

Р.А. ЮСУПОВ, О.В. МИХАЙЛОВ

**ГЛУБОКИЙ ИОННЫЙ ОБМЕН
В МЕТАЛЛОСУЛЬФИДНЫХ
ИМПЛАНТАХ**



АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Р.А. ЮСУПОВ, О.В. МИХАЙЛОВ

**ГЛУБОКИЙ ИОННЫЙ ОБМЕН
В МЕТАЛЛОСУЛЬФИДНЫХ
ИМПЛАНТАТАХ**



Казань 2004

УДК 53.03.13

ББК 34.315

Ю 91

Издание осуществлено по решению Экспертного совета АН РТ при финансовой поддержке Фонда НИОКР РТ (грант № 07-7.4-215/2004(Ф))

Рецензенты:

член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор *В.Г. Бамбуров*

доктор химических наук, профессор *В.Ф. Марков*

доктор физико-математических наук, профессор *В.Ю. Петухов*

Юсупов Р.А., Михайлов О.В.

Ю 91 Глубокий ионный обмен в металлокомплексных импланатах. – Казань: Фэн, 2004. 220 с., илл.

В монографии впервые систематизированы и обобщены результаты исследований ионообменных и сорбционных процессов, протекающих при контакте твердофазных и полимер-иммобилизованных сульфидов *p*- и *d*-элементов с водными растворами различных металлокомплексов. Особое внимание удалено учету влияния на эти процессы физико-механического состояния твердой фазы (мелкодисперсных осадочных форм, тонких поликристаллических пленок и наноразмерных кристаллов), синтезу металлокомплексов в этих состояниях из водных растворов, а также математическому моделированию и количественному описанию т.н. глубокого ионного обмена с учетом влияния лигандов, входящих в состав металлокомплексов.

Монография предназначена для специалистов в области химии твердого тела и технологии производства и использования неорганических соединений, сорбентов, мембран, а также легирования материалов. Она может быть также полезна для преподавателей, аспирантов и студентов химических факультетов университетов и химико-технологических вузов в процессе обучения и научно-исследовательской работе при моделировании сложных равновесных процессов.

Библиография - 386 назв.

© Р.А. Юсупов, О.В. Михайлов

ISBN 5-7544-0241-4

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	6
ВВЕДЕНИЕ	10
Список условных сокращений	14
Список символов и их назначение	14

ГЛАВА 1. СИНТЕЗ МЕТАЛЛОСУЛЬФИДНЫХ ИМПЛАНТАТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ.....	16
1.1. Синтез твердофазных микрокристаллических металлосульфидов	16
1.2. Синтез металлосульфидных тонкопленочных систем	28
1.2.1. Синтез тонких поликристаллических пленок сульфида свинца (II).....	29
1.2.2. Тонкие поликристаллические пленки на базе других сульфидов р- и d-элементов	35
1.2.3. Теоретические аспекты комплексообразования в системах ион металла- вода- гидроксид-анион в водных растворах и их использование для синтеза металлосульфидных тонких пленок	41
1.2.4. Области совместного выделения твердых фаз.....	50
1.3. Синтез полимер-иммобилизованных металлосульфидов с nanoструктурным уровнем организации	55
1.3.1. Полимерные носители, используемые для иммобилизации металлосульфидов.....	55
1.3.2. Синтез полимер-иммобилизованных сульфидов р- и d- элементов	62
ГЛАВА 2. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ ИОННОГО ОБМЕНА В МЕТАЛЛОСУЛЬФИДАХ ПРИ КОНТАКТЕ ФАЗ ТВЕРДОЕ ТЕЛО/ РАСТВОР	68
2.1. Одностадийная диффузия ионов металлов в твердом теле... 68	
2.2. Моделирование ионного обмена при контакте фаз водный раствор иона металла - тонкая поликристаллическая металлосульфидная пленка	76

2.2.1. Теоретическое описание кинетики ионного обмена в рамках представлений о многостадийности процесса	76
2.2.2. Расчёт параметров трёхстадийной диффузии ионов металлов в тонких поликристаллических пленках	80
2.3. Моделирование ионного обмена при контакте фаз водный раствор иона металла - наноструктурированная полимер- иммобилизованныя металлосульфидная матрица	92
2.3.1. Специфика ионного обмена в гель-иммобилизованных металлосульфидах.....	92
2.3.2. Расчёт параметров двухстадийной диффузии ионов металлов в в желатин- и агар-иммобилизованных металлосульфидных имплантатах	99
2.4. Основы расчета параметров ионного обмена в динамическом режиме при контакте фаз металлосульфид – водный раствор соли металла	108
ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ТИПА ИМПЛАНТАЦИИ МЕТАЛЛОСУЛЬФИДОВ НА ХАРАКТЕР СОРБЦИИ И ИОННОГО ОБМЕНА	117
3.1. Сорбция ионов металлов микрокристаллическими металлосульфидами	117
3.2. Сорбция ионов металлов микрокристаллическими металлосульфидами в тонкопленочных имплантатах	128
3.2.1. Сорбция и ионный обмен $M(II) \rightarrow Ag(I)$, $M(II) \rightarrow M'(II)$ в тонких пленках PbS, CuS и FeS	128
3.2.2. Расчет времени сорбции при заданной степени конверсии и толщины тонкой пленки	145
3.2.3. Фазовый состав и фазовые превращения в металлосульфидах и тонкопленочных металлосульфидных имплантатах	147
3.3. Сорбция ионов металлов нанокристаллическими металлосульфидами в полимер-иммобилизованных системах	154
3.3.1. Кинетика и механизм сорбции ионов $Ag(I)$ агар- иммобилизованными металлосульфидами	154
3.3.2. Фазовый состав и фазовые превращения в металлосульфидных полимер-иммобилизованных системах	164
3.3.3. Кинетика сорбции ионов $Ag(I)$ желатин-иммобилизованными металлосульфидами	170

ГЛАВА 4. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ И ИОННЫЙ ОБМЕН В МЕТАЛЛОСУЛЬФИДНЫХ ИМПЛАНТАХ	175
4.1. Влияние комплексообразующих неорганических и органических веществ на процессы сорбции в металлосульфидных имплантатах	175
4.1.1. Кинетика ионного обмена $Ag(I)/Pb(II)$ в тонких пленках PbS при наличии в системе координационных соединений $Ag(I)$ с различными азот- и серусодержащими лигандами	179
4.1.2. Извлечение ионов серебра(I) из водных растворов аминных комплексов $Ag(I)$ тонкими пленками PbS	192
4.2. Использование теории сложных равновесий для интерпретации ионного обмена в присутствии комплексообразующих реагентов	195
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	199
ПРИЛОЖЕНИЕ	202
Список баз данных и программных продуктов для расчетов и моделирования процессов глубокого ионного обмена	202
ЛИТЕРАТУРА	205