

М-69

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ АКАДЕМИИ НАУК СССР

МИХАЙЛОВА

12 - 7621

Верка Цветанова

СОРБЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ
КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ НА АНИОНИТАХ

Специальность - 02.00.04 - физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук

(Диссертация написана на русском языке)

Дубна 1973

Работа выполнена в Отделе ядерной спектроскопии и радиохимии Лаборатории ядерных проблем Объединенного института ядерных исследований.

Научные руководители:

доктор химических наук, старший научный сотрудник
Н.Н.Маторина,
кандидат химических наук, старший научный сотрудник
В.А.Халкин

Официальные оппоненты:

доктор химических наук Г.С.Либинсон,
доктор химических наук Г.В.Корпусов

Ведущее предприятие:

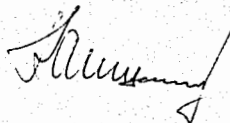
Институт геохимии и аналитической химии им.В.И.Вернадского
АН СССР.

Автореферат разослан " " _____ 197 г.

Защита диссертации состоится " " _____ 1974г.

на заседании Секции радиохимии Ученого совета ордена Трудового
Красного Знамени Института физической химии АН СССР по адресу:
г.Москва ул.Обручева, дом 40 (метро ст.Калужская).

Ученый секретарь секции
Ученого совета
доктор химических наук



(И.Е.Михайленко)

12 - 7621

МИХАЙЛОВА

Верка Цветанова

СОРБЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ
КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ НА АНИОНИТАХ

Специальность - 02.00.04 - физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук

(Диссертация написана на русском языке)

Объединенный институт
ядерных исследований
БИБЛИОТЕКА

Анионный обмен на протяжении многих лет используется для выделения и разделения многих металлов, образующих в растворе отрицательно заряженные комплексы. Наряду с этим анионный обмен применяется и как метод изучения процесса комплексообразования в растворе. За последние годы накоплен огромный и очень полезный материал об анионообменном поведении ряда металло-лигандных систем в концентрированных растворах электролитов.

Однако количественное описание анионообменного поглощения весьма сложно. Это связано с тем, что поглощение комплексов металлов на анионитах обычно протекает из многокомпонентных растворов с высокой ионной силой, в которых имеет место большое число взаимосвязанных равновесий.

Для теоретической интерпретации процесса анионообменного поглощения комплексов металлов привлекаются представления из области координационной химии, теории растворов электролитов, теории ионообменной сорбции. Тем не менее отсутствие необходимой исходной информации заставляет прибегать к формальному описанию процесса. Последнее, как всякое математическое моделирование поведения реальных систем, связано с рядом начальных ограничений и упрощающих допущений. Так, например, во всех формализованных подходах постулируется, как правило, поглощение одной какой-либо комплексной формы. Этот постулат не всегда согласуется с экспериментальными результатами. Данные о составе поглощенных соединений весьма противоречивы, что обусловлено и сложностью изучаемых систем и несовершенством применяемых методов.

Возможности описания экспериментальных зависимостей коэффициентов распределения на анионитах от концентрации лиганда в

концентрированных растворах электролитов весьма ограничены. Особенно ярко это проявляется при анализе данных, полученных при изучении поглощения какого-либо комплексобразующего металла на анионите из растворов солей различных металлов, имеющих общий анион и, в частности, хлоридов щелочных металлов. В этих системах имеет место так называемый "вторичный катионный эффект", который проявляется в том, что при одной и той же концентрации лиганда в растворе в зависимости от природы катиона электролита коэффициент распределения поглощаемого металла может отличаться на несколько порядков. Несмотря на большой экспериментальный материал, до сих пор не удалось дать полного количественного описания экспериментально полученных зависимостей коэффициентов распределения для этих систем.

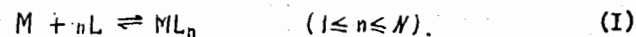
Одной из основных причин неудач всех существующих формалистических подходов (теория Фронеуса,^{/1/} теория Краусса и Нельсона,^{/2/} теория Маркуса и Корнелла^{/3/} и подход Хорна^{/4/}) в описании процесса поглощения комплексов металлов анионитами из концентрированных растворов электролитов, по нашему мнению, является пренебрежение образованием внешнесферных комплексов в растворе.

Учитывая, что процессы поглощения комплексов металлов анионитами из концентрированных растворов электролитов могут иметь важное практическое значение, мы попытались создать математическую модель, которая позволила бы описать процесс поглощения комплексов металлов на анионообменных смолах с учетом образования внешнесферных комплексов в растворе. Результаты проверки выведенных уравнений показаны на примере экспериментально полученных и опубликованных в литературе зависимостей коэффициентов распределения от концентрации лиганда в растворе.

Количественное описание процесса поглощения комплексов металлов анионитом

При создании математической модели процесса поглощения комплексов металлов на анионите из растворов, содержащих комплексобразующий лиганд - L^- , учитывая большие различия в константах устойчивости комплексов, мы выделяем две группы металлов. Первая группа включает металлы, для которых прочность связи $M-H_2O$ в гидратной сфере металла значительно меньше прочности связи $M-L$. Вторая группа включает металлы, для которых прочность связи $M-H_2O$ соизмерима или прочнее связи $M-L$.

Рассмотрим раствор соли металла M^{n+} , принадлежащего к первой группе, и одновалентного лиганда L^- , который образуется при диссоциации сильного электролита CL_c . Если концентрация металла (C_M) намного меньше концентрации лиганда (C_L), то создаются условия, при которых образуются только моноядерные комплексы, и в водном растворе будет присутствовать серия соединений, образующихся в результате последовательной цепочки равновесий, имеющей место в данной системе. Образование каждого из этих комплексов можно описать общим уравнением



Термодинамическая константа равновесия этой реакции равна

$$\beta_n = \frac{a_{ML_n}}{a_M \cdot a_L^n} = \frac{(ML_n)}{(M)(L)^n} \cdot \frac{f_{ML_n}}{f_M \cdot f_L^n} \quad (2)$$

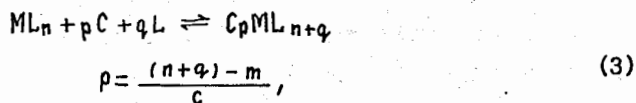
где: M - металл-комплексобразователь; L - одновалентный лиганд; N - координационное число металла M ; n - число лигандов, a - термодинамическая активность соответствующих форм; f - коэффициент активности.

Символы, заключенные в скобках, означают концентрации соответствующих форм.

В уравнениях (1) и (2) и далее опущены знаки и величины зарядов металла, лиганда и соответствующих комплексов.

С увеличением концентрации электролита CL_c в растворе в системе создаются условия, благоприятствующие образованию ионных пар или внешнесферных комплексов с участием катиона электролита

CL_c . Если эти комплексы обозначим общей формулой C_pML_{n+q} , то их образование можно представить следующим уравнением:



термодинамическая константа которого будет

$$\beta_{C_pML_{n+q}} = \frac{(C_pML_{n+q})}{\beta_{ML_n} (C)^p (M)(L)^{n+q}} \cdot \frac{f_{C_pML_{n+q}}}{f_M \cdot f_C^p \cdot f_L^{n+q}}, \quad (4)$$

где q - число лигандов L , дополнительно связанных в комплексе; p - число атомов C в соединении.

Используя уравнения (1-4), общую концентрацию металла комплексообразователя в растворе C_M можно представить следующим образом:

$$C_M = (M) \sum_{n=0}^{n=N} \sum_{p=0}^{p=P} \sum_{q=0}^{q=Q} \beta_{C_pML_{n+q}} \cdot \beta_{ML_n} \cdot G_{C_pML_{n+q}} (C)^p (L)^{n+q}, \quad (5)$$

где $G_{C_pML_{n+q}}$ - отношение соответствующих коэффициентов активности.

При контакте раствора такого состава с анионообменником устанавливается равновесное распределение. Если при этом заполнение смолы не превышает 1-2% ее емкости, то равновесную концентрацию функциональных групп в смоле можно считать постоянной величиной, равной максимальной обменной емкости анионита.

Рассмотрим поглощение отрицательно заряженных и нейтральных комплексных форм, заряд которых определяется следующими неравенствами: $n > m$ и $q > p$. В случае поглощения одного комплекса такой процесс может быть представлен следующим равновесием:



где t - число функциональных групп ионита, участвующих в процессе. Данная схема дает возможность описать процесс поглощения независимо от его механизма. Термодинамическая константа равновесия (6) определяется как

$$\bar{U}_{n+q} = \frac{(C_pML_{n+q})}{(RL)^t \beta_{C_pML_{n+q}} \beta_{ML_n} (M)(C)^p (L)^{n+q}} \cdot \frac{f_{C_pML_{n+q}}}{f_M \cdot f_C^p \cdot f_L^{n+q} \cdot f_{RL}^t}, \quad (7)$$

где чертой обозначается фаза ионита.

Из уравнения (7) получаем выражение, определяющее концентрацию металла в фазе смолы

$$\bar{C}_M = (C_pML_{n+q}) = \bar{U}_{n+q} \beta_{C_pML_{n+q}} \beta_{ML_n} (M)(RL)^t (C)^p (L)^{n+q} \bar{G}_{C_pML_{n+q}} \quad (8)$$

Выразив C_M из уравнения (5) и \bar{C}_M из уравнения (8), получаем выражение, определяющее коэффициенты распределения металла

$$D_{C_pML_{n+q}} = \frac{\bar{U}_{n+q} \beta_{C_pML_{n+q}} \beta_{ML_n} (RL)^t (C)^p (L)^{n+q} \bar{G}_{C_pML_{n+q}}}{\sum_{n=0}^{n=N} \sum_{p=0}^{p=P} \sum_{q=0}^{q=Q} \beta_{C_pML_{n+q}} \beta_{ML_n} \cdot G_{C_pML_{n+q}} (C)^p (L)^{n+q}} \quad (9)$$

Если ионитом поглощается большее число комплексных форм, то коэффициент распределения $D_{общ.}$ можно рассматривать как сумму нескольких слагаемых, каждое из которых записывается в соответствии с уравнением (9):

$$D_{общ.} = \frac{\bar{U}_m \beta_{ML_m} (RL)^t (L)^m \bar{G}_{ML_m}}{\sum_{n=0}^{n=N} \sum_{p=0}^{p=P} \sum_{q=0}^{q=Q} \beta_{C_pML_{n+q}} \beta_{ML_n} \cdot G_{C_pML_{n+q}} (C)^p (L)^{n+q}} + \dots$$

$$\dots + \frac{\bar{U}_{n+q} \cdot \beta_{CrML_{n+q}} \cdot \beta_{ML_n} \cdot (\bar{RL})^t (C)^p (L)^{n+q} \bar{G}_{CrML_{n+q}}}{\sum_{n=0}^{n=N} \sum_{p=0}^{p=P} \sum_{q=0}^{q=Q} \beta_{CrML_{n+q}} \cdot \beta_{ML_n} \cdot G_{CrML_{n+q}} \cdot (C)^p (L)^{n+q}} =$$

$$\frac{\sum_{n=m}^{n=N} \sum_{p=0}^{p=P} \sum_{q=0}^{q=Q} \sum_{t=1}^{t=T} \bar{U}_{n+q} \cdot \beta_{CrML_{n+q}} \cdot \beta_{ML_n} \cdot \bar{G}_{CrML_{n+q}} \cdot (\bar{RL})^t (C)^p (L)^{n+q}}{\sum_{n=0}^{n=N} \sum_{p=0}^{p=P} \sum_{q=0}^{q=Q} \beta_{CrML_{n+q}} \cdot \beta_{ML_n} \cdot G_{CrML_{n+q}} \cdot (C)^p (L)^{n+q}} \quad (10)$$

Уравнение (10) включает большое число неизвестных (константы равновесий, коэффициенты активности в смоле и водной фазе) и в такой форме не может быть использовано для расчетов. С целью упрощения вводятся два допущения:

- 1). Величины $\bar{G}_{CrML_{n+q}}$ и $G_{CrML_{n+q}}$ принимаются постоянными при всех значениях лиганда;
- 2). Знаменатель в уравнении (10), являющийся конечным степенным рядом, приближенно представляется бесконечным рядом ^{15/}, т.е.

$$\Phi = \frac{\sum_{n=0}^{n=N} \sum_{p=0}^{p=P} \sum_{q=0}^{q=Q} \beta_{CrML_{n+q}} \cdot \beta_{ML_n} \cdot G_{CrML_{n+q}} (C)^p (L)^{n+q}}{\sum_{n=0}^{n=N} \sum_{p=0}^{p=P} \sum_{q=0}^{q=Q} \beta_{CrML_{n+q}} \cdot \beta_{ML_n} \cdot G_{CrML_{n+q}} (C)^p (L)^{n+q}} \approx \bar{V}_0 e^{b(L)} \quad (11)$$

где Φ - функция закомплексованности системы; \bar{V}_0 и b - константы, зависящие от природы комплексообразующего металла M^{m+} и электролита Cl_c , поскольку при $n+p+q \gg 1$ $\Phi \approx \bar{V}_0 e^{b(L)}$

Тогда уравнение (10) принимает следующий вид:

$$D_{общ.} = \left[\sum_{n=m}^{n=N} \sum_{p=0}^{p=P} \sum_{q=0}^{q=Q} \bar{V}_{CrML_{n+q}} (L)^{n+p+q} \right] \cdot e^{-b(L)} \quad (12)$$

или

$$D_{общ.} = \sum_{n=m}^{n=N} \sum_{p=0}^{p=P} \sum_{q=0}^{q=Q} A_{CrML_{n+q}} \cdot \alpha_{CrML_{n+q}} \quad (13)$$

где \bar{V} , A и b - константы,

$\alpha_{CrML_{n+q}}$ - мольная доля $n+q$ -ого комплекса в растворе.

Из уравнения (12) следует, что экспериментально полученный коэффициент распределения можно рассматривать как сумму нескольких слагаемых, каждое из которых представляет коэффициент распределения определенной комплексной формы, поглощаемой смолой в некото-

рой области концентрации лиганда в растворе. Равенство уравнений (12) и (13) показывает, что коэффициенты распределения отдельных поглощаемых смолой комплексных форм пропорциональны их мольным долям в растворе.

Для описания процесса поглощения металлов комплексообразователей второй группы, для которых прочность связи $M-H_2O$ в гидратной оболочке металла соизмерима или прочнее связи $M-L$, уравнение (12) принимает вид:

$$D_{общ.} = \left[\sum_{n=m}^{n=N} \sum_{p=0}^{p=P} \sum_{q=0}^{q=Q} \bar{V}_{CrML_{n+q}} (L-L_0)^{n+p+q} \right] e^{-b(L-L_0)} \quad (14)$$

где (L_0) - концентрация лиганда в растворе, для которой выполняются следующие условия: при $(L) \leq (L_0)$, $\Phi=1$; при $(L) > (L_0)$, $\Phi > 1$.

Уравнения (12) и (14) являются конечными уравнениями, полученными в результате использованного подхода при описании процесса поглощения комплексов металлов анионитом. Этот подход отличается от известных ранее тем, что в нем учитывается образование внешнесферных комплексов с участием катиона электролита при высоких концентрациях последнего во внешнем растворе и не ограничивается числом поглощаемых комплексных форм.

Анализ экспериментальных зависимостей коэффициента распределения

С целью проверки применимости уравнения (12) был проведен анализ зависимостей коэффициентов распределения, полученных Хорном с соавт. ^{16/} и Маркусом ^{17/}. Выбор этих систем обусловлен тем, что все принятые ранее попытки рассчитать зависимости коэффициентов распределения от концентрации лиганда в широкой области концентрации последнего не привели к положительному результату.

Хорн исследовал поглощение Zn^{2+} на анионите Дауэкс 1x8 из растворов $ZnCl_2$, $NaCl$, KCl , $CaCl_2$, $MgCl_2$, HCl при $25^\circ C$ и из растворов $ZnCl_2$ и HCl при $49^\circ C$. Проведенный анализ

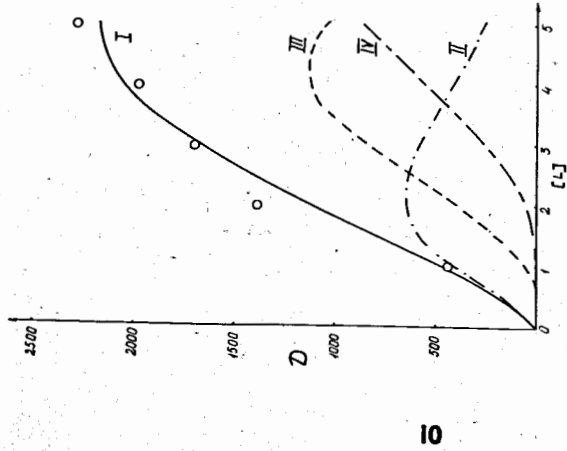


Рис.1.

Зависимость коэффициента распределения цинка на анионите Дауэкс Ix8 от концентрации хлорида натрия при 25°C. Экспериментальные результаты обозначены кружочками. Сплошная кривая I - теоретическая кривая, рассчитанная по уравнению (15) с помощью электронного калькулятора. Пунктирные кривые - коэффициенты распределения отдельных комплексов форм: кривая II - $ZnCl_2$; кривая III - Na_2ZnCl_3 ; кривая IV - Na_2ZnCl_4

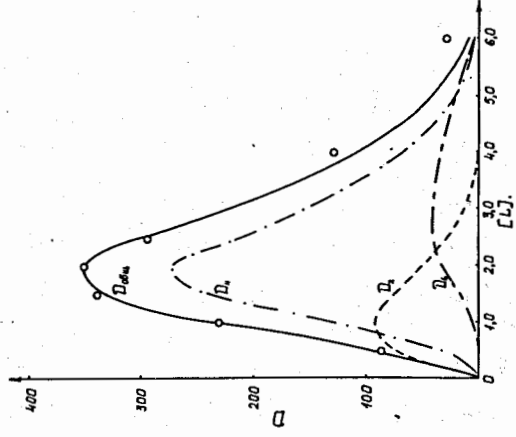


Рис.2.

Результаты анализа зависимости коэффициента распределения цинка на анионите Дауэкс Ix8 от концентрации хлорида натрия при 25°C. Экспериментальные результаты обозначены кружочками. Сплошная кривая - $D_{общ}$ - теоретическая кривая, рассчитанная по уравнению (15) с помощью ЭМ. Пунктирные кривые - коэффициенты распределения отдельных комплексов форм: кривая II - $ZnCl_2$; кривая III - Na_2ZnCl_3 ; кривая IV - Na_2ZnCl_4

показал, что все рассмотренные экспериментальные зависимости коэффициентов распределения с высокой точностью описываются уравнением (12), которое для данной системы принимает следующий вид:

$$D_{общ} = (B_{ZnCl_2}(Cl)^2 + B_{CsZnCl_3}(Cl)^4 + B_{Cs_2ZnCl_4}(Cl)^6) e^{-b(Cl)} \quad (15)$$

Для всех анализированных систем зависимости коэффициентов распределения от концентрации лиганда в растворе, рассчитанные по уравнению (15) при использовании электронного калькулятора "Елка", несмотря на небольшое число итераций, хорошо совпадают с соответствующими экспериментальными зависимостями. Один из примеров такого совпадения показан на рис.1.

С целью проверки однозначности полученных решений и уточнения значений констант B_n и b для всех рассмотренных систем был проведен анализ на ЭМ с применением стандартной программы "Ауторе", использующей авторегуляризованный процесс Гаусса - Ньютона^{18/}. Результаты этого анализа подтверждают однозначность решения уравнения (15) и позволяют сделать вывод, что поглощение цинка в исследованных системах описывается межфазным распределением следующих комплексных форм: $ZnCl_2$, $CZnCl_3$ и C_2ZnCl_4 , где $C - Li^+$, Na^+ , Li^+ , Cs^+ , Mn_4^+ , H^+ соответственно. В качестве примера на рис.2 даны результаты анализа зависимости коэффициента распределения для системы Дауэкс Ix8 - Zn^{2+} - $CsCl$. На примере анализированных систем рассмотрено влияние природы катиона электролита на поглощение комплексных форм анионитом. Для системы Дауэкс Ix8 - Zn^{2+} - растворы хлоридов щелочных металлов получена линейная зависимость коэффициентов B_4 и B_6 в уравнении (15) от кристаллохимического радиуса иона щелочного металла, представленная на рис. 3 и 4.

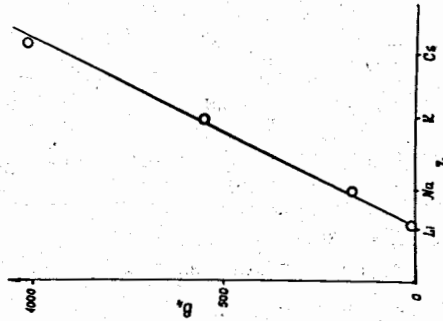


Рис. 3.
Зависимость параметра B_4 уравнения (15) от кристаллохимических радиусов ионов щелочных металлов.

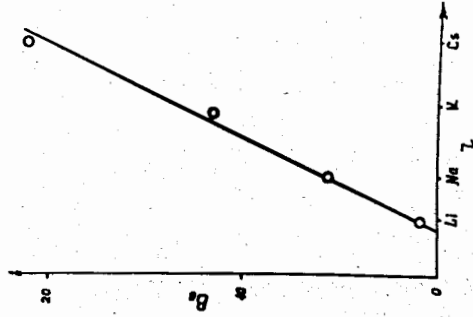


Рис. 4.
Зависимость параметра B_6 уравнения (15) от кристаллохимических радиусов ионов щелочных металлов.

Аналогичная картина была получена и при анализе экспериментальных зависимостей коэффициентов распределения, полученных Маркусом при изучении поглощения Cd^{2+} на анионите Дауэкс Ix10 из растворов $ZnCl_2$ и HCl .

Возможность применения уравнения (14) для описания процесса поглощения металлов комплексообразователей второй группы, для которых прочность связи $M-H_2O$ в гидратной оболочке металла соизмерима или прочнее связи $M-L$, показана на примере поглощения хлоридных комплексов кобальта (II) и железа (III) на анионите Дауэкс Ix8.

Анализ экспериментальных зависимостей коэффициентов распределения, полученных нами для кобальта в системах Дауэкс Ix8 - Co^{2+} - $ZnCl_2$ и Дауэкс Ix8 - Co^{2+} - HCl и Маркусом для железа в системах Дауэкс Ix8 - Fe^{3+} - $ZnCl_2$ и Дауэкс Ix8 - Fe^{3+} - HCl , выполненный на ЭВМ, показал, что теоретические зависимости коэффициентов распределения, рассчитанные по уравнению (14), с достаточно высокой точностью совпадают с экспериментальными данными. Поглощение кобальта в системе Дауэкс Ix8 - $ZnCl_2$ и Дауэкс Ix8 - HCl описывается межфазным распределением внешнего комплекса Zn_2CoCl_4 (раствор $ZnCl_2$) и H_2CoCl_4 (раствор HCl) соответственно. Поглощение железа (III) в системе Дауэкс Ix8 - $ZnCl_2$ и Дауэкс Ix8 - HCl описывается межфазным распределением комплексов $FeCl_3$ и Zn_3FeCl_6 (раствор $ZnCl_2$) и $FeCl_3$ и H_3FeCl_6 (раствор HCl). Полученные результаты находятся в согласии с результатами работы Клыгина и других, в которой независимым методом показано, что в растворе HCl при концентрациях $> 4 M Co^{2+}$ существует только в форме внешнего комплекса H_2CoCl_4 , а Fe^{3+} в форме H_3FeCl_6 .

На рис.5 в качестве примера показаны результаты анализа зависимостей коэффициентов распределения от концентрации лиганда

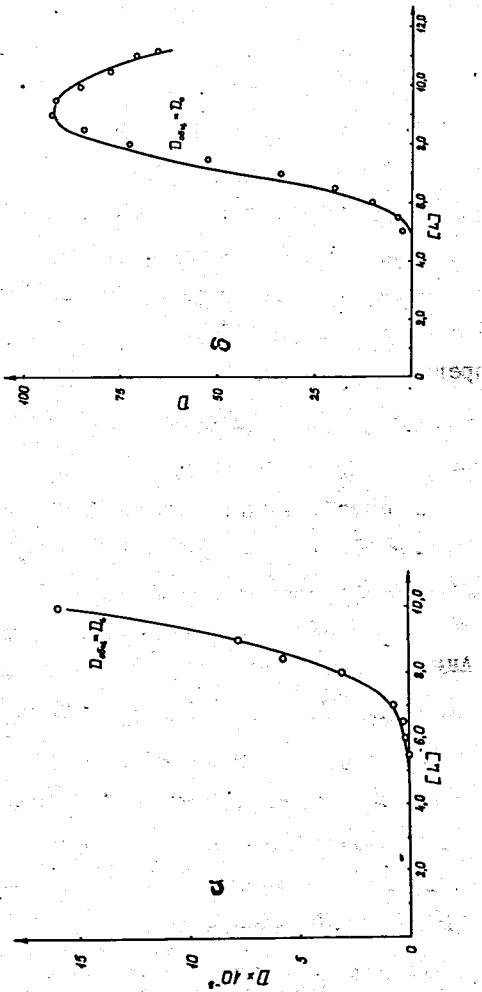


Рис. 5.

Результаты анализа зависимостей коэффициентов распределения кобальта (II) на анионите Дауэкс Ix8 от концентрации лиганда, полученные на ЭМ.
 а) раствор LiCl ; б) раствор HCl .
 Экспериментальные данные обозначены кружками. Сплошная кривая - теоретическая кривая $D_{\text{обч}}$, рассчитанная по уравнению (14), где D_0 - коэффициент распределения комплекса Li_2CoCl_4 и H_2CoCl_4 соответственно.

для системы Дауэкс Ix8 - Co^{2+} - LiCl и HCl соответственно. К сожалению, ограниченная растворимость хлоридов щелочных металлов не позволила создать диапазон изменения концентрацией хлор-иона в растворе, который дал бы возможность проанализировать влияние природы катиона электролита на величины коэффициентов распределения для этих систем. Поглощение Co (II) и Fe (III) на анионите Дауэкс Ix8 имеет место при концентрациях хлор-иона больше 3 М. Поэтому необходимые концентрации хлор-иона были получены только при использовании LiCl и HCl .

Полученные значения константы (L_0) в уравнении (14) для хлоридных растворов Co (II) и Fe (III) в соответствии с предложенной моделью дают возможность предсказать следующую последовательность изменения значений (L_0) для триады переходных металлов Fe , Co ,

$$\text{Ni} : (L_0)_{\text{Fe}} < (L_0)_{\text{Co}} < (L_0)_{\text{Ni}}.$$

Это означает, что отсутствие поглощения никеля анионитом Дауэкс Ix8 из хлоридных растворов щелочных металлов и соляной кислоты обусловлено большим значением (L_0) для этого металла. С позиций представлений, выдвинутых Андреевым и Халдиным, ^{/II/} это означает, что гидратная оболочка никеля слишком стабильна, и поэтому хлоридные растворы щелочных металлов и соляной кислоты в области их реальных концентраций не могут достигнуть (L_0) для этого металла и выступить в качестве комплексообразователей.

Уравнение (12) может использоваться и при описании процесса поглощения комплексов металлов анионитами из растворов, содержащих смесь электролитов. В этих системах возможно образование смешанных комплексов. Возможность применения уравнения (12) к подобным системам показана на примере анализа полученных нами экспериментально зависимостей коэффициентов распределения Co (II) и Fe (III) между анионитом Дауэкс А-1 и раствором $\text{NH}_4\text{CNS} + \text{HCl}$ и $\text{NH}_4\text{CNS} + \text{HClO}_4$.

Полученные зависимости коэффициентов распределения проанализированы как при использовании электронного калькулятора, так и с применением ЭВМ. Результаты анализа, представленные на рис.6, показывают, что поглощение кобальта в системе Дауэкс А-1 - NH_4CNS при концентрации HCl - 0,1; 0,2 и 0,3 М однозначно описывается межфазным распределением $\text{Co}(\text{CNS})_2$. Такая картина имеет место и при поглощении кобальта на Дауэкс А-1 из растворов NH_4CNS при концентрации HClO_4 , равной 0,1 и 0,2 М. В системе Дауэкс А-1 - NH_4CNS при концентрации HCl 0,4 и 1,0 М сорбция кобальта определяется межфазным распределением $\text{Co}(\text{CNS})_2$ и $\text{Co}(\text{CNS})\text{Cl}$, соотношение которых в фазе ионита зависит от отношения NH_4CNS и HCl в растворе.

Для системы Дауэкс А-1 - Fe^{3+} - NH_4CNS при 0,2 М HCl и при 0,2 М - HClO_4 результаты анализа позволяют сделать заключение, что железо поглощается из раствора в форме $\text{Fe}(\text{CNS})_3$. Для той же системы при 0,3; 0,4 и 1,0 М HCl в растворе решения уравнения (12) указывают на межфазное распределение комплексов $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, $\text{Fe}(\text{CNS})_2\text{Cl}$ и $\text{Fe}(\text{CNS})\text{Cl}_2$, отношение которых в фазе ионита зависит от соотношения $\text{NH}_4\text{CNS}/\text{HCl}$ во внешнем растворе.

Результаты, полученные при изучении поглощения железа (III) и кобальта (II) на Дауэкс А-1 из NH_4CNS - HCl растворов, послужили основой для разработки быстрого и эффективного метода хроматографического разделения этих элементов. Разделяемая смесь $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Fe}(\text{III})$ сорбировалась на смоле из раствора 0,8М - NH_4CNS и 0,4 М - HCl . Железо (III) вымывалось раствором 0,15 М - NH_4CNS , 0,15 М - HCl и 0,7 М - $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$. Присутствие солянокислого гидразина в элюирующем растворе обеспечивало быстрое и полное восстановление сорбированного Fe^{3+} до Fe^{2+} . После десорбции железа кобальт вымывался 1 М - HCl . На рис.7 показана выходная кривая,

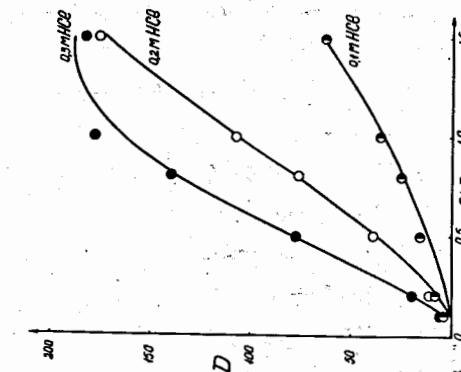


Рис.6. Зависимость коэффициента распределения кобальта (II) на Дауэкс А-1 от концентрации NH_4CNS при концентрациях HCl в растворе 0,1; 0,2; 0,3 М. Экспериментальные данные обозначены кружками. Сплошные линии - теоретические зависимости, рассчитанные по уравнению: $D_{\text{общ}} = D_2 = \beta_2(\text{CNS})^2 e^{-\beta(\text{CNS})}$

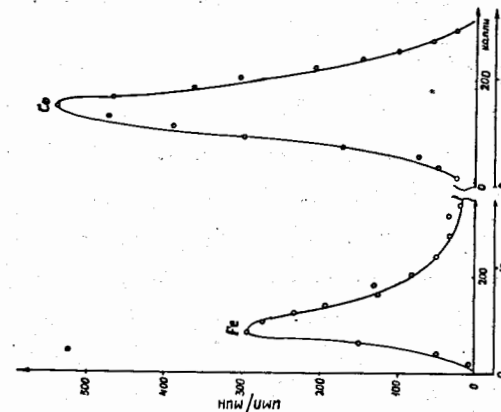


Рис.7. Выходная кривая хроматографического разделения кобальта (II) и железа (III) на Дауэкс А-1.

полученная при разделении железа и кобальта. Этот метод может быть успешно применен для очистки препаратов радиоактивного железа Fe^{55+59} от загрязнений Co^{60} .

Основные выводы диссертации

1. Создана математическая модель процесса поглощения комплексов металлов на анионите с учетом образования внешнеферрических комплексов во внешнем растворе, согласно которой коэффициент распределения комплексообразующего металла между смолой и раствором описывается уравнением:

$$D_{\text{общ.}} = \left[\sum_{n=m}^{p+q} \sum_{p=0}^{p+q} \sum_{q=0}^{p+q} B_{CrML_{n+q}} \cdot (L)^{n+p+q} \right] \cdot e^{-b(L)}$$

(L) - концентрация лиганда в растворе,

B и b - константы.

2. Полученное уравнение использовалось для анализа экспериментально определенных и опубликованных в литературе зависимостей коэффициентов распределения. Однозначность полученных решений подтверждена расчетами, выполненными на ЭВМ с применением стандартной программы "Ауторе", созданной на основе авторегуляризационных процессов Гаусса - Ньютона.

3. Проведен анализ опубликованных зависимостей коэффициентов распределения для следующих систем:

- а) Дауэкс Ix8 - Zn^{2+} - $LiCl$ при 25°C,
- б) Дауэкс Ix8 - Zn^{2+} - $LiCl$ при 49°C,
- в) Дауэкс Ix8 - Zn^{2+} - $NaCl$ при 25°C,
- г) Дауэкс Ix8 - Zn^{2+} - NH_4Cl при 25°C,
- д) Дауэкс Ix8 - Zn^{2+} - KCl при 25°C,
- е) Дауэкс Ix8 - Zn^{2+} - $CsCl$ при 25°C,
- ж) Дауэкс Ix8 - Zn^{2+} - HCl при 25°C,
- з) Дауэкс Ix8 - Zn^{2+} - HCl при 49°C,
- и) Дауэкс Ix10 - Cd^{2+} - $LiCl$ при 25°C,
- к) Дауэкс Ix10 - Cd^{2+} - HCl при 25°C.

На основе проведенного анализа показано, что поглощение металла при различной концентрации лиганда в растворе в этих системах можно описать межфазным распределением следующих комплексных форм: MCl_2 , $CMCl_3$, C_2MCl_4 ,

где C^+ - катион Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , NH_4^+ , H^+ ;
 M^{m+} - комплексообразующий металл Zn^{2+} и Cd^{2+} соответственно.

4. Показано, что наблюдаемый при поглощении Zn^{2+} и Cd^{2+} из растворов хлоридов щелочных металлов вторичный катионный эффект является результатом поглощения наряду с MCl_2 внешнеферрических комплексов $CMCl_3$ и C_2MCl_4 , соотношение между которыми в ионите для данной смолы и температуры зависит от концентрации электролита в растворе и от природы катиона электролита C^+ .

5. Получены зависимости констант "b" и "B" в уравнении (15) от кристаллохимического радиуса щелочного металла для системы Дауэкс Ix8 - Zn^{2+} - растворы хлоридов щелочных металлов. Эти зависимости дают возможность с достаточной точностью рассчитать значения коэффициентов распределения на сильноосновном анионите из растворов всех хлоридов щелочных металлов и соляной кислоты, если эта зависимость экспериментально определена для растворов хлоридов двух любых щелочных металлов.

6. Получены значения коэффициентов распределения Co^{2+} на анионите Дауэкс Ix8 от концентрации Cl^- иона в растворах $LiCl$ и HCl .

Проведенный анализ показал, что экспериментальная зависимость коэффициента распределения от концентрации лиганда в растворе описывается межфазным распределением внешнеферрического комплекса C_2CoCl_4 , где C^+ - Li^+ или H^+ соответственно.

7. Проведен анализ опубликованных данных поглощения Fe^{3+} на анионите Дауэкс Ix8 из растворов $LiCl$ и HCl . Анализ показал,

что экспериментальные зависимости коэффициентов распределения описываются межфазным распределением комплексов $FeCl_3$ и C_3FeCl_6 , где C^+ обозначает Zn^{2+} или H^+ соответственно. Соотношение, в котором эти соединения поглощаются ионитом при данной температуре, определяется концентрацией электролита CL в растворе и природой катиона C^+ .

8. Получены значения коэффициентов распределения Co^{2+} на амфолите Дауэкс А-1 из растворов роданида аммония при различных концентрациях HCl и $HClO_4$.

Анализ зависимостей коэффициентов распределения показал, что процесс поглощения описывается межфазным распределением соединений $Co(CNS)_2$ и $Co(CNS)Cl$, соотношение которых как в фазе смолы, так и в фазе раствора определяется соотношением концентраций NH_4CNS и HCl ; NH_4CNS и $HClO_4$ в растворе соответственно.

9. Получены зависимости коэффициентов распределения Fe^{3+} на амфолите Дауэкс А-1 от концентрации роданида аммония в растворах с заданной концентрацией HCl и $HClO_4$ соответственно.

Анализ этих зависимостей показал, что процесс поглощения на ионите можно описать межфазным распределением следующих комплексных форм: $Fe(CNS)_3$, $Fe(CNS)_2Cl$ и $Fe(CNS)Cl_2$, соотношение которых в ионите определяется соотношением концентраций электролитов в растворе.

10. На основе полученной информации о поглощении Co^{2+} и Fe^{3+} на амфолите Дауэкс А-1 создан метод быстрого и эффективного хроматографического разделения этих элементов друг от друга, который может быть применен для очистки препаратов радиоактивного железа Fe^{55+59} от Co^{60} .

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. М.Х. Михайлов, В.Ц. Михайлова, В.А. Халкин. Препринт ОИЯИ, PI2-5600, Дубна, 1970.
2. М.Х. Михайлов, В.Ц. Михайлова, В.А. Халкин. Препринт ОИЯИ, PI2-5602, Дубна, 1970.
3. M.H. Mihailov, V. Ts. Mihailova, V.A. Khalkin International Symposium VI Chromatographie Electrophorèse, Presses Academiques Europeennes S. C., 1971, pp. 141 - 164
4. M. H. Mihailov, V. Ts. Mihailova, V.A. Khalkin International Symposium VI Chromatographie Electrophorèse, Presses Academiques Europeennes S. C., 1971, pp. 165 - 179

Работы докладывались на Международном совещании по радиохимии, Дубна, 1970 г. и на VI Международном симпозиуме по хроматографии и электрофорезу, Брюссель, 1970 г.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. S. Froneus, Svensk. Kem. Tidskr., 65, I (1953)
2. K. A. Kraus, F. Nelson, in "The Structure of Electrolyte Solution", ed. W. J. Hamer, Wiley and Sons Inc., N.Y., 1959, p.340
3. Y. Marcus, C. D. Coryell, Bull. Res. Council Israel, 8A, I (1959)
4. R. A. Horne, J. Phys. Chem., 61, 1651 (1957)
5. M. H. Mihailov, Preprint JINR, E12 - 6779, Dubna, 1972
6. R. A. Horne, R. H. Holm, M. D. Mayers, J. Phys. Chem., 61, 1661 (1957)
7. Y. Marcus, J. Phys. Chem., 63, 1000 (1959)
8. Л. Александров, Препринт ОИЯИ, P5 - 5515, Дубна, 1970
9. Y. Marcus, J. Inorg. and Nucl. Chem., 12, 287 (1959)
10. А. Е. Клыгин, В. А. Глебов, В. А. Лекае, Н. С. Коляда, И. Д. Смирнова, Н. А. Никольская, Д. М. Завражнова, ЖНХ, 16, 1590 (1971)
11. С. Н. Андреев, В. Г. Халдин, ДАН СССР, 134, 345 (1960)

Рукопись поступила в издательский отдел
19 декабря 1973 года.