Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. М. ПАНЧЕНКОВ, П. А. АКИШИН и Н. Н. ВАСИЛЬЕВ

О ТЕРМОИОННОЙ ЭМИССИИ СИЛИКАТНЫХ И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ИОНООБМЕННИКОВ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 15 IV 1955)

Ионную эмиссию накаленных солей следует рассматривать как наложение двух одновременно протекающих процессов:

1) термической диссоциации молекул соли на атомы, которые затем ионизуются по механизму поверхностной ионизации (зависимость степени ионизации от температуры описывается формулами Саха — Ленгмюра ([1]) и Стародубцева ([2])), и

2) испарения ионов с поверхности ионного кристалла (собственно термоионная эмиссия).

Следовательно, возрастание интенсивности ионной эмиссии солей можно получить как за счет увеличения эффективности ионизации путем увеличения поверхности соприкосновения нагреваемой соли с металлом (вольфрамовый порошок ([3], [4]) и многонитевой источник ионов ([5])), так и за счет увеличения ионной составляющей эмиссии. Последнего можно достигнуть расшатыванием кристаллической решетки и увеличением числа дефектов структуры эмиттора, а также использованием в качестве эмиттеров ионов веществ с так называемой открытой структурой *. В поисках эффективных источников ионов мы шли по второму пути, и знание свойств алюмосиликатных ионообменников привело нас к мысли использовать их в качестве эмиттеров ионов. Замещение ионом Al^{+3} иона Si^{+} в кремнекислородном тетраэдре при образовании структуры алюмосиликата создает нескомпенсированный заряд кристаллической решетки, для нейтрализации которого необходимо присоединение положительного иона. Присоединенный ион водорода может активно участвовать в реакции ионного обмена, обусловливая кислые свойства алюмосиликатных ионообменников, на что было указано еще В. И. Вернадским ([18]). При реакции ионного обмена катионы будут располагаться не только на поверхности, но и между слоистыми пакетами внутри кристаллической фазы. Есть основания предполагать, что такой замещенный алюмосиликат будет иметь свойства, присущие веществам с открытой структурой, т. е. иметь структурно не закрепленные, свободно дрейфующие катионы, вследствие чего у него следует ожидать аномально высокой ионной проводимости и интенсивной термоионной эмиссии. В алюмосиликатных плавах и стеклах, применявшихся в качестве эмиттеров ионов ([9–13]), ионы щелочных металлов входят в кристаллическую решетку. Возможно, этим и объясняется, что эмиссия из нагретых стекол и плавов часто не имеет достаточной интенсивности и стабильности во времени.

* Открытой структурой обладают, например, высокотемпературные модификации α-AgJ и α-Ag_2HgJ_4, в которых ионы металла перемещаются по всему объему кристалла. Переход от низкотемпературных модификаций к высокотемпературным осуществляется непрерывно и сопровождается явлениями, характерными для перехода из упорядоченного состояния в неупорядоченное ([6–8]).

Важным вопросом является методика введения исследуемого вещества в эмиттор; ряд способов подготовки образца к анализу является длительной процедурой, связанной со спеканием, сплавлением, прокалкой и т. д. ([3], [4], [10], [14]). Алюмосиликатный ионообменник приготовлялся по методу, описанному ранее ([15]), смешением алюмогеля и геля кремневой кислоты при тщательном их растирании. Полученная смесь гелей высушивалась, а затем прокаливалась в трубчатой печи в токе сухого воздуха. Небольшое количество полученного алюмосиликата растиралось в агатовой ступке и помещалось в раствор соляной кислоты для вытеснения из него попавших в процессе приготовления катионов. После 20-минутной обработки кислотой и промывания бидистиллированной водой алюмосиликатный ионообменник для насыщения ионом анализируемого элемента помещался на 20 мин. в раствор соответствующей соли. Извлеченный из раствора и промытый водой замещенный алюмосиликат в виде тонкой суспензии наносился на танталовый нагреватель (ленточку) ионного источника масс-спектрометра *. При нагревании ленточки током до определенной температуры выходной прибор усилителя масс-спектрометра регистрировал ионный ток соответствующего изотопа. С целью установления оптимального состава и оптимальных условий приготовления эмиттора была изучена зависимость интенсивности и стабильности эмиссии от состава и режима термической обработки (температуры и времени прокаливания) алюмосиликатов. В совершенно идентичных условиях (прокаливание при 550° в течение 3 час.) были приготовлены алюмосиликатные ионообменники следующего молярного состава:

I. $Al_2O_3 \cdot SiO_2$; II. $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$; III. $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$; IV. $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$;

V. $Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$; VI. $Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$; VII. $Al_2O_3 \cdot 7SiO_2$; VIII. $Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$.

Образцы алюмосиликатов насыщались ионом лития из 10% раствора хлористого лития. При температуре ленточки 700° был зарегистрирован ионный ток $(Li^+)^7$ достаточной величины. Эта температура ленточки нагревателя сохранялась во всех опытах с литием. Во всех опытах по воз-

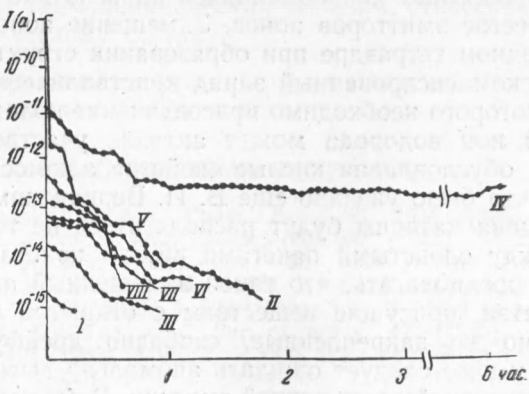


Рис. 1. Кривые эмиссии $(Li^+)^7$ алюмосиликатов различного состава (цифры у кривой соответствуют номерам образцов)

можности соблюдались одинаковыми: количество наносимого эмиттора, его дисперсность, площадь нанесения, форма и размер танталовых ленточек нагревателя.

* Работа проводилась на масс-спектрометрах типа МС-3 и МС-4, изготовленных по техническим заданиям МГУ.

На рис. I представлены графики изменения ионного тока лития во времени алюмосиликатов различного состава. Образцы *I*, *II*, *III*, *V*, *VI* и *VII* показали незначительную эмиссию ионов, образец *VIII* — значительную, но неустойчивую эмиссию и лишь образец *IV* (состав $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$) — значительную и стабильную эмиссию.

Эти результаты указывают на наличие связи между термоионной эмиссией, составом и структурой алюмосиликатов. При исследовании синтетических алюмосиликатных катилизаторов разного состава найдено ([15-17]), что при одинаковой удельной поверхности и одинаковом распределении пор по радиусам их активность проходит через максимум при одном и том же соотношении окиси алюминия и окиси кремния в катализаторе. Максимальные превращения углеводородов и максимальные значения констант скоростей получаются для катализаторов, содержащих 30% Al_2O_3 и 70% SiO_2, что отвечает составу $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot xH_2O$.

Чрезвычайно интересен и не случаен тот факт, что максимум термоионной эмиссии алюмосиликатов совпадает (по составу алюмосиликата) с максимумом каталитической активности; это позволяет предполагать и искать более глубокую связь между этими явлениями.

Исследование термоионной эмиссии замещенного литием алюмосиликата от времени его прокаливания при приготовлении показывает

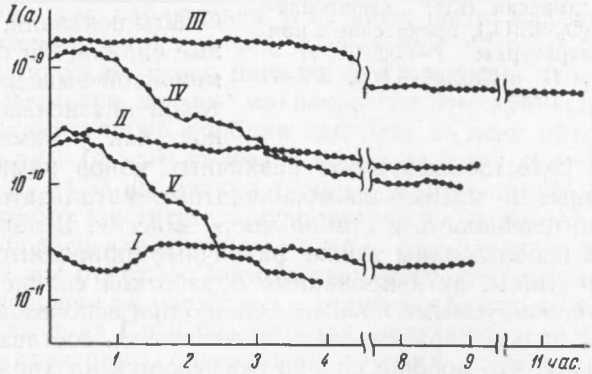


Рис. 2. Кривые эмиссии $(Li^+)^7$ алюмосиликатов (состава $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$) различного времени прокаливания: *I* — 15 час., *II* — 25 час., *III* — 50 час., *IV* — 100 час., *V* — 200 ч.

(см. рис. 2) увеличение интенсивности и стабильности эмиссии $(Li^+)^7$ из прокаленных алюмосиликатов (оптимальное время прокаливания 25—50 час.). Эмиссионные свойства алюмосиликатов существенно зависят от температуры прокаливания их при приготовлении. Термоионная эмиссия образцов с повышением температуры прокаливания (см. рис. 3) возрастает, проходит через максимум, лежащий около 600°, а затем снижается, давая резкий спад интенсивности и стабильности при температуре прокаливания 1000°. Эти опыты также указывают на наличие связи и известного параллелизма между термоэмиссионными и каталитическими свойствами алюмосиликатов, так как каталитическая активность алюмосиликатов в зависимости от температуры их приготовления изменяется аналогичным образом.

Для получения ионов различных элементов предлагается использовать замещенный катионом исследуемого элемента алюмосиликат состава $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$, прокаленный при температуре 500—650° в течение 25—50 час. Этот эмиттор ионов может быть успешно применен для масс-спектрометрического изотопного анализа многих элементов, так как, варьируя pH растворов, а также используя свойство ионов к взаимному вытеснению, можно ввести в ионообменник различные катионы. Для про-

ведения изотопного анализа лития достаточно 1 мл раствора соли, содержащего $5 \cdot 10^{-7}$ г иона лития.

При исследовании эмиссии алюмосиликатов, насыщенных катионами элементов IV периода, было найдено, что ионы меди, цинка и кобальта, входя в ионообменник, не эмиттируются из замещенных алюмосиликатов, приготовленных описанным способом. Повидимому, в этих случаях связь между катионом и кристаллической решеткой алюмосиликата оказывается более прочной. Однако термоионная эмиссия может быть вызвана введением в эмиттор очень малых количеств некоторых элементов, являющихся своего рода промоторами (по аналогии с катализом) эмиссии.

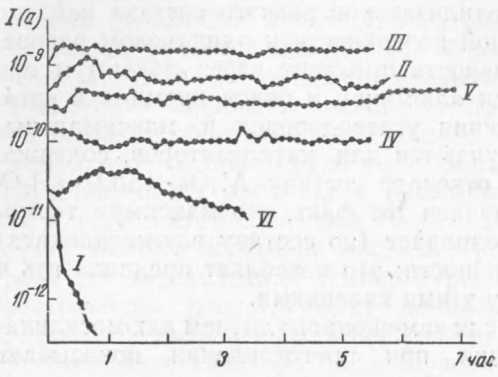


Рис 3. Кривые эмиссии $(Li^+)^7$ алюмосиликатов (состава $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$), прокаленных при различных температурах: *I* — 300°, *II* — 500°, *III* — 600°, *IV* — 650°, *V* — 800, *VI* — 1000°

Из изложенного очевидно, что следует ожидать наличия термоионной эмиссии и у других термостойких замещенных силикатных ионообменников *. Опыты показали, что замещенные силикагели обладают термоионной эмиссией, хотя и не такой интенсивной и стабильной, как у замещенных алюмосиликатов. В качестве эмитторов различных ионов нами опробованы магний-силикатные и магний-алюмосиликатные катализаторы, показавшие хорошую интенсивность и стабильность эмиссии. В качестве эмитторов могут быть использованы также различные природные алюмосиликаты, например глины, активированные обработкой соляной кислотой и насыщенные анализируемыми ионами. Однако при использовании природных соединений нельзя гарантировать идентичность состава эмиттора от образца к образцу, что вообще сильно сказывается на характере ионной эмиссии. Мы полагаем, что дальнейшие исследования термоионной эмиссии различных синтетических силикатов, расширяя аналитические возможности масс-спектрометрии, будут одновременно способствовать выяснению строения и свойств силикатов и алюмосиликатов, в частности механизма их каталитического действия.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
15 IV 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. Н. Добрецов, Электронная и ионная эмиссия, М., 1950. [2] С. В. Стародубцев, Тр. физ.-техн. инст. АН УзССР, **2**, 5 (1948). [3] I. Koch, Zs. f. Phys., **100**, 669 (1936). [4] H. Hinterberger, Naturwiss., **34**, 52 (1947). [5] M. Inghram, W. Chupka, Rev. Sci. Instr., **24**, 518 (1953). [6] L. Strock, Zs. f. phys. Chem., **25**, 441 (1934). [7] J. Ketelaar, Trans. Farad. Soc., **34**, 880 (1938). [8] J. Ketelaar, Zs. f. phys. Chem.. **26**, 327 (1934). [9] H. Bondy, Zs. f. Phys., **95**, 46 (1935). [10] J. Blewett, Phys. Rev., **50**, 464 (1936). [11] J. Beaussier, G. Couchet, C. R., **233**, 1013 (1951). [12] М. А. Еремеев, Г. А. Юрьева, ЖТФ, **23**, 430 (1953). [13] М. А. Еремеев, Л. Х. Аш, там же, **23**, 435 (1953). [14] A. Brewer, J. Am. Chem. Soc., **58** 365 (1936). [15] Г. М. Панченков, К. В. Топчиева, Вестн. МГУ, № 2, 39 (1946). [16] К. В. Топчиева, Г. М. Панченков, И. Г. Зырин, Вестн. МГУ, № 6, 105 (1948). [17] Ш. Батталова, Г. М. Панченков, К. В. Топчиева, ЖФХ, **26**, 903 (1952). [18] В. И. Вернадский, О группе силиманита и роли глинозема в силикатах, 1891; Очерки геохимии, 1934.

* Возможно, что и другие термостойкие замещенные ионообменники будут обладать термоионной эмиссией. Так, например, нами обнаружено, что замещенный литием сульфоуголь при нагревании эмиттирует ионы лития.