
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

GIULIO ALBERTI, ARMINIO CONTE, EUGENIO TORRACCA

Preparazione e proprietà elettrochimiche di membrane inorganiche a scambio ionico

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 35 (1963), n.6, p. 548–554.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_35_6_548_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica. — *Preparazione e proprietà elettrochimiche di membrane inorganiche a scambio ionico* (*). Nota di GIULIO ALBERTI, ARMINIO CONTE ed EUGENIO TORRACCA, presentata (**) dal Socio V. CAGLIOTI.

Le prime membrane inorganiche costituite da sostanze aventi una elevata concentrazione in gruppi ionogenici e una grande stabilità chimica sono state preparate recentemente in questo Laboratorio supportando il fosfato di zirconio su fibre di vetro [1]. Membrane simili sono state anche ottenute da Dravnieks e Bregman, mescolando tale scambiatore inorganico con polvere di teflon e pressando a caldo [2].

Tali membrane sono state inizialmente preparate al fine di utilizzarle in quei casi nei quali le membrane organiche a scambio ionico possono subire alterazioni (alta temperatura ed elevate dosi di radiazioni ionizzanti).

Ulteriori ricerche effettuate in questo Laboratorio hanno mostrato poi che, dalla determinazione di alcune proprietà elettrochimiche, quali la conducibilità ed il potenziale di membrana, era possibile ricavare utili informazioni sul meccanismo di scambio ionico del fosfato di zirconio stesso. Abbiamo ritenuto quindi interessante esaminare più dettagliatamente le proprietà elettrochimiche di membrane costituite da fosfato di zirconio. Sono state inoltre preparate nuove membrane inorganiche costituite da ossido di zirconio, da antimonio di zirconio e da fosfomolibdato ammonico, e ne sono state determinate alcune proprietà elettrochimiche.

PARTE SPERIMENTALE.

Reattivi. — Tutti i reagenti utilizzati erano prodotti Erba puri per analisi, ad eccezione di $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (Merck pro analysis).

Apparecchiature. — Per la determinazione dei potenziali di membrana è stato impiegato un potenziometro Leeds-Northrup modello K-3 e un galvanometro Pye, quale strumento di zero (sensibilità 10^{-10} A). La misura è stata effettuata a flusso ponendo le membrane in celle di perspex del tipo descritto da Helfferich e Scatchard [3] ed utilizzando elettrodi ad Ag/AgCl preparati secondo Brown [4].

La conducibilità delle membrane è stata determinata impiegando celle di perspex del tipo descritto da Lorimer [5].

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale ed Inorganica – Laboratorio di Chimica delle Radiazioni e Chimica Nucleare e Centro Nazionale di Chimica dei Composti di Coordinazione – Roma.

(**) Nella seduta del 14 dicembre 1963.

Preparazione delle membrane.

Membrane costituite da fosfato di zirconio (ZP). – La preparazione delle membrane ZP, già descritte in una precedente Nota [1], è stata modificata come segue: si pone 1 grammo di carta di fibra di vetro (Whatman GF/B) in 500 ml di una soluzione 4 M in HCl e 0,45 M in H_3PO_4 . Si agita a lungo la sospensione sino a sfibrare completamente la carta di vetro; si aggiungono quindi lentamente e sotto agitazione 200 ml di una soluzione 4 M in HCl e 0,15 M in ossicloruro di zirconio in modo da far precipitare lo ZP direttamente sulle fibre di vetro. Si filtra questa sospensione su buchner di grandi dimensioni ($\varnothing$ 25 cm), si lava con acqua distillata fino ad un pH 3,5–3,6, si sospende di nuovo in acqua distillata e si filtra su buchner di diametro più piccolo ($\varnothing$ 6 cm). Si ottiene allora un cilindro compatto delle dimensioni del buchner, costituito da ZP e da fibre di vetro. Tale cilindro viene essiccato in stufa a circa 40°–50°C e pressato a 150 atm. Si ottengono in tal modo membrane aventi uno spessore di circa 1,5 mm e che possiedono una maggiore compattezza ed una più elevata percentuale di fosfato di zirconio delle membrane descritte in [1].

Membrane costituite da antimoniato di zirconio (ZA). – Si sfibrano 2 g di carta di vetro in 200 ml di una soluzione 0,15 M in ossicloruro di zirconio in HCl 4 N. Alla sospensione si aggiunge una soluzione contenente 20 ml di $SbCl_5$ in acido cloridrico concentrato (~ 12 N). Dopo aver precipitato con ammoniaca al 32 % si procede come descritto per le membrane ZP.

Membrane costituite da ossido di zirconio (ZO). – Si sfibra 1 g di carta di vetro in una soluzione 4 M in HCl e 0,15 M in ossicloruro di zirconio. La precipitazione è effettuata con ammoniaca al 32 %. Si prosegue poi come già indicato nei casi precedenti.

Membrane costituite da fosfomolibdato ammonico (AMP). – Si mescolano intimamente 2 g di fosfomolibdato di ammonio, preparato secondo il procedimento descritto da Smit [6], con 1 g di polietilene in polvere⁽¹⁾ e pressando a caldo. In questo caso non è stato possibile supportare il fosfomolibdato ammonico su fibra di vetro in quanto tale scambiatore è ottenuto in forma estremamente suddivisa e non sotto forma di gel compatto.

Condizionamento delle membrane. – Prima di effettuare la determinazione dei potenziali, le membrane sono state equilibrate nelle soluzioni intermedie dello ione in esame. In alcuni casi, specialmente quando lo ione considerato presenta una scarsa affinità per lo scambiatore, l'equilibrio può essere raggiunto in un tempo alquanto lungo. In tali casi è preferibile equilibrare lo scambiatore con la soluzione intermedia durante la preparazione delle membrane stesse (dopo aver lavato sino a pH 3,5–3,6 la sospensione dello scambiatore precipitato su fibra di vetro).

(1) Gentilmente fornito dalla Polymer Montecatini.

RISULTATI E DISCUSSIONE.

Molte proprietà di una membrana a scambio ionico dipendono dal tipo di scambiatore di cui è costituita. La conoscenza delle proprietà di scambio ionico degli scambiatori inorganici di sintesi è quindi molto importante per capire e prevedere molte proprietà delle membrane inorganiche descritte in questo lavoro.

Viceversa, da alcune proprietà delle membrane inorganiche, si possono ricavare utili informazioni sulle proprietà di scambio degli scambiatori inorganici di sintesi. Alcune fra le più importanti proprietà di scambio degli scambiatori inorganici impiegati per la preparazione delle membrane sono riportate in Tabella I. Altre informazioni possono ricavarsi dalla letteratura [7-12].

TABELLA I.

Proprietà degli scambiatori inorganici di sintesi utilizzati nella preparazione delle membrane inorganiche.

Scambiatore inorganico di sintesi	PROPRIETÀ DI SCAMBIO IONICO		
	Tipo di scambio	Capacità di scambio (meq/g)	Selettività
Fosfato di zirconio . .	cationico	4,3 pH = 3	Li < Na < K < Rb < Cs
Fosfomolibdato di ammonio	cationico	1,2	Li < Na < K < Rb < Cs
Antimoniato di zirconio	cationico	5 (NaOH 0,9 M)	K < Rb < Na
Ossido di zirconio . .	cationico (pH > 11)	0,75 (pH = 13)	
	anionico (pH < 7)	0,75 (pH = 3)	

Poiché il fosfato di zirconio, il fosfomolibdato ammonico e l'antimoniato di zirconio sono scambiatori cationici, le membrane a base di tali scambiatori saranno ovviamente membrane cationiche; l'ossido di zirconio invece, per le sue proprietà anfotere, può comportarsi da scambiatore cationico in ambiente alcalino e da scambiatore anionico in ambiente acido e quindi anche la permselettività ai cationi e agli anioni delle membrane costituite da ZO dipenderà dal pH della soluzione.

In Tabella II sono riportati i potenziali di membrana fra soluzioni di KCl 0,1-0,05 N a pH 6. Per le membrane ZO si è operato a pH 3 in modo da esaltare le proprietà di scambio anionico di tale scambiatore.

Dai risultati riportati si può notare che il potenziale di membrana misurato sperimentalmente fra soluzioni di KCl 0,1-0,05 N, è molto vicino a quello calcolato per una membrana ideale ($E_0 = 16,33$ mV) per cui il grado di permselectività delle membrane inorganiche è risultato piuttosto alto a tale concentrazione.

TABELLA II.

Potenziale di membrana fra soluzioni di KCl 0,1-0,05 N a pH 6.

Tipo di membrana	Potenziale di membrana (mV)
ZP/fibre di vetro rapporto in peso 10 : 1	14,4
AMP/Polietilene rapporto in peso 2 : 1	16,4
ZA/fibre di vetro rapporto in peso 5 : 1	12,1
ZO/fibre di vetro rapporto in peso 10 : 1	14,6 (pH = 3)

In Tabella III sono riportate le conducibilità specifiche di tali membrane in soluzioni di KCl 0,1 N. Ad eccezione delle membrane AMP/polietilene che, per la natura del supporto hanno una conducibilità estremamente bassa, le altre membrane inorganiche presentano valori di conducibilità che sono soltanto leggermente inferiori a quelli delle membrane organiche a scambio ionico tipo Permaplex C-20 (circa $8 \cdot 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

TABELLA III.

Conducibilità specifica delle membrane inorganiche in soluzioni di KCl 0,1 N.

Tipo di membrana	Conducibilità specifica $\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
ZP/fibra di vetro	$5,1 \cdot 10^{-3}$
AMP/polietilene	$7,3 \cdot 10^{-6}$
ZA/fibre di vetro	$6,8 \cdot 10^{-3}$
ZO/fibre di vetro	$6,0 \cdot 10^{-3}$

Per le membrane ZP sono stati determinati anche i potenziali di membrana fra soluzioni 0,1-0,05 N dei cloruri di vari elementi alcalini. I risultati ottenuti sono riportati in fig. 1 in funzione dei raggi ionici idratati dei rispettivi ioni. Nella stessa figura sono riportati, quale confronto, i valori dei potenziali ottenuti nelle stesse condizioni sperimentali, con membrane organiche tipo Permaplex C-20.

Si può notare che per le membrane ZP si ha una forte diminuzione dei potenziali di membrana per valori dei raggi ionici idratati inferiori a $5,4 \text{ \AA}$, mentre ciò non si verifica per le membrane Permaplex C-20. Tale andamento fa supporre che su fosfato di zirconio gli ioni cesio e rubidio vengono fissati in maniera diversa che su resine organiche a scambio ionico.

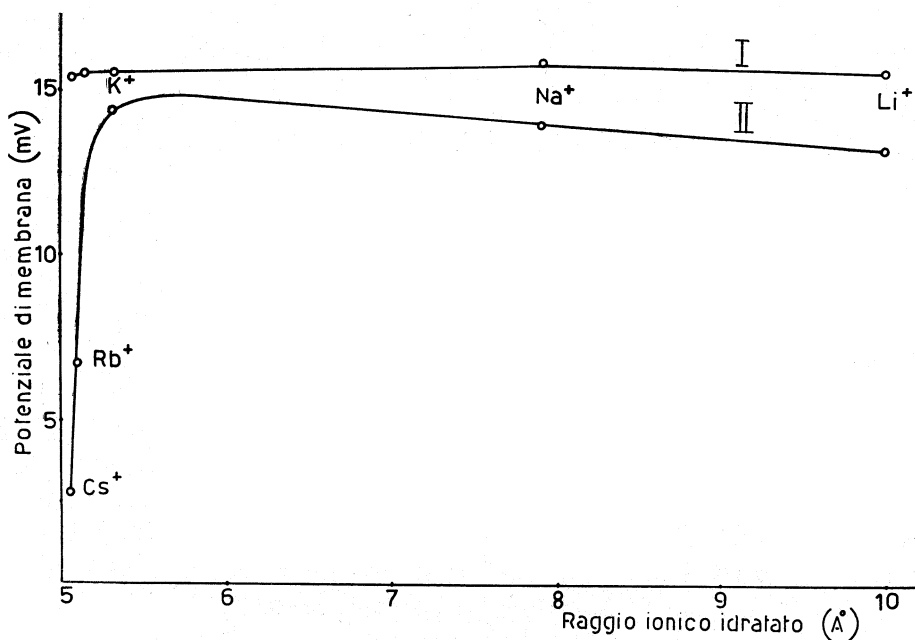


Fig. 1. - Potenziali di membrana tra soluzioni 0,1-0,05 N dei cloruri degli elementi alcalini in funzione dei rispettivi raggi ionici idratati per membrane Permaplex C 20 (I) e membrane ZP (II).

I valori dei raggi ionici idratati sono quelli riportati da H. J. JENNY, « J. Phys. Chem. », 36, 2217 (1932).

La forte diminuzione del potenziale per le membrane ZP in soluzioni di cloruro di cesio e di rubidio è da porsi in relazione con una diminuzione della concentrazione delle cariche fisse efficaci dello scambiatore e quindi con una invasione dello scambiatore stesso da parte dell'elettrolita alle concentrazioni esaminate (0,1-0,05 N). Ciò è stato confermato anche dal fatto che il potenziale delle membrane ZP fra soluzioni di cloruro di cesio cresce al diminuire della concentrazione esterna dell'elettrolita e raggiunge valori di circa 15 mV fra soluzioni 0,01-0,005 N di cloruro di cesio.

Date le piccole dimensioni dei raggi ionici idratati del cesio e del rubidio, la diminuzione della concentrazione delle cariche fisse efficaci è presumibil-

mente dovuta ad una localizzazione degli ioni cesio e rubidio sui gruppi funzionali dello scambiatore stesso (gruppi fosfato).

In base a quanto esposto per le membrane ZP, si poteva prevedere che il potenziale di una membrana ZA, misurato fra soluzioni di NaCl 0,1-0,05 N, fosse inferiore a quello determinato fra soluzioni di KCl alle stesse concentrazioni. Infatti la elevata affinità di tale scambiatore per lo ione sodio è quasi certamente dovuta ad una localizzazione di tale ione sui gruppi anti-moniato (il piroantimoniato di potassio, come è noto, è un precipitante dello ione sodio). Tale previsione è stata confermata sperimentalmente (Tabella IV).

TABELLA IV.

Potenziali di membrana e conducibilità specifica di membrana ZA/fibra di vetro in soluzioni di NaCl e di KCl.

Ione	Potenziale di membrana fra soluzioni 0,1-0,05 N	Conducibilità specifica ohm ⁻¹ cm ⁻¹	
		0,1 N	0,01 N
Na+	10,0	74	12,3
K+	12,1	68	38,2

In Tabella IV sono anche riportati i valori della conducibilità specifica di membrane ZA rispettivamente in soluzioni di NaCl e di KCl a diverse concentrazioni.

La maggior conducibilità in soluzioni di KCl 0,01 N rispetto a quella in soluzione di NaCl alla stessa concentrazione, è da attribuirsi al fatto che lo ione potassio è meno localizzato dello ione sodio sui gruppi ionici fissi dello scambiatore.

La maggior conducibilità in soluzione 0,1 N di NaCl, rispetto a quella in soluzione di KCl alla stessa concentrazione è da attribuirsi invece ad una minore esclusione dell'elettrolita dall'interno della membrana dovuta alla localizzazione dello ione sodio sui gruppi ionici fissi dello scambiatore.

CONCLUSIONI.

Dalle prove effettuate si conclude che le membrane costituite da scambiatori inorganici di sintesi, analogamente alle membrane organiche a scambio ionico, presentano caratteristiche elettrochimiche (grado di permselectività e conducibilità specifica) tali da far prevedere la possibilità di un loro impiego in processi di elettrodialisi.

Tali membrane, pur possedendo attualmente caratteristiche meccaniche inferiori a quelle delle membrane organiche commerciali, presentano il vantaggio di poter essere impiegate a quelle temperature e a quelle intensità di radiazioni ionizzanti alle quali le membrane organiche possono subire alterazioni.

Inoltre dai valori dei potenziali di membrana nelle soluzioni dei vari ioni alcalini è risultato che cesio e rubidio si localizzano sui gruppi ionici fissi del fosfato di zirconio mentre il sodio si localizza sui gruppi ionici fissi dello antimoniato di zirconio. Ciò è stato dimostrato anche da misure di conducibilità.

L'alta selettività del fosfato di zirconio per gli ioni cesio e rubidio e dell'antimoniato di zirconio per lo ione sodio può essere quindi messa in relazione con la localizzazione di questi ioni sui gruppi funzionali di tali scambiatori.

Gli studi sulle proprietà elettrochimiche delle membrane inorganiche si sono quindi mostrati utili anche per trarre informazioni sul meccanismo di scambio degli scambiatori inorganici di sintesi.

Si ringrazia il dott. T. Corradini per la sua collaborazione nella parte sperimentale.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. ALBERTI, « Rend. Acc. Naz. Lincei », serie VIII, 31, 427 (1961).
- [2] A. DRAVNIKS, J. BREGMAN, Chem. Eng. News, 16 ottobre, p. 40 (1961).
- [3] F. HELFFERICH, G. SCATCHARD, « Discussions Faraday Soc. », 21, 70 (1956).
- [4] J. BROWN, « J. Am. Chem. Soc. », 56, 646 (1934).
- [5] J. W. LORIMER, E. J. BOTERENBROOD, J. J. HERMANS, « Discussions Faraday Soc. », 21, 141 (1956).
- [6] J. SMIT, J. JACOBS, W. ROBB, « J. Inorg. Nucl. Chem. », 12, 95 (1959).
- [7] G. B. AMPHLETT, L. A. McDONALD, « Chemistry and Industry », 1314 (1956).
- [8] K. A. KRAUS, « J. Am. Chem. Soc. », 78, 249; 694 (1956); e 84, 1267 (1962).
- [9] G. B. AMPHLETT, L. A. McDONALD, M. J. REDMAN, « J. Inorg. Nucl. Chem. », 6, 220; 236 (1958).
- [10] I. J. GAL, O. S. GAL, « Proc. U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy », 2nd, Ginevra, 28, 17 (1958).
- [11] J. PELSMAEKERS, L. BAETSLÉ, « J. Inorg. Nucl. Chem. », 21, 124 (1961).
- [12] A. J. BRADLEY, J. W. ILLINGWORTH, « Proc. Roy. Soc. », A 157, 113 (1936).