabilă), termometru de contact care a permis menținerea unei temperaturi constante ($\pm 1^\circ C$), manta electrică de încălzire.

După atingerea temperaturii de lucru de $90^\circ C$, înainte de începerea precipitării, s-au introdus în soluție cristale de însămînțare. Aceasta a fost necesar pentru a se evita formarea unei soluții coloidale suprasaturate și pentru a obține un produs final cu o compoziție omogenă. De asemenea s-a evitat formarea unor cristale mici insolubile cu compoziție neunitară.

Încercarea de a mări randamentul de reacție prin mărirea simultană a raportului PO_4/Ce în mediul de reacție (1 n H_2SO_4) cu un factor cuprins între 1,8 și 2,25 a condus fie la obținerea unui fosfat sulfat de ceriu microcristalin cu o capacitate mică de schimb ionic, fie (în cazul raporturilor ≥ 2) la obținerea unor produși gelatinoși. Trebuie subliniat de asemenea că la prepararea fosfat sulfatului de ceriu (IV) cristalin introducerea reactivului de precipitare H_3PO_4 trebuie să se facă treptat. Introducerea rapidă a acestuia a condus la obținerea unui precipitat coloidal, din care cu greu s-au putut obține cristale foarte fine de fosfat sulfat de ceriu (IV), prin agitarea suspensiei timp de 24 h la $100^\circ C$ și menținerea cea llo în la temperatura camerei.

B.I.2. Determinarea condițiilor optime pentru sinteza fosfat-sulfatului de ceriu (IV) cristalin

In studiile de laborator ne-am preocupat să stabilim condițiile optime care să asigure schimbătorului de ioni fosfat-sulfat de ceriu (IV) cristalin o capacitate de schimb ionic maximă. In acest scop am făcut mai multe determinări preliminare pentru stabilirea raportului PO_4^{3-}/SO_4^{2-} , a raportului de precipitare H_3PO_4/Ce^{4+} a concentrației acidului sulfuric, a temperaturii de reacție, a dureții de precipitare, care să conducă la obținerea unui randament optim de reacție în raport cu Ce(IV).

Rezultatele experimentărilor privind modul cum influențează acești parametri asupra procesului de precipitare sînt redată în tabelul 7.

Tabelul 7. Compoziția și CSI (față de Na) a cationiților CEPS-I funcție de condițiile de precipitare

Proba nr.	Condiții de precipitare			Compoziția molară			CSI pt Na mval/g
	PO_4/Ce	SO_4	PO_4/SO_4	Ce	PO_4	SO_4	
1 și 2	26	5n și 4n	0,102	nu precipită			
3	14	5n; precipitare prin adăos de apă	0,06	2 1,99	2,54 2,60	0,45 0,41	
4; 5	14	3n și 2n	0,06	precipitate gelatinoase			
CEPS-IA 6	17	1n	0,43	2	2,56	0,44	0,86
CEPS-IB 7	14	1n	0,43	2	2,46	0,54	0,70
CEPS-IG 8	14	1n	0,25	1,98	2,54	0,49	0,823
9	17	1n adăugarea bruscă a react. de precipit.	0,43	2	2,89	0,1	1,2 precipitat amorf
10	14	0,5n	0,86	2	2,92	0,08	1,24 practic necristalin
11	14	0,5 n adăugarea bruscă a react. de precipitare	0,86	precipitat coloidal			

Se constată că într-un mediu de acid sulfuric cuprins între 5 și 4 n precipitarea nu are loc. Prin adăugare treptată de apă la acest mediu omogen s-a obținut după un timp, variind între 8 și 20h (la temperatura camerei) un produs fin cristalizat, dar randamentul de reacție este scăzut (proba 3).

Încercările de precipitare în mediu de acid sulfuric între 3 și 2 n au condus la obținerea unor precipitate gelationoase (probele 4,5).

Produsele obținute în mediu de acid sulfuric 1 n prezintă proprietăți corespunzătoare utilizării ca schimbători de ioni (probele 6 - 9). Dintre acestea, cele mai interesante din punct de vedere al aspectului cristalin, a capacității de schimb ionic și a randamentului de reacție au fost probele nr. 6, 7, 8 din tabelul 5 (pentru care s-a adoptat sistemul de notație CEPS-IA, CEPS-IB și respectiv CEPS-IG).

Proba 9 a fost sintetizată în condiții similare probei 6 cu deosebirea că agentul de precipitare (H_3PO_4) s-a adăugat rapid. În acest caz s-a obținut un precipitat galben amorf. Acest produs prezintă o capacitate bună de schimb ionic (față de Na^+), dar solubilitate mărită, chiar în mediu slab acid, îl face impropriu utilizării ca schimbător de ioni.

S-au făcut și încercări de sinteză în mediu de acid sulfuric 0,5 n (probele 10, 11), dar produsul obținut era practic necristalin. În acest caz s-a folosit un raport PO_4/SO_4 mărit ceea ce a determinat o creștere corespunzătoare a timpului de reacție. În cazul în care se adaugă rapid reactivul de precipitare (proba 11) se obține un precipitat coloidal, impropriu utilizării ca schimbător de ioni.

Temperatura de lucru a variat între $25^\circ C$ și $98^\circ C$. S-a constatat că o temperatură sub $85^\circ C$ influențează negativ asupra cristalinității fosfat-sulfatului de ceriu (IV).

Din experimentările făcute rezultă că probele care pot fi luate în considerație atât din punct de vedere al lităților de schimb ionic, al condițiilor de sinteză, cât și al randamentului de reacție în raport cu ceriu (IV) sînt CEPS-IA, CEPS-IB și CEPS-IG, pe care ne propunem să-i cercetăm detaliat.

a) Obținerea CEPS-IA

Raportul de precipitare $H_3PO_4/Ce = 17$

Raportul $PO_4/SO_4 = 0,43$

Precipitare directă în soluție 1 n H_2SO_4

Soluția conținând 0,04 moli $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (p.s. Merck) în 3 l H_2SO_4 1 n s-a încălzit sub agitare (300 turții pe minut) la $88^\circ C$. După atingerea temperaturii de lucru s-a adăugat la mediul de reacție cristale de însămînțare de CEPS-I. În continuare în timp de 3 ore și jumătate s-a introdus soluție de H_3PO_4 (p.s. Merck 85%) echivalentă cu 0,68 moli.

În aceste condiții la începutul reacției apare un precipitat galben coloidal care în scurt timp cristalizează.

După consumarea reactivului de precipitare, s-a continuat agitarea timp de 130 minute; în primele 10 minute la aceeași temperatură, în următoarele 60 minute la 98°C pentru terminarea reacției, iar în ultimile 60 minute s-a întrerupt încălzirea. Amestecul de reacție s-a lăsat cca 15 h să se răcească la temperatura camerei, după care s-a reîncălzit la 62°C sub agitare, timp de 30 minute.

Suspensia caldă s-a lăsat să se răcească 30 minute, timp în care s-a depus precipitatul cristalin galben. După decantare și filtrare la vid, precipitatul obținut s-a spălat de 10 ori cu cca 100 ml apă rece. După cca 6 spălări în filtrat nu mai există ioni SO_4^{2-} și pH-ul a rămas la valoarea de 4,5.

Precipitatul obținut a fost uscat în exicator. Structura cristalină a precipitatului a fost urmărită pe parcursul reacției la microscop.

Determinarea randamentului reacției în Ce(IV) indică valoarea de aprox. 90%.

b) Obținerea CEPS-IB

Reportul de precipitare $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Ce} = 14$

Reportul $\text{PO}_4/\text{SO}_4 = 0,43$

Precipitare directă în 1 n H_2SO_4

Cea de a doua șarjă s-a obținut dintr-o soluție conținând 0,06 moli $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (p.a. Merck) în 3 l H_2SO_4 1 n. Precipitarea s-a realizat cu o soluție conținând 0,84 moli H_3PO_4 (p.a. Merck 85%) și s-a condus în condiții identice cu cele descrise pentru obținerea probei CEPS-IA.

Randamentul reacției raportat la Ce a fost cuprins între 85-90%.

c) Obținerea CEPS-IG

Reportul de precipitare $\text{PO}_4/\text{Ce} = 14$

Reportul $\text{PO}_4/\text{SO}_4 = 0,25$

Precipitare directă în soluție 1 n H_2SO_4 .

Cea de a treia șarjă s-a obținut dintr-o soluție conținând 0,03 moli $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ în 3 l H_2SO_4 1 n. Precipitarea s-a realizat cu o soluție conținând 0,44 moli H_3PO_4 și s-a condus în condiții identice cu cele descrise pentru primele 2 sinteze. Randamentul reacției raportat la Ce a fost de aprox. 87%.

d) Omogenizarea probelor de oxioniți CEPS-I

Pentru a dispune în continuare de o cantitate suficientă de schimbător, au fost preparate mai multe "șarje". Deși condițiile

de lucru au fost identice s-a constatat o mică diferențiere a principalelor caracteristici și anume: capacitatea de schimb oscila cu cca $\pm 4\%$ față de valoarea medie, conținutul în fosfat cu cca $\pm 2,5\%$ față de valoarea medie, iar conținutul în ceriu cu cca $\pm 0,6\%$ față de valoarea medie.

Pentru a obține un produs unitar, "șarjele" respective au fost introduse în apă într-un pahar Berzelius și agitate timp de 60'. După decantare și filtrare, produsul obținut s-a uscat până la greutate constantă.

Amestecurile finele obținute, pentru cele trei tipuri de cationiți sintetizați, au fost supuse în continuare analizelor chimice și fizico-chimice pentru determinarea compoziției și proprietăților de schimb ionic.

B.II. Caracteristicile cationiților de fosfat-sulfat de ceriu (IV) (CFPS-I)

Pentru a cunoaște caracteristicile cationiților sintetizați a fost necesar să determinăm compoziția lor chimică.

B.II.1. Determinarea compoziției chimice a fosfat-sulfatului de ceriu (IV)

În acest scop s-a analizat conținutul în ceriu (IV), fosfat și sulfat. S-au folosit metodele clasice de analiză, modificate, având în vedere solubilitatea mică a fosfat-sulfatului de ceriu și prezența simultană a celor trei ioni.

a) Determinarea conținutului în ceriu (IV)

Vissera / 103 / și Cilley / 104 / au determinat ceriul din fosfatul de ceriu prin dizolvarea acestuia în acid sulfuric concentrat și titrarea cu tiosulfat a excesului de iod rezultat după adăugarea KI.

Mai târziu Rocco / 105 / a dizolvat fosfatul de ceriu de asemenea în H_2SO_4 și a titrat ceriul tetravalent cu soluție de arsen trivalent în prezență de OsO_4 drept catalizator redox și Ferroină ca indicator.

S-a constatat însă, că numai gelul de fosfat de ceriu, proaspăt preparat, se dizolvă relativ repede în acid sulfuric (1:1) în cazul fosfatului de ceriu cristalin și cu atât mai mult a fosfat-sulfatului de ceriu în acid sulfuric decurge mai lent necesitând o perioadă lungă de încălzire.

Înși soluțiile de Ce(IV) prezintă un potențial de oxidare mare, termodinamic instabil, datorită CFPS încă nedizolvat care acționează ca un catalizator de oxidare asupra ionilor de ceriu din soluție, reacția în mediu de acid sulfuric:



decurge foarte lent.

Totuși prin încălzirea mai îndelungată soluțiilor acide de Ce^{4+} și în prezență de catalizator (metale nobile, oxizi ai metalelor nobile sau grafit), se constată o scădere clară a conținutului de Ce^{4+} / 112 /. Pe baza constatărilor făcute s-a adăugat suspensiei de CEPS în H_2SO_4 încă înainte de încălzire o soluție de $As(III)$ în exces ca mediu reducător și catalizator OsO_4 . Excesul de $As(III)$ după totala dizolvare a CEPS a fost retitrat cu o soluție exactă de $Ce(IV)$.

În prezență de $As(III)$ dizolvarea CEPS are loc mai încet. S-a constatat însă că prin adăugarea unei cantități de acid fosforic se grăbește dizolvarea și în același timp virajul indicatorului la retitrare este mai net.

Locarece la o concentrație prea mare a acidului sulfuric în soluția de titrat schimbarea culorii indicatorului este mai puțin clară, concentrația acidului sulfuric în soluția de titrat trebuie să nu fie mai mare de 5 n.

Metoda de lucru pentru analiza $Ce(IV)$ din CEPS

Reactenți:

- soluție exact n/10 $Ce(IV)$ (a cărei concentrație s-a determinat după Gleu / 113 / astfel: la o cantitate exact măsurată de soluție de $As(III)$ etalon s-au adăugat 10 ml H_2O_4 (1:1) și s-a diluat cu apă la 150 ml. După ce s-au adăugat 3 picături OsO_4 (rol de catalizator) și 2 picături de Ferroin - indicator - soluția s-a titrat cu $Ce(IV)$ conform reacției $As^{3+} + 2 Ce^{4+} \rightarrow As^{5+} + 2 Ce^{3+}$ până la virarea indicatorului de la roșu la albastru) : 40,4 g (0,1 mol) $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ p.a. (Merck) și 28,2 ml H_2SO_4 p.a. (Merck) se aduce cu apă distilată la 1 l.

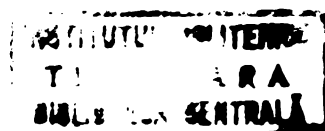
- soluție exact n/10 $As(III)$: 4,945 g (0,025 moli) As_2O_3 p.a. și 6,8 g (0,17 moli) $NaOH$ p.a. se aduce cu apă distilată la 1 l.

- soluție 0,025 m Ferroin - indicator

- soluție 0,01 m OsO_4 - catalizator

S-a luat într-un Erlenmeyer o cantitate exactă de CEPS, s-a adăugat puțină apă, 1 ml H_3PO_4 85% (p.a. Merck) și 40 ml H_2SO_4 (1:1). După adăugarea a 15 ml soluție $As(III)$ și 1-2 picături soluție OsO_4 , soluția s-a încălzit la fierbere sub agitare.

După ce soluția devine clară se răcește și se diluează la 150 ml cu apă, se titrează excesul de $As(III)$, ce mai sus în prezență de OsO_4 și ferroină, ca indicator.



Conținutul în Ce^{4+} al celor trei probe sintetizate este redat în tabelul 8.

b) Determinarea fosfatului

Pentru determinarea fosfatului din fosfat de ceriu, Cilley / 104 / și Rocco / 105 / au dizolvat cantități cunoscute de fosfat de ceriu în acid azotic și apă oxigenată și după neutralizarea soluției, au precipitat fosfatul sub formă de fosfomolibdat de amoniu. După afirmațiile lui Cilley metoda este dificilă și afectată de erori. De aceea am preferat determinarea fosfatului după metoda prezentată de König / 115 /, care are la bază metoda fotometrică clasică / 116 / modificată, având în vedere condițiile specifice prezentate de fosfat sulfatul de ceriu (IV).

La baza metodei stă formarea a acidului fosfomolibdenovanadic intens colorat, în galben, care se formează din ioni molibdat, vanadat și ortofosfat în mediu acid.

Extincția soluției este dependentă de concentrația ionilor participanți la reacție, de valoarea pH-ului, de temperatură și de timpul care se scurge de la punerea în comun a reactanților.

Pentru analiza fosfatului s-a dizolvat fosfat sulfatul de ceriu (IV) în H_2SO_4 20 n la cald. Deoarece ceriu tetravalent absorbă lumina la 400 nm, soluția devine galbenă, fapt pentru care este necesară reducerea ceriului (IV) cu NaN_3 .

Trebuie menționat că o creștere cu 20% a acidității soluției față de valorile prescrise nu influențează asupra extincției.

Metoda de lucru pentru analiza fosfatului din CEPS

Reactanți:

- Soluție V M : 0,75 g vanadat de amoniu și 16,7 g molibdat de amoniu se dizolvă în apă fierbinte; după răcire se adaugă 32 ml H_2SO_4 conc. și se completează cu apă până la 1 litru. Soluția este stabilă.

- soluție standard de fosfat : KH_2PO_4 (uscăt în prealabil la $110^\circ C$) se dizolvă în 0,02 n H_2SO_4 .

- soluție 1 m NaN_3

(Pentru toate soluțiile s-a folosit apă bidistilată).

Curbe de etalonare se obțin punând 1,0-3,2 mg ($0,8-2,4 \cdot 10^{-5}$ mol) KH_2PO_4 , 10 ml 2 n H_2SO_4 și 25 ml soluție VM în balon cotat de 100 ml și completat cu apă.

Soluțiile se termostatează la $25^\circ C$ și se măsoară extincția, după 1/2 oră într-o curvă de sticlă cu grosimea stratului de 1 cm, la 400 nm, folosind apă ca etalon.

Pentru măsurători s-a folosit un spectrofotometru Zeiss P.M.Q.2.

O cantitate exactă (120-180 mg) de CEPS s-a tratat la cald cu 50 ml 20 n H_2SO_4 . Soluția obținută s-a transvasat după răcire într-un balon cotat de 500 ml și s-a tratat cu 5 ml $NaNO_3$, după care s-a adus la semn cu apă. Din această soluție s-au transferat exact 10 ml într-un balon cotat de 100 ml. După adăugarea a 25 ml soluție VII s-a completat cu apă la semn și soluția obținută s-a analizat la spectrofotometru.

Conținutul în fosfat pentru cele 3 probe sintetizate este redat în tabelul 8.

c) Determinarea sulfatului

Conținutul în sulfat s-a determinat gravimetric sub formă de $BaSO_4$ / 117. /.

S-au luat probe cuprinse între 400-700 mg CEPS care s-au adus cu puțină apă într-un pahar Berzelius. Sub agitare și încălzire, aproape de fierbere, s-a adăugat suspensiei de CEPS I în apă, 10,0 ml perhidrol când se produce reducerea la sulfat fosfat de Ce(III) / 1b.

Prin acidulare cu 11,0 ml 12 n HCl s-a grăbit procesul de reducere și în acel și timp se solubilizează Ce(III)PS care trebuie menționat că este de cea 10 ori mai solubil în acizi minerali față de Ce(IV)PS. După fierbere pentru îndepărtare excesului de H_2O_2 s-a completat cu apă la 300 ml. Soluția de HCl devine aproximativ 0,45 n. S-a trecut la precipitarea sulfatului sub formă de $BaSO_4$ după metoda clasică. S-a încercat determinarea SO_4^{2-} și după metoda Grote-Krekeler modificată de König și colab. / 115 /.

Prin prima metodă, însă, atât apertura, durata analizei cât și eroarea relativă medie sînt mai reduse față de metoda Grote-Krekeler.

Conținutul în sulfat pentru cele 3 probe sintetizate este redat în tabelul 8.

Tabelul 8. Caracteristicile cationiților CEPS

	Tipul de schimbător	CEPS IA	CEPS IB	CEPS IG
Condiții de precipitare	PO_4/Ce	17	14	14
	$[H_2SO_4]$ în mediul de reacție	1 n	1 n	1 n
	PO_4/SO_4	0,43	0,43	0,25
Greutate moleculară (g)		656,24	656,24	656,24
Capacitatea teoretică de schimb ionic		0,86	0,70	0,823
Compoziția procentuală (%)	Ce	42,3	43,0	$42,8 \pm 0,6$
	PO_4	36,85	35,9	$37,2 \pm 1,0$
	SO_4	6,4	7,9	$7,3 \pm 0,7$
Compoziția molară	Ce	2	2	1,98
	PO_4	2,56	2,46	2,54
	SO_4	0,444	0,54	0,49

B.II.2. Determinarea prezentei grupelor de fosfat acid (HPO_4^{2-}) și a apei de cristalizare în cationiții de tipul fosfat-sulfat de Ce(IV)

In acest scop probele sintetizate au fost supuse analizei termogravimetrice, termodiferențiale și analizei spectrale în I.R.

a) S-au studiat din punct de vedere termogravimetric atât cele trei tipuri de cationiți sintetizați în formă-H, cât și forma sodică a cationitului CEPS-A (CEPS-A(Na)).

Înainte de a fi supuse analizei termogravimetrice probele au fost păstrate în exicator peste P_2O_5 . Viteza de încălzire a probelor a fost de $6^\circ C/min$. Cu ajutorul unui înregistrator s-a înregistrat simultan pierderea în greutate, în mg, variația temperaturii în mV (tensiunea termoelectrică) și evoluția curbei termodiferențiale. Tensiunea termoelectrică (termoelement Ni-Cr-Ni) permite calcularea temperaturii în $^\circ C$ cu ajutorul unor tabele 'Ans-Lex / 118 /; pierderea în greutate s-a calculat în %.

In fig.11 sînt reprezentate curbele obținute (nu s-a mai reprezentat curbă pentru CEPS-B deoarece era foarte asemănătoare cu celelalte două curbe caracteristice pentru CEPS-A și CEPS-G) comparativ cu curba caracteristică pentru CEPS (după Reyn / 107 /).

Din datele obținute (fig.11) se constată numai deosebiri graduale, neimportante în cazul probelor de cationiți de tipul CEPS. Avînd în vedere că probele supuse analizei termogravimetrice au

25 Pierdere în greutate [%]

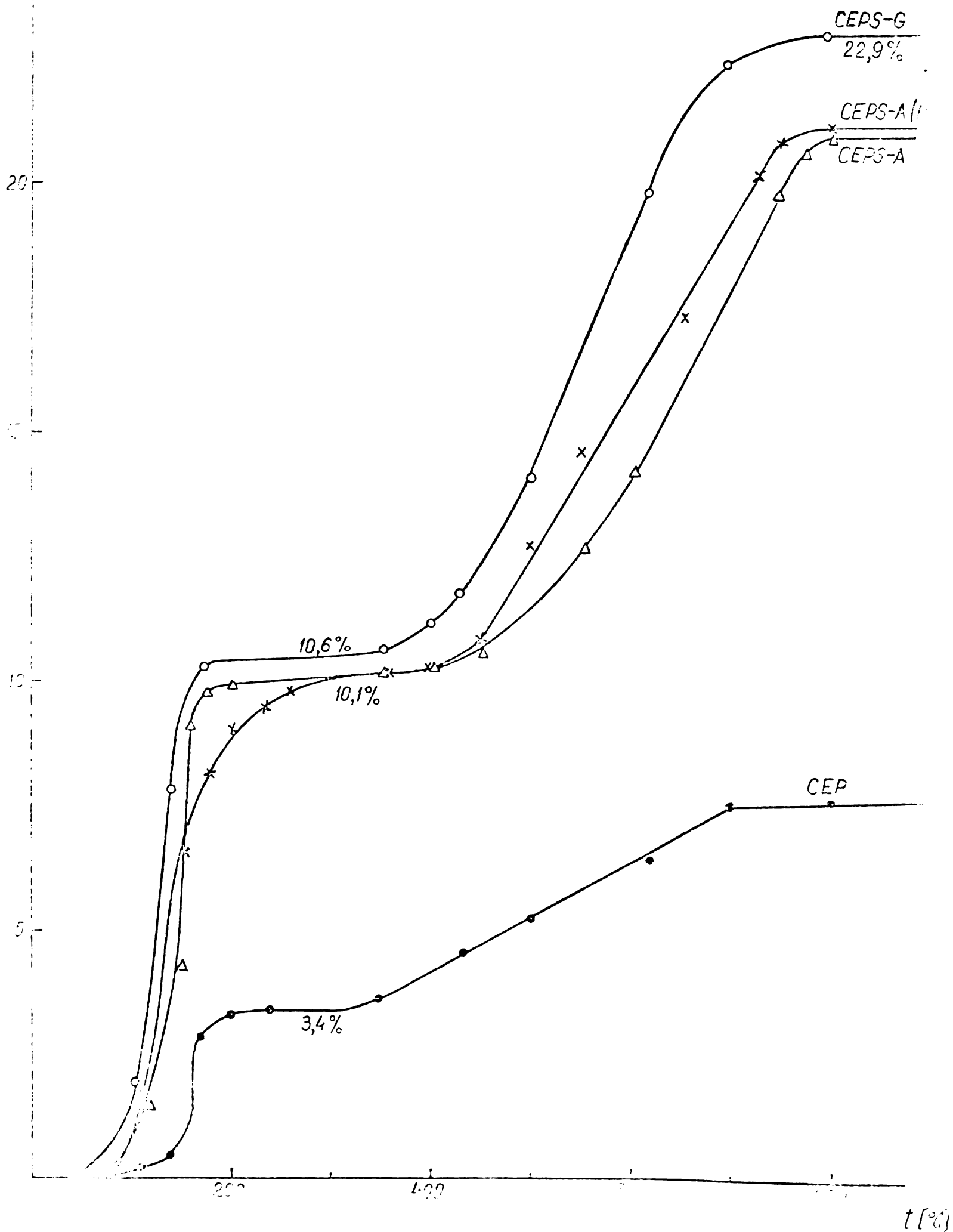


Fig. 11. Curbele termogravitetrice ale cationiilor sintetizati CEPS-A și CEPS-G (in formă-H) și CEPS-A în formă Na, comparativ cu CEP.

INSTITUTUL POLITEHNIC
TIMISOARA
BIBLIOTECA CENTRALA

fost în prealabil deshidratate peste P_2O_5 , ceea ce presupune absența apei de adsorbție, putem considera că pierderea în greutate corespunzătoare intervalului de temperatură $125-200^{\circ}C$ se datorește îndepărtării apei de cristalizare. Pierderea în greutate ca urmare a calcinării la temperaturi superioare se datorește îndepărtării apei de constituție. Astfel de la $350^{\circ}C$ începe condensarea grupelor HPO_4 la difosfat (pirofosfat). Acest proces este însoțit și de o pierdere în greutate, posibilă datorită descompunerii grupelor sulfat și eliminării oxidului de sulf.

Schimbătorul încărcat în formă- Na (CEFS-(Na)) prezintă o curbă a pierderii în greutate foarte asemănătoare, dar mai puțin abruptă, ajungând însă în proporție de $250^{\circ}C$ practic la valorile corespunzătoare schimbătorului neîncărcat. Ținând cont de aspectul curbei schimbătorului încărcat, afirmăm că procesul de schimb ionic nu este însoțit de variația unor cantități de apă (sau putea să intervină în oarecare măsură mici cantități, sub formă de apă de hidratare a cationilor intrați în procesul de schimb).

Din valoarea pierderii în greutate corespunzătoare palierului (și care este cuprinsă între $10,1 - 10,6\%$) rezultă că prin încălzire pînă la $\sim 200^{\circ}C$ ($\sim 250^{\circ}$ în cazul cationitului încărcat) se elimină 4 moli de apă de cristalizare, ceea ce confirmă valabilitatea formulei generale $Ce_2O(HPO_4)_{3-x}(SO_4)_x \cdot 4H_2O$.

Pentru comparație a fost trasată și curba termogravimetrică corespunzătoare fosfatului de ceriu (IV) cristalin (CEI) obținută de A.H.König și B.Meyn / 107 /. În acest caz se vede că palierul corespunde unei pierderi în greutate de $3,3\%$ care este în concordanță cu pierderea în greutate cauzată de eliminarea unui mol de apă (valoarea exactă : $2,99\%$). În continuare are loc și în acest caz condensarea treptată a grupelor HPO_4 la P_2O_7 (care se termină la $\sim 900^{\circ}C$). Formula corespunzătoare fosfatului de ceriu cristalin este $Ce_2O(HPO_4)_2 \cdot H_2O$.

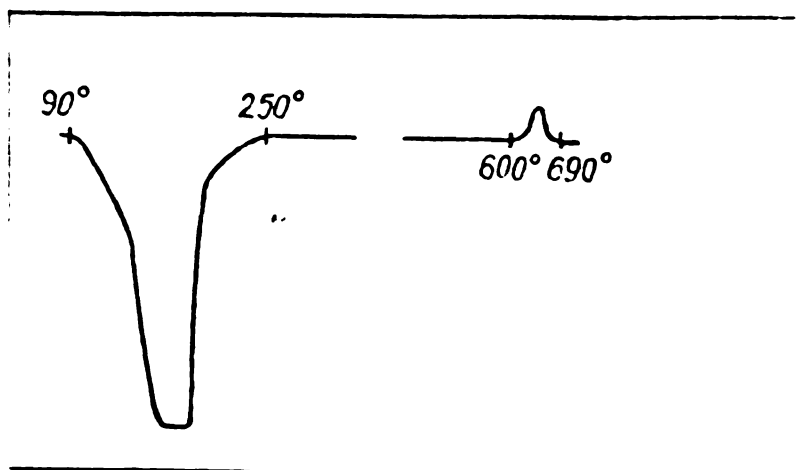
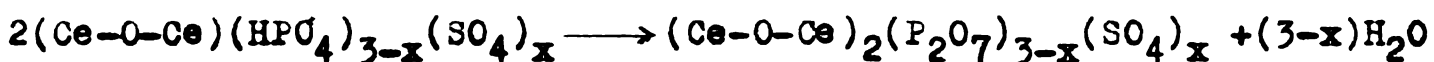
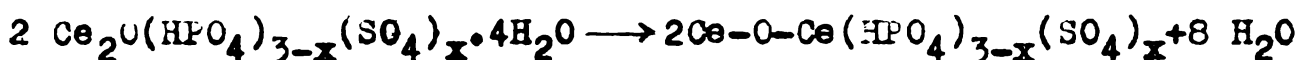


Fig.12. Termograma caracteristică cationitului CEFS-A.

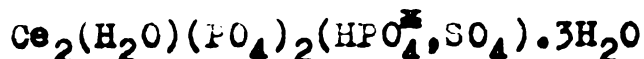
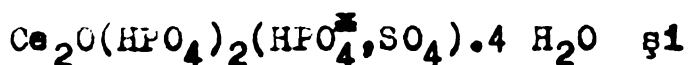
Curbele corespunzătoare analizelor termice diferențiale arată prezența unui puternic efect endoterm în intervalul de temperatură 90-250°, care însoțește eliminarea apei de cristalizare. În cazul cationiților CEPS-A (și CEPS-B) se observă (fig.12) un ușor efect exoterm în intervalul de temperatură 600-690°C. Acest slab efect exoterm este cuprins în perioada în care are loc condensarea grupelor fosfat acid la pirofosfat. Efectul exoterm s-ar putea datora atât posibilității formării unei modificări cristaline cubice a pirofosfatului de ceriu cât și unei modificări cauzate de eliminarea oxidului de sulf provenit din descompunerea grupelor sulfat.

Deci se poate afirma că modificările termice corespund următoarelor două trepte de reacții :



Totuși indicațiile astfel obținute nu sînt suficiente pentru localizarea apei de cristalizare.

Pe baza datelor obținute prin analiză chimică și termogravimetrică putem considera posibile următoarele reprezentări ale formulei brute:



Pentru localizarea exactă a apei de cristalizare cu scopul de a ne putea decide pentru una sau cealaltă din formulele propuse am apelat la analiză spectrală în infraroșu (I.R.).

b) Studiul spectrelor în I.R. a pus în evidență prezența unei benzi de absorbție la $\sim 1070 \text{ cm}^{-1}$ și a unui dublet la $\sim 620 \text{ cm}^{-1}$ și $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$.

După cum se știe / 62 / ionul ortofosfat cu configurație tetraedrică prezintă în I.R. două triplete degenerate $\nu_3(\text{F}_2) = 1022 \text{ cm}^{-1}$ și $\nu_4(\text{F}_2) = 568 \text{ cm}^{-1}$.

De asemenea s-a pus în evidență prezența unei benzi puternice de absorbție în intervalul $1290-1370 \text{ cm}^{-1}$ (fig.13) care este cuprins în domeniul $1200 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ caracteristic frecvențelor deformate ale grupelor POH prezente în spectrele fosfaților acizi.

Disocierea frecvențelor degenerate ν_4 și apariția în spectrul I.R. a frecvențelor caracteristice grupelor POH ne permite să considerăm că în cazul probelor studiate de CEPS are loc o deformare a tetraedrului PO_4 , care se datorește existenței grupelor $\text{O}_3\text{-OH}$, capabile să formeze legături de hidrogen.

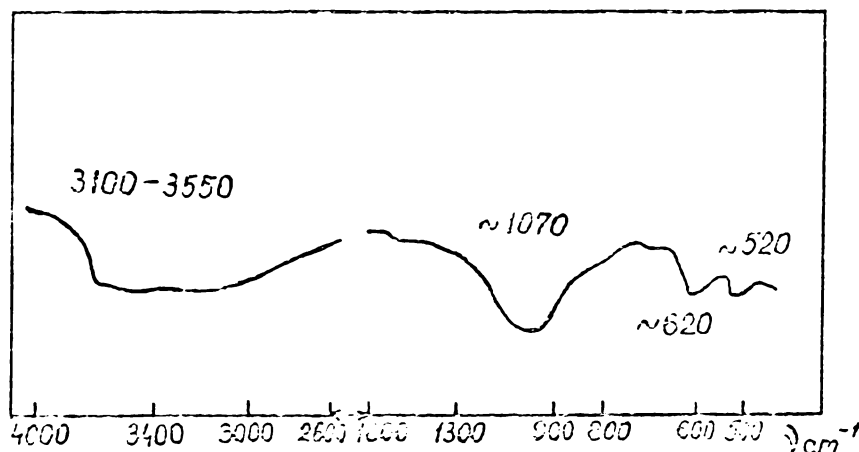
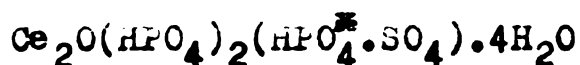


Fig.13. Spectrul I.R. al cationitului CEPS-A sintetizat.

Prezența legăturilor de hidrogen a fost pusă în evidență prin existența unei benzi late de absorbție în intervalul 3100-3550 cm^{-1} .

De asemenea trebuie să menționăm prezența unei benzi de absorbție la 1220 cm^{-1} caracteristică pentru legătura Ce-O /119,120 /

În concluzie pe baza analizelor efectuate putem considera ca fiind valabilă pentru tipul de cationiți sintetizați următoarea formulă brută:



B.II.3. Determinarea cristalinității cationiților sintetizați

Cristalinitatea cationiților sintetizați a fost studiată atât microscopic cât și cu ajutorul analizelor roentgenografice.

a) Studiul microscopic al cristalinității a fost urmărit cu ajutorul unui microscop de tipul :Dialux (Leitz-Wetzlar). Evoluția cristalelor a fost urmărită la microscop periodic în timpul sintezei.

Pentru cationitul CEPS-A s-au obținut următoarele imagini la microscop (fig.14,15) pentru o mărire de 1:1000 (40x12,5) (pe un film Agfa pan 25, cu o expunere de 10,1 sec și o diafragmă de 1/1-1/15).

Lungimea medie a cristalelor s-a obținut pe bază de sondaj. Pentru cristalele din fig.15 s-au obținut "clasele" de lungimi x_1, x_2, \dots, x_n (reprezentate în diagrama 16) care par cu o frecvență f_1, f_2, \dots, f_n ($n = f_1$). S-au folosit următoarele relații de calcul.

a) pentru valoarea medie :

$$x = \frac{\sum x_i f_i}{\sum f_i}$$

Fig.14.



Fig.15.

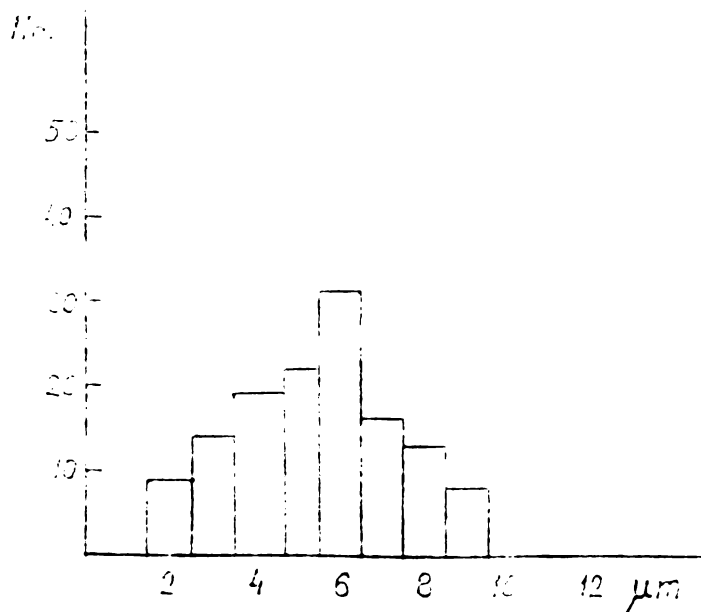


Fig.16. Determinarea lungimii medii cristalelor de UPS-A.

INSTITUTUL POLITEHNIC
TIMIȘOARA
BIBLIOTECA CENTRALĂ

b) pentru abaterea standard

$$A.S = \sqrt{\frac{\sum fx^2 - \frac{(\sum fx)^2}{\sum f}}{\sum f - 1}}$$

Rezultă $x = 4,74 \mu\text{m}$, la care corespunde o abatere standard $A.S = 1,86$.

Grosimea și înălțimea cristalelor paralelipipedice de CEPS-A variază mai puțin și s-a apreciat la $1,2 \mu\text{m} + 0,5 \mu\text{m}$. Rezultă că valoarea medie statistică pentru volumul V al cristalelor de CEPS-A obținute este:

$$V = 1,2 \cdot 1,2 \cdot 4,74 = 6,82 \mu\text{m}^3$$

Deoarece în calculele cinetice care urmează a trebuit să se presupună că particulele de schimbător sînt sferice s-a determinat raza corespunzătoare unei sfere cu volumul corespunzător de $6,82 \mu\text{m}^3$

$$6,82 \mu\text{m}^3 \approx V_{\text{cub}} = V_{\text{sferic}} = \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$r^3 = \frac{6,82 \times 3}{4 \pi} = 1,62$$

Rezultă : $r = 1,18 \mu\text{m}$

b) Studiul cristalinității cu ajutorul analizei roentgenografice

Cristalinitatea cationiților sintetiz și fost studiată și cu ajutorul analizelor roentgenografice. Cercetările roentgenografice au fost întreprinse cu ajutorul unui aparat roentgenografic Kristalloflex IV (Siemens) la Institutul Minier logic din Frankfurt/Main. Ca raze X s-a folosit Cupru- $K\alpha$. S-au cercetat pulberile cristaline ale celor trei cationiți sintetiz și, deoarece nu s-a putut obține un cristal unicar suficient de mare care să poată fi analizat. Pentru măsurători, produsele pulverizate au fost introduse într-o celulă de IVC cu dimensiunile $20 \times 15 \times 2$ mm. Diagramele s-au înregistrat cu ajutorul unui Kompensograf. Parametrii de lucru: $1/4^\circ/\text{min}$; 1×10^3 impuls/min, timp 4 h.

În fig.17 sînt reprezentate diagramele roentgen pentru cei trei fosfați-sulfati de Ce(IV) sintetiz și (i, ii, iii). Se constată că cele trei diagrame se seamănă foarte mult din punct de vedere al poziției reflexelor (2θ) cît și din punct de vedere al intensității acestora. Acest lucru este normal deoarece cei trei compuși au fost stfeți prepar și încît să se încadreze în grupul de cationiți CEPS I, cu un conținut de SO_4 cuprins între 0,05-0,1 (în raport molar), fapt confirmat și de rezultatele analizei chimice.

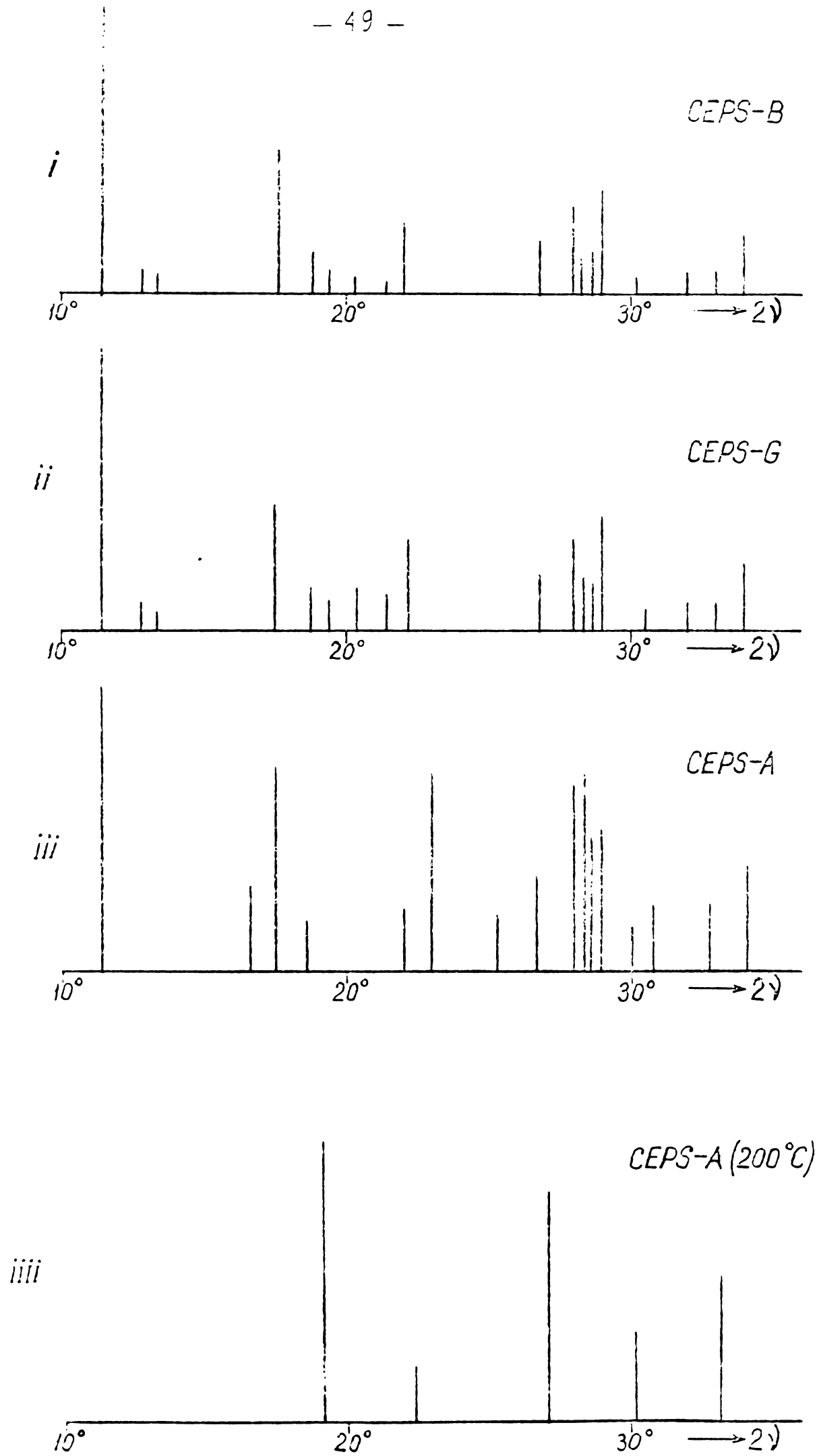


Fig.17. Diagramele röntgen ale cationiților sintetizați.

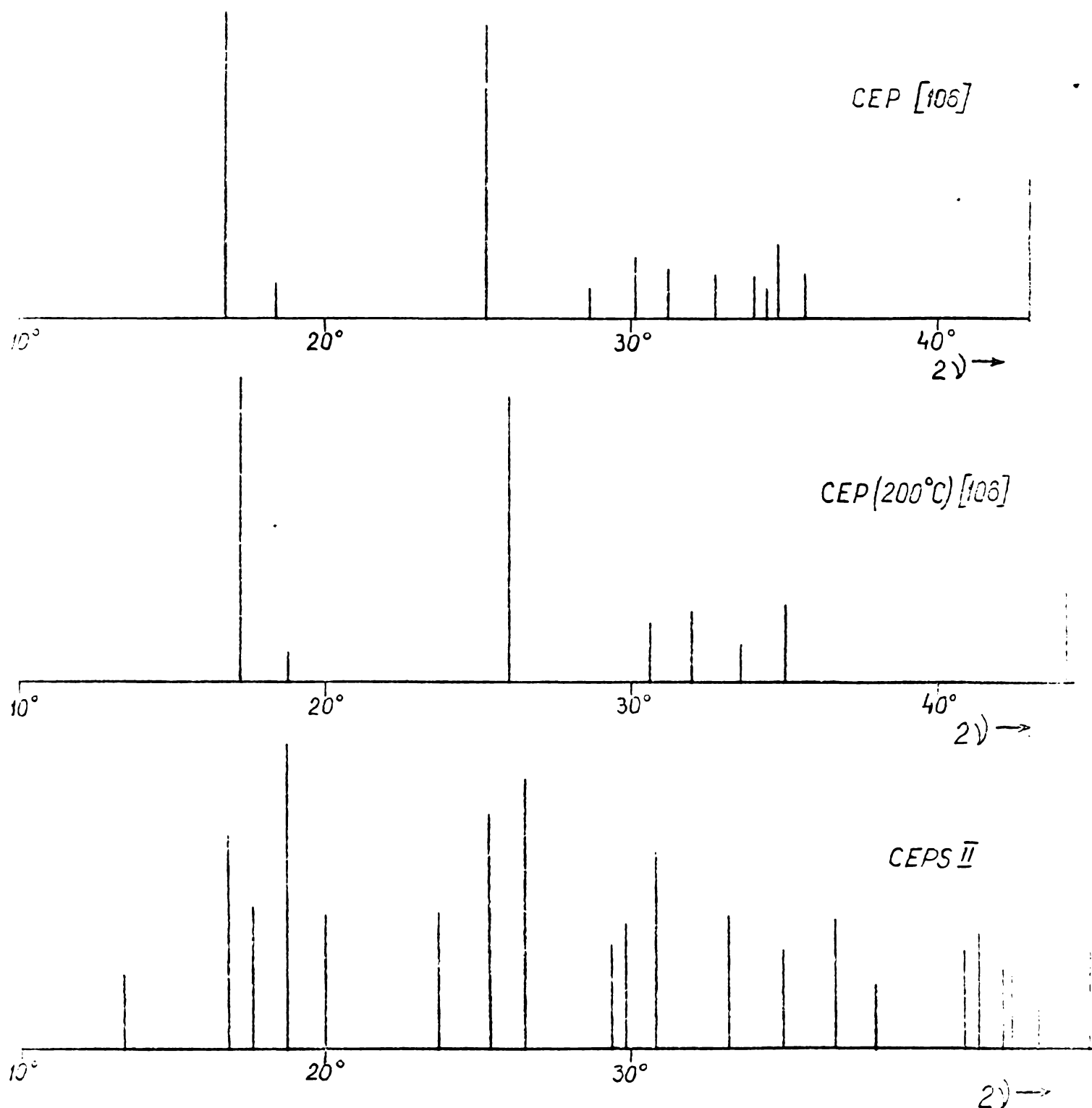


Fig. 18. Diagramele röntgen la cationiților CEP și CEPS II.

Pentru comparație în fig.18 s-au reprezentat diagramele röntgen caracteristice pentru fosfat de ceriu cristalin - CEP/106/ și pentru un fosfat sulfat de ceriu de tipul CEPS II cristalin.

Este interesant de remarcat că în cazul cationiților sintetizați ca și în cazul fosfatului de ceriu cristalin CEP, cristalinitatea compuşilor nu dispăre prin încălzire la 200°C.

Comparând diagramele iii și iiii din fig.18 se constată o deplasare a principalelor reflexii spre valori mai mari pentru \bar{V} . Același lucru a fost remarcat și în cazul CEP cristalin de către

K.H.König și Meyn / 106 /. Ca și în cazul fosfatului de ceriu cristalin (care însă, după cum s-a arătat, practic nu prezintă proprietăți de schimb ionic) în cazul fosfat sulfatilor de ceriu cristalinii prezentați în această lucrare, prin eliminarea apei de cristalizare (între 100-200°C) nu se produce o distrugere a rețelei cristaline, ci numai o atrofiere a acesteia. Acest lucru este confirmat și de aspectul spectrului I.R. care a fost făcut pentru cationitul CEPS-A și CEPS-A încălzit la 200°C.

Astfel prin încălzire la 200°C banda Ce-O de la 1220 cm^{-1} din spectrul I.R. /119,120 / rămâne nemodificată în timp ce benzile H-O-H de la 3100 \rightarrow 3520 cm^{-1} dispar.

Deoarece în fig.18 am prezentat spre comparație și diagrame röntgen a unui compus de tipul CEPS II, trebuie să arătăm că acesta prin calcinare la 200°C devine röntgen amorf. Deci în acest caz are loc o modificare profundă a rețelei cu pierderea proprietății de cristalinitate.

În concluzie pe baza celor două analize întreprinse putem afirma că cationiții sintetizați prezintă un aspect cristalin cu compoziție unitară.

B.II.4. Determinarea solubilității cationiților sintetizați

Pentru întrebuintarea practică a cationitului este important să deținem informații referitoare la solubilitatea schimbătorului în diferite medii de schimb ionic. În cazul fosfat sulfatului de ceriu (IV) - CEPS - este important să cunoaștem ce fel de acid se poate folosi pentru eluare și care este concentrația optimă de întrebuintare a acestuia.

În cazul combinațiilor greu solubile, cu care avem de-a face în cazul schimbătorilor de ioni, metodele clasice de analiză cantitativă nu mai sînt aplicabile, nemaifiind suficient de sensibile.

Solubilitatea cationitului s-a putut determina cu mare exactitate folosindu-se metoda atomilor marcați. În cazul fosfat sulfatului de ceriu (IV), care este un schimbător de ioni de tip cationic, ne interesează în mod deosebit solubilitatea ceriului, care nu este obligatoriu identică cu solubilitatea fosfatului sau sulfatului din compus.

Pentru determinarea solubilității ceriului din fosfat-sulfatul de ceriu (IV) sintetizat am apelat la metoda folosită de K.H. König și Meyn / 106 / în cazul fosfatului de ceriu.

În acest scop o cantitate cunoscută de sare de ceriu inactiv s-a activat cu ^{144}Ce (cu timpul de înjumătățire de 285 zile) și s-a măsurat numărul de impulsuri pentru o parte aliecotă, determinîndu-se astfel numărul de impulsuri per unitate de greutate. Cu ajutorul acestuia s-a preparat fosfat-sulfatul de ceriu (IV), de

tip $^{144}\text{CePS-IA}$ marcat, a cărui activitate specifică era cunoscută.

Cîte 100 mg de schimbător marcat s-au adus în echilibru cu cîte 100 ml de acid mineral de concentrații diferite. Deoarece echilibrul între substanțele greu solubile și soluții se realizează foarte încet / 121, 122, 123 / conținutul soluției în ceriu s-a determinat prin măsurarea radioactivității soluției, după un interval de contact de 2 luni.

a₁) Prepararea $^{144}\text{CePS}$ marcat cu ^{144}Ce

Pentru prepararea fosfat sulfatului de ceriu marcat, necesar pentru analiza solubilității ceriului, s-a folosit o soluție de sulfat de ceriu (IV) în acid sulfuric (1 n) cu un conținut exact determinat în Ce^{4+} , care s-a tratat cu o cantitate exactă din soluție etalon de ^{144}Ce (cu o radioactivitate de $10 \mu\text{C/ml}$). Soluția a fost astfel preparată încît să fie 0,1 M în ceriu și să conțină în 100 ml cca 0,4 mC Ce-144. Soluția astfel obținută s-a agitat cîteva ore pentru stabilirea echilibrului $^{144}\text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons ^{144}\text{Ce}^{3+}$.

Soluția astfel marcată s-a folosit la obținerea fosfat sulfatului de ceriu după metoda arătată la pag. 34. Precipitatul cristalin obținut s-a filtrat, spălat cu apă foarte atent și după uscare s-au luat probe alicote de cîte 100 mg, care s-au tratat cu cîte 100 ml soluție de acid mineral de concentrații diferite. Probele au fost lăsate timp de 2 luni la $\sim 25^\circ\text{C}$ pentru stabilirea echilibrului (din cînd în cînd agitate). După stabilirea echilibrului s-au filtrat pe membrană filtrantă (MF 50).

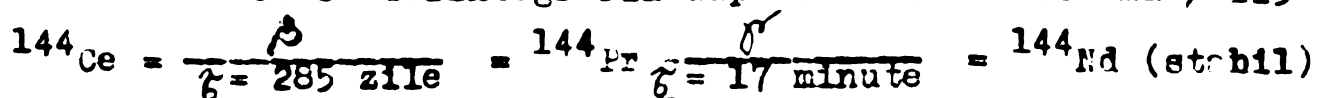
a₂) Măsurarea radioactivității

Pentru determinarea ^{144}Ce s-a folosit un γ -spectrometru cu un detector de cristal de NaI.

Cu ajutorul acestuia s-a măsurat numărul de impulsuri pe minut pentru volume de 3 ml filtrat. Paralel cu aceasta s-a determinat în același mod numărul de impulsuri pentru o probă alicotă în soluție etalon de ^{144}Ce .

Pentru a explica aspectul spectrului γ al ^{144}Ce (fig. 19) arătăm modul de dezintegrare al nuclidelor de ^{144}Ce .

^{144}Ce se dezintegrează după următoarea schemă / 125 /:



În dezintegrare β a ^{144}Ce se atinge rapid în proporție de 76% starea fundamentală ^{144}Pr , în timp ce 24% trece într-o stare nucleară excitată a Pr (154 KeV). Această stare excitată sau se stabilizează prin emisia unei cuente γ de 134 KeV, sau se atinge starea fundamentală prin emisia a două cuente γ , trecînd intermediar prin altă stare instabilă. Dezintegrarea γ a ^{144}Pr

decurge în mod rapid cu formare în proporție de 98% a ^{144}Nd .

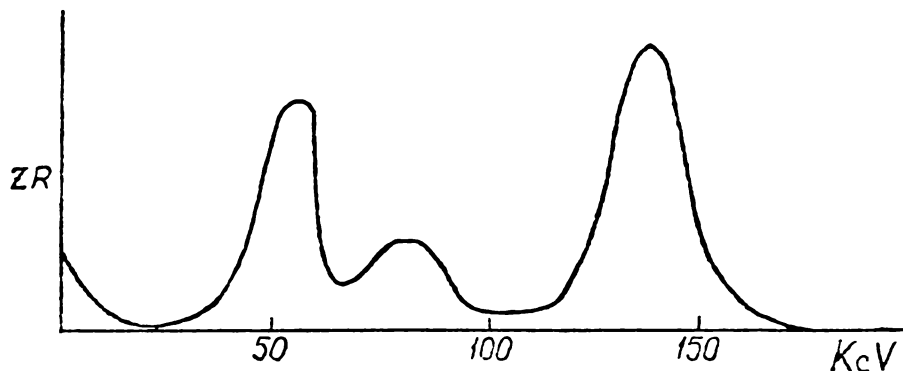


Fig. 19. Spectrul γ al ^{144}Ce .

Trasând spectrul γ al ^{144}Ce cu ajutorul γ -spectrometrului se obțin numai pinurile care corespund cuantelor γ ale ^{144}Ce (54,80, 134 keV).

Pentru stabilirea concentrației soluției marcate cu ceriu radioactiv s-a determinat numărul de impulsuri produs prin dezintegrarea radioactivă.

Cel mai favorabil din punct de vedere tehnic este să se determine numărul de impulsuri când pragul limită în discriminatorul spectrometrului se află între 80 și 134 keV și se pot număra toate impulsurile care depășesc valoarea limită.

Având în vedere că aparatele de măsură sînt electronic stabile și nu se produce nici o modificare a pragului limită în timpul spectrului, putem să obținem în acest mod rezultatele cele mai exacte. S-ar putea să se fixeze pragul limită și înaintea primului pic, dar totuși nu se cîștigă mult în exactitate. În acest caz ar crește într-adevăr numărul de impulsuri pe unitatea de timp, ceea ce ar îmbunătăți număratoarea statistică, dar în același timp crește considerabil valoarea efectului de zero.

a₃) Calculul concentrației ceriului prin măsurarea numărului de impulsuri

Pentru determinarea concentrației ceriului trebuie să se stabilească numărul de impulsuri produs de ceriul marcat. Pentru aceasta se măsoară numărul de impulsuri produse de o probă alicotă din soluția radioactivă etalon folosită pentru prepararea CEPS marcat. Cunoșcîndu-se conținutul exact de ceriu al soluției inițiale inactive, care s-a folosit la prepararea CEPS și numărul de mililitri din soluția radioactivă etalon cu ^{144}Ce folosită la marcarea, se poate determina numărul de impulsuri per mg Ceriu. În

același mod se determină numărul de impulsuri corespunzător unei probe alicote, din soluția de analizat. Concentrația în ceriu se calculează după cum urmează:

$$\text{numărul de impulsuri corespunzător soluției radioactive folosite la marcarea} = \frac{\text{mg Ce (folosit la prepararea CEPS)}}{\text{numărul de impulsuri corespunzător soluției analizate}} \times \text{mg Ce}$$

a₄) Separarea soluției de CEPS-ul insolubil. Trebuie menționat că la început soluția a fost separată de cationitul solid prin centrifugare. Rezultatele obținute fiind nereproductibile s-a putut constata că separarea n-a fost totală. Din această cauză s-a procedat în continuare la separarea pe membrană filtrantă, în acest mod obținându-se rezultate reproductibile.

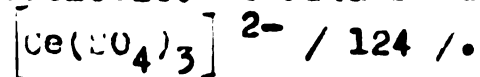
a₅) Stabilirea echilibrului în soluție. S-a cercetat gradul de stabilire a echilibrului în soluție 1 n H₂SO₄ obținându-se următoarele rezultate:

Timp în săptămâni	1	2	4	6	8
Abateră în % față de valoarea la echilibru ^{x)}	- 47,2	- 22,5	- 4,7	- 1,5	0,0

b) Rezultatele obținute și interpretarea lor

S-a studiat gradul de solubilitate al cationitului CEPS-A în acid sulfuric, percloric și clorhidric într-un interval de concentrație cuprins între 10⁻⁴ - 5 n. Rezultatele obținute sînt reprezentate în fig.20 și tabelate în tabelul 9.

Se constată că nu există nici o corelație a solubilității cationitului fosfat sulfurat de ceriu (IV) în soluții de acid sulfuric sau percloric pînă la o concentrație de 0,1 n. Cu creșterea acidității soluției solubilitatea cationitului devine în mod evident mai mare în mediu de acid sulfuric decît în mediu de acid percloric. Aceasta se datorează formării ionilor complexi



Pe baza rezultatelor obținute referitor la solubilitatea fosfat sulfuratului de ceriu (IV) se poate arăta că este indicat să se lucreze în mediu de acid percloric cu o aciditate pînă la 0,1 n. La început s-a evitat să se folosească ca mediu de schimb ionic soluții de acid clorhidric, deoarece există posibilitatea reducerii Ce(IV) la Ce(III) de către ionii de clor mai ales la cald. Pînă la

^{x)} Considerindu-se că după un interval de 8 săptămîni de contact între soluție și CEPS echilibrul este de 100%.

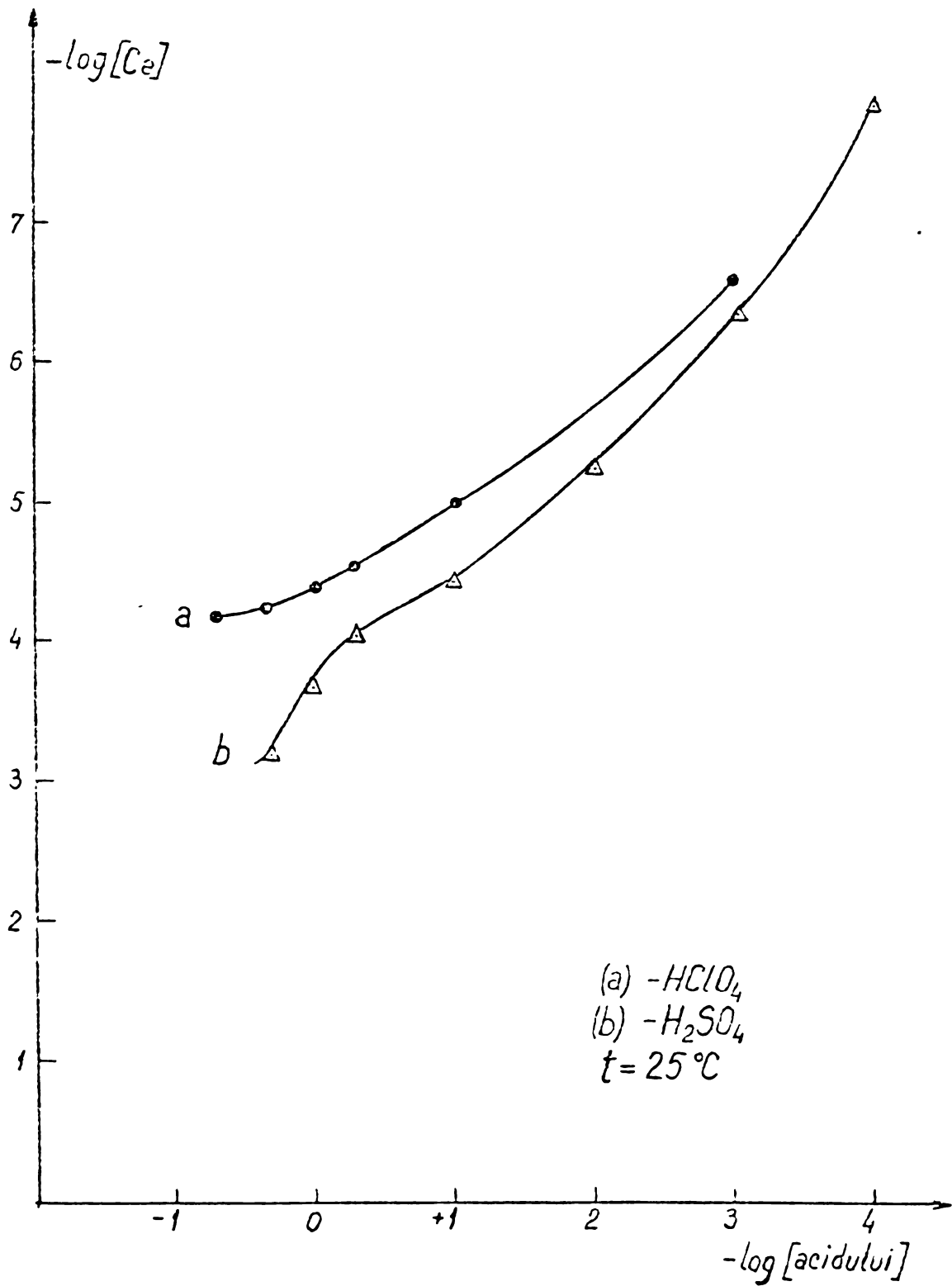


Fig. 20. Solubilitatea fosfat-sulfatului de ceriu (CEPS-A) în $HClO_4$ (a) și H_2SO_4 (b) la $25^\circ C$. Expriarea concentrațiilor : Ce (mol/l) ; H_2SO_4 și $HClO_4$ (vel/l).

INSTITUTUL DE FIZICĂ
TIMIȘOARA
BIBLIOTECA CENTRALĂ

Tabelul 9. Solubilitatea fosfat sulfatului de Ce(IV) în mediu de acid sulfuric și în mediu de acid percloric la 25°C.

Concentrația H ₂ SO ₄ n	Concentrația ceriului mol/l	Concentrația HClO ₄ n	Concentrația ceriului mol/l
5,0	7,0.10 ⁻³	5,0	6,3.10 ⁻⁴
2,0	5,5.10 ⁻³	2,0	5,8.10 ⁻⁴
1,0	1,8.10 ⁻³	1,0	3,9.10 ⁻⁴
0,5	7,9.10 ⁻⁴	0,5	2,7.10 ⁻⁴
0,1	5,6.10 ⁻⁵	0,1	9,5.10 ⁻⁵
0,01	5,3.10 ⁻⁵	0,01	4,5.10 ⁻⁵
0,001	4,4.10 ⁻⁶	0,001	2,2.10 ⁻⁶
0,0001	1,3.10 ⁻⁷	0,0001	10 ⁻⁷
apă	10 ⁻⁷		

o concentrație de 0,1 n HCl, practic (la 25°C) nu s-a constatat aceasta.

B.III. Proprietățile de schimb ionic ale cationiților sintetizați

B.III.1. Capacitatea teoretică de schimb ionic

Cea mai importantă mărime care caracterizează un schimbător de ioni este capacitatea sa de schimb ionic. Analizele efectuate ne-au condus la concluzia că cationiții sintetizați corespund unei formule generale de tipul : $Ce_2O(HPO_4)_{3-x}(SO_4)_x \cdot 4H_2O$.

Compoziția exactă a celor trei probe de fosfat sulfat de ceriu (IV) sintetizate a fost redată în tabelul 8. Rezultă că acești cationiți au un conținut în sulfat : $0 < SO_4 > 1$, făcînd parte din categoria de schimbători de ioni pe bază de fosfat sulfat de ceriu(IV) de tipul CEPS-I.

Prođușii de tipul CEPS-I prezintă bune proprietăți de schimb ionic și sînt schimbători cationici de tip puternic acid. O importanță deosebită la acești cationiți o prezintă prezența grupelor sulfat. Aceste grupe joacă un rol de activare a protonului din grupele de fosfat acid din imediata vecinătate. S-a constatat că la produșii fără conținut de sulfat (fosfat de ceriu (IV)) cît și cei cu un conținut ≥ 1 (de tipul CEPS-II) capacitatea de schimb ionic scade la zero.

Ținînd cont de cele arătate, s-a luat în considerare la calculul capacității teoretice de schimb ionic, numai protonii grupelor

de fosfat acid (notate cu asterisc):



Pe baza compoziției schimbătorului și a formulei brute s-a calculat capacitatea teoretică de schimb ionic, care poate fi cuprinsă între 0 și 1,524 mval/g schimbător.

În cazul probelor sintetizate acestea are următoarele valori:

G : 0,823 mval/g schimbător

A : 0,86 mval/g schimbător

B : 0,70 mval/g schimbător

B.III.2. Metode pentru determinarea capacității de schimb ionic

În practică este necesar să cunoaștem capacitatea reală de schimb ionic.

Determinarea capacității de schimb ionic se poate realiza practic prin următoarele două metode:

- direct : analiza chimică a schimbătorului, când se determină cantitatea de ioni sorbiți de către schimbător și

- indirect : prin determinarea variației concentrației ionilor schimbabili din soluție și deci, corespunzător, a cantității de ioni sorbiți de către schimbător. În general metodele indirecte sînt mai ușor de realizat. Totuși cu ajutorul indicatorilor radioactivi se poate face o verificare prin ambele metode.

Pentru a deține informații cât mai exacte s-a determinat capacitatea reală de schimb ionic prin mai multe metode : a) prin titrare; b) cu ajutorul izotopilor radioactivi; c) cu ajutorul spectrelor de emisie și absorbție atomică; d) prin măsurători pH-metrice.

a) Pentru toți cationii experimentați individual în procese de schimb ionic s-a putut determina capacitatea de schimb, indirect, prin titrarea cu o soluție de hidroxid de sodiu 0,01 n a ionilor de hidrogen puși în libertate. Titrarea s-a făcut în prezență de indicator Taschiro / 133 / (roșu de metilen/albastru de metil = 5/3) pînă la virarea culorii de la violet la verde. În prealabil s-au făcut probe carbe pentru determinarea hidrolizei schimbătorului în apă.

Valoarea medie a hidrolizei schimbătorului exprimată în mval/g schimbător este de 0,006 mval/g (deci mai mică ca 1% din capacitatea totală de schimb a cationitului).

În cazul metalelor alcalino-pămîntoase capacitatea de

schimb ionic s-a determinat și prin titrarea complexometrică după Schwarzenbach / 134 /.

Mg : volume exact cunoscute din soluția cu ioni Mg^{++} s-au titrat la pH 10 cu o soluție 0,01 m Complexon III în prezență de Erio-T ca indicator.

Ca, Sr, Ba : volume exact cunoscute din soluțiile cu conținut de ioni de Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} s-au titrat la pH = 11 cu o soluție 0,01 m Complexon III în prezență de metilphtalein ca indicator. Rezultatele obținute prin ambele titrări sînt concordante.

b) Pentru verificarea capacității reale de schimb ionic s-a folosit tehnica izotopilor radioactivi pentru cationii : natriu marcat cu Na-22, cesiu marcat cu Cs-137, argint marcat cu Ag-110 m și stronțiu marcat cu Sr-90.

Tabelul 10. Caracteristicile izotopilor folosiți la marcarea.

Izotop radioactiv	Tipul radiației	Energie (MeV)	Timp de înjumătățire
Na-22	γ	0,511	2,6 ani / 20% /
Cs-137	γ	0,662	30,0 ani / 20 /
Ag-110 m	γ	0,656	253 zile / 20 /
Sr-90	β	0,5	28,1 ani / 21 /

Ca tehnică de lucru s-a folosit metoda statică de schimb ionic. În acest scop s-au introdus în Erlenmeyere de plastic 200 mg cationit la care s-au adăugat 20 ml din soluția cationică marcată. Erlenmeyerele închise și agitate intermitent s-au păstrat la temperatura camerei pînă la stabilirea echilibrului. După cca 2 zile soluția a fost separată cantitativ de schimbător prin filtrare pe membrană filtrantă. În final s-a măsurat numărul de impulsuri dintr-un volum exact din soluția filtrată și dintr-un volum identic din soluția inițială. Pe baza diferenței de impulsuri s-a putut calcula numărul de echivalenți sorbiți în procesul de schimb ionic. Ca indicatori radioactivi s-au folosit nuclizii Na-22, Cs-137, Ag-110 m și Sr-90 și s-au înregistrat radiațiile- γ și respectiv- β (tabelul 10).

Determinarea numărului de impulsuri a radiațiilor β din soluții, cu o grosime exact cunoscută a stratului de lichid, s-a făcut cu un contor Geiger-Müller (Lionel tip 220 T, cu o fereastră de mică avînd o peliculă superficială de $1,7 \text{ mg/cm}^2$), pus în legătură cu un înregistrator IDL-1700.

Pentru determinarea radiațiilor γ s-a folosit un detector

cu iodur de natriu pus în legătură cu un spectrometru- γ (cu un canal).

c) În cazul cationilor alcalini și alcalino-pământoși s-a verificat capacitatea de schimb ionic și cu ajutorul spectrelor de emisie respectiv absorbție atomică.

Folosirea acestei metode devine necesară pentru cazurile în care în soluție se află amestecuri de cationi alcalini și alcalino-pământoși. În acest scop s-a folosit un spectrometru de absorbție-emisie atomică de tip Perkin Elmer 400.

Li, Na și K s-au măsurat prin spectre de emisie atomică, iar Mg prin spectre de absorbție atomică. Lungimea de undă emisă, respectiv absorbită, caracteristică pentru fiecare element, precum și domeniul optim de lucru sînt redate în tabelul 11.

Tabelul 11.

Element	(nm)	domeniul de lucru (ppm)
Li	670	0,01 - 0,4
Na	589	0,01 - 0,4
K	766	0,01 - 1,0
Mg	289	0,007 - 0,5

Ca gaz de combustie s-a folosit un amestec de acetilenă/aer. Pentru Mg s-a folosit o lampă catodică cu halogen. Eroarea medie maximă a fost de $\pm 1\%$.

d) Metoda cea mai rapidă și comodă de determinare a capacității de schimb ionic și cu o exactitate bună, s-a dovedit metoda pH-metrică.

În acest caz s-a determinat concentrația ionilor de hidrogen puși în libertate în soluție în urma procesului de schimb ionic prin măsurarea valorii pH-ului soluției.

Pentru aceasta s-a folosit un electrod de sticlă atașat la un pH-metru, pus în legătură cu un înregistrator Servogar KE 512 pentru înregistrarea continuă a evoluției pH-ului.

Determinările s-au făcut astfel : la 40 ml soluție 0,1 n a cationului luat în analiză s-au adăugat rapid și sub agitare 400 mg schimbător. Din valoarea pH-ului s-a calculat concentrația ionilor de hidrogen aflați în soluție / 135 /. S-a făcut corectura cu valoarea hidrolizei și s-a putut determina schimbul în mval/g schimbător. În felul acesta s-a putut urmări evoluția procesului de schimb ionic în timp.

Exactitatea măsurării capacității de schimb ionic prin metoda pH-metrică se ridică la $\pm 0,001$ mval/g.

Această metodă, permițând înregistrarea continuă a evoluției procesului de schimb ionic, s-a dovedit optimă pentru studiul cineticii schimbului ionic.

Metodele mai sus menționate pentru determinarea capacității de schimb ionic, respectiv a evoluției în timp a procesului de schimb ionic, oferă valori care concordă foarte bine între ele și sînt redată în tabelul 12.

Tabelul 12.

Cation	Capacitatea de schimb ionic (mval/g schimbător)					
	metoda titrării		metoda indicatorilor radioactivi		metoda pH-metrică	
	CEPS-G	CEPS-A	CEPS-G	CEPS-A	CEPS-G	CEPS-A
Na ⁺	0,796	0,85	0,77	0,84	0,77	0,85
Cs ⁺	0,39	0,22	0,4	0,21	0,41	0,2
Sr ²⁺	0,71	0,68	0,74	0,70	0,72	0,70
Ag ⁺	0,82	0,79	0,8	0,79	0,81	0,78

Acest lucru a permis ca funcție de condițiile concrete intervenite în studiu să se aleagă metoda cea mai convenabilă din punct de vedere practic.

B.III.3. Capacitatea de schimb a cationiților sintetizați pentru diferiți cationi în soluții apoase

În tabelele 13,14 s-au trecut capacitățile de schimb ionic în soluție apoasă a cationiților CEPS-A și CEPS-G sintetizați, pentru un număr de 25 de cationi. De asemenea se precizează procentajul capacității reale de schimb ionic pentru cationii analizați în raport cu capacitatea teoretică de schimb ionic. Pentru a evita erorile sistematice datorate hidrolizei schimbătorului de ioni s-a ținut seama de acestea la calculul capacității de schimb ionic.

Pentru a putea urmări mai bine evoluția capacității de schimb ionic pentru cationii din aceeași grupă a sistemului periodic s-a reprezentat în fig. 21,22,23,24 variațiile acestora pentru cationii alcalini și alcalino-pământoși în funcție de raza ionică cristalografică. S-au considerat razele ionice cristalografice după L.

Reuling / 136 /.

Tabelul 13. Capacitatea de schimb ionic pe CŞPS-A pentru diferiți cationi în soluții apoase la 25°C.

Cation	C.S.I. mval/g	% față de C.S.I. teoretic	Cation	C.S.I. mval/g	% față de C.S.I. teoretic
Li ⁺	0,736	85,6	Zn ²⁺	0,62	72,1
Na ⁺	0,85	98,8	Cd ²⁺	0,50	58,1
K ⁺	0,73	84,9	Hg ²⁺	0,29	33,7
Rb ⁺	0,437	50,8	Ni ²⁺	0,06	6,97
Cs ⁺	0,2	23,25	Co ²⁺	0,51	59,3
NH ₄ ⁺	0,71	82,6	Mn ²⁺	0,61	71
Ag ⁺	0,79	91,86	Pb ²⁺	0,8	93
Tl ⁺	0,71	82,6	Sc ³⁺	0,00	
Be ²⁺	0,004	0,46	Y ³⁺	0,05	5,8
Mg ²⁺	0,07	8,13	La ³⁺	0,12	14
Ca ²⁺	0,78	90,7	Ce ³⁺	0,193	22,44
Sr ²⁺	0,68	79			
Ba ²⁺	0,15	17,4			

Tabelul 14. Capacitatea de schimb ionic a cationitului CŞPS-G pentru diferiți cationi în soluție apoasă la 25°C

Cation	C.S.I. mval/g	% față de C.S.I. teoretic	Cation	C.S.I. mval/g	% față de C.S.I. teoretic
Li ⁺	0,718	87,24	Zn ²⁺	0,64	77,76
Na ⁺	0,796	96,72	Cd ²⁺	0,52	63,18
K ⁺	0,76	92,34	Hg ²⁺	0,3	36,45
Rb ⁺	0,656	79,71	Ni ²⁺	0,08	9,72
Cs ⁺	0,39	47,38	Co ²⁺	0,54	65,6
NH ₄ ⁺	0,7	85	Mn ²⁺	0,63	76,55
Ag ⁺	0,82	99,63	Pb ²⁺	0,81	98,4
Tl ⁺	0,73	88,69	Sc ³⁺	0,00	0
Be ²⁺	0,004	0,48	Y ³⁺	0,06	7,29
Mg ²⁺	0,00	8,5	La ³⁺	0,17	20,65
Ca ²⁺	0,76	92,34	Ce ³⁺	0,21	25,5
Sr ²⁺	0,719	87,36			
Ba ²⁺	0,125	15,19			

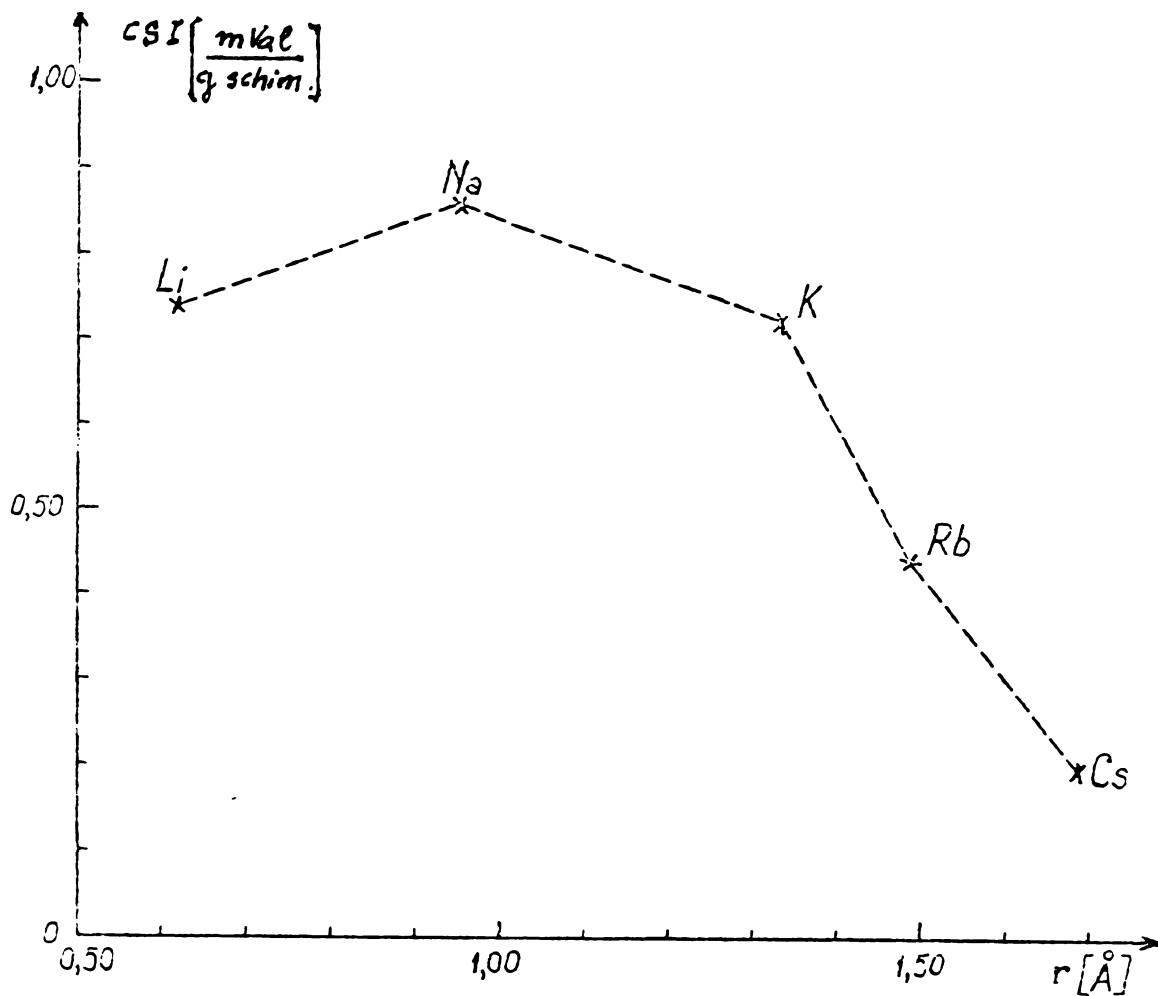


Fig.21. Capacitatea de schimb ionic a ionilor alcalini funcție de raza ionică cristalografică (CEPS-A).

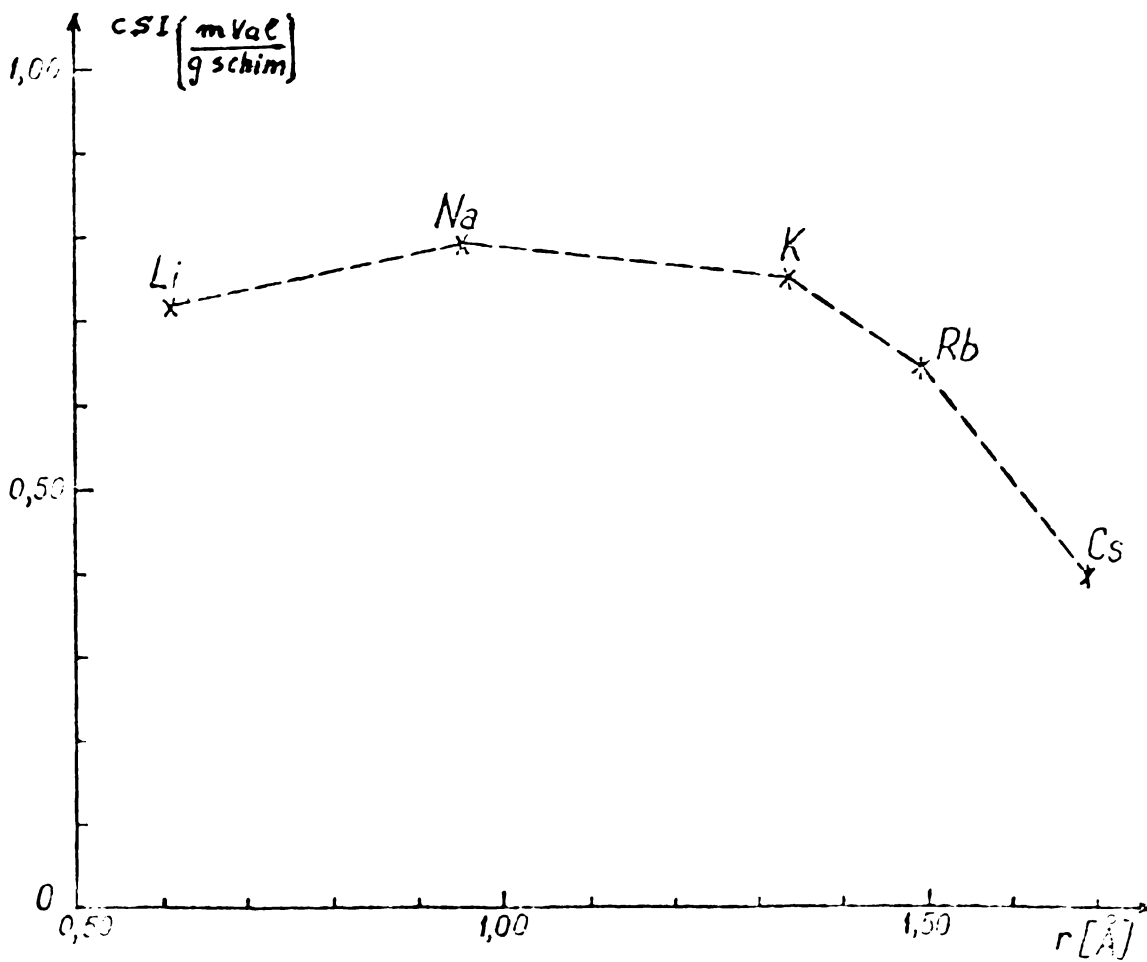


Fig.22. Capacitatea de schimb ionic a ionilor alcalini funcție de raza ionică cristalografică pentru cationitul CEPS-G.

INSTITUTUL POLITEHNIC
TIMIȘOARA
BIBLIOTECA CENTRALĂ

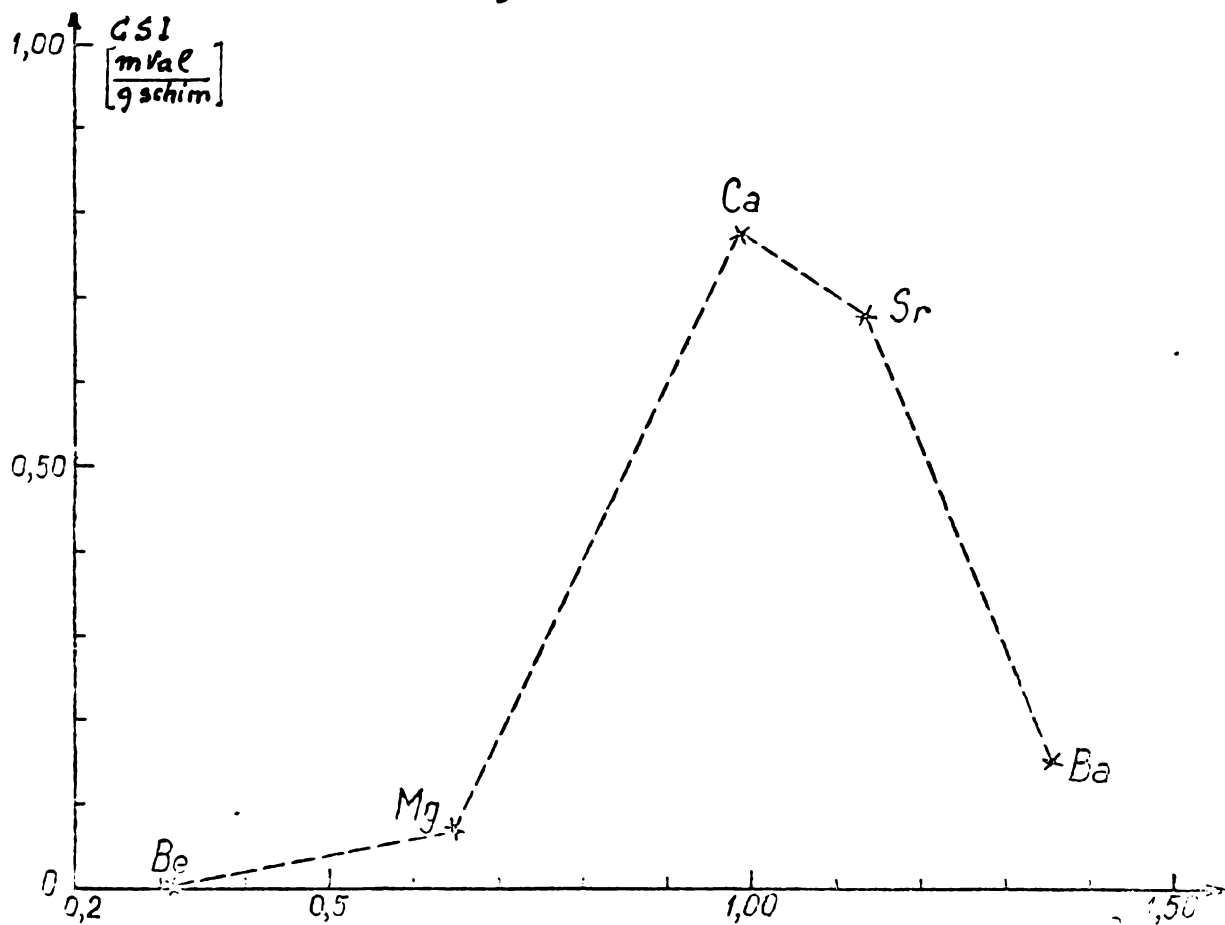


Fig. 23. Capacitatea de schimb ionic a cationilor ale lino-pământoși funcție de raza ionică cristalografică pentru cationitul CEPS-A.

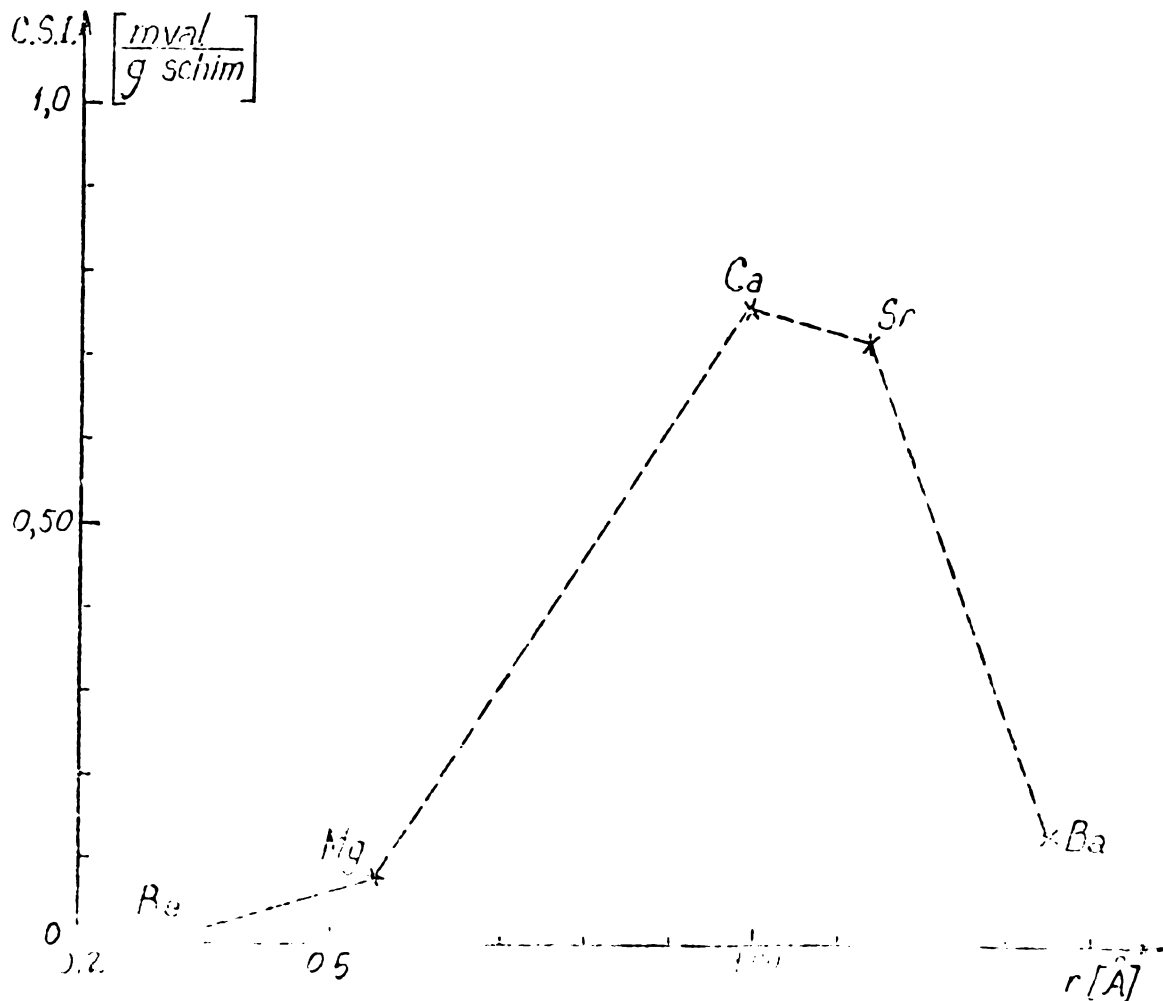


Fig. 24. Capacitatea de schimb ionic a cationilor ale lino-pământoși funcție de raza ionică cristalografică pentru cationitul CEPS-G.

Din figuri rezultă o evoluție asemănătoare a capacității de schimb pentru cationii alcalini și respectiv alcalino-pământoși în raport cu mărimea razei ionice cristalografice.

La început se constată creșterea capacității de schimb ionic odata cu creșterea razei ionice a cationilor, ca apoi, după atingerea unei valori maxime să scadă odată cu creșterea în continuare a razei ionice cristalografice. Capacitatea maximă de schimb ionic se constată la Na^+ ($r_{\text{crist}} = 0,95 \text{ \AA}$) cu 0,85 mval/g schimbător respectiv la Ca^{2+} ($r_{\text{crist}} = 0,99 \text{ \AA}$) cu 0,78 mval/g schimbător. Această evoluție își găsește explicația dacă se ia în considerație influența a doi factori: pe de o parte schimbarea razei ionice cristalografice și pe de altă parte schimbarea parametrului Debye-Hückel (tabelul 15). La ionii alcalini și alcalino-pământoși predomină la începutul grupei efectul descrescării parametrului Debye-Hückel, față de efectul creșterii razei ionice cristalografice. După atingerea unui punct optim (de influență maximă) începe să predominie efectul creșterii razei ionice cristalografice față de efectul scăderii parametrului Debye-Hückel. Din această cauză capacitatea de schimb ionic înregistrează o scădere normală pe măsura creșterii în continuare a razei ionice cristalografice.

Tabelul 15. Razele ionice cristalografice / 136 / și parametrii Debye-Hückel / 27 / pentru cationii alcalini și alcalino-pământoși

Cation	r_{crist} ?	$a^0(10^8 a_1)$	Cation	r_{crist} ?	$a^0(10^8 a_1)$
Li	0,61	6	Be	0,31	8
Na	0,95	4-4,5	Mg	0,65	8
K	1,33	3	Ca	0,99	6
Rb	1,48	2,5	Sr	1,13	5
Cs	1,69	2,5	Ba	1,35	5

Se constată că ionii puternic hidrați ca Be^{2+} , Mg^{2+} , Y^{3+} etc practic nu sînt sorbiți pe fosfat-sulfatul de Ce(IV).

Analizînd în continuare datele obținute pentru capacitățile de schimb ionic ale cationiților sintetizați (tabelele 13,14) se constată că ambii cationiți prezintă proprietăți foarte bune de schimb ionic pentru cationii Ag^+ și Pb^{2+} .

Un aspect de asemenea interesant apare la cationii Ni^{2+} și Co^{2+} . În acest caz Co^{2+} este de cca 8,5 ori mai bine reținut decît Ni^{2+} .

Aceste date referitoare la capacitățile de schimb ionic ale cationiților sintetizați față de diferiți cationi, dublate de datele referitoare la selectivitatea acestora, ne-au permis să obținem indici importanți referitori la posibilitățile lor de aplicare în practică.

B.III.4. Proprietățile de schimb ionic ale cationiților tratat termic

După cum se știe o proprietate caracteristică pentru schimbătorii de ioni anorganici este buna lor rezistență termică. S-a studiat comportarea cationiților pe bază de fosfat-sulfat de Ce(IV) tratat termic. S-a luat în studiu cationitul CEPS-A cu compoziția: $Ce:PO_4:SO_4 = 2:2,56:0,44$. Cationitul a fost încălzit timp de 24 h la $100^\circ C$ când a suferit o pierdere în greutate corespunzător la ≈ 2 mol H_2O per unitatea de formulă. Trebuie menționat că această apă se reabsoarbe în aer umed în timp de 2 zile. Urmărindu-se diagramele Röntgen ale probelor de CEPS-A încălzite la $100^\circ C$ și a celei care a reabsoorbit apa se constată că ele sînt identice cu diagrama caracteristică pentru CEPS-A nefîncălzit.

Supunînd în continuare o probă de CEPS-A la o încălzire la $250^\circ C$ timp de 24 h pierderea în greutate corespunde la 4 moli H_2O per unitatea de formulă. Această pierdere în apă are loc ireversibil.

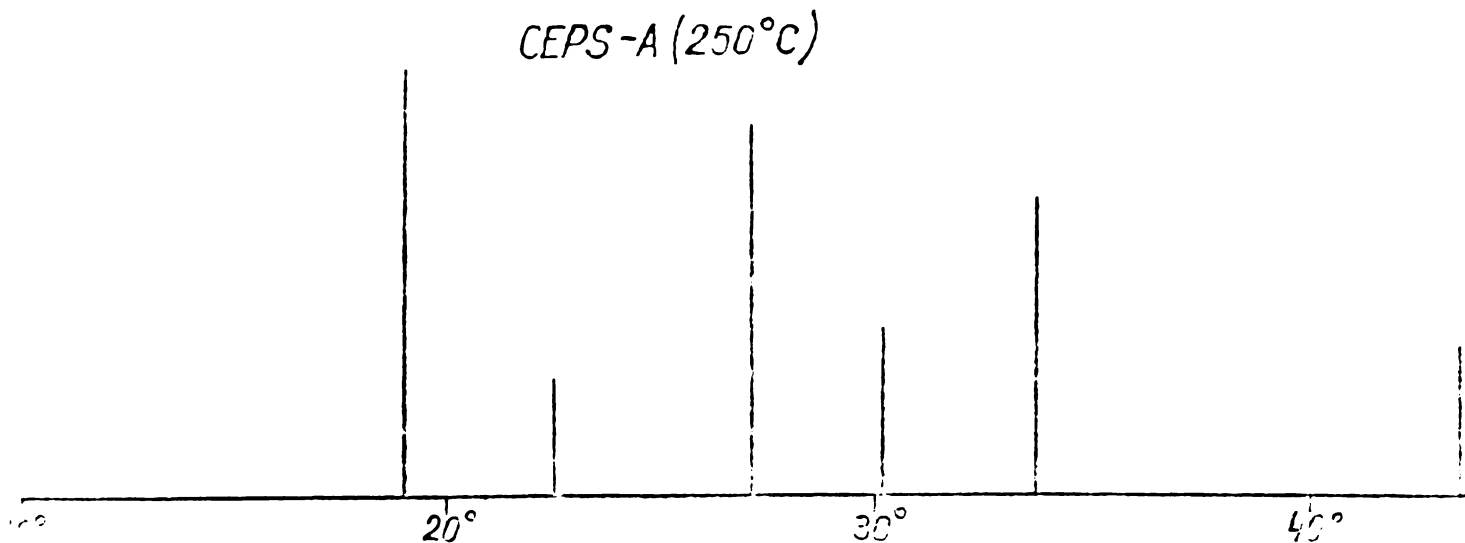


Fig. 25. Diagrama Röntgen a cationiților CEPS-A tratat termic ($250^\circ C$).

După cum se vede din fig.25 spectrul diagramei Röntgen a produsului obținut se distinge considerabil de cel al fosfat-sulfatului de Ce(IV) nefîncălzit.

Pentru a urmări influența temperaturii asupra cationitului CEPS - încălzit și respectiv calcinat s-au determinat capacitățile de schimb ionic ale acestor probe față de diferiți cationi aflați în soluții apoase.

Rezultatele obținute sînt redată în tabelul 16.

Tabelul 16. Capacitățile de schimb ionic ale CEPS-A tratat termic.

Cation	100°C	250°C	Cation	100°C	250°C
Li ⁺	0,72	0,15	Ca ²⁺	0,76	0,02
Na ⁺	0,83	0,16	Sr ²⁺	0,66	0,019
K ⁺	0,71	0,03	Ba ²⁺	0,02	0,018
Rb ⁺	0,41	0,02	La ³⁺	0,11	0,027
Cs ⁺	0,12	0,01	Ce ³⁺	0,12	0,031
Mg ²⁺	0,055	0,01	Y ³⁺	0,04	0,028

Se constată că în cazul cationilor alcalini și ale lino-pământoși nu se produce o modificare substanțială a sorbției pe cationitul CEPS-A încălzit anterior la 100°C. În schimb o scădere marcantă a capacității de schimb se observă față de cationii puternic hidrolizabili sau cu o rază ionică cristalografică mare ex.: Mg²⁺, Y³⁺, La³⁺, Cs⁺, Ba²⁺. Aceasta ne permite să presupunem cu toată că diagrame Röntgen a probei încălzite la 100°C nu diferă de cea a probei inițiale, că în urma tratării termice la 100°C se produce ușoare modificări ale parametrilor de rețea.

În cazul probei calcinate la 250°C se constată din același tabel o scădere puternică a capacităților de schimb ionic pentru cationii cercetați. Avînd în vedere că și diagrame Röntgen înfățișează modificări substanțiale putem considera că prin calcinarea cationitului la 250°C se produce o schimbare profundă a rețelei cristalografice.

În concluzie putem aprecia utilitatea cationitului CEPS-I pentru separarea unor cationi aflați în soluții fierbinți (peste 100°C) fără a fi necesară o răcire prealabilă.

B.IV. Cinetica schimbului ionic

Este ştiut că în cadrul unui proces de schimb ionic pentru treapta determinantă de viteză există următoarele două posibilităţi

1) Interdifuziunea ionilor schimbabili în interiorul particulei de schimbător ("difuziunea în particulă" sau "cinetica în particulă").

2) Interdifuziunea ionilor schimbabili în stretul de difuziunea al lui Nernst aderent particulei ("difuziune în film" sau "cinetica în film").

Pe lângă aceste două posibilităţi distincte în practica schimbului ionic se întâlnesc numeroase cazuri intermediare.

În primul caz nivelarea concentraţiei în pelicula aderentă decurge mult mai repede comparativ cu difuziunea în particulă. Din această cauză gradientii de concentraţie se întâlnesc numai în interiorul particulei de schimbător. În consecinţă fluxul de interdifuziune este aproximativ proporţional cu concentraţia ionilor legaţi de particula de schimbător, cu coeficientul de interdifuziune în particulă D şi invers proporţional cu raza particulei de schimbător r . În acelaşi timp acesta este independent de grosimea filmului, concentraţia soluţiei şi coeficientul de difuziune în film.

În cel de al doilea caz situaţia se prezintă exact invers: coeficientul de interdifuziune fiind aproximativ proporţional cu concentraţia soluţiei, cu coeficientul de difuziune în film D ; invers proporţional cu grosimea filmului şi independent de concentraţia ionilor schimbabili din particula de schimbător, de coeficientul de difuziune în particulă D şi de raza particulei.

Se pune întrebarea care este treapta determinantă de viteză. În acest scop pentru a putea obţine pe baza unor date experimentale o imagine care să ne permită să optăm pentru cinetica în film sau în particulă am apelat la testul de intrerupere / 1 /.

În principiu această metodă constă în îndepărtarea schimbătorului de ioni din soluţie pentru un anumit timp, după care se recontinuează procesul de schimb ionic prin punerea din nou în contact a schimbătorului cu soluţia respectivă.

În cazul în care schimbul ionic este dominat de o cinetică în particulă, are loc, în perioada în care schimbătorul este în afara soluţiei, o egalare a gradientilor de concentraţie din interiorul particulei ceea ce are ca urmare o creştere a vitezei de schimb ionic după repunerea în contact a cationitului cu soluţia respectivă.

In cazul în care are loc o cinetică în film, nu apare practic de la început nici o modificare a gradientilor de concentrație; deci, intreruperea nu influențează asupra vitezei de schimb ionic (fig.26 / 1 /).

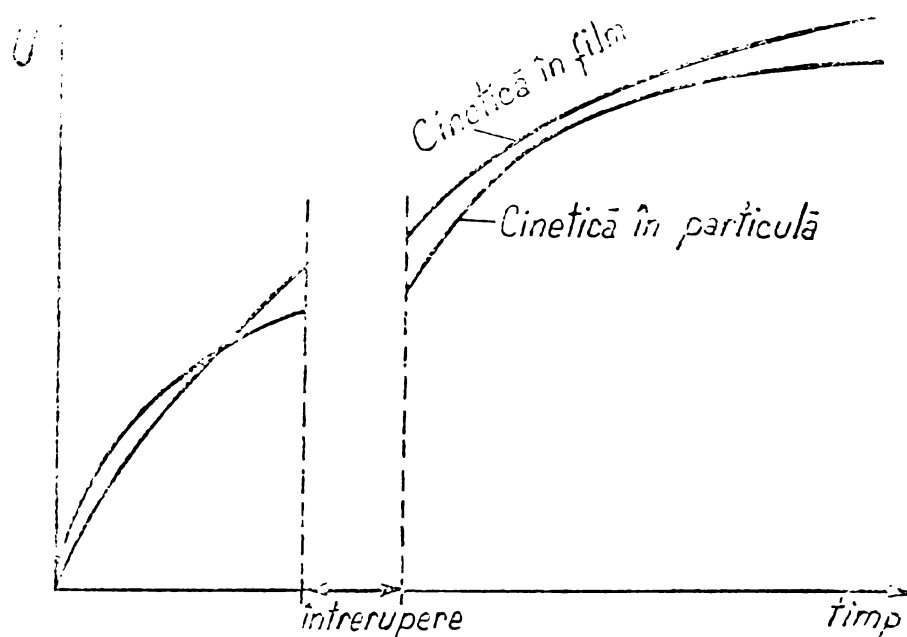


Fig.26.

Înainte însă de a trece la determinare propriu zisă a cineticii schimbului ionic prin test de intrerupere este necesar să cunoaștem gradul de încărcare al cationitului funcție de timp.

B.IV.1. Variația capacității de schimb ionic funcție de timpul de contact

Gradul de încărcare în timp al schimbătorului sintetizat diferă funcție de cationul care intervine în procesul de schimb ionic și funcție de condițiile mediului de schimb.

Pentru o conducere justă a procesului de schimb ionic este necesar să deținem informații referitoare la timpul de contact necesar pentru diferiți cationi pentru atingerea stării de echilibru.

Spre deosebire de schimbătorii de ioni organici care beneficiază, de obicei, de un timp de contact scurt, cei mai mulți schimbători de ioni anorganici (ex.zeoliții) posedă un timp de contact necesar atingerii echilibrului de schimb ionic relativ lung. Acest dezavantaj al schimbătorilor de ioni anorganici se face simțit în mod deosebit în procesul de separare al nuclizilor radioactivi. Deci schimbătorii de ioni anorganici pot fi ineficaci pentru separarea unor nuclizi cu existență scurtă, dacă durează timpul de con-

taot necesar atingerii echilibrului este prea lungă. Pe de altă parte însă deosebirea între gradul de încărcare al schimbătorului în timp pentru diferiți cationi poate fi folosită pentru separarea unor ioni aflați împreună în soluție.

Pentru determinarea gradului de încărcare în timp al schimbătorului fosfat-sulfat de Ce(IV) cu diferiți cationi s-a procedat astfel : La 20 ml soluție care conținea cationul cercetat s-au adăugat rapid sub agitare permanentă 200 mg schimbător. S-a lucrat cu probe de CEPS-A.

Valoarea pH-ului s-a înregistrat continuu cu ajutorul unui înregistrator. Din variația valorii pH-ului în timp s-a putut determina viteza de schimb ionic. Echilibrul de schimb ionic s-a atins în momentul în care valoarea pH-ului soluției de analiză rămâne constant.

În figurile 27 și 28 s-a reprezentat gradul de încărcare al schimbătorului funcție de timp pentru ioni alcalini și alcalino-pământoși.

Din figurile reprezentate (fig.29,30) se poate constata că deși vitezele de schimb ionic pentru fiecare cation alcalin, respectiv alcalino-pământos sînt diferite, există totuși trăsături comune.

La ioni alcalini se constată o creștere a vitezei de schimb de la Li^+ la Na^+ urmată de o scădere puternică de la K^+ la Cs^+ . Din figurile 28,30 se constată că în cazul cationilor alcalino-pământoși evoluția vitezei de schimb ionic este foarte asemănătoare cu cea prezentată de cationii alcalini. Creșterea vitezei de schimb ionic are loc de la Mg^{2+} la Ca^{2+} , iar scăderea de la Co^{2+} pînă la Ba^{2+} . În cazul cationilor alcalini și alcalino-pământoși se constată o analogie între capacitatea de schimb ionic și viteza de schimb ionic și anume: cationii față de care se manifestă o capacitate mare de schimb ionic, posedă și o viteză mare de schimb ionic, în timp ce cationii față de care se manifestă o capacitate mai mică de schimb prezintă o viteză mai mică de schimb ionic.

Din figurile prezentate se observă că cel mai rapid se reține cationul Na^+ care în 60" atinge 98,8% din capacitatea de schimb la echilibru. Destul de repede se reține de asemenea Li^+ , dar pe măsură ce coborîm în grupă durata necesară atingerii echilibrului crește din ce în ce mai mult ajungînd la cca 24 h. La cationii din grupa a II-a echilibrul de schimb ionic se stabilește după un timp și mai îndelungat ajungînd de ex. la Ba^{2+} la 44 h.

Deosebit de clar se pot constata deosebirile dintre vitezele de schimb ionic (fig.29,30) remarcînd gradul diferit de încărcare al schimbătorului pentru diferiți cationi în același interval de timp.

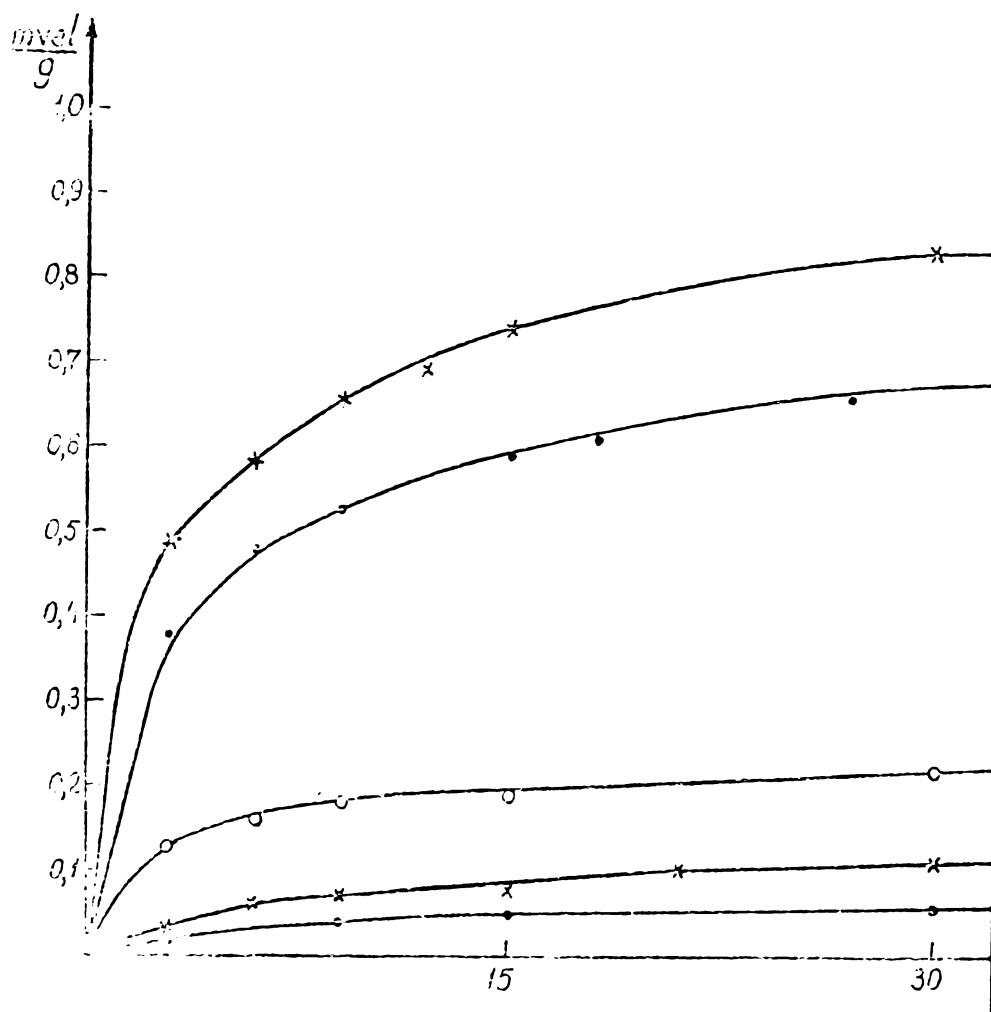


Fig. 27. Evoluția schimbului ionic în timp pentru ioni alcalini pe cationitul CEPS-IA.

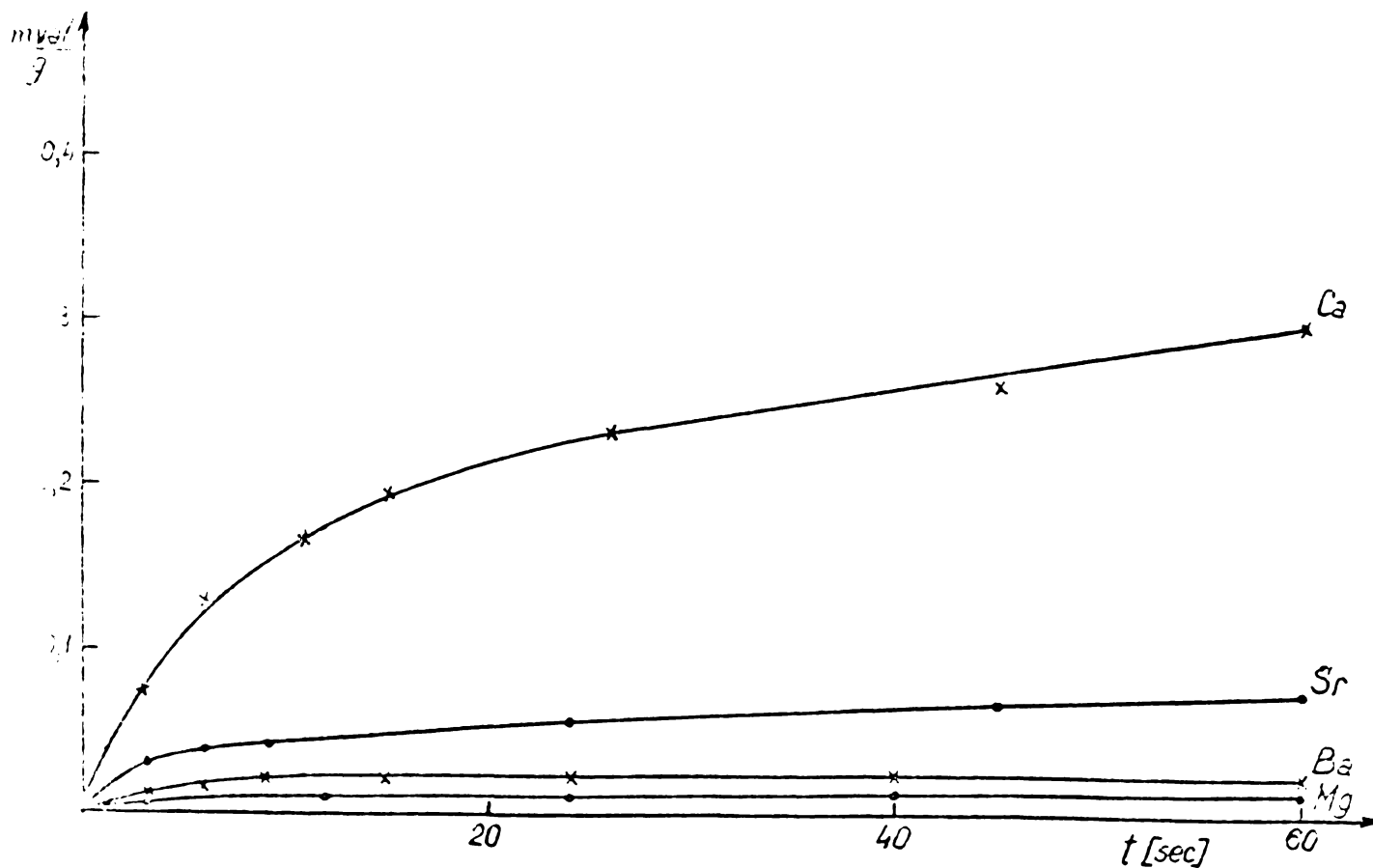


Fig. 28. Evoluția schimbului ionic în timp pentru ioni alcalino-pământoși pe cationitul CEPS-IA.

INSTITUTUL POLITEHNIC
TIMIȘOARA
BIBLIOTECA CENTRALĂ

Aceste deosebiri de reținere a diferiților cationi pe schimbătorul de ioni CEPS, funcție de vitezele diferite de schimb ionic, pot fi folosite în scopuri de separare a unor cationi aflați simultan într-o soluție cu condiția ca schimbătorul de ioni să nu prezinte o selectivitate deosebită pentru cationul mai lent reținut.

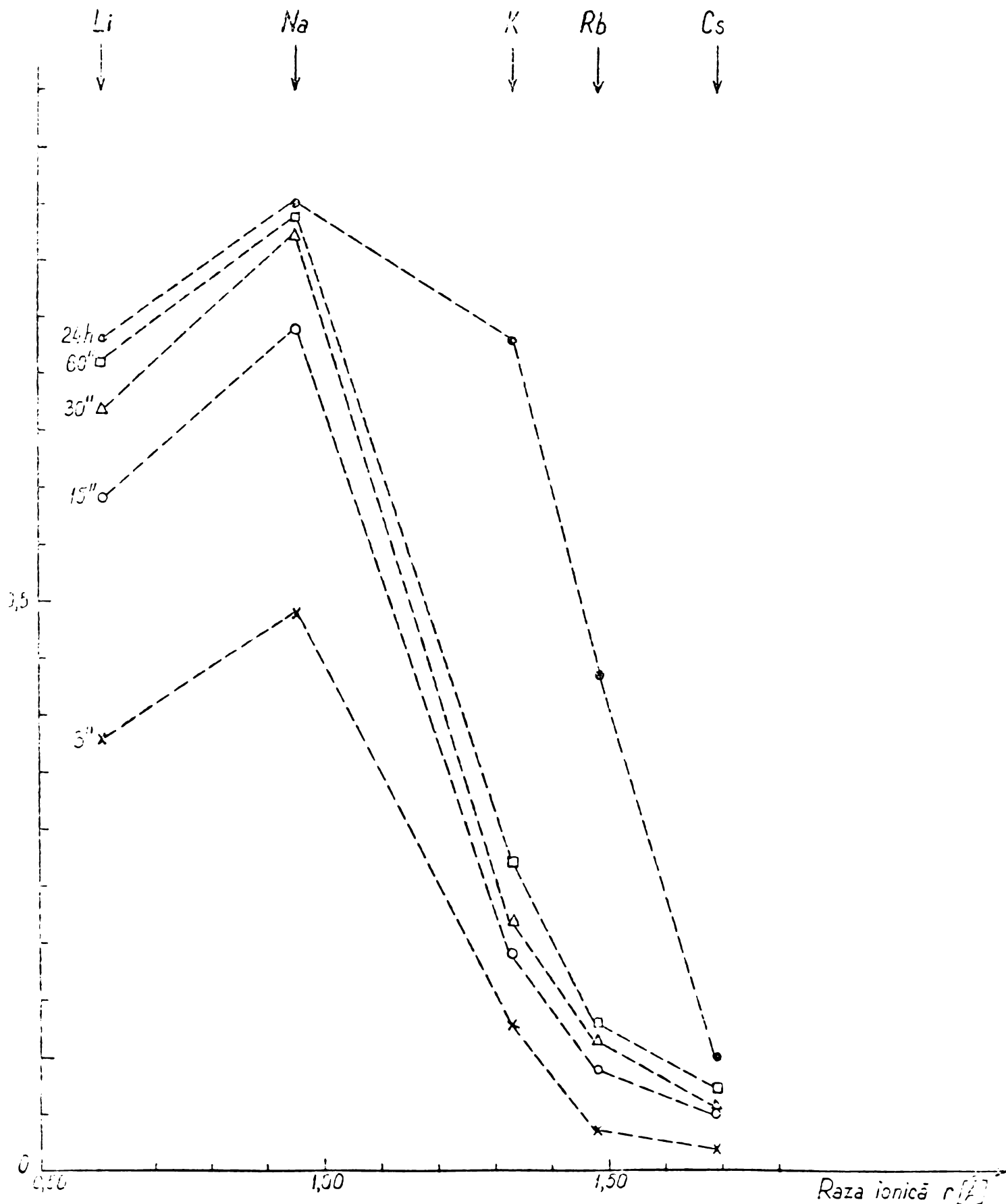


Fig. 29. Gradul de înălțare în timp al cationitului CEPS-A, funcție de ionul alcalin intervenit în procesul de schimb ionic.

Astfel se pot calcula valorile raporturilor ipotetice de separare, care nu țin cont de selectivitatea proprie zisă a schimbătorului de ioni față de cationii respectivi.

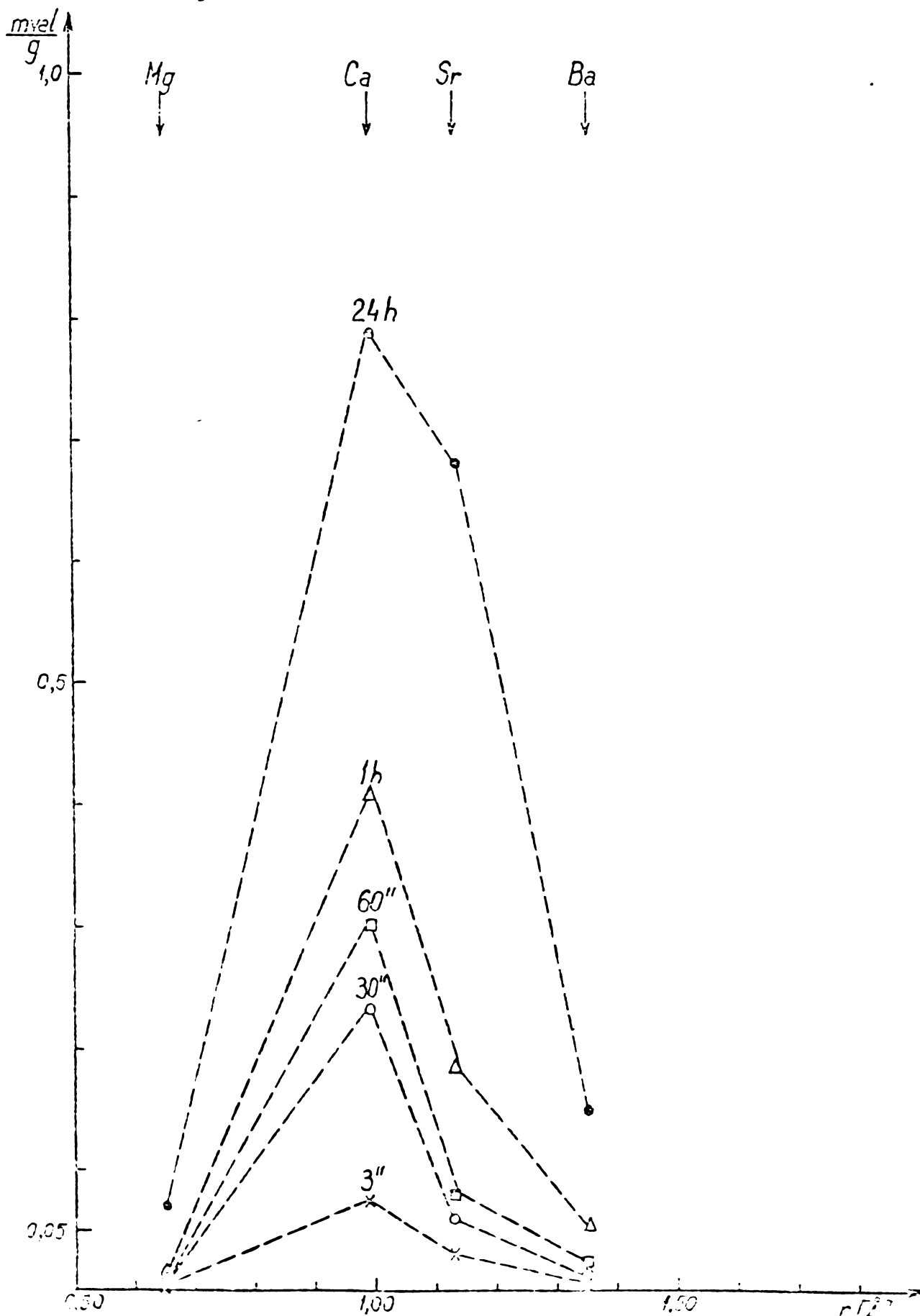


Fig. 30. Gradul de încărcare în timp al cationitului CEPS-A, funcție de ionul alcalino-pământos intervenit în procesul de schimb ionic.

De asemenea trebuie subliniat că pe măsură ce intervalul de schimb ionic crește, raporturile ipotetice de separare devin nefavorabile, deoarece va fi sorbit și cationul care se reține mai lent. În tabelul 17 este redată dependența raporturilor ipotetice de separare funcție de timp pentru câteva perechi de cationi.

Tabelul 17. Raporturile ipotetice de separare în funcție de timp pentru cationitul CEPS-A.

timp	Na/K	Na/Rb	Na/Cs	Ca/Mg	Na/Mg	K/Mg
3 sec	3,8	14	24,5	7,5	49	13
15 sec	4,1	8,2	14,8	-	57	14
60 sec	3,1	6,5	11,2	-	42	13,5
1 h	-	-	-	20,5	-	-
24 h	1,2	1,9	4,2	11,1	12,1	10,5

Din cele arătate mai sus rezultă că există un raport de separare funcție de timp deosebit de bun pentru perechile de cationi Na/Mg, K/Mg. În plus separarea acestor cationi aflați simultan în soluție este avantajată de capacitatea deosebit de mare a schimbătorului pentru cationii Na^+ și K^+ (0,85 și respectiv 0,736 mval/g) față de cea pentru Mg (0,07 mval/g).

Trebuie să menționez că toate aceste determinări au fost efectuate și cu cationitul CEPS-G dar rezultatele fiind foarte asemănătoare consider că nu mai este necesar să le prezint.

B.IV.2. Influența timpului de întrerupere asupra evoluției procesului de schimb ionic (Testul de întrerupere)

După cum am arătat anterior cu ajutorul testului de întrerupere putem aprecia dacă cinetica schimbului ionic este determinată de difuziunea în film sau de difuziunea în peliculă. Experimentările ulterioare referitoare la cinetica schimbului ionic s-au întreprins cu cationii K^+ și Ca^{2+} pe schimbătorul CEPS-A.

În cazul acestor ioni s-a studiat influența timpului de întrerupere asupra evoluției procesului de schimb ionic, folosindu-se ca metodă de determinare a gradului de încărcare a schimbătorului metoda pH-metrică.

2.a. Aparatura și modul de lucru folosit

Instalația folosită este reprezentată schematic în fig.31. Măsurătorile pH-metrice, s-au condus cu un pH-metru de tip Delta Mettic, model 245, pus în legătură cu un electrod de sticlă (nr. 14043 Ingold) și cu un înregistrator de tip RE 512 Servogar.

În cadrul determinărilor s-au folosit 40 ml soluție 0,1 n a cationului de schimb (K^+ , respectiv Ca^{2+}) și 400 mg CEPS-A. Pentru desfășurarea în bune condiții a schimbului ionic s-a folosit un agitator electric. Determinările au fost efectuate la temperatura camerei ($25-26^{\circ}C$). Soluția care conținea ionul de schimb a fost separată de schimbător în perioadă de întrerupere prin filtrare. Din

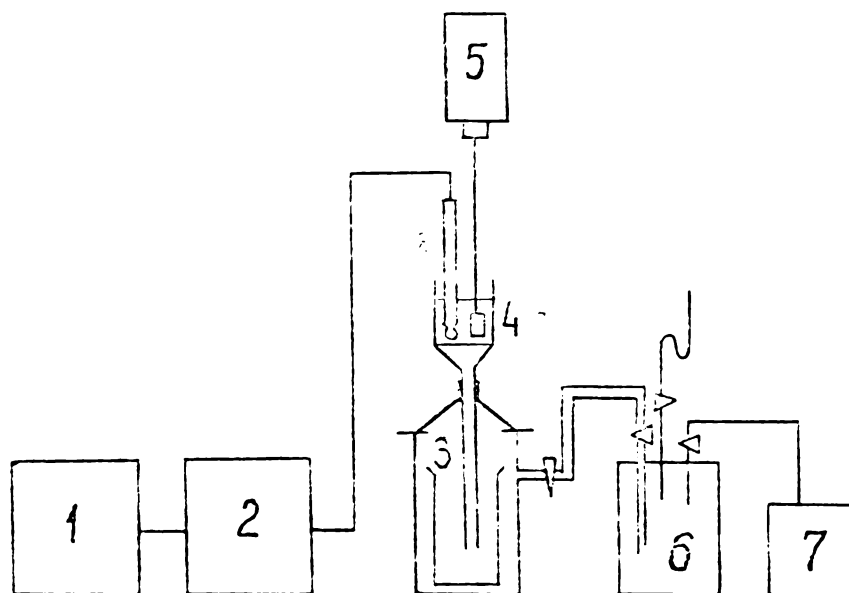


Fig.31. Instalație pentru determinarea testului de întrerupere. 1-inregistrator; 2-pH-metru; 3-vas filtrant cu pahar Berzelius; 4-frită de sticlă; 5-motor pentru agitare; 6-sticlă Woulfe; 7-pompă de vid; 8-electrod de sticlă.

valorile pH-ului s-a putut calcula gradul de încărcare al schimbătorului exprimat în mval/g. Din aceste valori s-a scăzut valoarea corespunzătoare hidrolizei, iar apoi s-a calculat raportul U:

$$U = \frac{\text{gradul de încărcare al cationitului la un moment dat (CSI mom)}}{\text{capacitatea totală de schimb ionic (CSI tot)}}$$

După cum s-a arătat anterior capacitatea de schimb ionic pentru K^+ este de 0,73 mval/g iar pentru Ca^{2+} 0,78 mval/g.

Valorile corespunzătoare hidrolizei:

1) fără întrerupere. În acest caz 400 g CEPS-A s-au pus în contact cu 40 ml apă distilată într-un pahar Berzelius, sub agitare (tabelul 18).

ii) cu întrerupere de 60 min. În acest caz 400 mg CEPS-A s-au introdus în creuzetul filtrant G3. Filtrarea a început după cea 10 sec. După separarea completă a soluției CEPS-A s-a desprins

de pe frită și după 60 min de intrerupere s-a readus în contact cu filtratul (tabelul 19).

Pentru comparație s-au folosit valorile obținute, pentru cei doi cationi K^+ și respectiv Ca^{2+} , la studiul variației gradului de încărcare al cationitului funcție de timp, fără intreruperea procesului de schimb ionic (fig. 32, 33).

Tabelul 18

Timp (sec)	Hidroliza (mval/g)
0	0,0
3	0,003
6	0,004
9	0,005
12	0,005
15	0,006
30	0,006
48	0,007
60	0,007
90	0,007
120	0,008
180	0,009
600	0,012

Tabelul 19

Timp (sec)	Hidroliza (mval/g)
0	0,0
3	0,003
6	0,004
9	0,005
12	0,005
Intrerupere 60 minute	
0	0,006
3	0,009
6	0,011
12	0,014
15	0,016
21	0,017
27	0,018
36	0,018
60	0,019
90	0,019
120	0,019
180	0,020

Proba 1 (tabel 20, fig. 34)

Încărcarea CEFS-A cu K^+ pentru o intrerupere de 6 min.

Filtrarea rapidă începe după cca 3 sec. După 6 minute de intrerupere s-a readus filtratul peste CEFS-A. (Nu s-a putut desprinde bine CEFS-A umed de pe frită fiind necesară și o agitare manuală pentru a obține mai repede o suspensie de CEFS în soluția respectivă).

Proba 2 (tabel 20, fig. 35)

Încărcarea CEFS-A cu K^+ pentru o intrerupere a procesului de schimb ionic de 60 min. Filtrarea relativ lentă, a început după cca 16 sec. CEFS-A a fost filtrat până la uscare și apoi desprins de pe frită. După 60 minute de intrerupere s-a repus în contact cu filtratul.

Proba 3 (tabel 20, fig. 36)

Incărcarea CEPS-A cu K^+ pentru o întrerupere a procesului de schimb ionic de 100 minute. S-a procedat ca la proba 2, cu excepția că filtrarea relativ lentă a început după cca 10 sec.

Proba 4 (tabel 20, fig. 37)

Incărcarea CEPS-A cu K^+ pentru o întrerupere a procesului de schimb ionic de 120 minute. S-a procedat la fel ca la proba anterioară, filtrarea rapidă începând după cca 4 secunde.

Proba 5 (tabel 20, fig. 38)

S-a condus în condiții similare cu proba 4, cu deosebirea că după filtrarea completă schimbătorul s-a menținut umed prin adăugarea unei mici cantități de apă distilată. puțin înainte de sfârșitul perioadei de întrerupere s-a îndepărtat apa distilată, astfel ca CEPS-A să rămână practic uscat. După cele 120 minute s-a readăugat filtratul peste schimbător.

Proba 6 (tabel 20, fig. 39)

Incărcarea CEPS-A cu Ca^{2+} , pentru o perioadă de întrerupere de 160 min. S-a procedat la fel ca la proba 5.

Cu ajutorul înregistratorului s-au putut citi valorile pH-ului cu o exactitate de 2 zecimale.

După cum se poate vedea din tabel, dar și mai clar din figuri, valorile raportului U după întrerupere nu mai continuă valorile anterioare întreruperii, ci sînt simțitor mai mari.

Aceasta rezultă din faptul că pH-ul măsurat în timpul filtrării nu este cel real, deoarece electrodul este deja în afara soluției în timp ce CEPS-A n-a fost complet separat de soluție; de asemenea în faza finală a filtrării protonii puși în libertate prin schimb ionic pot fi eventual adsorbiți de CEPS-A sedimentat. Calcularea raportului la o micșorare n controlabilă a volumului nu este exactă.

Ca urmare valorile obținute în perioada filtrării au fost reprezentate punctat și s-a luat pentru comparație evoluția corespunzătoare a schimbului ionic în condiții normale. pH-ul soluției complet separate de schimbător nu variază în timpul perioadei de întrerupere, ceea ce confirmă faptul ca în timpul filtrării n-au trecut în soluție cantități măsurabile de CEPS-A. Gradul de încărcare al schimbătorului corespunzător acestui pH a fost trecut în tabel (după întrerupere) la timpul zero. (S-au făcut mai multe probe de control care au confirmat că valoarea pH-ului soluției după separarea completă de schimbător este egală cu valoarea pH-ului soluției de comparație pentru intervalul de timp corespunzător).

Tabel 20 .

Timp (sec)	U pentru ionii de K ⁺						U Ca ⁺⁺
	Proba 1	Proba 2	Proba 3	Proba 4	Proba 5	Proba 6	
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
3	0,114	0,068	0,056	0,085	0,108	0,062	0,062
6	0,196	0,101	0,088	0,132	0,166	0,103	0,103
9	0,230	0,122	0,1	0,153	0,194	0,138	0,138
12	0,280	0,142	0,114	0,179	0,214	0,167	0,167
15		0,153	0,124	0,192		0,175	0,175
18		0,165	0,130	0,211			
21		0,177	0,143				
24		0,192	0,15				
36			0,169				
Intrerupere	6 min	60 min	100 min	120 min	120 min	160 min	
0	0,32	0,336	0,345	0,338	0,249	0,43	
3	0,333	0,384	0,392	0,413	0,345	0,49	
6	0,346	0,39	0,43	0,45	0,388	0,51	
9	0,355	0,407	0,438	0,487	0,415	0,53	
12	0,36	0,425	0,457	0,515	0,430	0,54	
15				0,525	0,446	0,55	
18	0,37	0,445	0,479	0,533	0,461	0,56	
24	0,38	0,466	0,489	0,551	0,478	0,578	
30	0,384	0,483	0,495	0,557	0,512	0,594	
36					0,524	0,605	
42	0,396	0,502	0,524	0,593	0,54	0,63	
48					0,55	0,65	
54					0,557	0,66	
60	0,416	0,536	0,555	0,628	0,563	0,672	

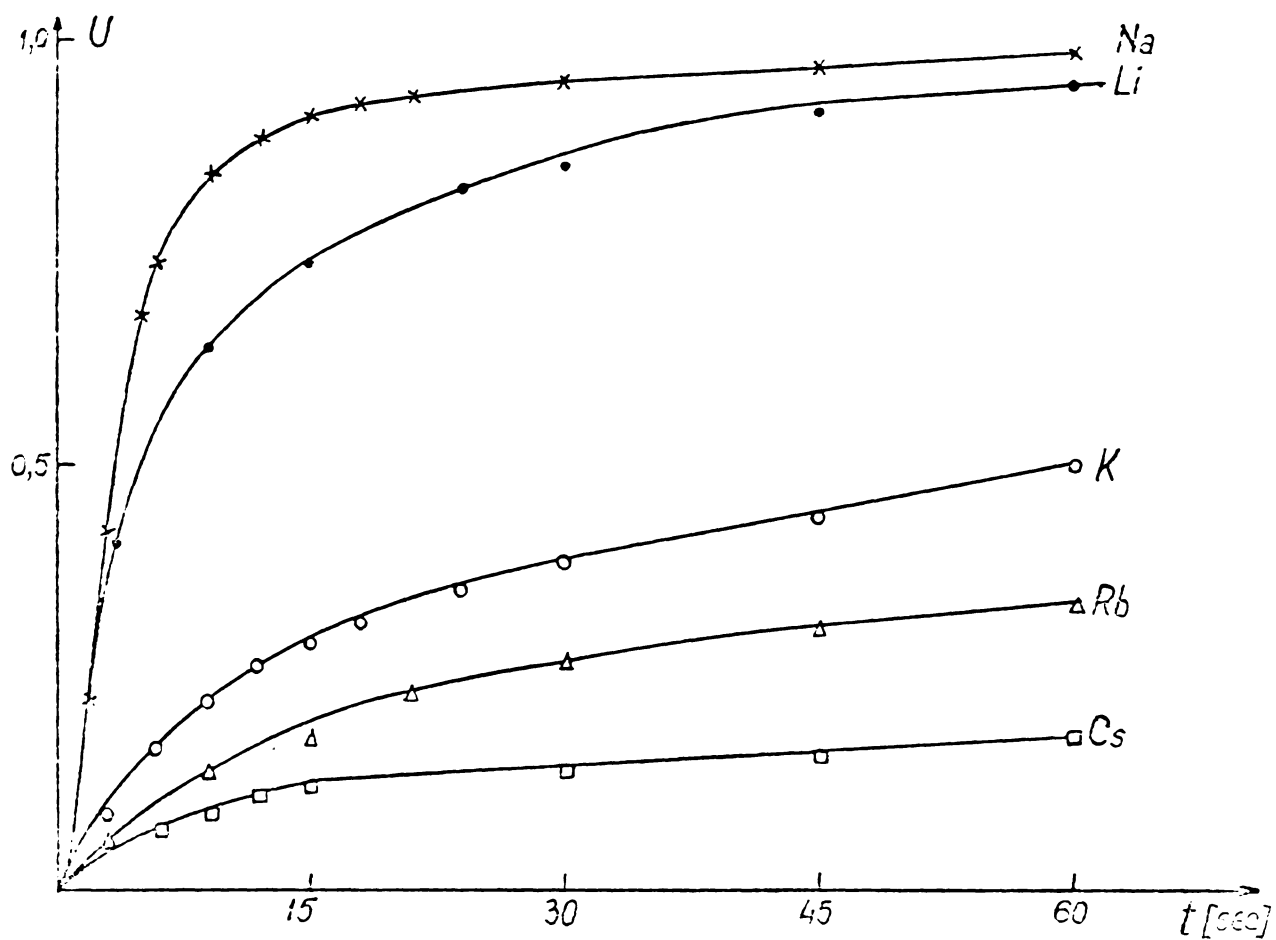


Fig.32. Gradul de încărcare al cationitului CEPS-A, funcție de timp, pentru cationii Na^+ și K^+ .

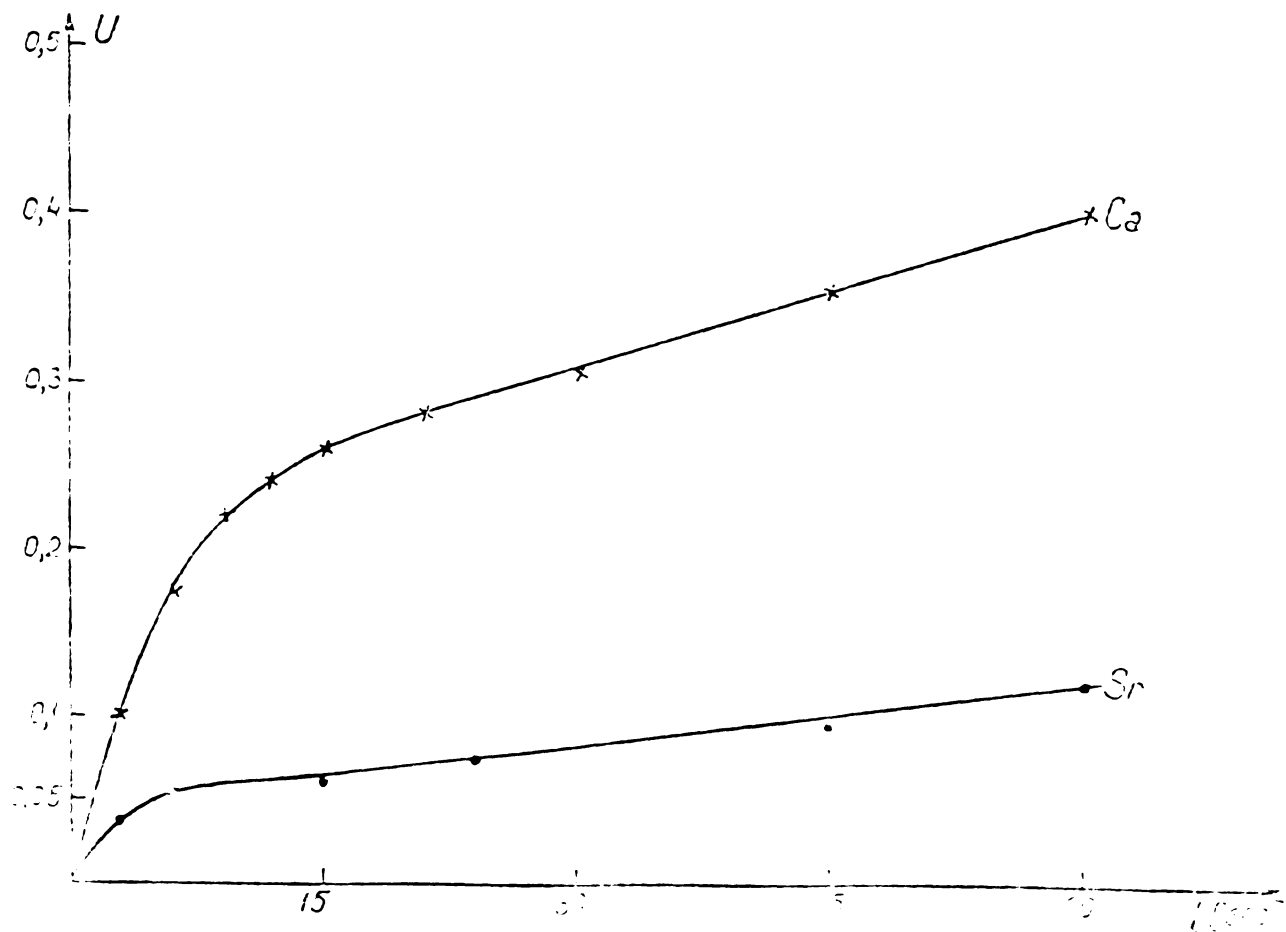


Fig.33. Gradul de încărcare al cationitului CEPS-A, funcție de timp pentru Ca^{2+} și Sr^{2+} .

INSTITUTUL POLITEHNIC
TIMISOARA
BIBLIOTECA CENTRALA

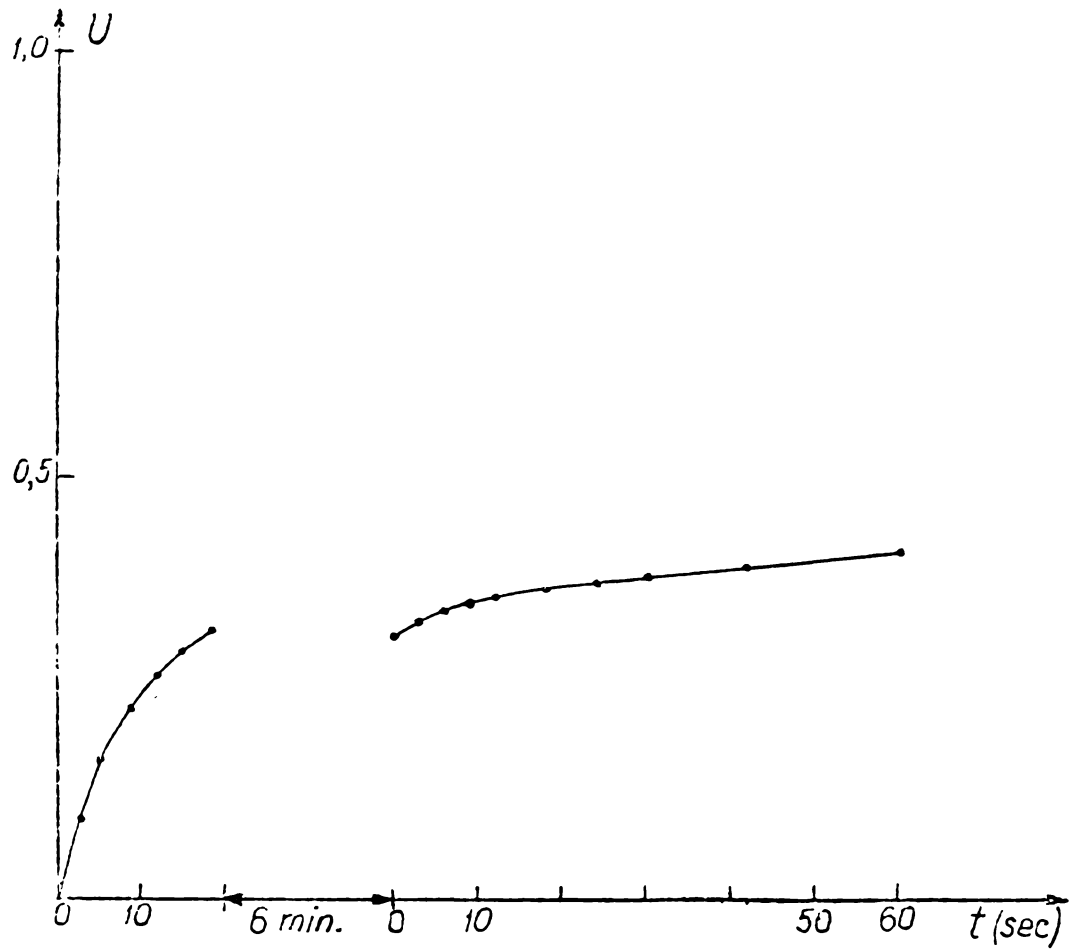


Fig.34. Intrerupere de 6 minute in cazul schimbului pentru K^+ .

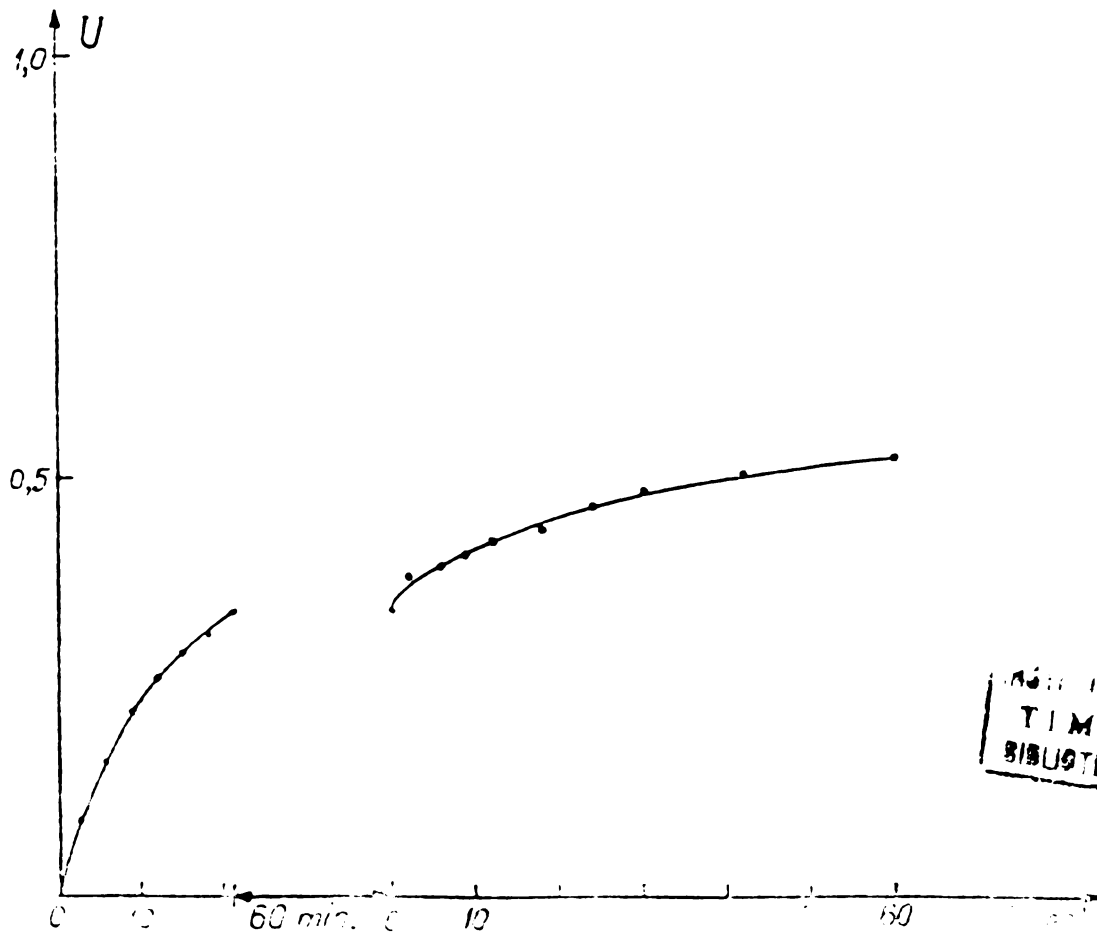


Fig.35. Intrerupere de 60 minute in cazul schimbului ionic pentru K^+ .

INSTITUTUL DE
TIMPORAAL
BIBLIOTECA GENERALA

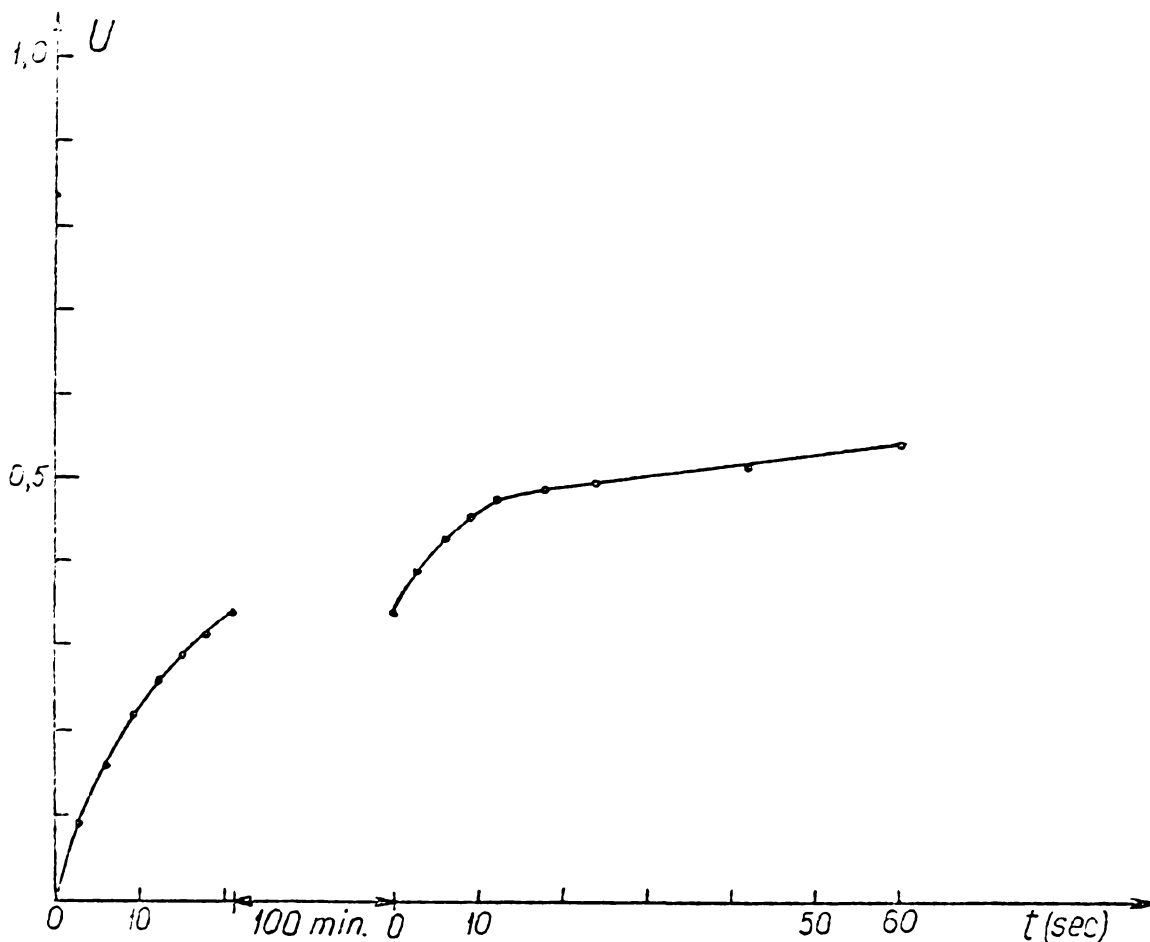


Fig.36. Intrerupere 100 minute în cazul schimbului ionic pentru K^+ .

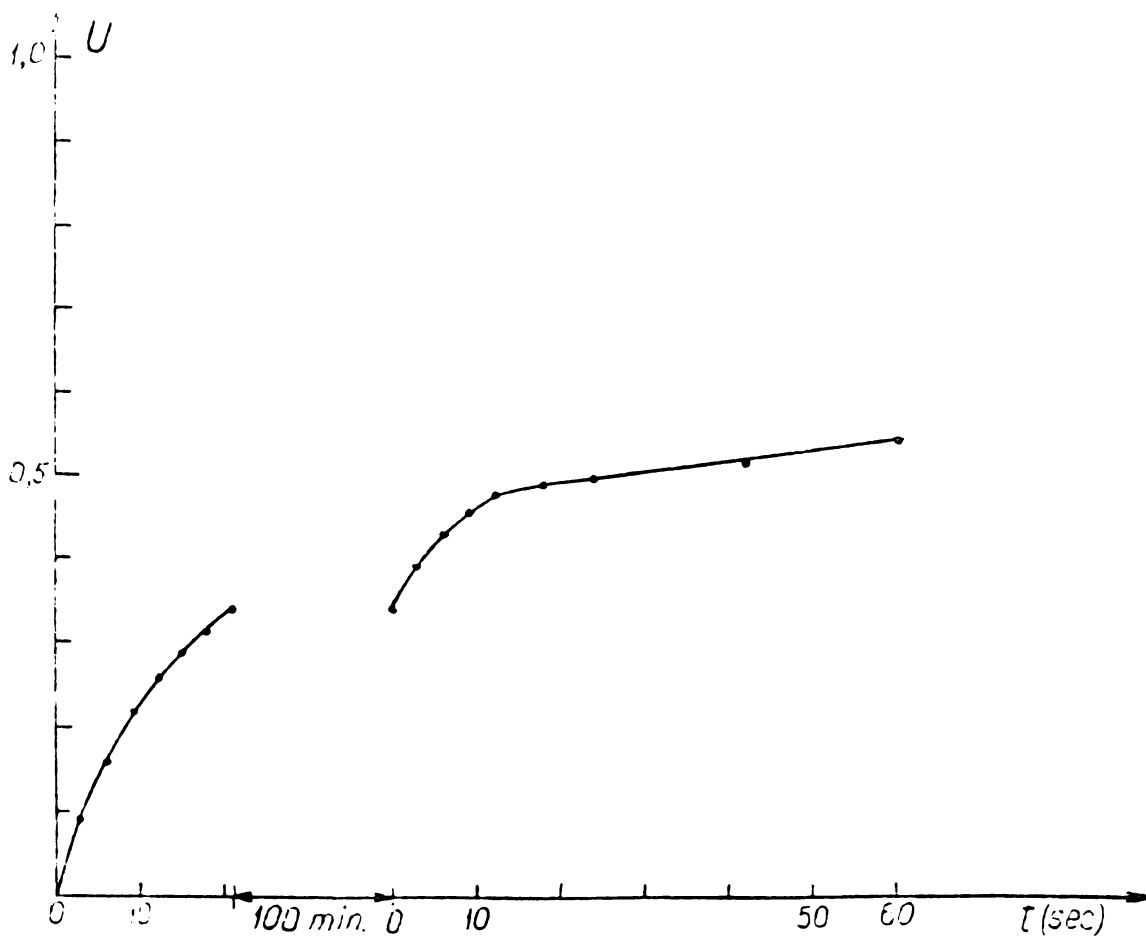


Fig.37. Intrerupere 120 minute în cazul schimbului ionic pentru K^+ .

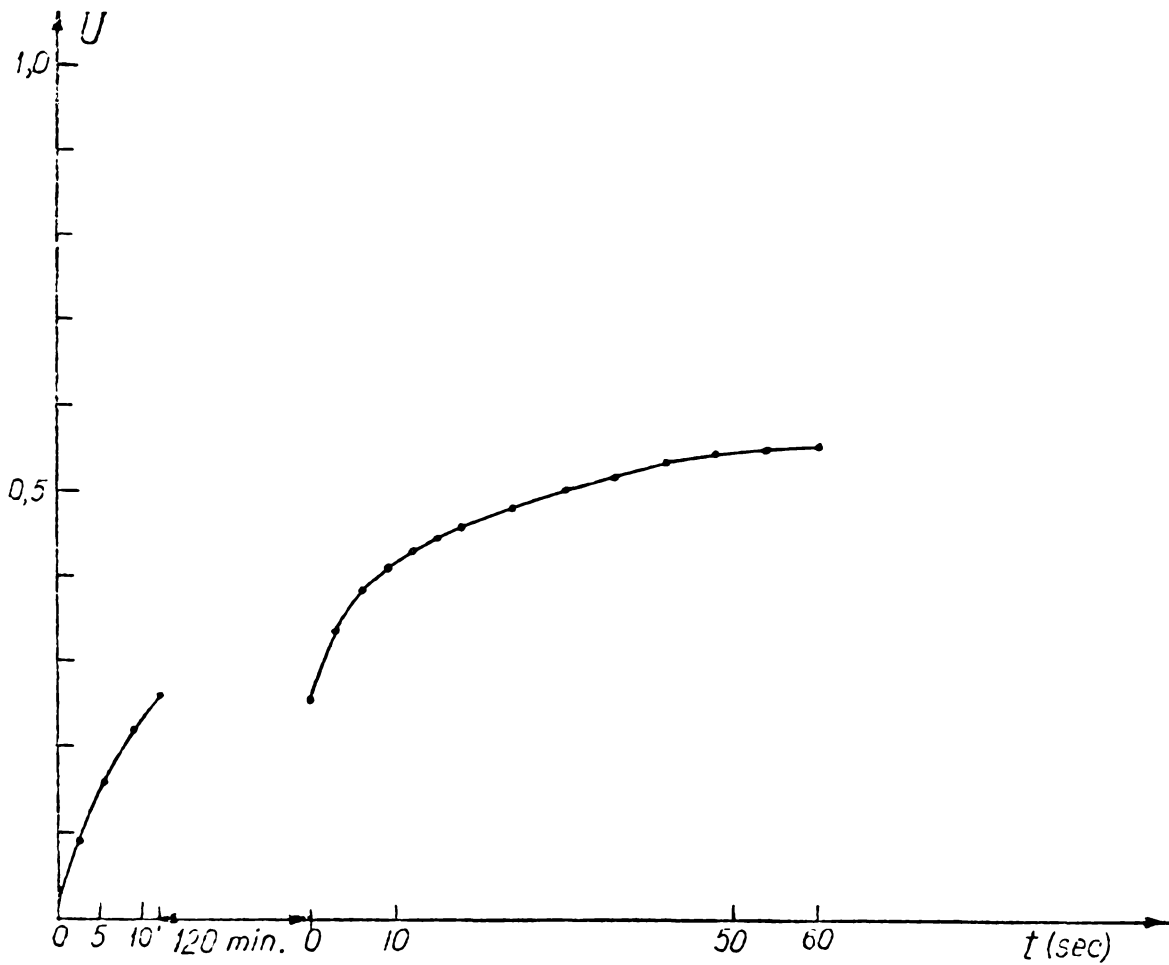


Fig. 38. Intrerupere 120 minute (cu menținerea cationatului umed) în cazul schimbului ionic pentru K^+ .

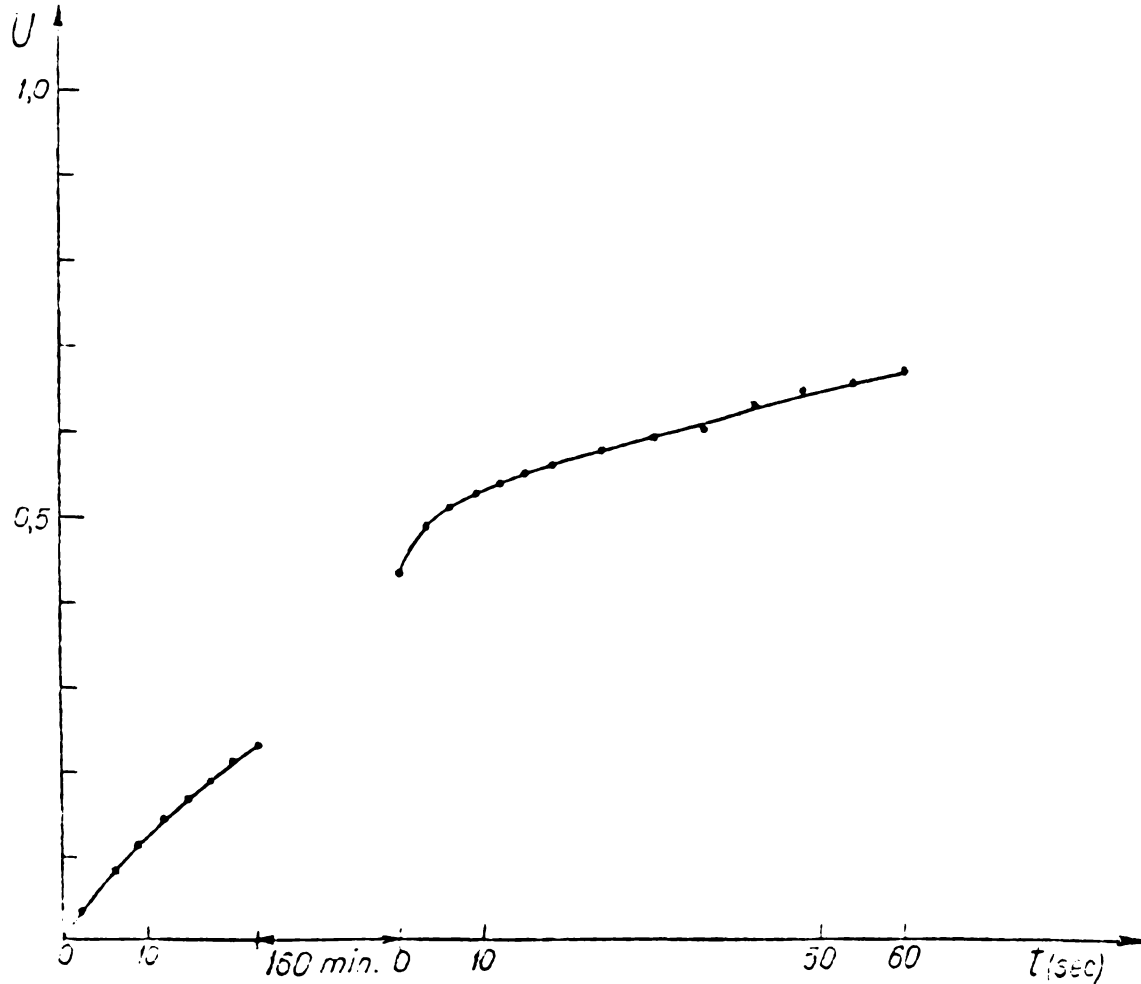


Fig. 39. Intrerupere 160 minute în cazul schimbului ionic pentru Ca^{2+} .

În cazul schimbului ionic cu Ca^{2+} s-a constatat (studiindu-se mai multe probe de control) că valoarea pH-ului filtratului după separare era ceva mai mică (ceea ce înseamnă că, corespunzător, raportul U a fost mai mare) decât la soluția de comparație corespunzătoare aceluiași interval de timp. (Desfășurarea schimbului ionic la Ca^{2+} se accelerează puțin în timpul filtrării).

3.b. Interpretarea rezultatelor

Rezultatele obținute indică următoarele:

Din fig.34 (corespunzătoare probei 1) se constată că evoluția gradului de încărcare al schimbătorului în timp, după întrerupere corespunde practic unei drepte. După o întrerupere de 6 minute schimbătorul nu mai poate reține ioni de K^+ . În schimb după cum rezultă din figurile 35-37 o creștere a duratei timpului de întrerupere are ca efect creșterea gradului de încărcare al cationitului în timp după întrerupere. În cristalele de CEPS-A are loc o blocare a ionilor de K^+ reținuți, schimbătorul fiind capabil în continuare să rețină noi ioni de K^+ .

În cadrul probelor de la 1 la 4 cationitul CEPS-A a fost filtrat practic pînă la uscare și menținut astfel în tot timpul perioadei de întrerupere. Ca să vedem în ce măsură aceasta influențează sau nu asupra rezultatelor obținute s-a efectuat experimental 5 în condiții identice cu proba 4 cu deosebirea că cationitul a fost menținut în stare umedă în timpul perioadei de întrerupere. După cum rezultă din figurile 37 și 38 evoluția curbelor este practic aceeași.

Din fig.39 (corespunzătoare probei 6) rezultă că și în cazul unui ion bivalent și anume Ca^{2+} , evoluția curbei de încărcare a cationitului în condițiile descrise este asemănătoare cu curbele obținute pentru K^+ .

Din datele obținute experimental se constată că timpul de întrerupere influențează asupra evoluției ulterioare a procesului de schimb ionic.

Ținînd cont de aprecierile făcute anterior (fig.31) se poate conchide că treapta determinantă de viteză este difuziunea în particula de schimbător de ioni CEPS.

În concluzie schimbul ionic în cazul CEPS-ului aflat într-o soluție agitată care conține ionul de schimb este dominat de un proces cinetic în particulă.

B.IV.3. Calculul coeficientului de difuziune

Tratarea matematică a cineticii schimbului ionic este mult îngreunată de faptul că procesul de schimb ionic (între ioni de tipul A și ioni de tipul B) este influențat de un număr mare de factori ca : gradientul de concentrație, coeficientul de difuziune, mobilitatea diferită a ionilor contrari, schimbarea gradientului coeficientului de activitate în timp și spațiu.

Din această cauză ne-am propus să dezvoltăm un model simplificat, abstract și anume cazul unui schimb ionic izotopic, unde particulele de schimbător sînt omogene și prezintă o formă ideală sferică cu rază constantă. În acest caz fluxul difuzional la un moment dat este dat de legea I-a lui Fick / 1 /:

$$\bar{\phi}_1 = - D_1 \text{ grad } C_1 \quad (1)$$

Această relație este valabilă pentru ambii izotopi x_A și y_A . $D = D_{x_A} = D_{y_A}$ este coeficientul de autodifuziune. D , în condiții ideale este constant în timp și spațiu. C este concentrația. Simbolurile striate reprezintă factorii respectivi în interiorul schimbătorului. Coeficientul de difuziune, \bar{D} , este o mărime medie macroscopică pentru toți ionii din porii înguști sau largi ai schimbătorului, aflați la o distanță mai mare sau mai mică de locurile capabile de schimb din matricea cationitului. Această mărime medie este definită clar numai dacă schimbătorul este considerat din punct de vedere al dimensiunilor macroscopice ca omogen (vezi B.I.2 pag. 48) / 1 /.

Schimbarea în timp a concentrației izotopului i este dată de legea II-a a lui Fick /1,127 /:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = - \text{div} \bar{\phi}_1 \quad (2)$$

În cazul unui sistem sferic și a unui coeficient de difuziune constant, rezultă din ecuațiile (1) și (2):

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \left(\frac{\partial^2 C_1}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_1}{\partial r} \right) \quad (3)$$

(unde r - raza particulei de schimbător de ioni).

Se alege ca condiție inițială, o soluție care nu conține izotopul x_A și un schimbător care conține izotopul x_A a cărei concentrație este \bar{C}_x .

Pentru o soluție la care, în condiții ideale, se neglijează concentrația lui x_A în timpul schimbului, se obține din eo.3 prin

integrare pentru particula sferică de schimbător /1, 129,130 /, următoarea relație :

$$U = 1 - \frac{6}{\tilde{\eta}^2} \sum \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{\bar{D}t \tilde{\eta}^2 n^2}{r^2}\right) \quad (4)$$

(unde U este gradul de încărcare al cationitului).

Deoarece calculul lui \bar{D} din ec. 4 este anevoios s-a apelat la o aproximare dată de relația lui Vermeulen / 1, 131 /:

$$U \approx \sqrt{1 - \exp\left(-\frac{\bar{D}t \tilde{\eta}^2}{r^2}\right)} \quad (5)$$

Această exprimare este valabilă numai în condiții ideale de schimb izotopic.

Se pune acum problema de a folosi ecuațiile rezultate din modelul prezentat la datele obținute experimental. În acest caz nu mai este vorba însă de un schimb izotopic ci de un schimb proton-cationi alcalini (respectiv alcalino-pământoși).

Coefficientul de difuziune \bar{D} calculat astfel nu va fi în nici un caz constant / 129 /. În afară de aceasta, ar trebui folosiți doi coeficienți de difuziune : \bar{D}_{ion} contrar și \bar{D}_{proton} . Am apelat încă la ideea lui Reichenberg / 132 / de a folosi un coeficient de difuziune efectiv \bar{D} .

Din determinările anterioare se cunoaște gradul de încărcare U al cationitului cu cationul de schimb funcție de timp.

În relația lui Vermeulen (5) s-a introdus parametrul \bar{A} definit de:

$$\bar{A} = \frac{\bar{D} \tilde{\eta}^2}{r^2} \quad (6)$$

obținându-se din cele două ecuații (5) și (6) relația :

$$U = \sqrt{1 - e^{-\bar{A}t}} \quad (7)$$

Această ecuație ne permite să determinăm parametrul \bar{A} .

$$\bar{A} = \frac{-\ln(1 - U^2)}{t} \quad (8)$$

Cunoscând valorile raportului U, se pot calcula cu ajutorul ec. 8 valorile pentru parametrul \bar{A} și implicit valorile coeficientului de difuziune \bar{D} (vezi relațiile 6,7,8).

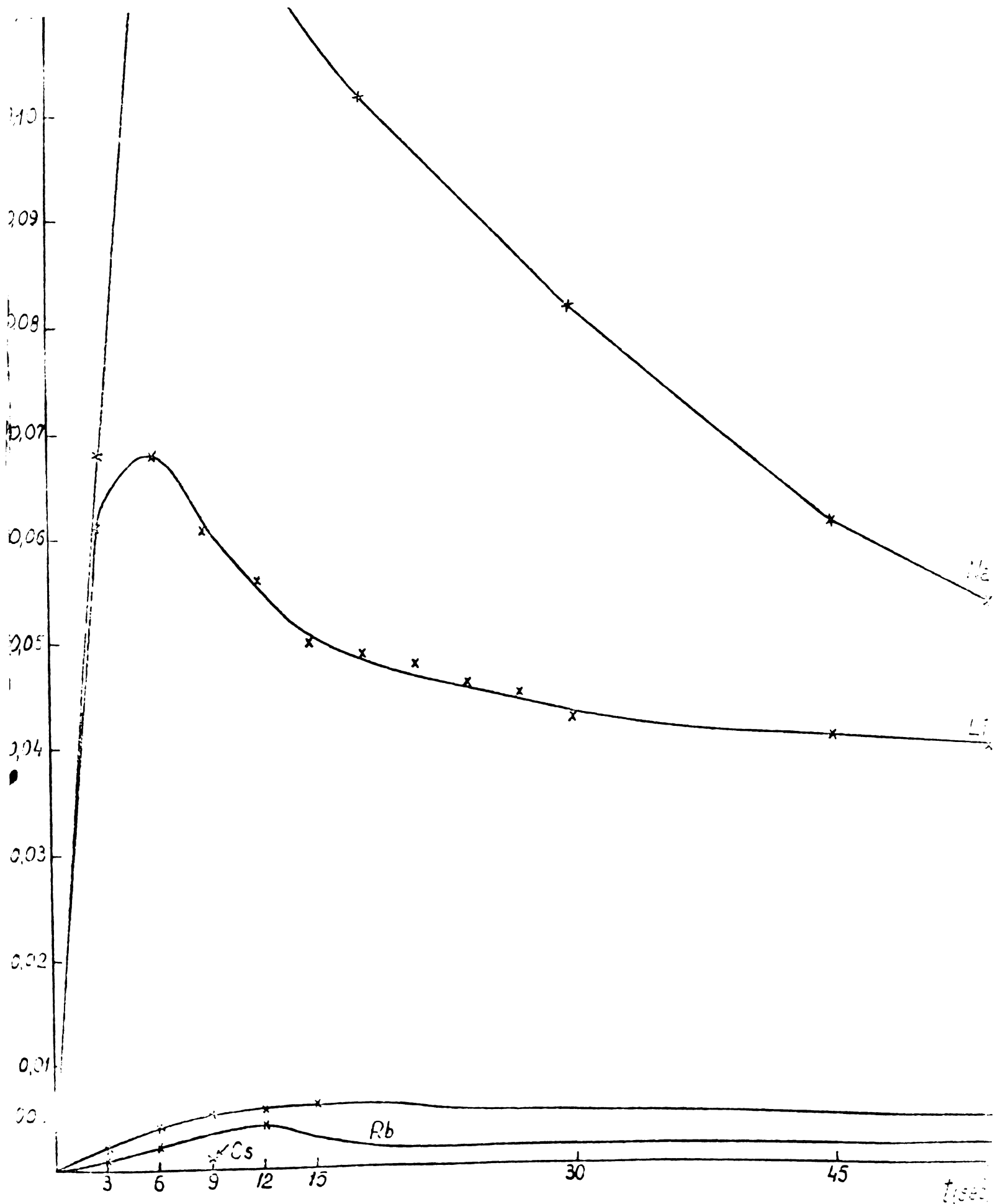


Fig. 40. parametrul \bar{A} pentru ioni alcalini.

Tabelul 21. Variația parametrului \bar{A} în funcție de timp.

t, sec	Na	Li	K	Rb	Cs	Ca	Sr
3	0,068	0,061	0,002	0,001		0,003	0,0005
6	0,132	0,068	0,004	0,002	0,001	0,004	0,0005
9	0,135	0,061	0,005	0,002	0,001	0,0045	
12	0,117	0,056		0,004		0,0049	
15		0,050	0,006	0,003	0,0009	0,0046	0,0002
18	0,104	0,049	0,006	0,002			
21	0,102	0,048				0,0038	
24		0,046					
27		0,045					
30	0,084	0,042	0,005	0,002	0,0006	0,003	0,0002
45	0,062	0,041	0,0045	0,002	0,0005	0,002	0,0002
60	0,053	0,038	0,004	0,002	0,0005	0,002	0,0002

$$\bar{D} = \frac{\bar{A} \cdot r^2}{2} \quad \text{la } t = 9''$$

$$\bar{D}_{Li} = 0,0023$$

$$\bar{D}_{Ca} = 0,00044$$

$$\bar{D}_{Na} = 0,0123$$

$$\bar{D}_{Sr} = 0,00006$$

$$\bar{D}_K = 0,0009$$

$$Na > Li > K$$

$$Ca > Sr$$

Din figurile 40 și 41 se poate constata evoluția parametrului \bar{A} funcție de timp pentru cationii alcalini și respectiv alcalino-pământoși (Curbele corespunzătoare cationilor Mg și Ba au fost trasate punctat deoarece capacitatea reală de schimb ionic a acestor cationi fiind foarte mică nu am putut dispune de date suficient de exacte pentru intervale mici de timp).

În ambele cazuri se observă că parametrul \bar{A} posedă la început un maxim care apoi descrește mai mult sau mai puțin.

Parametrul \bar{A} ar trebui ca la timpul $t = 0$ să prezinte valoarea maximă și apoi să scadă, aceasta deoarece schimbătorul posedă la începutul contactului cu ionul contrar o tendință maximă de schimb care pe măsura evoluției procesului de schimb ionic scade pînă la blocarea totală a schimbătorului.

Din valorile obținute pe baza datelor experimentale se constată o creștere, mai mult sau mai puțin bruscă, a parametrului \bar{A}

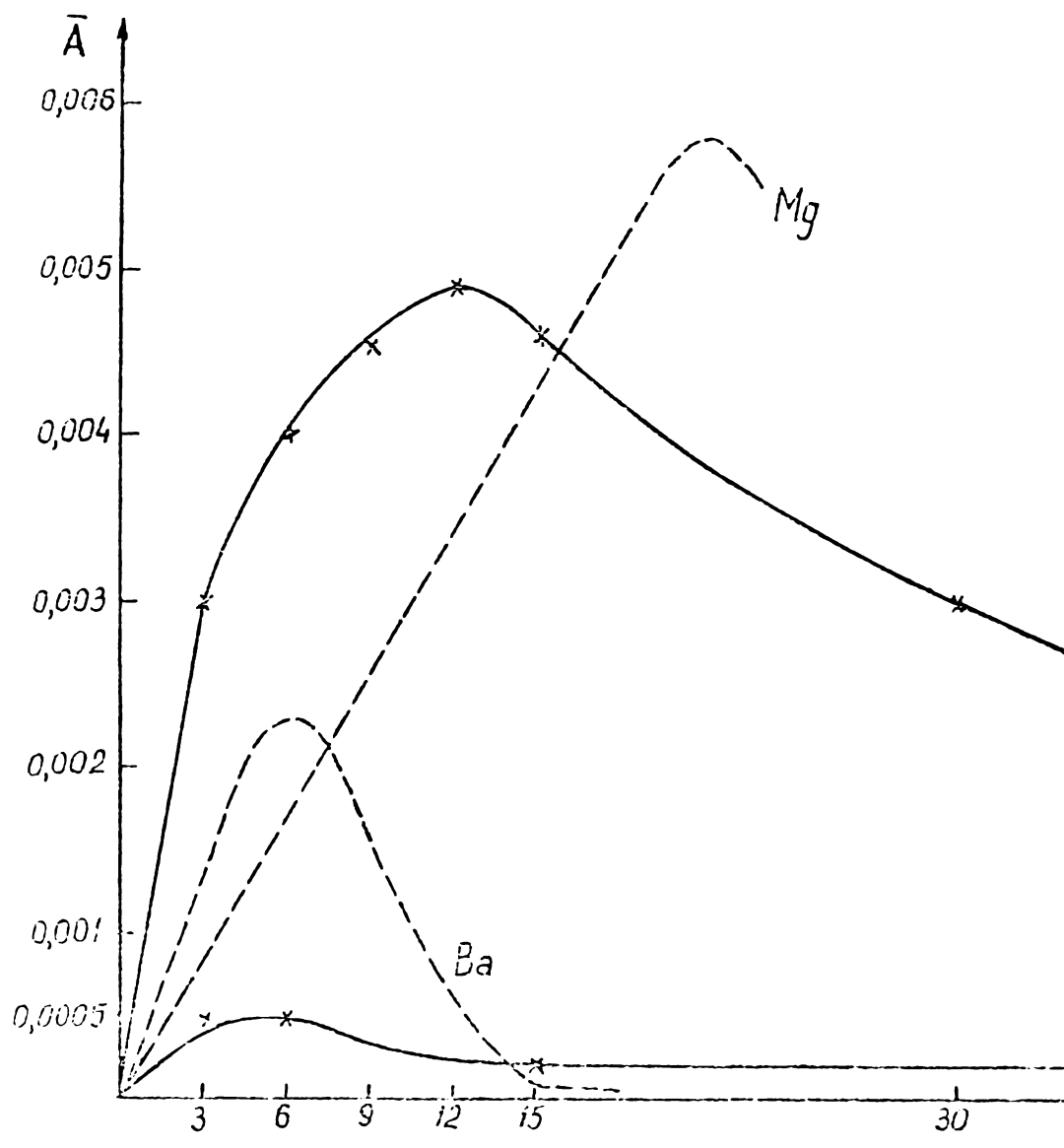


Fig.41. Parametrul \bar{A} pentru cationii alcalino-pământoși Ca^{2+} și Sr^{2+} în funcție de timp.

urmată de descreșterea sau stagnarea acestuia. Aceasta se datorește faptului că ionul de schimb la început trebuie să pătrundă în cristalul de schimbător urmînd ca apoi procesul de difuziune să devină măsurabil și să se atingă valoarea maximă pentru parametrul \bar{A} .

În cazul cationilor alcalini (fig.40) se constată că ioni de Li^+ și Na^+ se schimbă repede și în număr mare spre deosebire de ioni de K^+ , Rb^+ și Cs^+ care se schimbă încet și în cantitate mică.

În acest caz se obține următoarea succesiune a parametrului \bar{A} (respectiv \bar{D}).

$$\bar{A}_{\text{Na}} > \bar{A}_{\text{Li}} > \bar{A}_{\text{K}} > \bar{A}_{\text{Rb}} > \bar{A}_{\text{Cs}}$$

O evoluție asemănătoare întîlnim și la cationii alcalino-pământoși (fig.41) conturarea unei creșteri spre un maxim urmată de o scădere mai mult sau mai puțin bruscă. Totuși trebuie să precizăm că asemănarea între curbele parametrului \bar{A} pentru Ca^{2+} și Mg^{2+}

poate să fie numai întâmplătoare. Trebuie să reamintim că în timp ce magneziul se schimbă în cantitate absolută foarte mică, calciul este ionul alcalino-pământos care se schimbă în valoarea absolută cea mai mare.

La cationul Sr^{2+} creșterea și descreșterea parametrului \bar{A} este mai slabă.

Ionul Ba^{2+} care de asemenea are o capacitate foarte redusă de schimb ionic, prezintă o evoluție a curbei parametrului \bar{A} normală din punct de vedere teoretic (o creștere rapidă până la atingerea valorii maxime, urmată de o scădere abruptă pe măsură ce intervine procesul de "blocare" al schimbătorului).

B.IV.4. Concluzii referitoare la cinetica schimbului ionic

Pe baza datelor obținute s-a putut explica evoluția schimbului ionic pentru cationii alcalini și alcalino-pământoși ținând cont de doi factori : schimbarea razei ionice cristalografice și schimbarea parametrului Debye-Hückel al cationilor.

Se constată că la început este preponderent efectul scăderii parametrului Debye-Hückel față de creșterea razei ionice cristalografice, ceea ce are ca efect o creștere a capacității de schimb cu creșterea razei ionice cristalografice. După atingerea unui punct optim devine preponderent efectul creșterii razei ionice cristalografice față de efectul scăderii parametrului Debye-Hückel, capacitatea de schimb scăzând cu creșterea în continuare a razei ionice cristalografice.

Pentru studiile cinetice s-au considerat mai explicite valorile relative de schimb ionic (fracțiile de schimb ionic - U). Pe baza acestora s-a putut calcula evoluția parametrului \bar{A} în timp pentru fiecare ion studiat.

Din aspectul figurilor 40, 41 se poate observa că după un anumit interval de timp s-ar respecta ordinea corespunzătoare sistemului periodic.

Aceasta se poate explica astfel:

La început (aceasta înseamnă la suprafața exterioară a cristalului de CEPS) predomină influența parametrului Debye-Hückel; ioni mari pătrund în cristal mai încet și în măsură mai mică.

După un anumit timp însă, ioni migrăză mai departe în interiorul cristalului și "părăsesc" norul de hidratare. Acum sînt preferați ioni cu raze cristalografice mai mici care pot pătrunde mai repede și în număr mai mare, permițînd schimbul cu protonii. Ioni cu rază cristalografică mai mică "fac acum mai repede loc"

pentru următorii ioni. Astfel se junge să se respecte evoluția din grupă în cadrul sistemului periodic cu excepția primului element (Li respectiv Mg) care produc o "blocare" la suprafața exterioară a cristalului de schimbător.

Desigur, aceste aprecieri sînt relative, căci este extrem de greu să se măsoare razele "efective" ale ionilor în soluție. De altfel funcție de condițiile experimentale (greu reproductibile) valorile publicate pînă acum diferă mult între ele.

S-ar putea trage concluzii mai exacte numai dacă s-ar reuși să se facă aprecieri mai precise despre poziția ionului de schimb și despre poziția norului de hidratare care îl însoțește.

B.V. Determinarea selectivității cationitului

Una din cele mai importante probleme referitoare la separarea pe schimbători de ioni este de a putea anticipa selectivitatea schimbătorului, respectiv de a cunoaște factorii care o cauzează.

Pornind de la definiția selectivității prin care se înțelege preferința schimbătorului pentru un ion schimbabil (A) în prezența altuia (B) putem considera ca valabilă următoarea condiție de echilibru:

$$\bar{C}_A / \bar{C}_B > C_A / C_B$$

și aceasta independent de raportul în greutate $C_A : C_B$ și respectiv $\bar{C}_A : \bar{C}_B$ înainte de stabilirea echilibrului / 1 /. Forța motrice pentru starea de echilibru este schimbarea energiei libere.

Pentru ca să putem face o anticipare a selectivității unui schimbător trebuie să avem un model asupra treptei determinante de schimb ionic, cu ajutorul căruia să se poată calcula bilanțul energetic individual pentru diferiții cationi interveniți în procesul de schimb ionic.

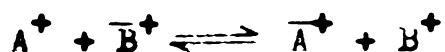
V.1. Aplicarea modelului Eisenman

În 1962 Eisenman / 138 / a dezvoltat o teorie referitoare la schimbul ionic al metalelor alcaline pe un electrod de sticlă, cu ajutorul căreia a putut calcula secvența selectivității. Autorul a arătat că din cele 120 de secvențe ale selectivității care ar putea să apară, posibile sînt numai 11. Într-adevăr pe parcurs s-a arătat că toate aceste 11 posibilități există în natură și pînă în prezent nu s-a pus în evidență nici una în plus, ceea ce confirmă și mai mult afirmațiile lui Eisenman / 139, 141 /. Teoria lui Eisenman a fost aplicată cu mult succes și de către alți autori pentru diferiți cationi / 141, 142, 143 /.

În cazul zeoliților teoria lui Eisenman a fost extinsă și pentru ioni alcalino-pămîntoși / 140, pag. 89, 132 /.

La baza teoriei lui Eisenman stă următorul model simplu: ionul schimbabil pierde norul său de hidratare înainte de a intra în legătură cu scheletul anionic al cationitului unde trebuie să se consume energia sa specifică de hidratare. În același timp se eliberează energia coulombiană în urma interacțiunii cu scheletul anionic al cationitului. O evoluție inversă este suportată de ionul contrar (schimbabil) din schimbător.

Dacă presupunem următoarea reacție de schimb ionic:



se poate descrie schimbarea energiei libere după cum urmează:

$$\Delta F_{AB} = (\bar{F}_A^{el} - \bar{F}_B^{el}) - (\bar{F}_A^{hidr} - \bar{F}_B^{hidr}) \quad (1)$$

unde: \bar{F}^{hidr} - reprezintă energia molară de hidratare a ionilor individuali

\bar{F}^{el} - forța electrostatică a energiei libere în kcal/mol

care poate prezenta după Eisenman două cazuri deosebite. În primul rând el consideră un câmp de acțiune îngust hexacoordinat la care, de exemplu, fiecare cation este înconjurat de șase puncte de reținere (ale cationitului) și fiecare punct de reținere de 6 cationi. În acest caz se folosește ecuația Born-Landé, pentru energia internă a halogenurilor alcaline, când se obține relația :

$$\bar{F}^{el} = - 1,56 \left[332 / (r^+ + r^-) \right] \quad (2)$$

unde: r^+ - rază cristalografică a cationului (Å)

r^- - raza anionului în (Å)

În al doilea caz consideră un schelet la care punctele de reținere sînt îndepărtate una de alta, aplicîndu-se în acest caz direct legea lui Coulomb, când se obține :

$$\bar{F}^{el} = - 332 / (r^+ + r^-) \quad (3)$$

Raza anionului este astfel aleasă, încît să fie în concordanță cu un mono-pol corespunzător rezultantei tăriei câmpului electric al multipolilor aflați în schimbător.

În felul acesta r^- este o măsură pentru tăria câmpului schimbătorului și se poate calcula cu ajutorul relației empirice (4):

$$r^- = - 0,044 \text{ p}K_a + 1,5 \quad (4)$$

Rezultă deci că ΔF_{AB} pentru un ion alcalin depinde numai de mărimea r^- .

Eisenman a obținut cele 11 secvențe posibile de selectivitate pentru cationii alcalini prin reprezentarea lui ΔF pentru fiecare cation monovalent funcție de variația lui r^- . Din diagrama din fig.42 rezultă că pentru un schimbător cu o tărie a câmpului electrostatic slabă învinge influența energiei de hidratare, fiind preferați ionii cu un nor de hidratare mai mic. În acest caz se întîlnește de exemplu următoarea ordine a selectivității :



În cazul extrem invers învinge influența energiei electrostatice, astfel că vor fi preferați ionii cu o rază cristalografică mai mică. Aceasta reprezintă următoarea secvență a selectivității:



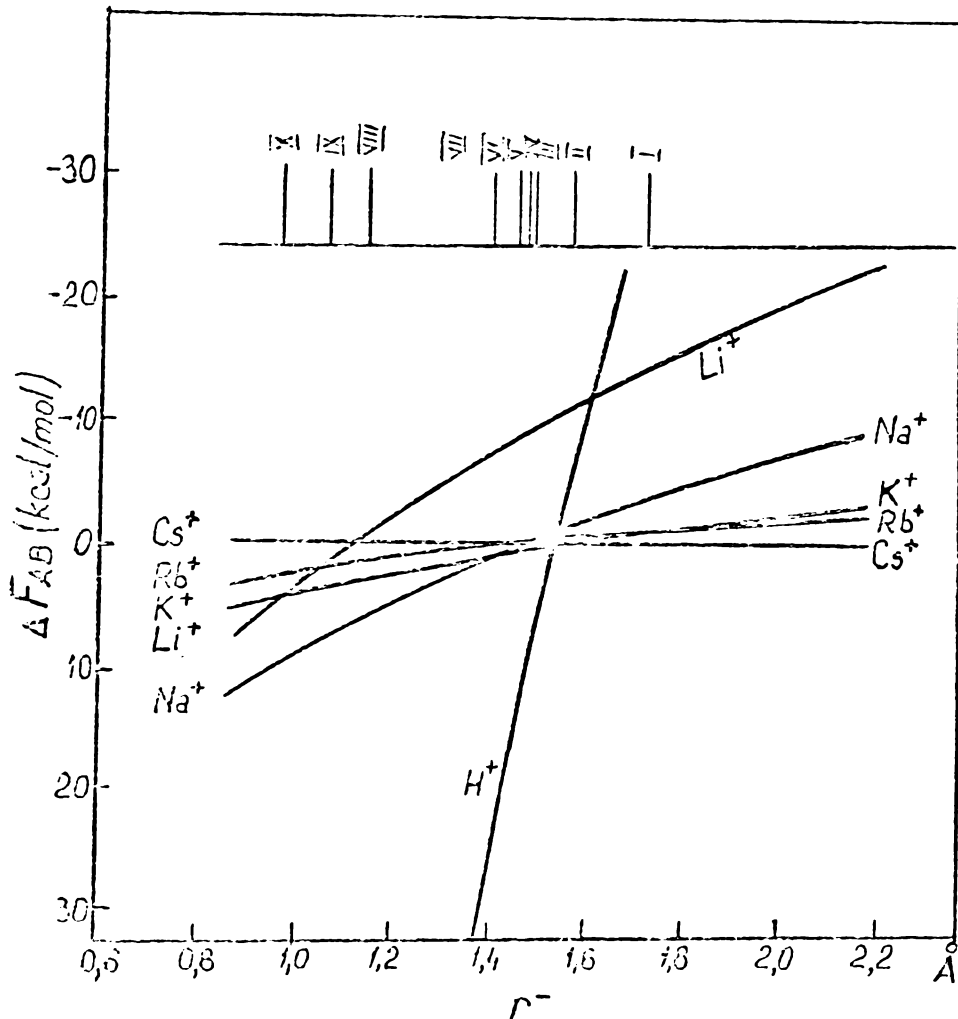


Fig.42. Variația selectivității cationilor alcalini funcție de variația razei anionice ^{efective} (după Eisenman / 138 /).

In tabelul 22 sînt redată cele 11 cazuri posibile ale secvențelor de selectivitate pentru cationii alcalini.

Tabelul 22. Ordinea selectivității Eisenman pentru cationii alcalini / 138 /.

Creșterea tăriei cîmpu- lui	I	Cs > Rb > K > Na > Li
	IIa	Cs > K > Rb > Na > Li sau II Rb > Cs > K > Na > Li
	IIIa	K > Cs > Rb > Na > Li sau III Rb > K > Cs > Na > Li
	IV	K > Rb > Cs > Na > Li
	V	K > Rb > Na > Cs > Li
	VI	K > Na > Rb > Cs > Li
	VII	Na > K > Rb > Li > Cs
	IX	Na > K > Li > Rb > Cs
	X	Na > Li > K > Rb > Cs
	XI	Li > Na > K > Rb > Cs

Evoluția selectivității depinde deci hotărîtor de tăria cîmpu-

lui schimbătorului. În acest caz nu s-a luat în considerare influența creșterii entropiei la pierderea norului de hidratare sau dacă factorii sterici ar comporta stabilirea unui echilibru energetic posibil.

Această teorie a selectivității are față de alte teorii avantajul că mărimile necesare se pot obține din măsurători independente, respectiv din calcule, și că ea, cu aproximații bine alese, conduce la rezultate utilizabile. Dezvoltarea acestei teorii la problemele lucrării de față presupune cunoașterea mărimii r^- , a pozițiilor de reținere de pe schimbător pe care le-am pus în legătură cu grupele fosfat. În acest scop am folosit valorile pK_a pentru H_3PO_4 și $H_2PO_4^-$ din literatură, cu toate că în schimbătorul cristalin nu avem de-a face cu ioni izolați sau molecule de acid fosforic. De asemenea am considerat că pozițiile de reținere sînt suficient de depărtate între ele încît să le considerăm izolate. Cu toate că valorile calculate pentru r^- funcție de H_3PO_4 și respectiv $H_2PO_4^-$, se deosebesc cu oca 13%, ambele confirmă secvențele găsite experimental pentru cationii alcalini și alcalino-pămîntoși, pînă la deosebirile neesențiale dintre Na^+ și K^+ , care totuși sînt confirmate de valorile obținute pornind de la pK_a pentru $H_2PO_4^-$. (Trebuie menționat că privitor la acești doi cationi chiar și datele obținute experimental referitoare la selectivitate sînt mai puțin sigure).

Razele r^- s-au calculat cu ajutorul relației (4) unde s-au introdus valorile pK_a pentru H_3PO_4 și respectiv pentru $H_2PO_4^-/144$ /.

Pentru calculul mărimilor F^{el} s-au folosit: pentru alcalii ecuația (3) a lui Eisenman, iar pentru cationii alcalino-pămîntoși ecuația obținută de Sherry / 141 / prin extinderea teoriei lui Eisenman la cationii grupei s II-a:

$$F^{el} = - 332/(r^+ + r^-) \quad (3) \quad \text{pentru alcalii}$$

$$F^{el} = - 664/(r^+ + r^-) \quad (5) \quad \text{pentru alcalino-pămîntoși}$$

Pentru r^+ s-au folosit razele ionice cristalografice după Bauling / 136 / (tabelul 23) pentru cationii respectivi.

Ținînd cont de entalpiile de hidratare cunoscute din literatură, am putut să calculăm modificarea energiei libere care are loc în timpul schimbului pentru fiecare cation:

$$\Delta F = F^{el} - F^{hidr} \quad (\text{alcalii})$$

$$\Delta F = (F^{el} - F^{hidr})/2 \quad (\text{alcalino-pămîntoși})$$

S-au folosit valorile din tebele :

Tabelul 23.

Ion	$r^+ / 136 / \text{\AA}$	$F^{\text{hidr}} / 145 / \text{kcal/mol}$
Li	0,6	- 229,414
Na	0,95	- 203,294
K	1,33	- 183,11
Mg	0,65	- 672,2
Ca	0,99	- 595,4
Sr	1,13	- 558,1
Ba	1,35	- 524,37

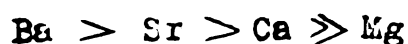
Din calcule s-au obținut următoarele rezultate:

Tabelul 24.

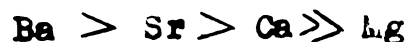
I o n i	$r^- = 1,412 \text{\AA} (\text{H}_3\text{PO}_4)$		$r^- = 1,224 \text{\AA} (\text{H}_2\text{PO}_4^-)$	
	F^{el} kcal/mol	ΔF kcal/mol	F^{el} kcal/mol	ΔF kcal/mol
Li	- 165,01	- 64,4	- 182,1	- 47,3
Na	- 161,01	- 42,28	- 177,2	- 25,1
K	- 140,56	- 42,54	- 152,7	- 30,4
Mg	- 276,44	-197,88	- 300	-186,1
Ca	- 261,21	-166,99	- 284,1	-154,6
Sr	- 242,16	-157,97	-260	-149
Ba	- 240,41	-141,79	-258	-133,2

Astfel obținem următoarele secvențe pentru selectivitate:

a) pentru cazul în care s-a considerat valoarea r^- pentru H_3PO_4



b) pentru cazul în care s-a considerat valoarea r^- pentru H_2PO_4^-



În concluzie, pe baza datelor obținute putem conchide că se vor obține rezultate bune în cazul separării următoarelor perechi de cationi : Na/Mg, K/Mg, Li/Mg.

B.V.2. Determinarea coeficientului de repartiție functie de pH

O altă mărime care ne ajută să tragem concluzii referitoare la selectivitatea unui schimbător de ioni este coeficientul de repartiție.

Coeficientul de repartiție K_d se definește prin raportul dintre concentrația cationului reținut pe cationit (mval/g) față de concentrația cationului din soluția inițială (mval/ml). K_d se exprimă în ml/g.

Coeficientul de repartiție este direct proporțional cu capacitatea de schimb ionic și crește cu creșterea diluției soluției. Pentru a putea compara datele obținute referitoare la coeficientul de repartiție s-a folosit aceeași concentrație a soluțiilor cationilor cercetați de 0,1 n.

S-a studiat variația coeficientului de repartiție într-un domeniu de pH cuprins între 1 și 5,5 (soluție apoasă).

Rezultatele obținute pentru amândoi cationiții sintetizați CEPS-A și CEPS-G sînt reprezentate în fig. 43,44,45,46. Se constată că pentru toți cationii studiați coeficientul de repartiție prezintă valori maxime în soluții apoase. Între pH 5,5 și 3 valorile rămîn practic constante, constatîndu-se o scădere mai mult sau mai puțin marcantă la pH = 2. Aceasta se datorează faptului că la pH = 1 concentrația ionilor de H^+ este egală cu concentrația cationului respectiv din soluție.

După cum s-a arătat anterior schimbul ionic în cazul acestui cationit este determinat de procesul de difuziune în particulă. Din această cauză o importanță hotărîtoare o are mărimea rezei efective a cationului care intervine în procesul de schimb ionic și care trebuie să pătrundă prin interstițiile cationitului.

În cazul în care soluția inițială este acidă (pH = 1-4) alături de cationul metallic schimbabil se deplasează spre pori schimbătorului și ionii hidratați de H^+ din soluție. Aceștia avînd însă o rază ionică efectivă $a_{H^+} = 9 \text{ \AA} / 137$ / blochează în mare parte porii schimbătorului, deoarece limita pentru acest cationit după cum s-a arătat este de $a = 6 \text{ \AA}$. De asemenea trebuie să mai ținem cont de mobilitatea ionilor în soluție.

După cum rezultă din tabelul 25 mobilitatea, respectiv conductibilitatea, ionului de H^+ în soluții diluate este mult mai mare față de cationii alcalini și alcalino-pămîntoși.

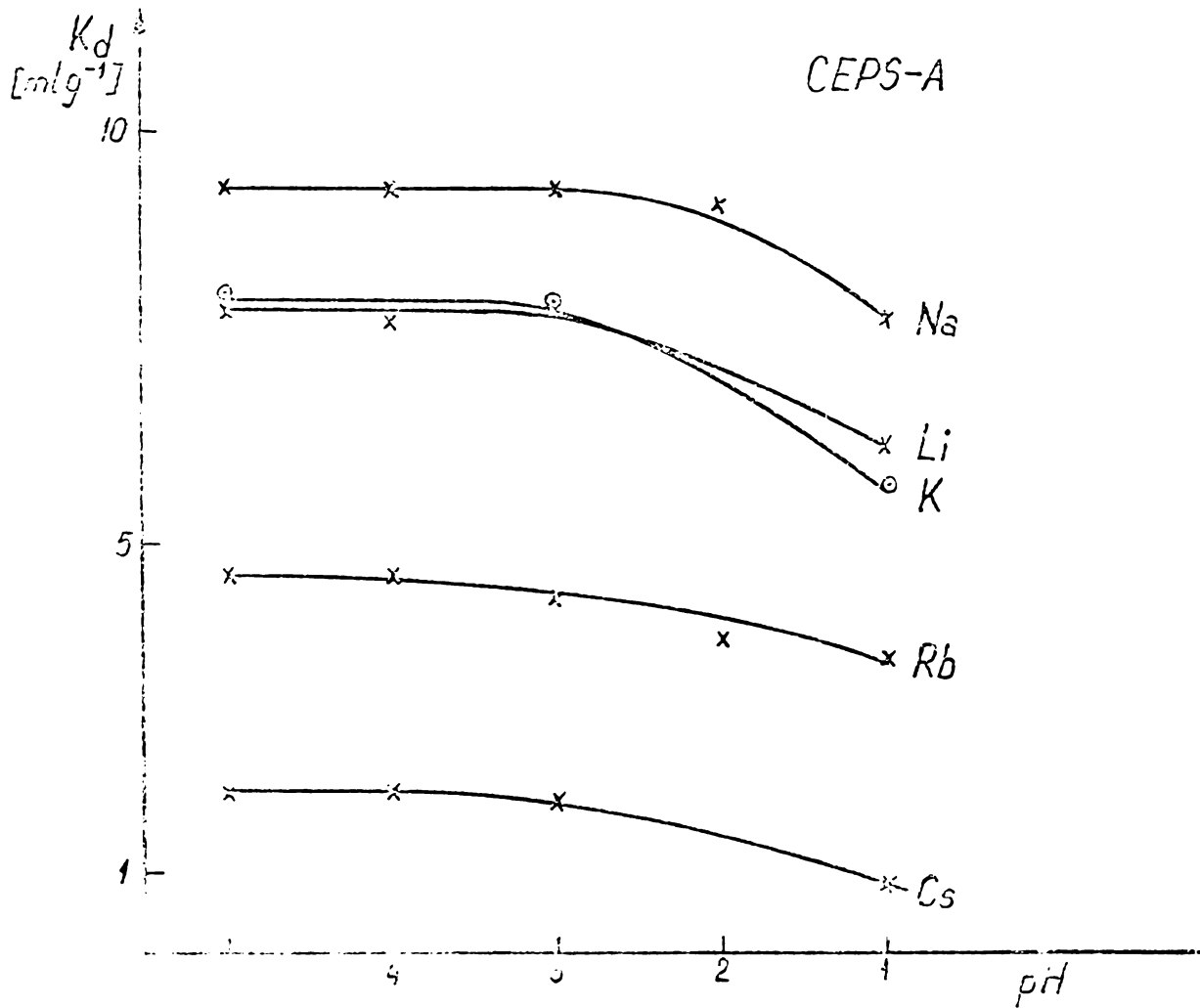
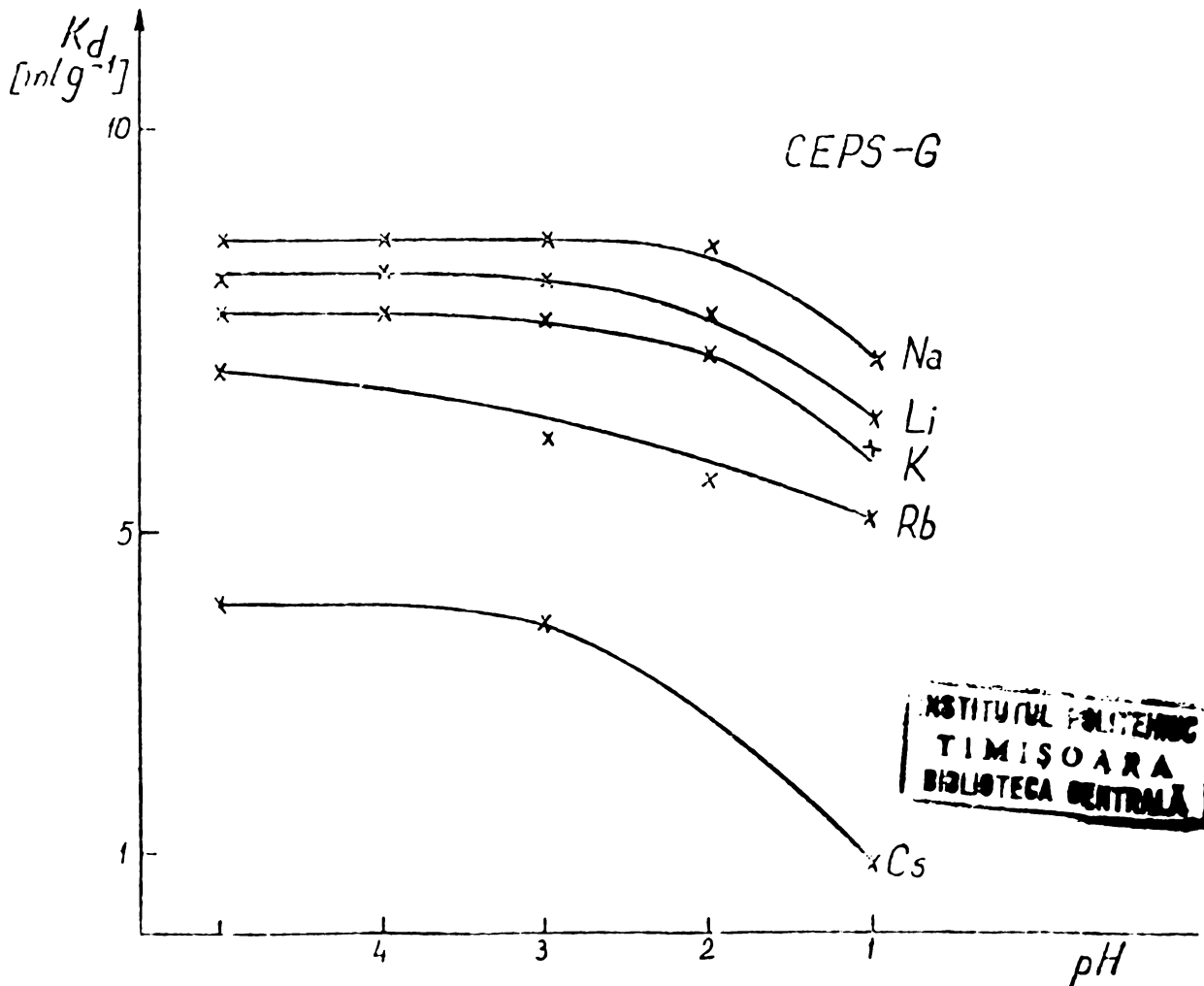


Fig.43. Coeficientul de repartiție pentru cationii alcalini la cationitul CEPS-A.



INSTITUTUL POLITEHNIC
TIMIȘOARA
BIBLIOTECA CENTRALĂ

Fig.44. Coeficientul de repartiție pentru cationii alcalini la cationitul CEPS-G.

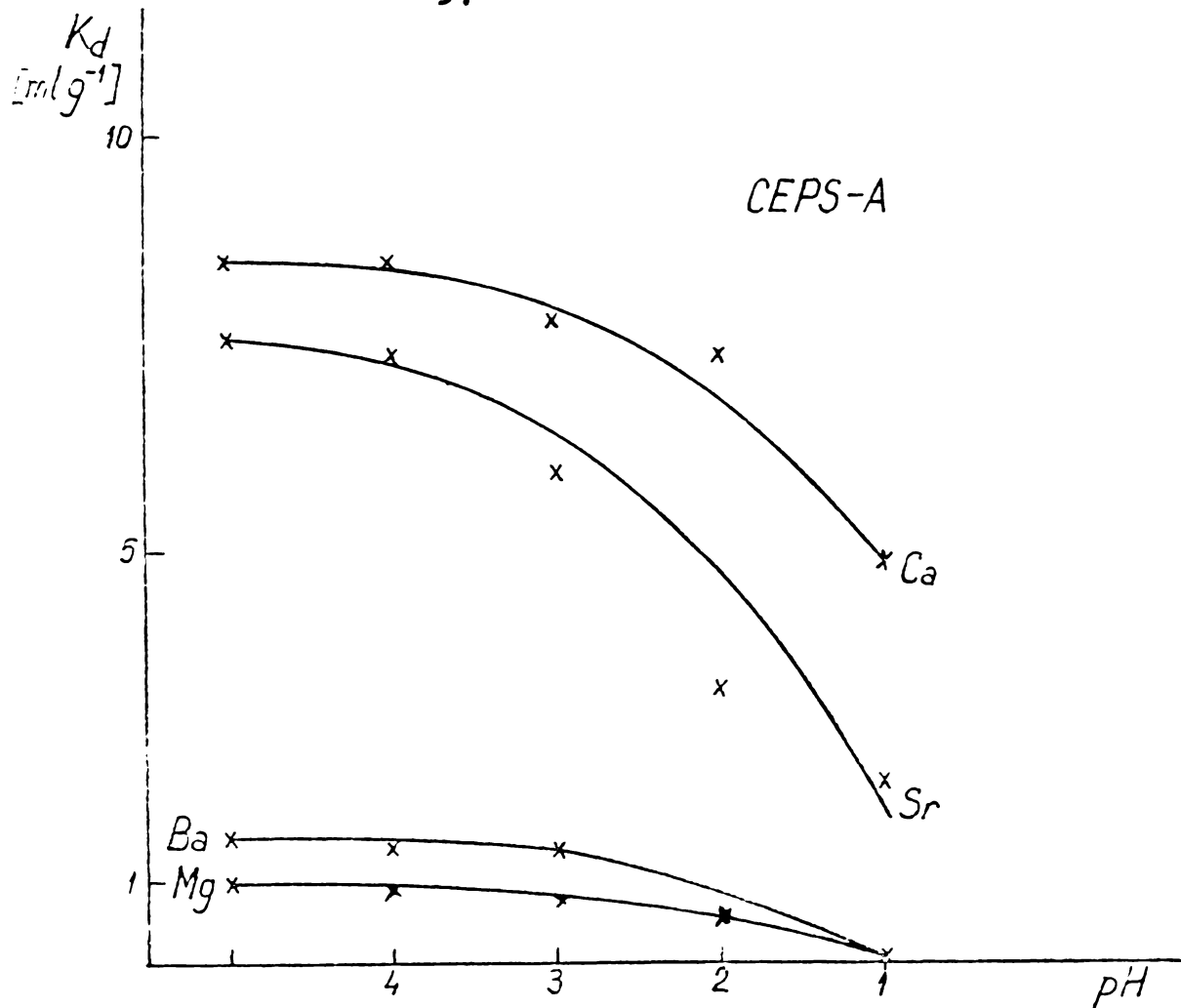


Fig.45. Coeficientul de repartiție pentru cationii alcalino-pământoși la cationitul CEPS-A.

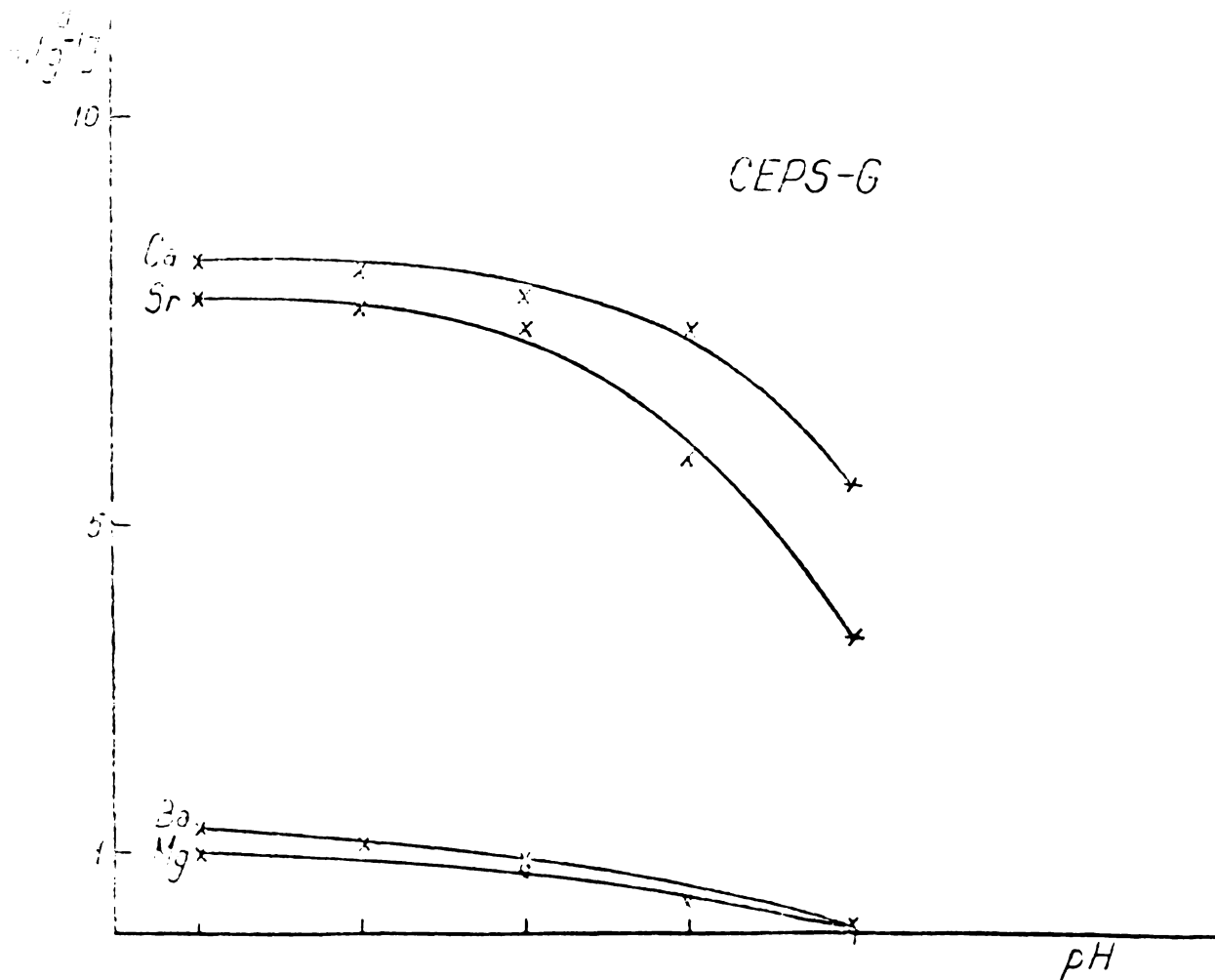


Fig.46. Coeficientul de repartiție pentru cationii alcalino-pământoși la cationitul CEPS-G.

Tabelul 25. Conductibilitatea ionilor în soluții infinit diluate

Cation	H ⁺	Li ⁺	K ⁺	Na ⁺	1/2 Mg ²⁺
+(cm ² /val)	315	33,1	64,5	43,3	45,5

Luând în considerare aceste aspecte este de așteptat ca la scăderea pH-ului soluției să scadă valoarea coeficientului de repartiție. Gradul de micșorare a coeficientului de repartiție va fi influențat însă și de selectivitatea cationitului față de ioni din soluție. Rezultă că coeficientul de repartiție pentru ioni față de care cationitul manifestă o selectivitate mărită și un coeficient de difuziune mai mare trebuie să scadă mai puțin cu scăderea pH-ului și invers.

După cum rezultă din figurile 43,44,45,46 în tot domeniul de pH studiat cationitul CEPS manifestă o preferință clară pentru cationii alcalini față de alcalino-pământoși. Pentru cationii alcalini cu excepția Cs⁺ se constată o scădere a gradului de reținere la pH = 1 până la cca 80% din valoarea în soluție apoasă (fig.47,48).

Observând mărimile relative ale coeficienților de repartiție (K_d în soluție apoasă : 100%) pentru cationii alcalini fig.47 constatăm că pentru întreg domeniul de pH se menține aceeași ordine a selectivității : Na > Li ≥ K > Rb > Cs. Deci se menține aceeași ordine care a rezultat și din calculul coeficientului de difuziune (v.pag. 87).

Rezultă că, schimbarea valorii pH-ului nu influențează, în acest caz, ordinea coeficienților de difuziune ai metalelor alcaline.

Scăderea puternică a coeficientului de repartiție la pH = 1 pentru Cs⁺ la 20% respectiv 40% din valorile maxime, se datorește în plus selectivității reduse a cationitului față de acesta cit și coeficientului mic de difuziune pe care-l prezintă.

Mg și Ba care și așa în soluție apoasă sînt slab sorbiți prezintă la pH = 1 un coeficient de repartiție de numai 10% față de valoarea în soluția apoasă (fig.48).

Sorbția scăzută a acestor doi cationi se explică prin coeficienții de difuziune mici ai acestora, comparativ cu ai Ca²⁺ și Sr²⁺ datorită efectului de blocare produs de ioni de H⁺ hidratați din soluție acidă iar în cazul Mg²⁺ raza ionului hidratat a = 8 Å depășește limita de 6 Å corespunzătoare pentru CEPS.

În concluzie se poate sublinia că scăderea coeficientului de repartiție la micșorarea pH-ului este influențată în cea mai mare măsură de mărirea coeficientului de difuziune al cationilor

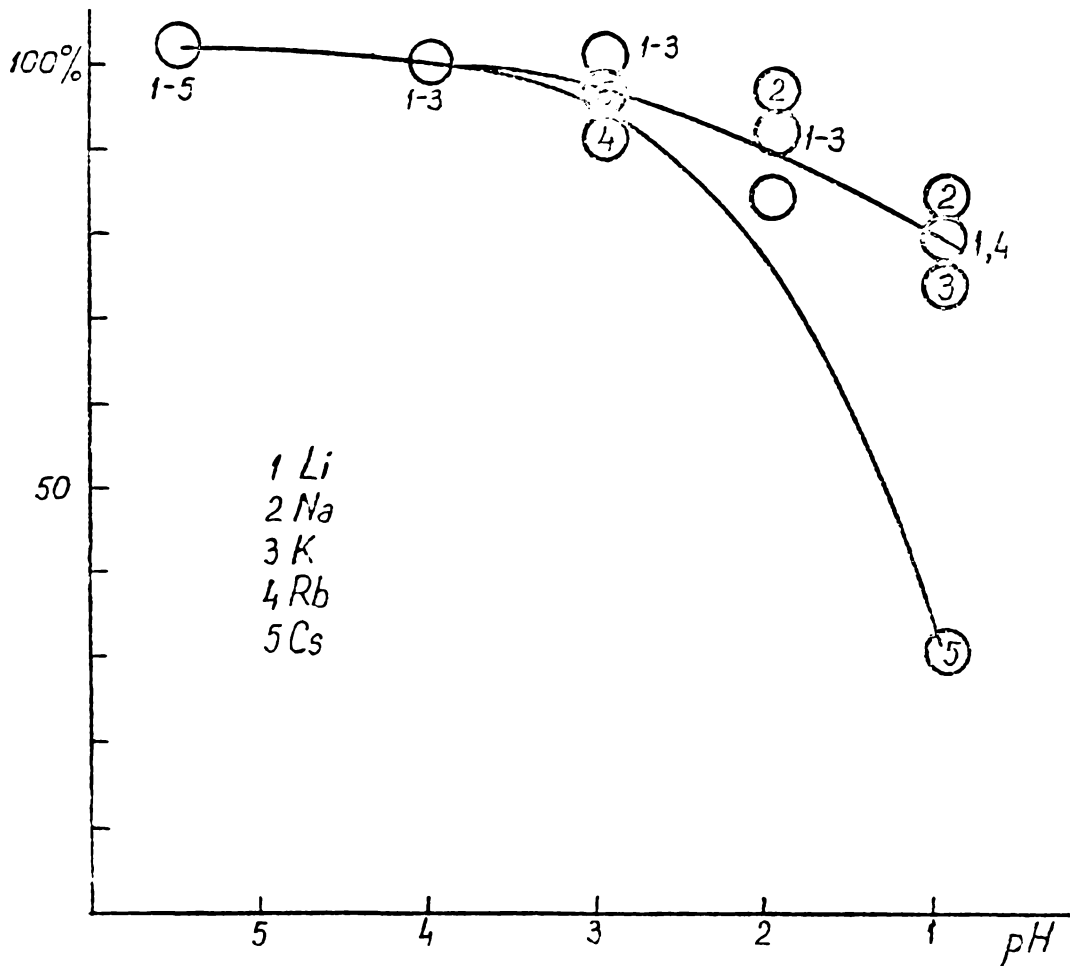


Fig.47. Coeficientul relativ de distribuție pentru cationi alcalini (K_d în soluție apoasă = 100%).

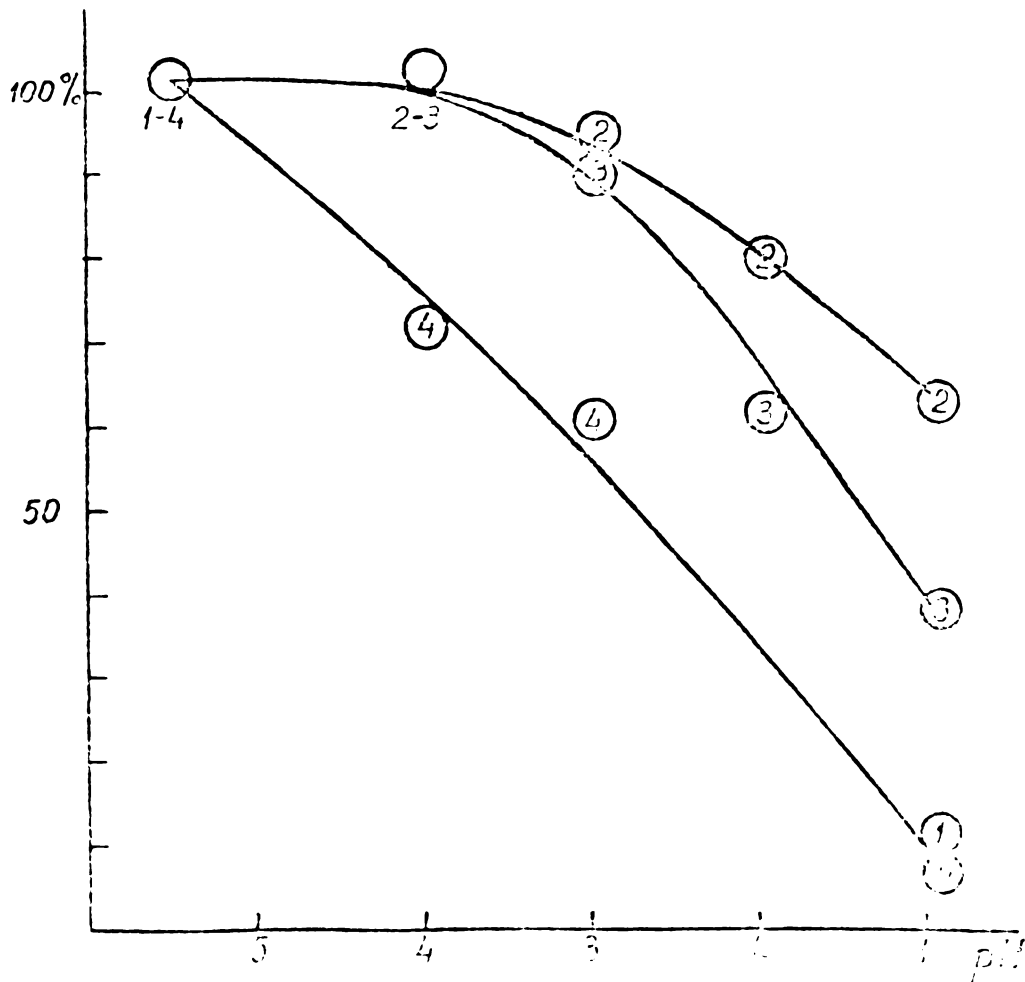


Fig.48. Coeficientul relativ de distribuție pentru cationi alcalino-pământoși (K_d în soluție apoasă = 100%).

(în special pentru cei alcalino-pământoși) și de selectivitatea cationitului față de aceștia (mai ales pentru cationii alcalini).

Toate experimentările au fost conduse la 25°C.

Pentru cationii Na⁺ și Ca²⁺ s-au făcut experimentări, pentru intervalul de pH studiat, și la 50°C, dar nu s-a constatat nici o influență asupra procesului de schimb ionic.

B.V.3. Determinarea izotermelor de schimb ionic

Izotermele de schimb ionic sînt o reprezentare grafică a echilibrului de schimb ionic. Cu ajutorul acestora putem să avem o imagine asupra selectivității schimbătorului în diferite condiții de lucru.

S-au trasat două tipuri de izoterme de schimb ionic.

a) Izoterme de schimb ionic pentru cationitul CEPS-G în formă H. În acest caz cationitul în formă H a fost pus în contact cu soluții care conțineau următoarele perechi de cationi: Na-Mg, Na-Ca, Na-Sr, Na-Ba, Na-K, Na-Cs, Na-Ag, a căror concentrație totală era 0,1 n (fig. 49,50).

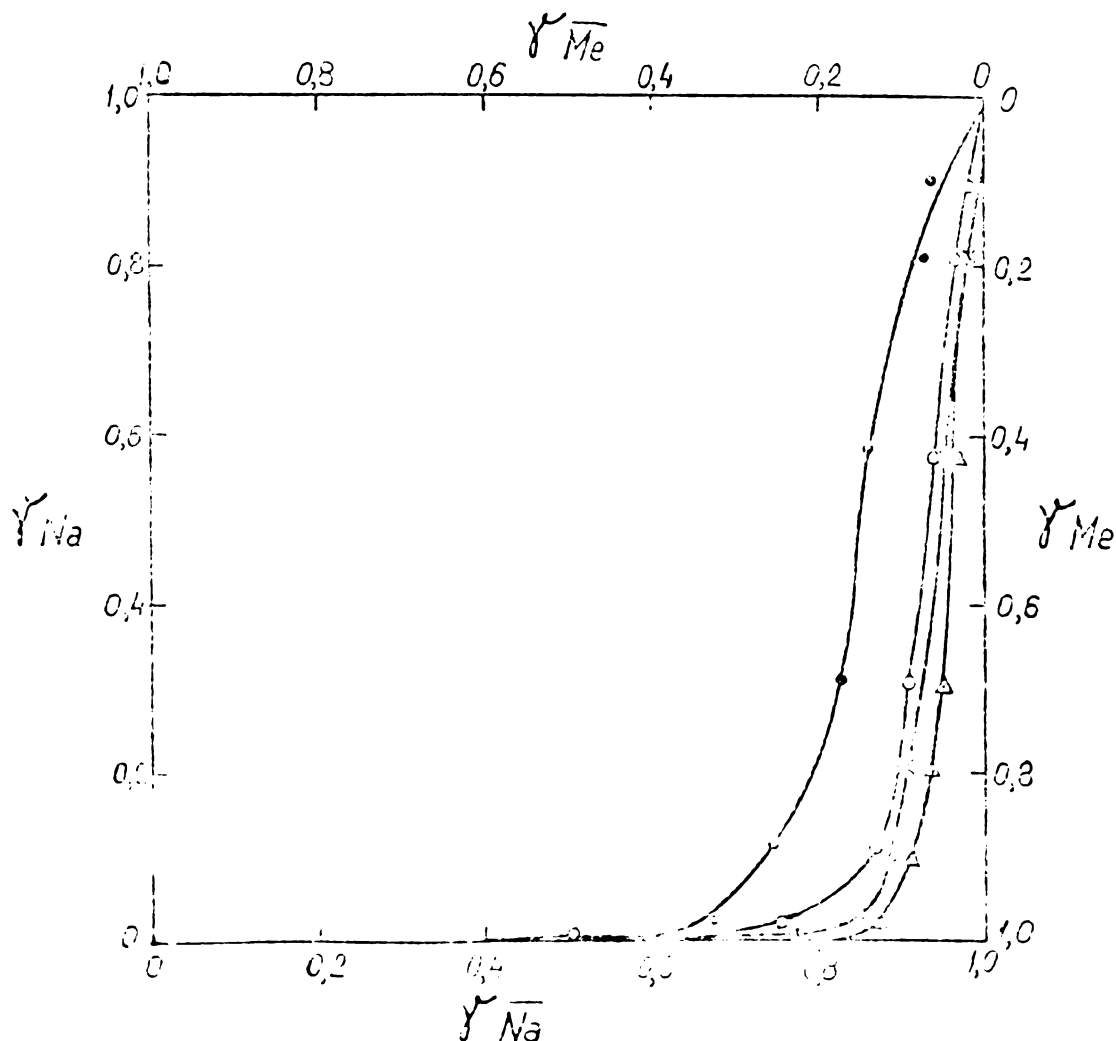


Fig. 49. Izoterme de schimb ionic în cazul schimbătorului de ioni CEPS în formă de H pentru ionii Na⁺ - Me⁺⁺

Na - Mg —▲—▲—

Na - Sr —○—○—

Na - Ca —●—●—

Na - Ba —x—x—

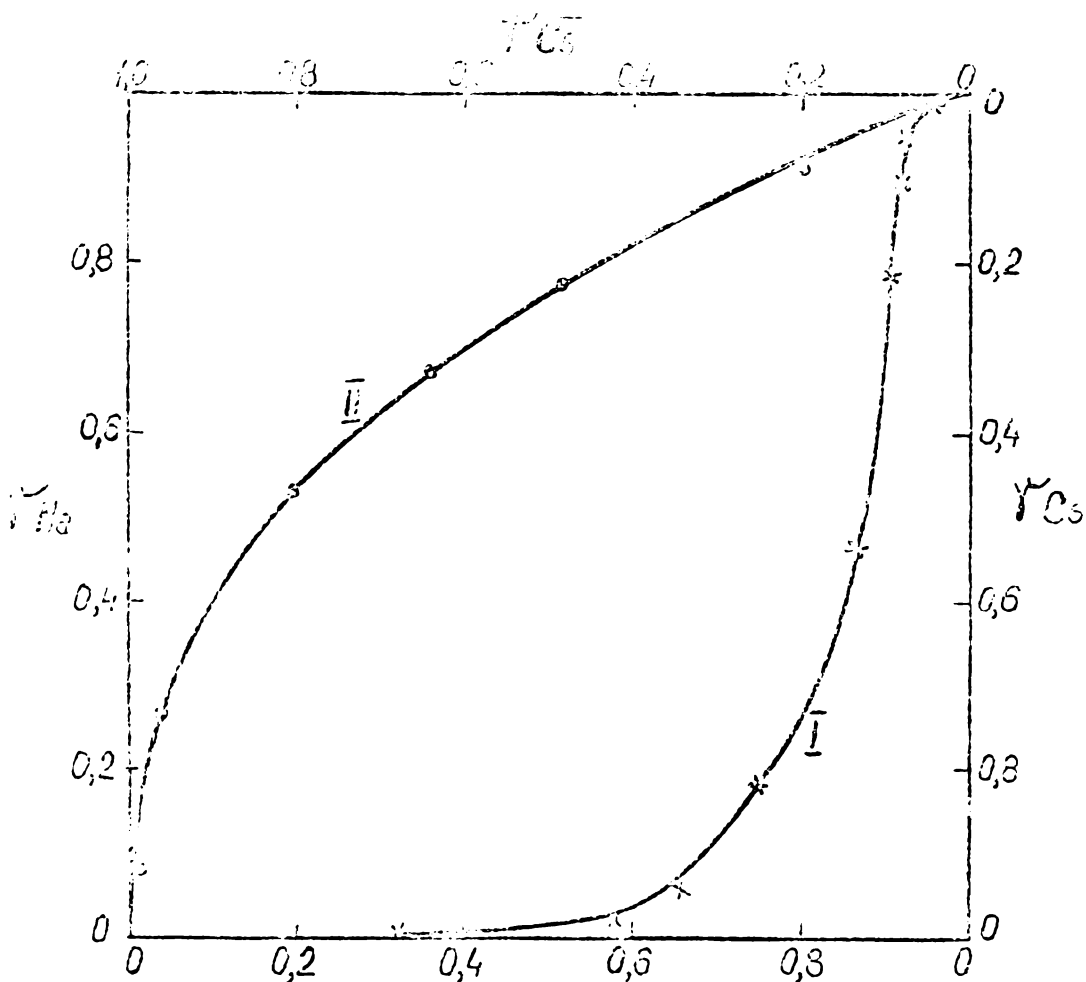


Fig.50. Izoterma de schimb ionic in cazul schimbătorului CEPS in formă de H pentru ioni Na - Cs (I)
Na - K (II)

b) Schimbătorul sintetizat CEPS-G a fost adus in forma Na. S-au studiat izotermele de schimb ionic pentru CEPS-Na in cazul perechilor de ioni Na-Ca, Na-Mg, Na-K (fig.51).

Modul de lucru.

pentru a obține cationitul in forma sodică s-au tratat 5 g CEPS-G in forma H cu 300 ml soluție 0,3 n NaCl la temperatura camerei. Amestecul a fost agitat timp de 4 ore și după alte 24 ore filtrat peste un creuzet filtrant G4, după care a fost uscat la temperatura camerei până la greutate constantă.

Conținutul cationitului in ioni Na s-a determinat in două moduri : a) prin titrarea soluției rezultate după filtrare cu soluție 0,005 NaOH in prezență de indicator Taschiro și

b) prin analiza flamfotometrică a ionilor de Na^+ din soluția inițială și din filtrat. S-a obținut un cationit CEPS-Na cu un conținut in ioni de Na de 0,77 mval Na per g CEPS.

pentru obținerea izotermelor de schimb ionic s-au folosit câte 200 mg cationit in formă H respectiv Na care s-au tratat in Erlenmeyer de polietilenă cu câte 20 ml soluție 0,1 n, a perechilor

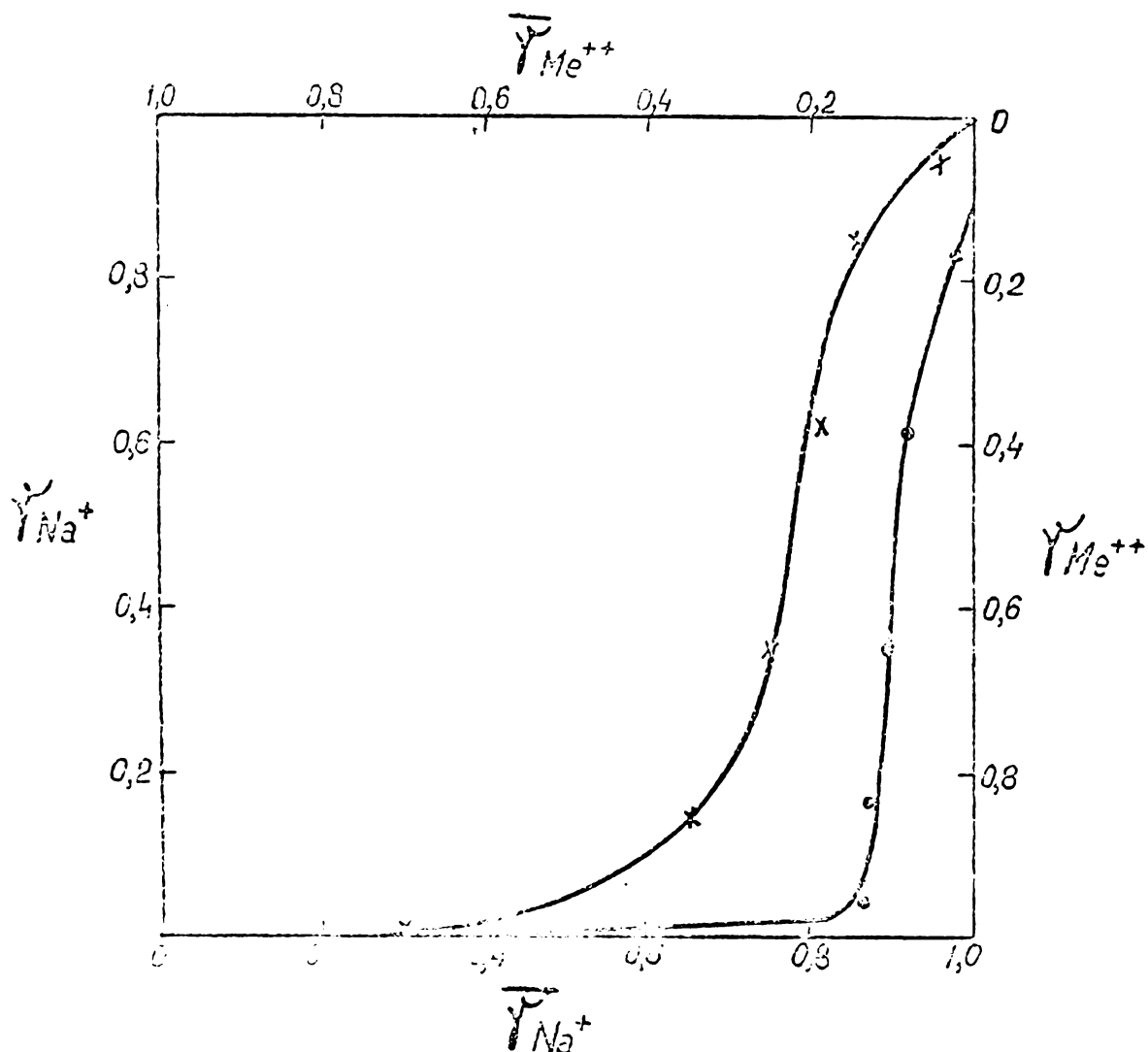


Fig.51. Izoterme de schimb ionic pentru cationitul CEFPS in forma Na in cazul perechilor de cationi :

Na - Ca — x — x —

Na - Mg — • — • —

de ioni studiați. Probele au fost filtrate după 48 h pe membrană filtrantă Sartorius. Soluțiile inițiale și finale au fost analizate flamfotometric pentru ioni alcalini și prin absorbție atomică și titrare cu soluție de Complexon III cationii alcalino-pământoși (rezultatele prezentând o concordanță foarte bună).

Rezultatele obținute ne arată că cationitul in ambele forme manifestă următoarea ordine a selectivității : $K \geq Na > Cs > Mg$.

In concluzie ținând cont de datele obținute cu privire la selectivitatea cationitului putem afirma că se poate obține o foarte bună separare a cationilor Na de Mg și K de Mg. Separarea nu apare atât de elocventă in cazul Na față de Cs.

B.VI. Aplicații ale cationitului CEPS

Din determinările experimentale realizate s-a desprins ca idee principală că noul tip de schimbător de ioni sintetizat și studiat, prezintă ca principală calitate o deosebită selectivitate față de unii ioni metalici. Ținând cont de aceasta și având în vedere că problema separării unor ioni aflați în prezența altora este deosebit de importantă pentru scopurile industriale, mi-am propus în continuare să studiez posibilitățile de separare a diferiților ioni, cu precădere a Na de Mg și K de Mg (foarte frecventă fiind semnalată prezența lor în comun, fără a exista o tehnologie economică de separare pînă în prezent) pe cationitul CEPS-G.

Pentru scopurile aplicative pe care le vom studia în continuare este necesar să urmărim procesul de schimb ionic în condiții dinamice. Din acest motiv am studiat condițiile de bază care intervin în procesul de schimb ionic în condiții dinamice.

a) Granularea cationitului

După cum s-a arătat (B.I. pag. 48) cationitul obținut se prezintă sub forma unor cristale de dimensiuni mici (lungime medie 4,74 μm și grosimea 1,2 μm). Din această cauză cationitul sintetizat nu se poate folosi direct la încărcarea coloanelor de schimb ionic (chiar la înălțimi mici ale stratului de cationit din coloana de schimbător, rezistența întâmpinată de fluid este atât de mare încît practic nu se obține nici o viteză de scurgere a soluției percolante).

Pentru ca să obținem o granulație uniformă și reproducibilă, s-a procedat după cum urmează: la început pulberea cristalină de CEPS-G s-a tabletat cu ajutorul unei prese (folosită în spectroscopia IR) sub o presiune de 10-12 t/cm^2 . Acestea au fost apoi măcinate și fracționate prin sitare. S-a reținut pentru experimentările următoare fracția cuprinsă între 256 și 576 ochiuri/ cm^2 (corespunzătoare unui diametru al particulelor cuprins între 0,62 și 0,41 mm).

Experimentările au fost conduse în coloane de schimb ionic cu diametrul de cca 4 mm și înălțimea (utilă) de cca 120 mm, prevăzute cu robinet și capilar. Coloanele de schimb ionic folosite în analiză au avut un conținut de CEPS-G granulată cuprins între 1,2 și 1,7 g.

Viteza de scurgere a lichidului prin colonița cu cationit a variat între 8 și 12 picături/minut, ceea ce corespunde unui debit de 2,1 ml/5 min., apreciat ca optim.

b) Determinarea gradului maxim de încărcare al cationitului în condiții dinamice.

Pentru cercetările de separare în condiții dinamice o importanță deosebită o are gradul maxim de încărcare al schimbătorului.

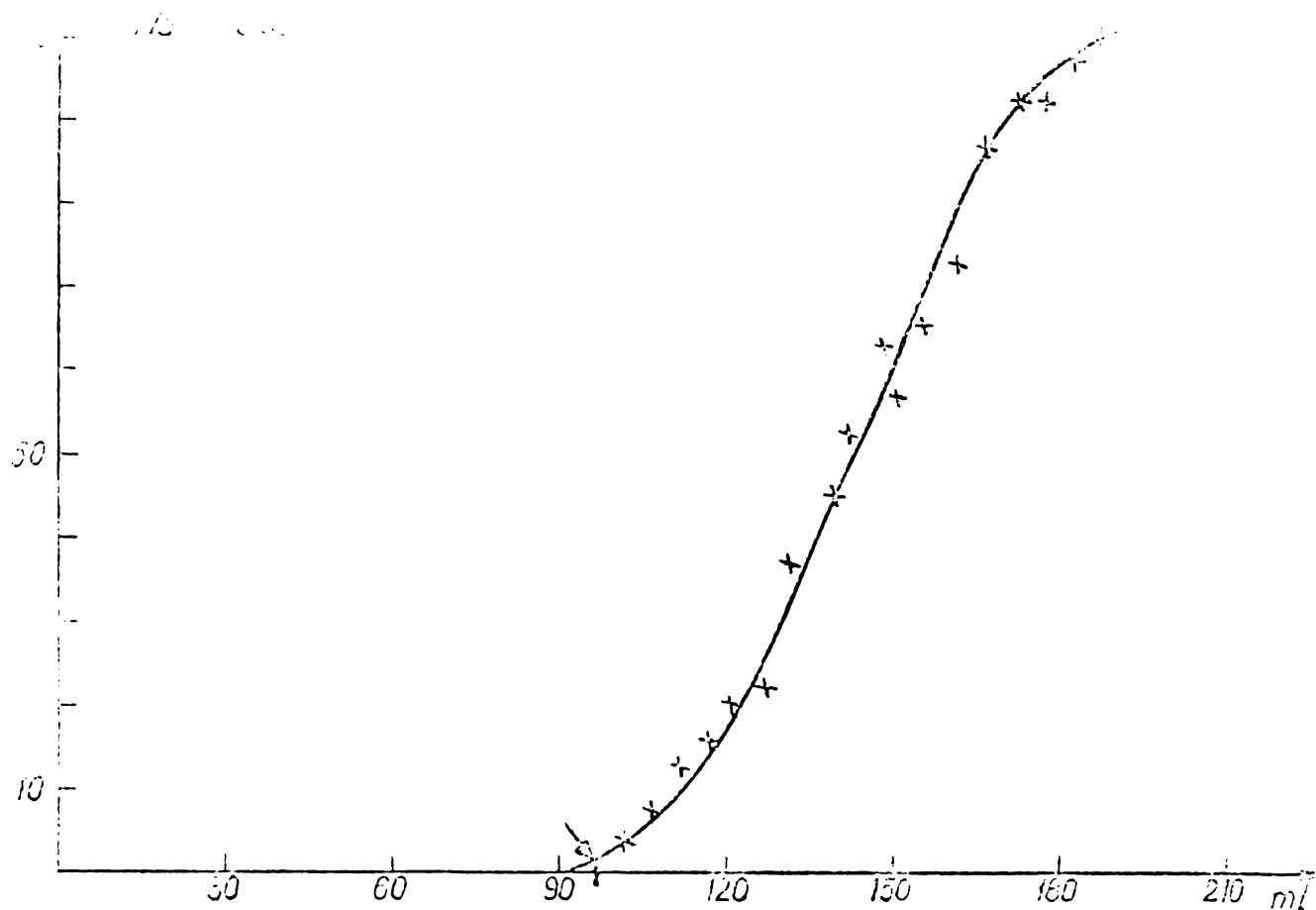


Fig.52. Procentul de Na în soluția percolată obținută la încărcarea cationitului CEPS-G cu 0,01 n NaCl.

Desigur cu cât coloana este mai lungă, deci drumul parcurs de soluție prin schimbător este mai mare, are loc o separare mai bună a fronturilor celor 2 cationi. Pentru aflarea gradului maxim de încărcare al cationitului s-au făcut determinări pentru cationii folosiți ulterior la separare în condiții identice de lucru (aceeași coloană, aceeași cantitate de schimbător și viteză de trecere a soluției). S-au folosit soluții 0,01 n ale cationilor luați în experimentări. Încărcarea cationitului cu ioni metalici studiați s-a urmărit prin evoluția acestora în soluția percolată pentru cicluri de 3 ml.

În cazul utilizării soluțiilor de cloruri de natriu și potasiu gradul maxim de încărcare al cationitului CEPS-G la percolarea acestora indică pentru Na^+ : 0,57 mval/g CEPS-G (fig.52,53) ceea ce reprezintă 71% din capacitatea totală de schimb ionic; iar pentru K^+ : 0,54 mval/g CEPS-G (fig.54) ceea ce reprezintă 70%

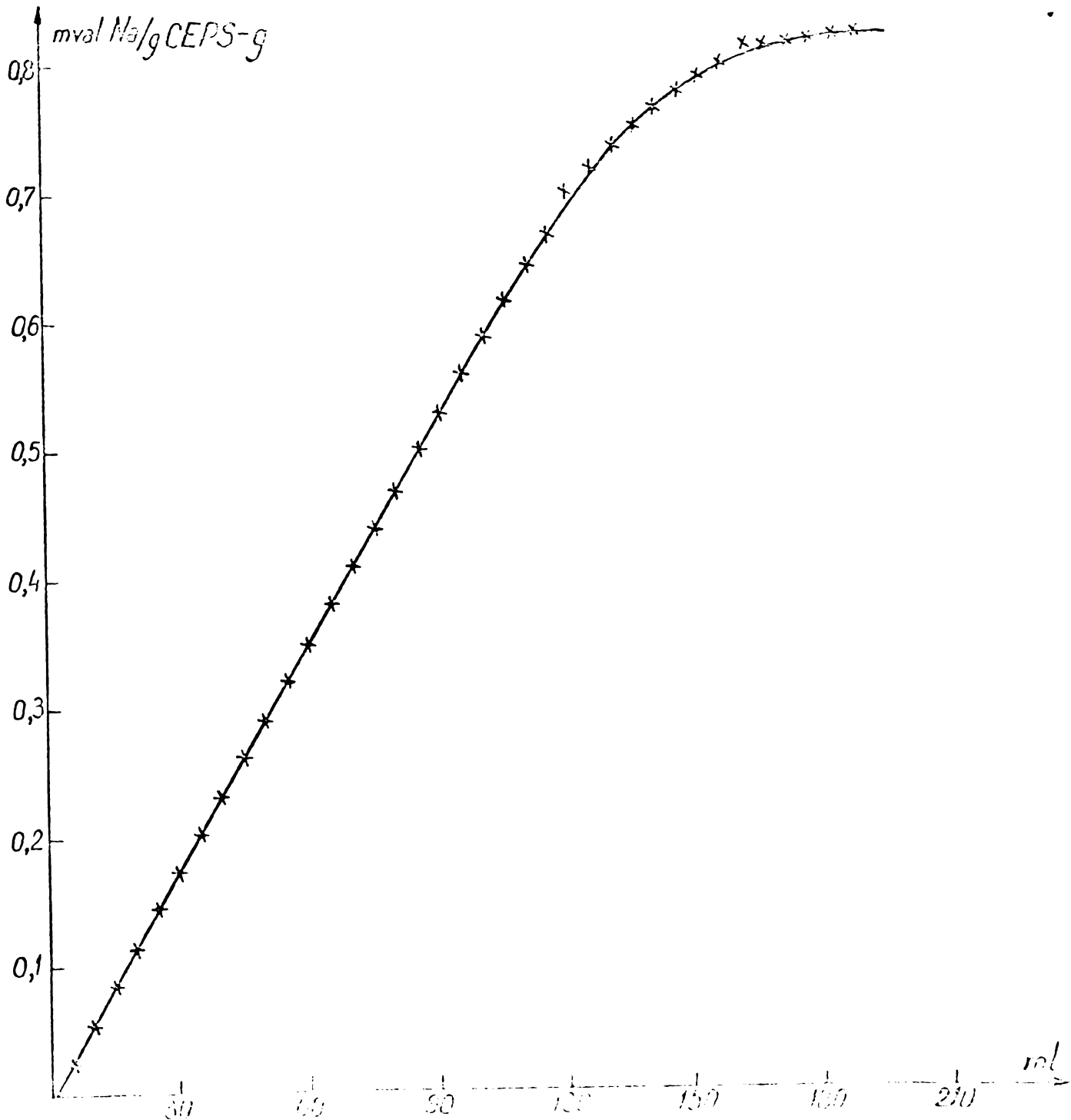


Fig. 53. Gradul de încărcare al cationitului CEPS-G la tratarea cu o soluție 0,01 n NaCl.

din capacitatea totală de schimb ionic. (Linia punctată din fig. 54 reprezintă cazul în care se atinge capacitatea totală de schimb ionic în raport cu K).

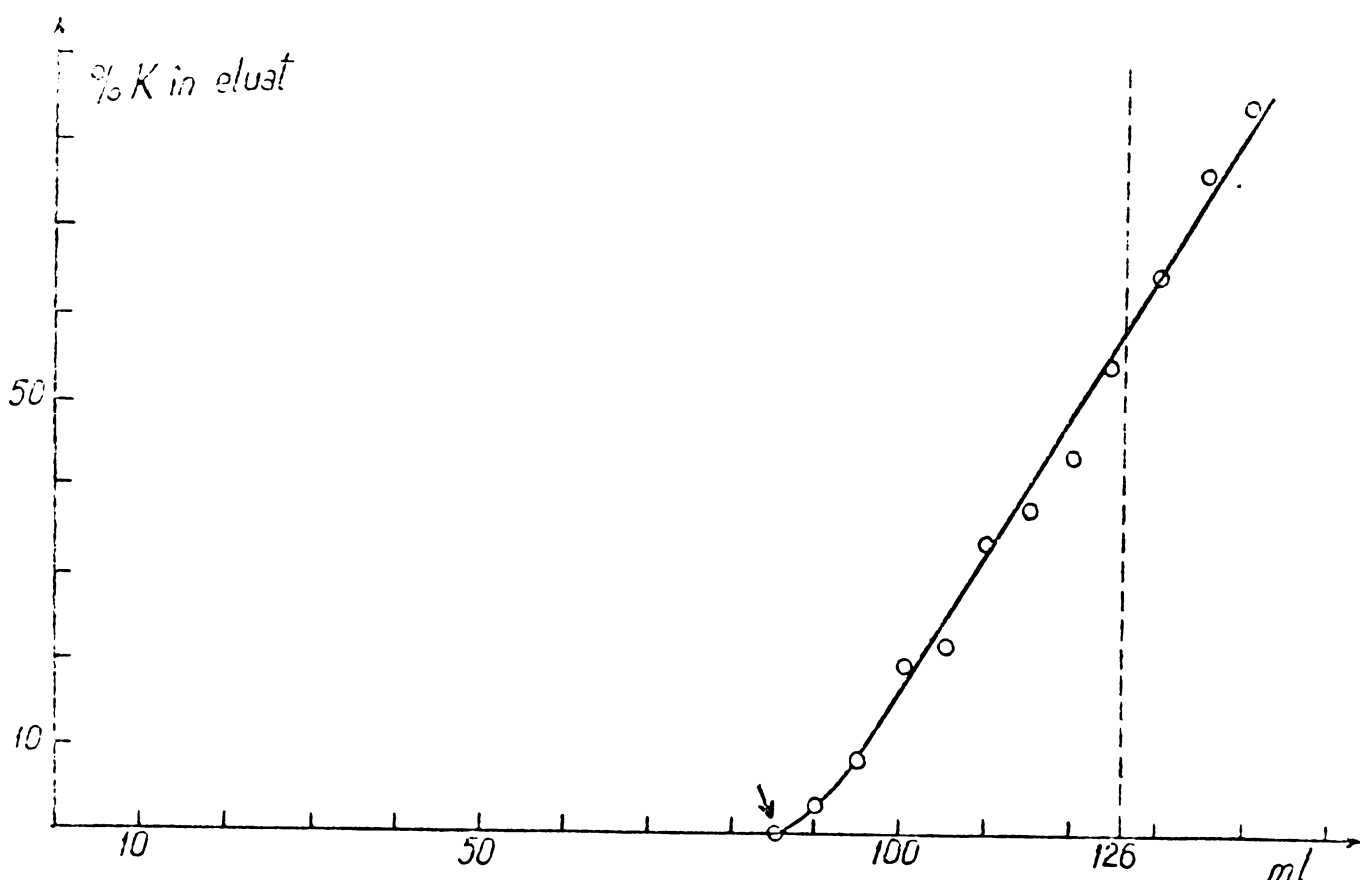


Fig. 54. Curba de eluare obținută la încărcarea cationitului CTPS-G cu o soluție 0,01 n KCl.

c) Eluarea schimbătorului

S-au făcut determinări referitoare la gradul de eluare al cationului reținut pe schimbător cu ajutorul acidului perchloric și clorhidric de diferite concentrații. S-au folosit fracțiuni de 3 ml (la începutul eluării) urmate de fracțiuni de 5 și respectiv 10 ml (la sfârșitul eluării).

Rezultatele obținute sînt reprezentate în figurile 55,56, 57,58.

Din determinările făcute rezultă că, pentru eluare, soluțiile 1 n HClO₄ și 0,1 n HCl sînt cele mai indicate.

Pe baza concluziilor desprinse din studiile referitoare la selectivitatea cationitului am putut trece la încercarea aplicării acestuia pentru separarea unor cationi ca Ag de Na, Ag de K și eventual Cs de Na (sau K). Din considerente practice cel mai mult ne-am ocupat de studiul primelor două posibilități de separare.

Toate separările s-au condus în condiții din mîncă respectînd modul de lucru precizat anterior.

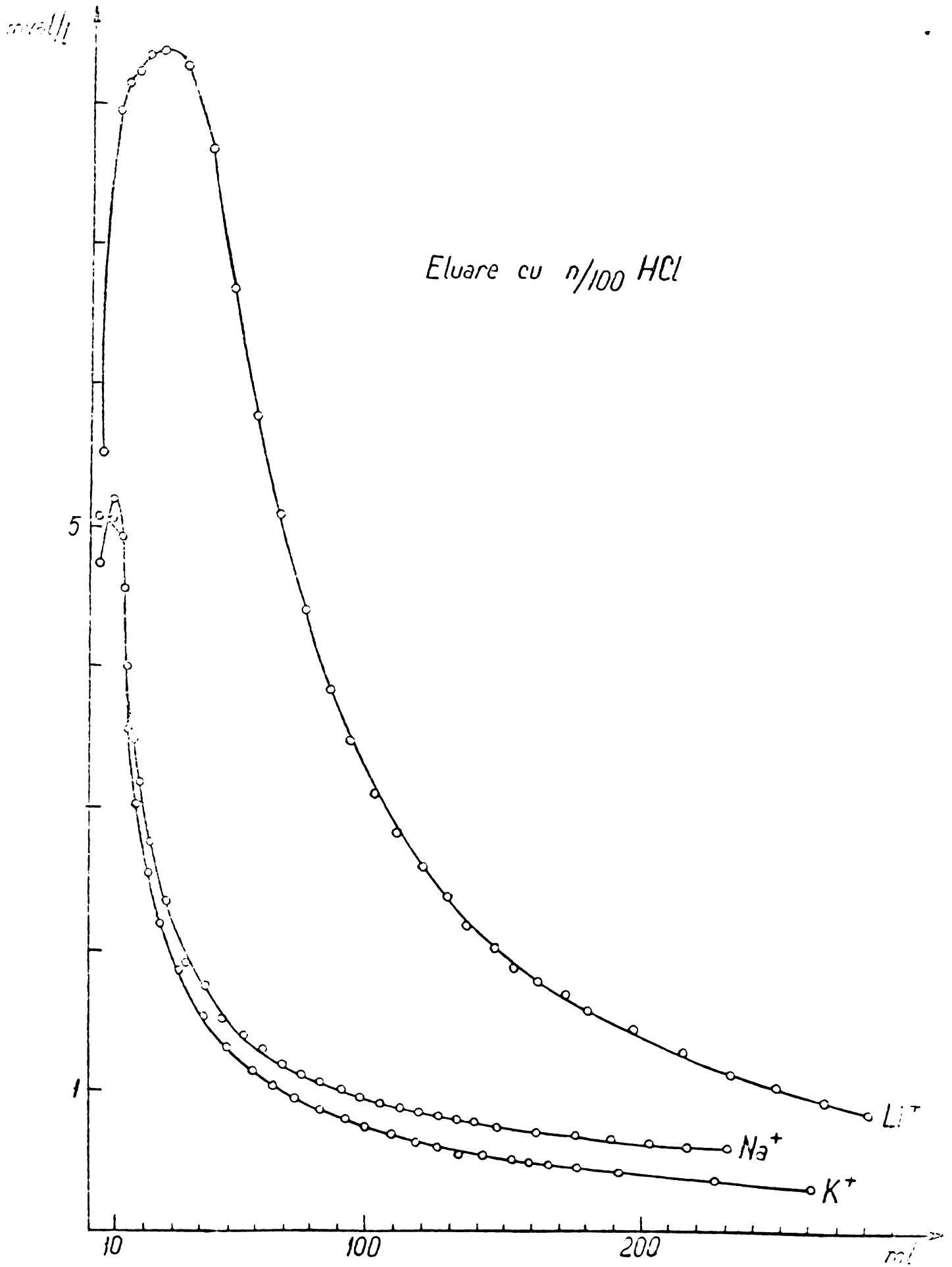


Fig. 55. Curbele de eluare pentru cationii Li^+ , Na^+ , K^+ cu o soluție 0,01 N HCl.

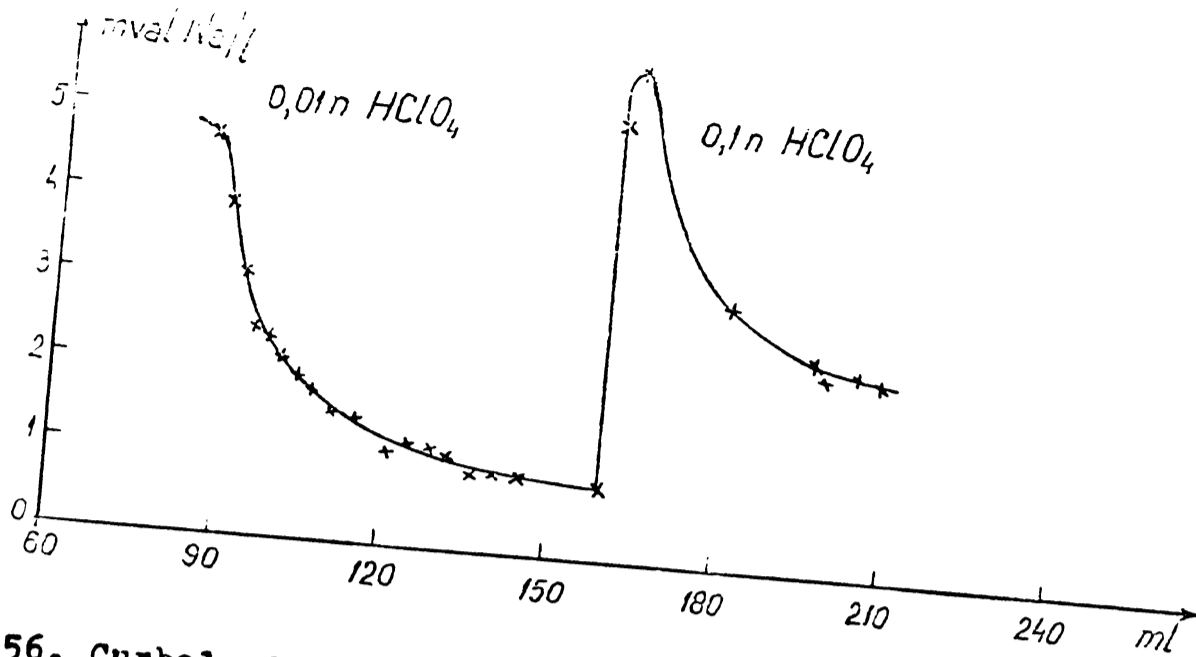


Fig. 56. Curbele de eluare pentru Na⁺ cu 0,01 n HClO₄ și 0,1 n HClO₄

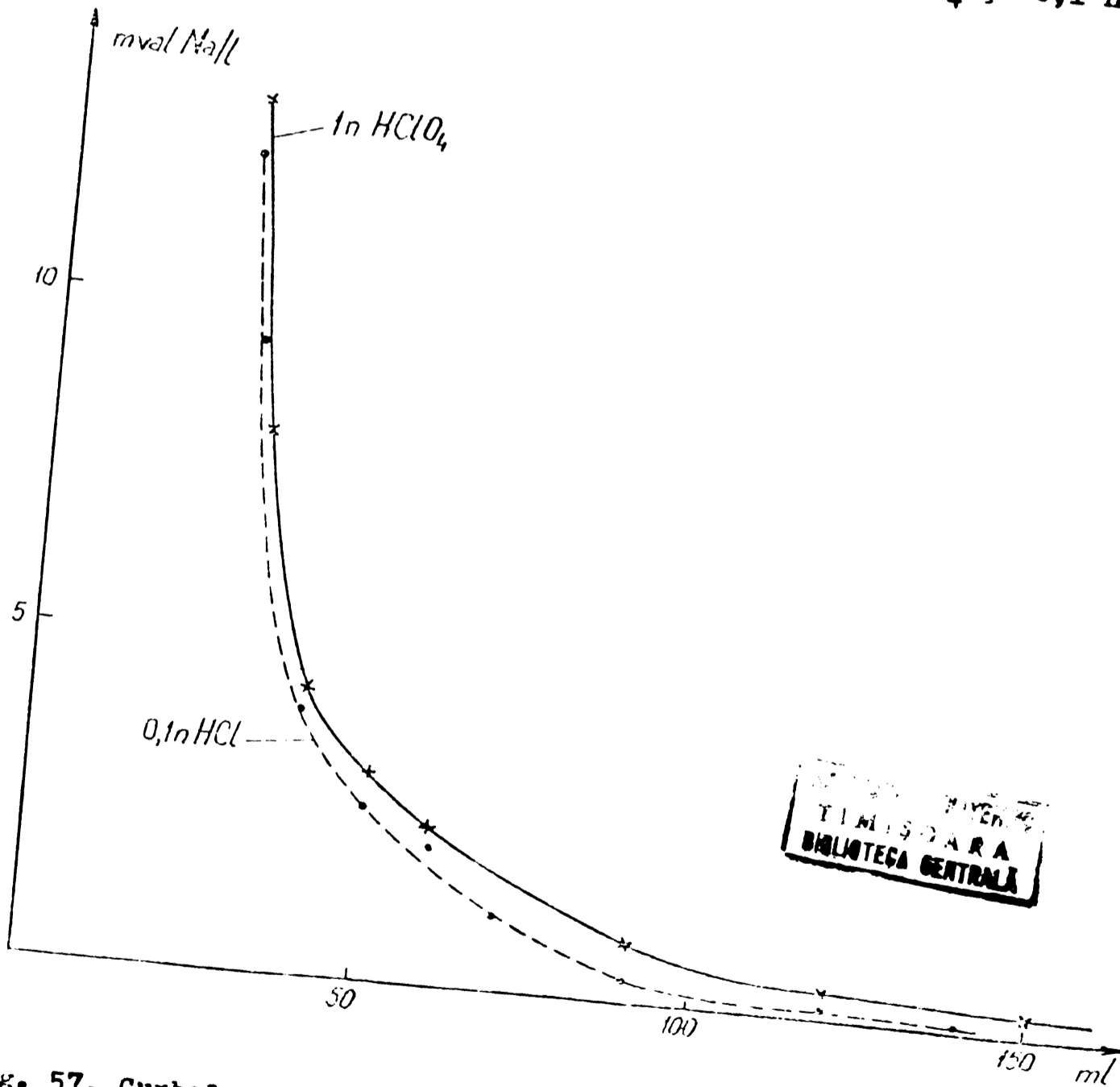


Fig. 57. Curbele de eluare pentru Na⁺ cu : a) 0,1 n HCl
b) 1 n HClO₄.

TIPIGRAFIA
BIBLIOTECA CENTRALA

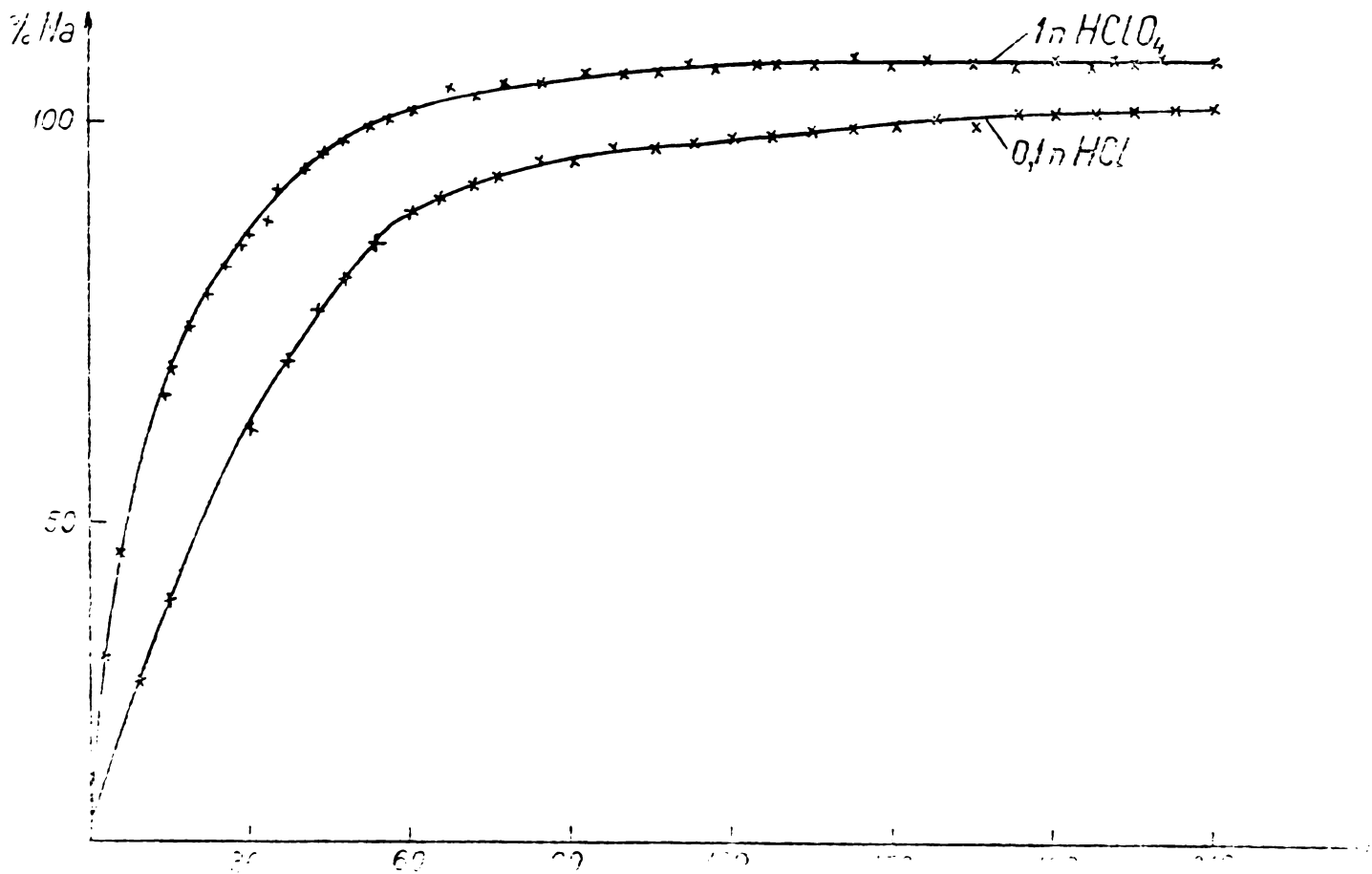


Fig. 58. Curbele integrale pentru eluarea Na^+ cu: a) 0,1 n HCl
b) 1 n HClO_4 .

B.VI.1. Separarea Mg/Na

Prin coloana de schimb ionic s-a trecut o soluție în care conținutul în ioni Na^+ era de 8 ori mai mare față de Mg^{2+} .

După cum rezultă din fig. 59 și tabelul 26 încă de la încărcare se produce o separare a Na de Mg. Se constată că Na este sorbit în proporție de 99,7% (procente greutate) în timp ce Mg numai în proporție de 1,3%.

În continuare s-au studiat condițiile optime de eluare a cationilor sorbiți și implicit de regenerare a cationitului.

Încercările de eluare cu soluție 0,001 n HCl nu au dat deloc rezultate mulțumitoare deoarece nu numai că nu s-a obținut nici o separare prin eluare a Na de Mg dar nici regenerarea cationitului nu s-a realizat satisfăcător.

După cum se vede și din fig. 60 și 61 rezultate mai bune s-au obținut folosind o soluție 0,1 n HCl. Totuși la un volum relativ mare (60 ml) se eluează numai cca 40% (% greutate) din Na sorbit.

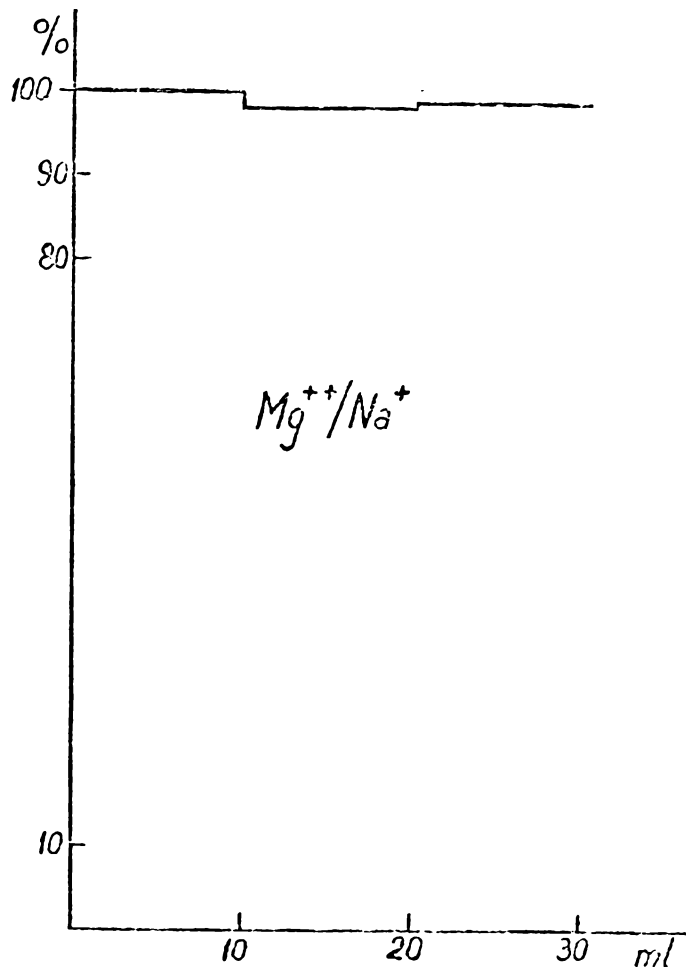


Fig.59. Separarea Mg^{2+} de Na^+ la trecerea soluției Na-Mg prin colonița cu cationit CERS.

Tabelul 26. Incărcarea cationitului pentru separarea Na/Mg.

Colonița : 1,78 g CERS-I g grăunțit

Incărcare: de 3 ori 10 ml (0,009 n NaCl + 0,0012 n $MgCl_2$) (compoziția aproximativă a apei de mare)

Viteza de încărcare: 12-13 picături/minut
(1,8-2 ml în 5 minute)

Fracțiuni	ppm ^x)	10^{-5} n	% greutate din soluția inițială
Na			
1	0,375	1,63	0,2
2	1,01	4,39	0,5
3	0,62	2,7	0,3
Mg			
1	14,4	118	100
2	14,1	116	97,9
3	14,15	116	98,3

reținere pe cationit : 99,7% Na și 1,3% Mg

^x) Determinările au fost făcute cu Spektrometer 400 de absorbție atomică Perkin Elmer (Mg s-a determinat în absorbție, iar Na în emisie)

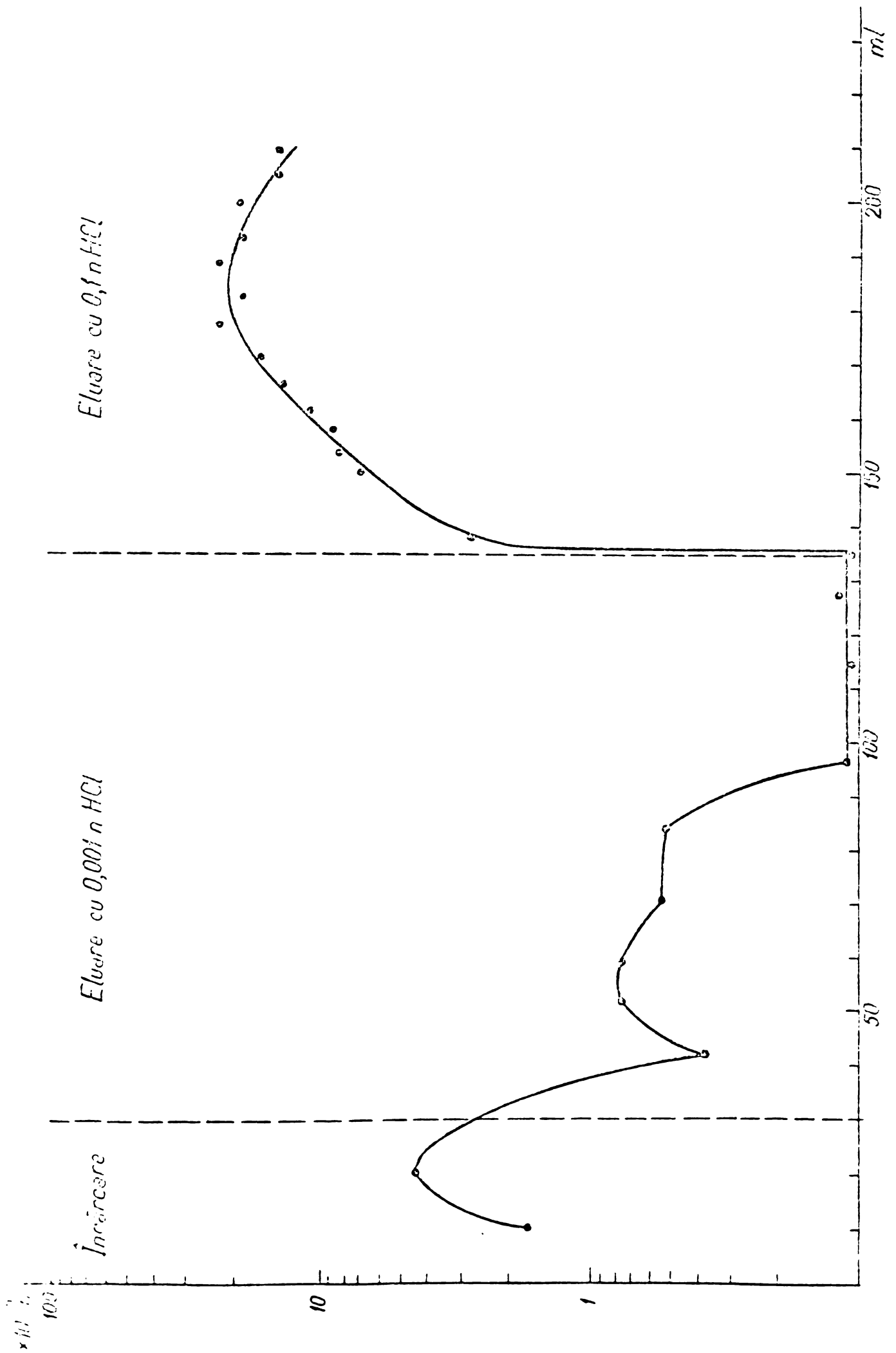


Fig. 60. Eluarea Na⁺ (la separarea Mg/Na).

INSTITUTUL POLITEHNIC
TIMIȘOARA
BIBLIOTECA CENTRALĂ

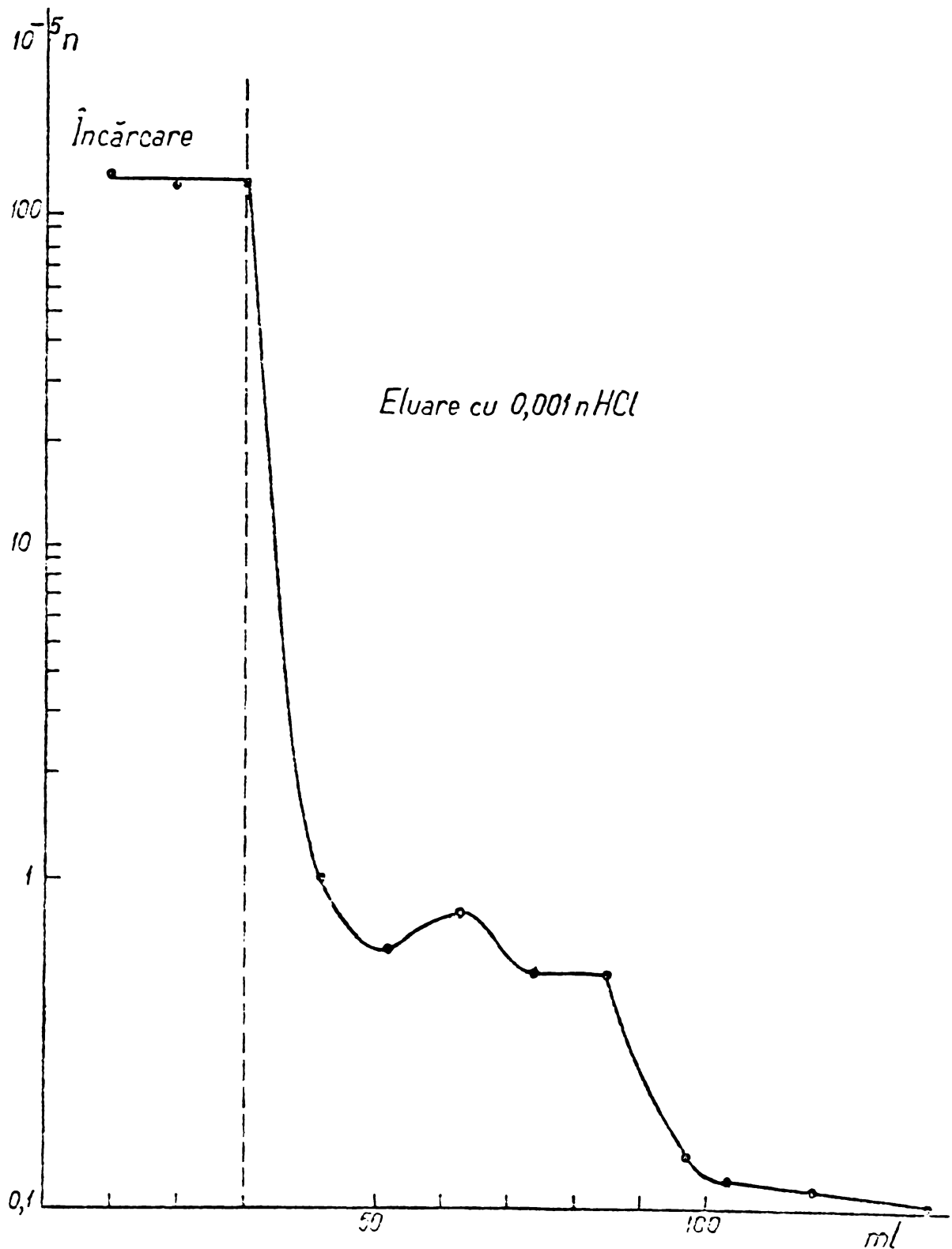
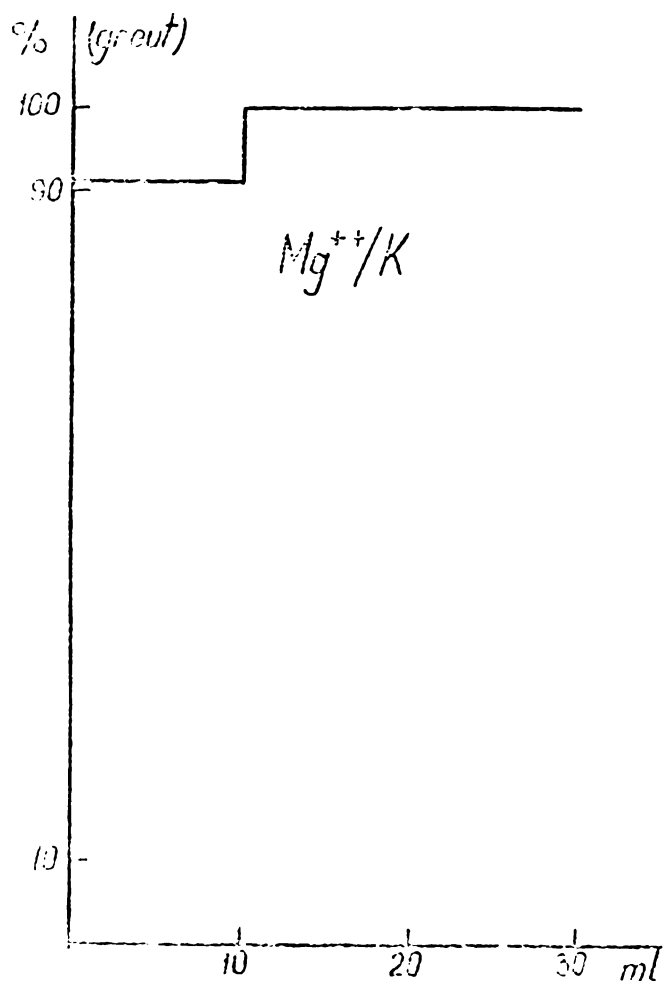


Fig. 61. Eluarea Mg (la separarea Mg/Na).

S-a constatat că eluarea Na și implicit regenerarea schimbătorului se realizează în condiții optime cu o soluție 1 n $HClO_4$, care cu toată concentrația mărită nu conduce la reducerea Ce(IV) la Ce(III) din cationit (fenomen semnalat la utilizarea unor soluții de HCl mai concentrate decât 1 n).

2. Separarea K/g

Tot în condiții dinamice s-a studiat separarea Mg de K dintr-o soluție în care raportul K:Mg era de 8:1.



După cum rezultă din fig.62 și tabelul 27 încă de la încărcarea cationitului CEPS se produce o separare practic totală a Mg de K. Se constată că K este sorbit în proporție de 99,9% (% greutate) în timp ce Mg numai 3,66%.

Fig.62. Separarea Mg^{2+}/K^{+} la trecerea soluției K-Mg prin coloana cu cationit CEPS-G.

Tabelul 27. Incărcarea cationitului pentru separarea K/g.

Colonița : 1,96 g CEPS-I 6 grăunțit

Incărcare : de 3 ori 10 ml (0,009 n HCl + 0,0012 n $MgCl_2$)

Viteza de încărcare: 11 picături/minut (1,65 ml în 5 minute)

Fracțiuni	ppm ^x)	$10^{-5}n$	% greutate din soluția inițială
K			
1	0,007	0,015	0,0015
2	0,007	0,015	0,0015
3	0,007	0,015	0,0015
Mg			
1	14,38	107,7	91
2	13,09	118,3	100
3	13,09	118,3	100

reținut pe cationit : 99,9% K și 3,66% Mg

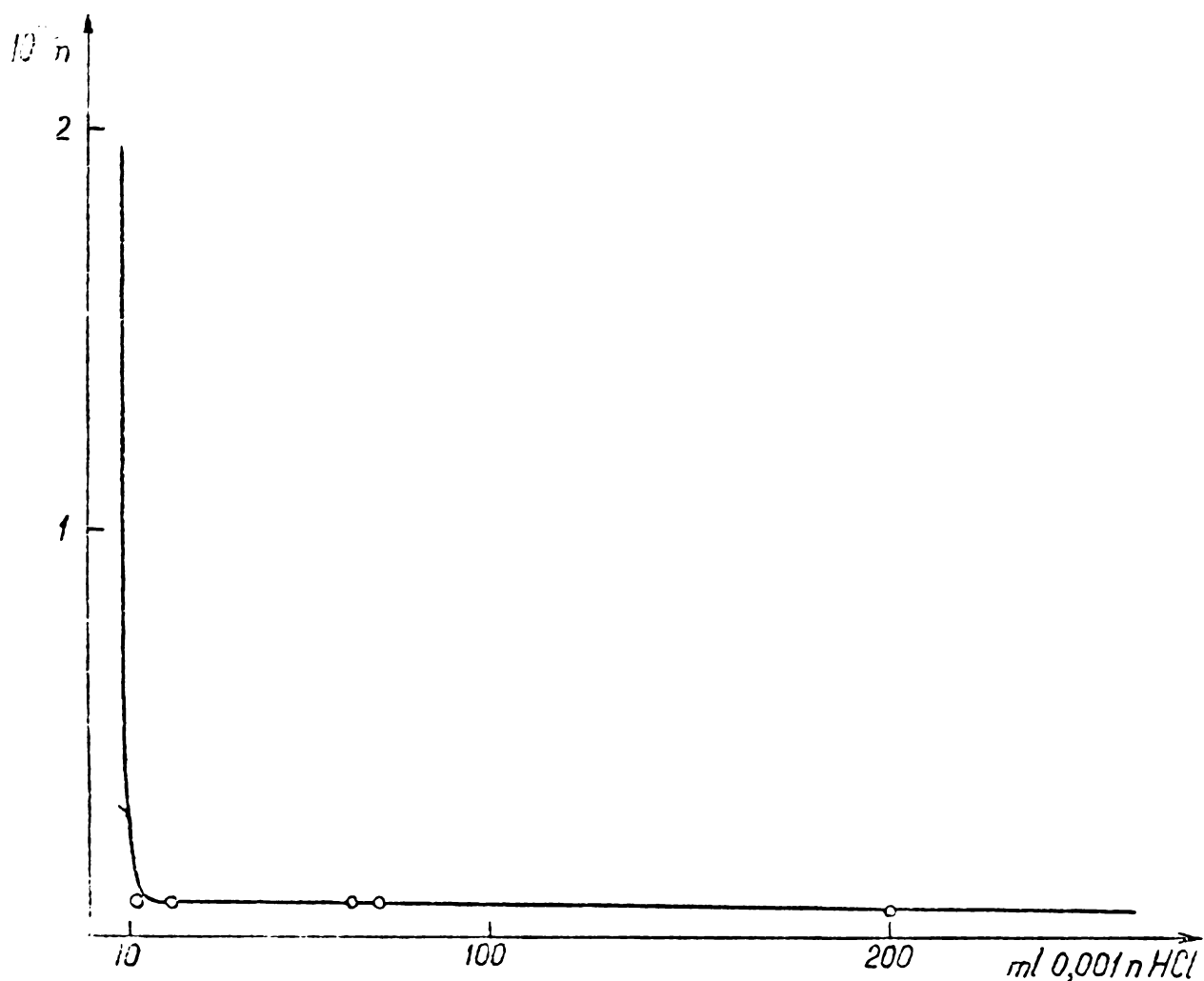


Fig. 63. Eluarea Mg cu 0,001 n HCl.

Din fig.63 se observă că la ultimile 2 fracțiuni rezultate de la încărcarea cationitului separarea Mg de K este practic de 100%.

În continuare s-a trecut la eluarea cationilor sorbiți cu o soluție 0,001 n HCl. În acest caz se constată o eluare practic totală a Mg sorbit chiar după prima fracțiune folosită. În schimb K mult mai puternic reținut nu este aproape de loc eluat în aceste condiții (v.fig.63).

Eluarea K și regenerarea schimbătorului se realizează în condiții foarte bune cu o soluție 1 n $HClO_4$ la fel ca în cazul Na.

În concluzie, experimentările făcute în condiții dinamice mi-au permis să apreciez eficiența cationitului C2PS sintetizat în cazul în care apar situații de prezență simultană a ionilor Na și Mg, respectiv K și Mg, când atât Na^+ cât și K^+ se rețin practic 100% pe cationit, în timp ce ionii de Mg^{2+} se regăsesc în efluent.

C O N C L U Z I I

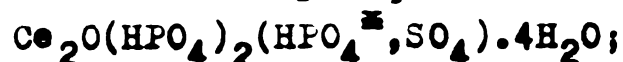
In lucrarea de față sînt prezentate rezultatele obținute în sinteza, proprietățile și aplicațiile unui nou tip de schimbător de ioni anorganici și anume : fosfat-sulfatul de ceriu (IV).

Studiile și cercetările efectuate au condus la desprinderea următoarelor concluzii :

1. Din cele 11 probe sintetizate în condiții diferite din punct de vedere al : raportului molar al componentilor $[PO_4]/[Ce]$ și $[PO_4]/[SO_4]$, pH-ului mediului de reacție, temperaturii de lucru, duratei de reacție, s-au luat în considerație atît sub aspect al cristalinității, al calităților de schimb ionic, cît și al randamentului în raport cu ceriu (IV) trei produși notați cu CEPS-IA, CEPS-IB și CEPS-IG.

2. Determinările întreprinse, referitoare la : compoziția chimică a cationitului, analizele termice ale cationiților în formă - H și - Na în condiții normale sau tratați termic în prealabil, spectre în I.R., studiul microscopic și röntgenografic al cristalinității, precum și studii referitoare la solubilitatea lor, au arătat că ioniții sintetizați prezintă :

- o compoziție unitară cu următoarea formulă brută :



- un aspect cristalin uniform care se păstrează și prin încălzire la $200^{\circ}C$, cînd prin eliminarea apei nu se produce o distrugere a rețelei cristaline ci numai o atrofiere a acesteia, fapt care denotă și stabilitatea lor termică bună.

- o solubilitate redusă. Așa cum rezultă din analizele întreprinse cu ajutorul unor cationiți sintetizați în condiții similare, dar marcați cu ^{144}Ce , solubilitatea în acid sulfuric și acid percloric 0,1 n este de ordinul 10^{-5} mol/l în ioni de ceriu.

3. Pentru a putea aprecia proprietățile de schimb ionic s-au făcut studii referitoare la capacitatea de schimb ionic a tipului de cationiți sintetizați, netratați și tratați termic, pentru diferiți cationi aflați în soluții apoase. Cele trei metode folosite în acest scop: metoda titrării, metoda indicatorilor radioactivi și metoda pH-metrică, oferă valori care concordă foarte bine între

ele, lucru care a permis ca în continuare, funcție de condițiile concrete intervenite în studiu să se aleagă cea mai convenabilă din punct de vedere practic.

- S-au studiat capacitățile de schimb ionic ale cationiților CEPS-A și CEPS-B pentru un număr de 24 de ioni aflați în soluție apoasă la 25°C.

- Pe baza datelor obținute referitoare la cationii alcalini și alcalino-pământoși se constată influența a doi factori asupra capacității de schimb ionic, și anume : a parametrului Debye-Hückel (predominant la începutul grupei) și a razei ionice cristalografice.

- Aceștia prezintă capacități bune de schimb ionic pentru cationi ca: Li^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ , Tl^+ , Ca^{2+} , Pb^{2+} . Un aspect interesant apare și la cationii Ni^{2+} și Co^{2+} când cel din urmă este de cea 8,5 ori mai bine reținut decât Ni^{2+} .

- S-a constatat de asemenea, utilitatea cationiților sintetizați pentru separarea unor cationi aflați în soluții fierbinți ($\sim 100^\circ\text{C}$), fără a fi necesară o răcire prealabilă. În schimb la cationiții calcinați la 250°C se constată o scădere puternică a capacității de schimb ionic fapt care se datorește, așa cum arată diagrama Röntgen, unei modificări profunde a rețelei cristalografice.

4. Din studiile cinetice ale procesului de schimb ionic s-a constatat că:

- treapta determinantă de viteză, așa cum ne arată rezultatele obținute pe baza testului de întrerupere, este difuziunea în particula de cationit CEPS;

- există un raport de separare funcție de timp deosebit de bun pentru perechile de cationi Na/Mg , K/Mg . În plus separarea acestor cationi aflați simultan în soluție este avantajată de capacitatea deosebit de mare a schimbătorului pentru cationii Na^+ și K^+ (0,85 și respectiv 0,736 mval/g) față de cea pentru Mg (0,07 mval/g).

- Calculul coeficienților de difuziune (\bar{D}), respectiv a parametrului \bar{A} (definit de relația $\bar{A} = \frac{\bar{D} \eta^2}{r^2}$), pe baza legilor lui Fick și a relației lui Vermeulen, au arătat următoarea succesiune:

$$\bar{A}_{\text{Na}} > \bar{A}_{\text{Li}} > \bar{A}_{\text{K}} > \bar{A}_{\text{Rb}} > \bar{A}_{\text{Cs}}$$

Pe baza datelor obținute s-a putut explica evoluția schimbului ionic pentru cationii alcalini și alcalino-pământoși ținând cont de doi factori: schimbarea razei ionice cristalografice și

și schimbarea parametrului Debye-Hückel al cationilor și anume :

- la început este preponderent efectul scăderii parametrului Debye-Hückel, ceea ce are ca urmare o creștere a capacității de schimb cu creșterea razei ionice cristalografice;

- după atingerea unui punct optim devine preponderent efectul creșterii razei ionice cristalografice, capacitatea de schimb scăzând cu creșterea în continuare a razei ionice cristalografice.

5. Un loc deosebit în lucrarea de față l-a ocupat studiul referitor la selectivitatea cationitului.

- Pentru ca să putem face o anticipare a selectivității s-a apelat la modelul Eisenman, cu ajutorul căruia s-a putut calcula bilanțul energetic individual pentru cationii alcalini și alcalino-pământoși interveniți în procesul de schimb ionic. Astfel s-au putut obține următoarele secvențe pentru selectivitate :



și



Pe baza acestor date, dublate de cele referitoare la capacitățile de schimb ionic, s-a putut conchide că se vor obține rezultate bune în cazul separării următoarelor perechi de cationi :
Na/Mg, K/Mg, Li/Mg.

- O altă mărime care ne-a permis să tragem concluzii referitoare la selectivitatea tipului de cationiți sintetizați a fost coeficientul de repartiție.

S-a studiat variația coeficientului de repartiție într-un domeniu de pH cuprins între 1 și 5,5 (soluție apoasă) la temperaturile de 25°C și 50°C. Observând mărimile relative ale coeficienților de repartiție se constată că schimbarea valorii pH-ului nu influențează ordinea coeficienților de difuziune ai metalelor alcaline.

Pe baza datelor obținute s-a constatat că scăderea coeficientului de repartiție la micșorarea pH-ului este influențată în cea mai mare măsură de mărimea coeficientului de difuziune al cationilor (în special pentru cei alcalino-pământoși) și de selectivitatea cationitului față de aceștia (mai ales pentru cationii alcalini).

- O imagine grafică a selectivității schimbătorului în diferite condiții de lucru s-a obținut cu ajutorul izotermelor de schimb ionic.

6. Determinările experimentale efectuate au scos în evidență că noul tip de schimbător de ioni sintetizat și studiat, prezintă ca principală calitate o selectivitate deosebită față de unii ioni metalici ca : Na^+ , K^+ .

7. Experimentările efectuate în condiții dinamice au permis să apreciem eficiența cationitului CEPS sintetizat în cazul separărilor:

- Na^+ de Mg^{2+}

și - K^+ de Mg^{2+}

când ionii de Na^+ , respectiv K^+ se rețin practic 100% pe cationit, în timp ce ionii de Mg^{2+} se regăsesc în efluent.

8. Datorită selectivității pe care o prezintă cationitul CEPS sintetizat, proprietate deosebit de importantă pentru scopuri practice, se va continua și în viitor studiul posibilității separării unor ioni aflați în prezența altora.

B i b l i o g r a f i e

1. G. Helffrich : "Ionenaustauscher" Band I, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1959
2. Martin J. Fuller, Chromatogr. Rev. 1971, 14(1), 45-76
3. x x x International Atomic Energy Agency, Wien (Österreich), Juni 1972, IAEA, T-17/10-10/136
4. J. H. Amphlett, Inorganic Ion Exchangers, Elsevier, Amsterdam, 1964
5. S. A. Zatorova și colab., Ionnyi Obmen, Leningr. Gos. Univ. 1965, 3
6. A. Clearfield, G. Smith, Inorg. Chem., 1969, 8, 431
7. A. Clearfield, J. Thomas, J. Phys. Chem., 1969, 73, 3424
8. A. Zatorova și V. Veselý, J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, 32, 3939-48
9. G. H. Nancollas și A. V. Kulkarni, J. Inorg. Nucl. Chem., 1969, 31, 365
10. G. Alberti, A. Celulli, E. Constantino, G. Lissacchi, L. Orrecco, Ion Exch. Process. Ind., Rep. Conf. 1969 (pub. 1970) 317-21, oc. Chem. Ind., London, In. Lond. (1970) (690712)
11. Pedro Sanchez Latonoro, Engng. Mag., Inform. U.S. Ind., 1971, 25(1), 9-16
12. J. Jolivet și J. Lefebvre, Rev. Chim. Ind., 1972, 9(6), 845-62
13. B. G. Novikov, E. A. Bolinskaya și S. A. Zatorova, Vestn. Leningrad. Univ., Fiz. Khim., 1971, (1), 29-35
14. B. G. Novikov, E. A. Bolinskaya și S. A. Zatorova, Vestn. Leningrad. Univ., Fiz. Khim., 1971, (1), 35-42
15. R. C. Yates, U.S. 3.666.514 (Cl. 106-280B; Co9c), 30 Mai 1972
Appl. 815.425; 1 April 1969, 3 pagini.
16. R. C. Yates, U.S. 3.634.286 (Cl. 25-3135; Bolj), 11 Ian. 1972,
Appl. 8.40.528, 9 Juli 1969, 4 pagini.
17. K. S. Rai, K. Krishna Rao, Indian J. Technol. 1972, 10(6), 229-32
18. H. Venkataramani, K. S. Venkateswarlu, Report 1971, 100/1-123,
23 pagini, I.I.T.

19. G. Bat, I. Thiberge, A. Calvaire; Fr. 1.586.625 (Cl. Bold), 27 Febr. 1970, Appl. 4 Ian. 1968, 2 pagini.
20. I. J. Brumas, African Ind. Chemist., 1965, 19, 26, 48, 68, 87, 148
21. Saisho Katanabe, Hiroyuki Iwakura, Japan 70, 18.974 (Cl. 13F.12), 29 Juni 1970; Appl. 31 Okt. 1966, 8 pagini.
22. V.F. Mikavyi și E.I. Naukorovo, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorgan. Mater., 1965, 1, 108
23. V.F. Mikavyi și V.D. Komarov, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorgan. Mater., 1969, 5, 180
24. L. Sirtes, L. Zsinka, K.B. Zaborenko și B.Z. Jofa, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 1967, 54, 215
25. J. Prooport, Com. Energie At. (France), appt. 24-n 2835 (1966)
26. S. Ahrland, J. Albertsson, L. Johansson, B. Hihlgard și E. Nilsson, Acta Chem. Scand., 1964, 18, 707
27. L.M. Sharygin, A.A. Pospelov și V.G. Chukhlentsev, Radiokhimiya, 1969, 11, 568
28. Idem, ibid., 1965, 7, 744
29. G.H. Nancollas și V. Pekárek, J. Inorg. Nucl. Chem., 1965, 27, 1409
30. A. Clearfield și J.A. Stynes, J. Inorg. Nucl. Chem., 1964, 26, 117
31. G. Alberti și E. Ferrace, J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, 30, 317
32. A. Clearfield, R.H. Blessing și J.A. Stynes, J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, 30, 2249
33. F. Fournier și L. Winand, Bull. Soc. Chim. France, 1968, 1829
34. S. Ahrland și J. Albertsson, Acta Chem. Scand., 1969, 23, 1446
35. A. Clearfield și G.D. Smith, J. Colloid. Interface Sci., 1968, 28, 325
36. A. Clearfield și G.D. Smith, Inorg. Chem., 1969, 8, 431
37. A. Clearfield și G.D. Smith, J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, 30, 327
38. V. Vesely, V. Pekárek și A. Uvarov, Bull. Soc. Chim. (France), 1968, 1832

39. I.A.Korshunov, A.M.Petrov, N.G.Chernorukov, *Tr.Khim.Khim. Tekhnol.* 1972, (1), 135-40
40. V.D.Komerov și V.P.Tikavyi, *Vestn.Akad.Nauk.Belorus. SSSR, Ser.Khim.Nauk* 1971, (3), 108-10
41. S.Torrace, G.Albanti, S.Platania, A.Saccol, L.Galli, *Int. Arch. Process. Ind., Pop. Conf. 1969 (Pub.1970)* 315-17, *Soc. Chem. Ind., London (Engl.)*
42. S.J.Harvie, G.H.Nancollas, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1970, 32(12), 3923-37
43. G.Albanti, U.Constantino, S.Alluli, M.Massucci, M.Pelliccioni, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1973, 35(4), 1347-57
44. Yasuhiko Saito, Isao Tomita, *J. Chromatogr.* 1972, 71(3), 538-41
45. A.Clearfield, A.S.Medina, *J. Phys. Chem.*, 1971, 75(24), 3750-6
46. G.H.Nancollas și S.J.Harvie, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1968, 30, 273
47. G.Albanti, U.Constantino, M.Pelliccioni, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1973, 35(4), 1327-38
48. A.Clearfield, W.L.Duox, J.M.Garcos, A.S.Medino, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1972, 34(1), 329-37
49. Hiroko Sekino, Isao Tomita, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1973, 46(3), 1005-6
50. A.Clearfield și J.M.Troup, *J. Phys. Chem.*, 1970, 74, 2578
51. Yoshitsugu Hasegawa, Hisashi Aoki, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1973, 46(3), 836-8
52. A.Clearfield și J.M.Troup, *J. Phys. Chem.*, 1973, 77(2), 243-7
53. T.S. Murthy, K.V.Balasubramanian, M.Ananthakrishnan, R.N.Varno, C.Malhotra, *Proc. Chem. Symp., 2nd 1970 (Pub.1971)*, 171-7, Dept. At. Energy, Bombay, India, (CONF-70 1148 (vol. 21))
54. S.Ahrland, A.Oskarsson și A.Nikåsson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1970, 32, 2069
55. V.I.Savelieva și E.B.Khlolytina, *Tr. Mosk. Khim. Tekhnol. Inst.* 1963, No.43, 89

56. P.S. Batanero, S. May, Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, (7), 2749-54
57. S. Marei, H.F. Aly, H. Zakareie, Fresenius' Z. Anal. Chem. 1972, 258(4),
282-3
58. H.F. Aly, S. Marei, H. Zakareie, Mikrochim. Acta 1973, (1), 1-7
59. E.S. Boichinova și R.B. Cherverina, Jur. Prikl. Khim., 1968, XLI, 2656-
60
60. R.B. Chetverina și E.S. Boichinova, Ionnyi Obmen Ionity, 1970,
36-9 (Editat G.V. Samsonov, "Nauka", Leningrad
URSS
a facultăților de Chimie și Inginerie Chimică
61. Irina Constantinescu, *Comunicare la sesiunea științifică* 1974
62. I. Pogani, M. Banciu, *Metode fizice de analiză în chimia organică*,
Ed. Tehnică, 1974.
63. A.L. Ruvarac și V.D. Marijanac, J. Chromatogr. 1973, 76(1), 22-8
64. V. Vesely, A. Ruvarac și L. Sedlakova, J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, 30,
1101
65. E.D. Hont și L.H. Baetsle, Mededel. Koninkl. Vlaam. Acad. Wetenschap.,
Belg., Kl. Wetenschap, 1965, 27, 31.
66. A.I. Shafiev, Yu.V. Efiremov, V.M. Nikolaev, G.N. Yakovlev, Radiokhimiya,
1971, 13(1), 126-9
67. A.I. Shafiev, Yu.V. Efiremov, V.M. Nikolaev, G.N. Yakovlev, Radio-
khimiya, 1971, 13(1), 129-31
68. E.P. Horwitz, J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, 18, 1861
69. J. Albertsson, Acta Chem. Scand., 1966, 20, 1689
70. E.A. Materova și P.A. Skabichevskii, Ionnyi Obmen, Leningr. Gost.
Univ. 1965, 56
71. G. Alberti și E. Torracca, J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, 30, 1093
72. S. Ahrland, G. Carlsson, J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, 33, 2229-2246
73. S. Marei, S.K. Shakshooki, Radiochem. Radioanal. Lett., 1972, 11(3-4),
187-91
74. S. Vaidyanathan și L.H. Baetsle, Radiochem. Radioanal. Lett., 1970,
5(4-5), 247-57

75. J. Aret, J. Henry, G. Balou și C. Beaudet, Bull. Soc. Chim. France, 1965, 3590
76. S. Michel și A. Weiss, Z. Naturforsch., B., 1967, 22, 1100
77. G. Alberti, R. Cardini-Calli, U. Constantino și E. Torraceo, J. Inorg. Nucl. Chem., 1967, 29, 571
78. Yu. D. Dolmatov, Z. N. Bulevina, M. Yu. Dolmatova, Radiokhimiya, 1972, 14(4), 526-30
79. B. N. Laskovin, V. A. Coldobina și I. M. Kopanov, Tevet. Metal., 1973, (1), 22-24
80. Yu. V. Egorov, N. V. Branitsina, N. N. Malugina, Izv. Ural. Politekh. Inst 1970, No. 184, 86-9
81. N. V. Branitsina, Yu. V. Egorov, V. E. Feninykh, Izv. Akad. Nauk SSSR. Neorg. Mater. 1970, 6(12), 2178-82
82. N. V. Branitsina, Yu. V. Egorov, L. V. Vesilenko, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 1971, 7(9), 1543-7
83. I. de Bruyne, J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, 32, 346-7
84. R. J. Fuller, J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, 33 (2), 559-66
85. U. Constantino și A. Casperoni, J. Chromatogr., 1970, 51, 289
86. G. Alberti și U. Constantino, J. Chromatogr. 1970, 50, 482
87. L. Szirtes și L. Zsinke, Chem. Zvesti. 1967, 21, 620
88. B. Z. Iofa, L. Szirtes și L. Zsinke, Radiokhimiya, 1968, 10, 491
89. P. Nagy, J. Fraissard, A. Deulle, Bull. Soc. Chim. Fr., 1970, (6), 2222-8
90. L. Szirtes, L. Szirtes, Acta Chim. (Budapest) 1971, 69(3), 49-64
91. E. Letteridge, P. Nagy, J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, 33(10), 3537-66
92. L. Zsinek și L. Szirtes, Radiochim. Radioanal. Lett., 1969, 2, 257
93. V. Tokarek și A. Benesova, J. Inorg. Nucl. Chem., 1964, 26, 1743
94. V. Vesely, V. Tokarek și M. Albrecht, J. Inorg. Nucl. Chem., 1965, 27, 1159
95. V. Tokarek, V. Vesely și J. Ullrich, Bull. Soc. Chim. France, 1968, 1844

96. V. Pekorek și V. Vesely, J. Inorg. Nucl. Chem., 1965, 27, 1151-59
97. V. Vesely și V. Pekorek, J. Inorg. Nucl. Chem., 1965, 27, 1419
98. Yu. I. Sukharev, Yu. V. Egorov, N. N. Instovalov, Zh. Khim. Fiz., 1971, 16(4), 1626-30
99. I d e m , Zh. Prikl. Khim. (Leningrad) 1972, 45(10), 2214-18
100. Minoru Nomura, Mitsuo Abe, Takuji Ito, Nippon Kagaku Zasshi, 1972, (3), 529-33
101. Tsuneo Kobayashi, Kogyo Kagaku Zasshi 1970, 73 (8), 1797-1801
102. S. K. Iyer, K. R. Krishnamoorthy, S. Sankar Das, Anal. Chim. Acta, 1972, 60(2), 454-7
103. D. Vissers , Ph.D. Thesis, University of Wisconsin, Madison (1959)
104. R. A. Cillo , Ph.D. Thesis, University of Wisconsin, Madison (1963)
105. G. G. Necco, J. L. Weiner, J. P. Galli, Report AFOSR-64-1018 (1964)
106. K. H. König, E. Meyn, J. Inorg. Nucl. Chem., 1967, 29 , 1153
107. K. H. König, E. Meyn, J. Inorg. Nucl. Chem., 1967, 29, 1519-1526
108. G. Alberti, U. Constantino, E. P. Gregorio, P. Galli, E. Terrace, J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, 30 , 295
109. K. H. König, G. Eckstein, J. Inorg. Nucl. Chem., 1969, 31, 1179
110. K. H. König, G. Eckstein, J. Inorg. Nucl. Chem., 1972, 34(12), 3771-9
111. K. H. König, G. Garten, J. Inorg. Nucl. Chem., 1973
112. G. E. Tetzold, Die Gammametrie, 1955, Verlag Chemie - GmbH, Weinheim
113. H. Glon, Z. anal. Chem., 1933, 95 , 305
114. S. S. Ahluwalia, J. Korkisch, Anal. Chim. Acta, 1964, 31, 552
115. K. H. König, E. Meyn, G. Eckstein, Anal. Chim. Acta, 1968, 42 , 540
116. H. Leese, Anal. Chem. 1954, 26 , 1581
117. L. Sites ed. ~~Handbook~~ Handbook of analytical chemistry, New York-London - Toronto, 1 ed., 1963
118. P. Ans-Lou, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band I, 3 Aufl., Berlin - Heidelberg - New York, 1967
119. K. Nakamoto, Infrared Spectra of Anorganic and Coordination Compounds, New York, 1963

120. S.J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Wiley, 1958
121. I.V. Tananaev, V.F. Vasilieva, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1964, 9, 115
122. I.V. Tananaev, K.E. Chudinova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1962, 7, 1185
123. A.I. Uliyanov, *Bull. Akad. Science USSR*, 1963, 1063
124. G. Smith, G. Frank, A.S. Cott, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 1940, 12
125. C.E. Crouthamel, *Applied Gamma-Ray Spectrometry*, Pergamon, 1960
126. F. Wolf, H. Hürtig, *Chem. Techn.*, 1966, 18, 1
127. K. Brdicka, *Grundlage der physikalischen Chemie*, Berlin, 1967
128. *Taschenbuch der Mathematik*, 7 Auflage Frankfurt a. M., 1967
129. J.A. Marinsky, *Ion Exchange*, vol. I, Dekker, New York, 1966
130. R.K. Barrer, *Diffusion In and Through Solids*, Cambridge Univ. Press., New York, (1941)
131. T. Vermeulen, *Ind. Engng. Chem.*, 1953, 45, 1664
132. B. Reichenberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, 75, 1675
133. G.G. Müller, *Praktikum der Quantitativen Chemischen Analyse*. B. G. Teubner Verlag, Leipzig, 1962
134. Schwarzenbach, *Die komplexometrische Titration*, Birkh. Verlag Stuttgart 1955
135. C.D. Nenitzescu, *Chimie Generală*, Ed.
136. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, ed. 3-a, 1960, pag. 514
137. J. Kielland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 1675-78
138. G. Eisenman, *Biophys. Journ.*, 1962, 2, 259-278
139. E. Glueckauf, *Trans. Faraday Soc.*, 1964, 60, 572
140. J.A. Marinsky, *Ion-Exchange*, vol. II, Dekker, New York, 1969
141. S. Cherry, *The Ion-Exchange Properties of Zeolites*, in ref. No pag. 89-132
142. L.M. Korems, *Ion-Exchange in Glasses*, in ref. 140, pag. 1-42
143. Reichenberg, *Ion-Exchange Selectivity*, in ref. 129
144. A. Ringden, *Complex tion in Analytical Chemistry*
145. D.R. Roscinsky, *Chem. Rev.*, 1965, 65, 467

146. K.H.König, Constantinescu Irina - Verteilungs-Koeffizienten für die Alkalien und Erdalkalien in Abhängigkeit vom pH-Wert an Cer(IV)-phosphat-sulfat; lucrare în curs de publicare în R.F.G.
147. K.H.König, Irina Constantinescu - Trennungen Na/Ag und K/Ag an Cer(IV) - phosphat -sulfat; lucrare în curs de publicare în R.F.G.