



Ван Юн-юй, В.А.Халкин

P - 541

АДСОРБЦИЯ МЕТАЛЛГАЛОГЕННЫХ КИСЛОТ  
Tl III, Au III, Fe III и Ga III  
СУЛЬФОСТИРОЛЬНЫМ КАТИОНИТОМ  
ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Дубна 1980 год

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

Ван Юн-юй, В.А.Халкин

P - 541

АДСОРБЦИЯ МЕТАЛЛГАЛОГЕННЫХ КИСЛОТ  
Tl III, Au III, Fe III И Ga III  
СУЛЬФОСТИРОЛЬНЫМ КАТИОНИТОМ  
ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

V. A. Khalikin, Wang Yun-yu

При работе с радиоактивными препаратами трехвалентного таллия было обнаружено, что элемент заметно адсорбируется на сульфокатионите Дауекс 50 x 8 из 6-8 М по  $HCl$  растворов.

Ионообменное поведение многих элементов в солянокислых растворах (от 1 до 13 М  $HCl$ ) было тщательно изучено Даймондом, Стритом и Сиборгом<sup>/1/</sup>.

На основании исследований, выполненных в основном с актинидами и редкоземельными элементами, ими было сделано заключение о том, что нормальная зависимость коэффициента распределения от концентрации  $HCl$  в растворе имеет вид кривой с минимумом. Увеличение адсорбируемости катионов на смоле с ростом концентрации соляной кислоты объясняется в основном дегидратацией ионов. Падение же сорбируемости при высокой концентрации кислоты, как это имеет место для америция, может быть объяснено образованием отрицательно заряженного хлоридного комплекса.

Таким образом на основании вышеизложенных представлений, совершенно непонятна адсорбция на катионите трехвалентного таллия, присутствующего в солянокислых растворах, главным образом, в виде комплексного аниона  $TlCl_4^-$   $K=4 \cdot 10^{-19/2,3/}$ . Никаких литературных сведений об адсорбции на катионитах металлов образующих в солянокислых растворах комплексные анионы нам найти не удалось. Исключение составляет очень короткое замечание<sup>/4/</sup> о том, что наблюдалась адсорбция золота на катионите из солянокислой среды.

Чтобы в какой-то мере разобраться в вопросе об адсорбции хлоридных комплексов трехвалентных металлов на сульфокатионите Дауекс-50, решено было изучить зависимость сорбируемости от концентрации  $HCl$  для  $Tl^{III}$ ,  $Au^{III}$ ,  $Fe^{III}$  и  $Ga^{III}$ , образующих устойчивые металлгалогенные кислоты<sup>/2,3,4,5,6,7/ x/</sup>.

Работа выполнялась с препаратами таллия, золота, железа и галлия, мечеными  $Tl^{204}$ ,  $Au^{198}$ ,  $Fe^{55,59}$ ,  $Ga^{72}$ . Монофункциональный сульфокатионит Дауекс 50x8 в  $H$  - форме имел зернение 60-70 меш, влажность 17% и статическую обменную емкость 4,2 мг-экв на г воздушносухой смолы. Концентрация  $HCl$  изменялась в интервале от 1 до 10 М.

<sup>x/</sup> Только при завершении настоящей работы мы познакомились со статьей, посвященной аналогичному вопросу: K.A. Kraus, D.C. Michelson, F. Nelson, J. Am.Chem.Soc. 81, 3204 (1959).

Адсорбция проходила в течение трех часов (рис.1) при энергичном перемешивании 1 г воздушносухой смолы и 5 мл солянокислого раствора, содержащего известное количество /по радиоактивности/ элемента. Весовые концентрации таллия, золота, железа и галлия не превышали 50  $\mu\text{г}/\text{мл}$ .

После окончания перемешивания от раствора отбиралась аликватная часть и при помощи счетчика Гейгера-Мюллера измерялась ее радиоактивность. Концентрация  $\text{HCl}$  определялась титрованием щелочью.

На основании измерений радиоактивности растворов рассчитывались коэффициенты распределения:

$$K_d = \frac{(100-J) \cdot V}{J \cdot g},$$

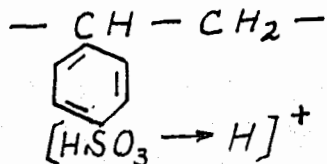
где  $J$  - относительная радиоактивность раствора после установления адсорбционного равновесия;  $V$  - объем раствора в мл;  $g$  - вес абсолютно сухой смолы в граммах.

Полученные экспериментальные данные о зависимости коэффициентов распределения  $\text{Au III}$  и  $\text{Tl III}$ ,  $\text{Ga III}$  и  $\text{Fe III}$  от концентрации  $\text{HCl}$  в растворе графически представлены на рисунках № 2 и № 3.

Кривые построены по результатам нескольких определений. Значения  $K_d$  во всех случаях хорошо воспроизводятся как при сорбции ацидокомплексов из раствора на смолу, так и при обратном процессе - десорбции со смолы. Для всех элементов совершенно отчетливо наблюдается повышение сорбируемости с увеличением содержания в растворе соляной кислоты.

Характер зависимости сорбируемости от концентрации  $\text{HCl}$ , наблюдавшийся нами, такой же, как и приведенный в упоминавшейся выше статье Крауса, Михельсона и Нельсона, но найденные ими максимальные коэффициенты распределения для  $\text{Au III}$ ,  $\text{Fe III}$  и  $\text{Ga III}$  выше:  $\sim 100$ . Это, по-видимому, связано с большей поверхностью смолы на единицу веса, так как использовался катионит Дауекс 50x12 170-200 меш. Еще большие значения  $K_d$  ( $\sim 10^4 - 10^5$ ) были найдены этими авторами при замене кислоты хлоридами, в частности  $\text{Li Cl}$ . По мнению авторов излагаемой работы, сорбируемость не связана со случайными загрязнениями катионита анионообменными функциональными группами. Однако, соображения о вероятном механизме сорбции ими не приводятся.

На наш взгляд, это явление можно объяснить следующим образом. В концентрированных растворах кислот атомы кислорода нейтральных сульфогруппкатионита обнаруживают основные свойства. За счет присоединения ионов водорода образуются соединения оксониевого типа и функциональные группы смолы приобретают положительный заряд:



благодаря чему и становится возможной адсорбция анионных комплексов металлов.

Вероятность образования оксониевых групп, естественно, будет тем больше, чем выше кислотность раствора. Следовательно, если элемент находится в форме анионного комплекса в разбавленной соляной кислоте, то адсорбируемость его на катионите будет прямо пропорциональна концентрации  $\text{HCl}$ , как это имеет место для золота и таллия. В отличие от этих элементов металлгалогенные кислоты железа и галлия образуются согласно данным, полученным методом экстракции и анионообменной хроматографии<sup>/6,7,8,9/</sup>, при относительно высоких концентрациях  $\text{HCl}$ , примерно 2–4 М. Этим и объясняется более сложная зависимость величин их коэффициентов распределения от содержания  $\text{HCl}$ . Сперва, по мере нарастания кислотности раствора, адсорбция элементов на смоле уменьшается за счет конкурирующего вытеснения  $\text{H}^+$ -ионами и образования нейтральных соединений. Но в дальнейшем количество железа и галлия в растворе резко убывает, благодаря образованию анионных комплексов элементов и сорбции их смолой по оксониевому механизму. Аналогично можно объяснить сорбцию элементов из растворов хлоридов, если предположить, что положительный заряд функциональной группы обеспечивается присоединением катиона металла.

Выше приведенное качественное объяснение экспериментального факта адсорбции хлористоводородных комплексных кислот таллия, золота, железа и галлия сульфостирольным катионитом заимствовано из представлений о механизме экстракции элементов из растворов минеральных кислот органическими кислородосодержащими растворителями<sup>/10/</sup>.

Если такая аналогия верна, то ацидокомплексы очевидно должны сорбироваться и на катионитах с карбоксильными функциональными группами, практически полностью недиссоциированными в концентрированных кислотах.

Можно даже предположить, что анионные комплексы некоторых металлов будут адсорбироваться, например, на фторированном сополимере стиролдивинилбензола, вообще не содержащем ионообменных группировок, так как образование водородной связи для фтора не менее вероятно, чем для кислорода.

Рукопись поступила в издательский отдел  
23 мая 1960 года.

#### Л и т е р а т у р а

1. R.M. Diamond, K. Street, G.T. Seaborg. J. Am.Chem.Soc. 76, 1461 (1954)
2. К.Б.Яцимирский, В.П.Васильев, Константы устойчивости комплексных соединений, стр. 121, 123. Изд. АН СССР, 1959 г.
3. D.L. Horrocks, A.F. Veight, J. Am.Chem.Soc. 79, 2440 (1957).
4. K.A. Kraus, F. Nelson, Ann.Rev. Nuc.Sci. 1, 31 (1957).
5. Б.В.Некрасов, В.В.Овсянкина, ЖОХ, 11, 573 (1941).
6. R.J. Meyers, D.E. Metzler, E.H. Swift, J.Am.Chem. Soc. 72, 3676 (1950).
7. N.H. Nachtrieb, R.E. Fryxell, J.Am.Chem.Soc. 71, 4035 (1949).
8. К.А.Краус, Ф.Нельсон. Доклады иностранных ученых на международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева 1955г. Химия ядерного горючего, стр. 358, Госхимиздат М, 1956 г.
9. Б.К.Преображенский, В.П.Цвелиховский и В.Н.Мельников. Радиохимия, 2, 73, (1960).
10. В.И.Кузнецов, Успехи химии, 23, 654 (1954).

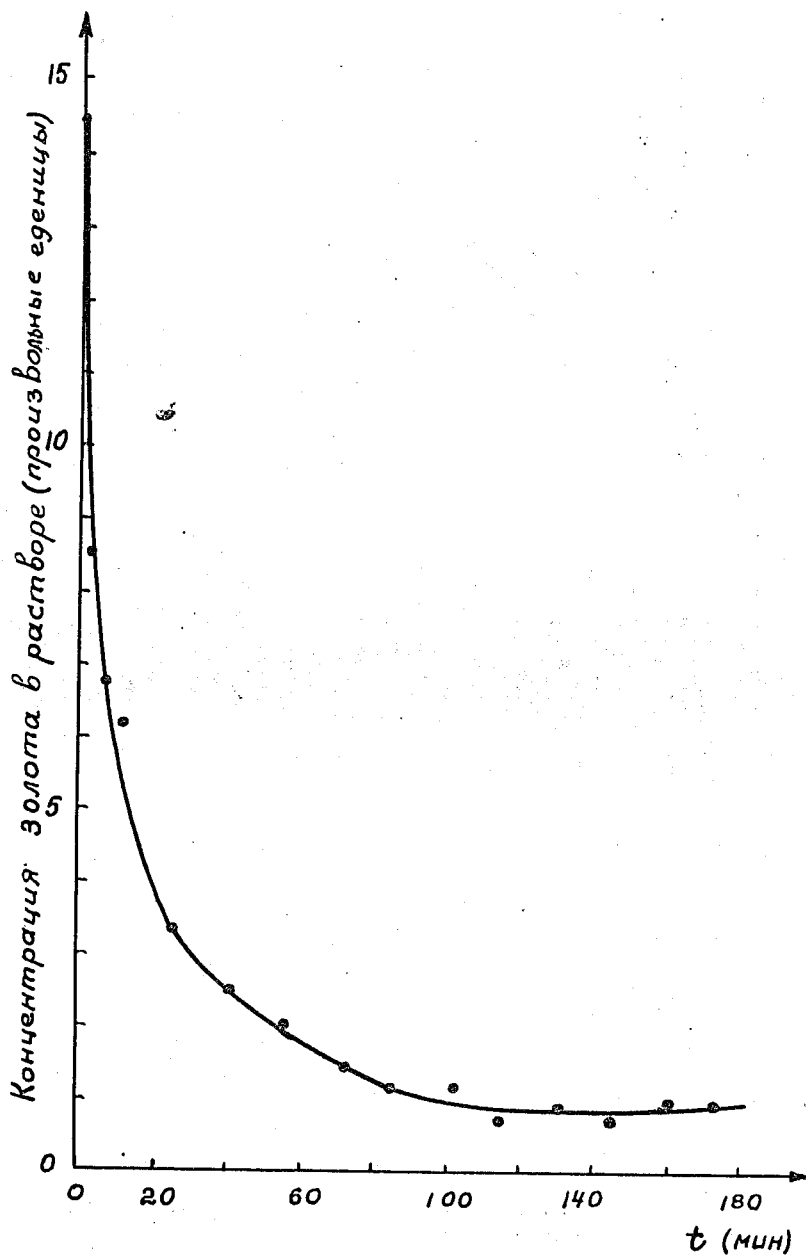


Рис. 1. Адсорбция золота на сульфокатионите Дауекс-50x8 из 7 М  $HCl$  в зависимости от времени контакта смолы и раствора.



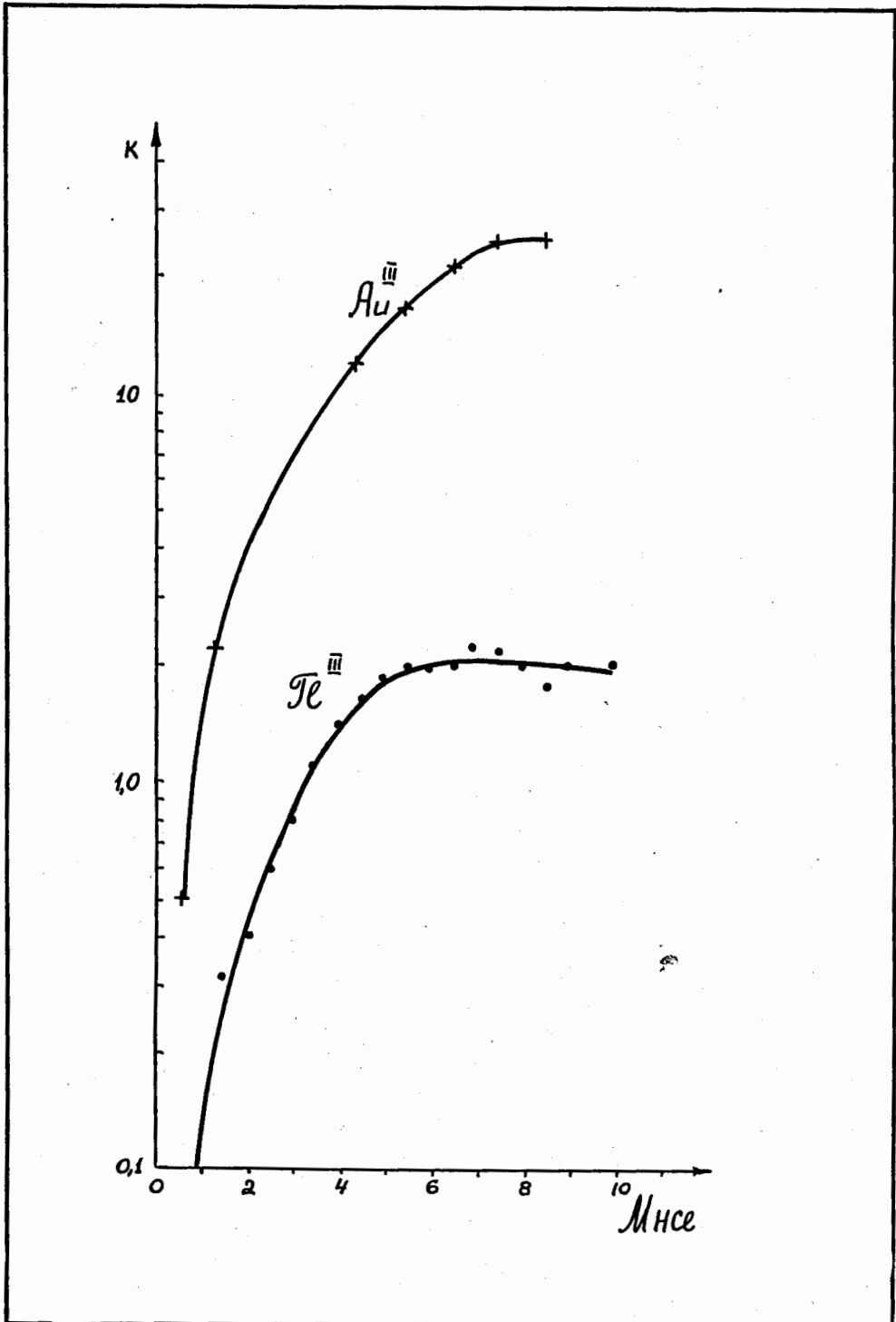


Рис. 2. Адсорбция золота и теллурия на сульфокатионите Дауекс-50x8 в зависимости от концентрации соляной кислоты.

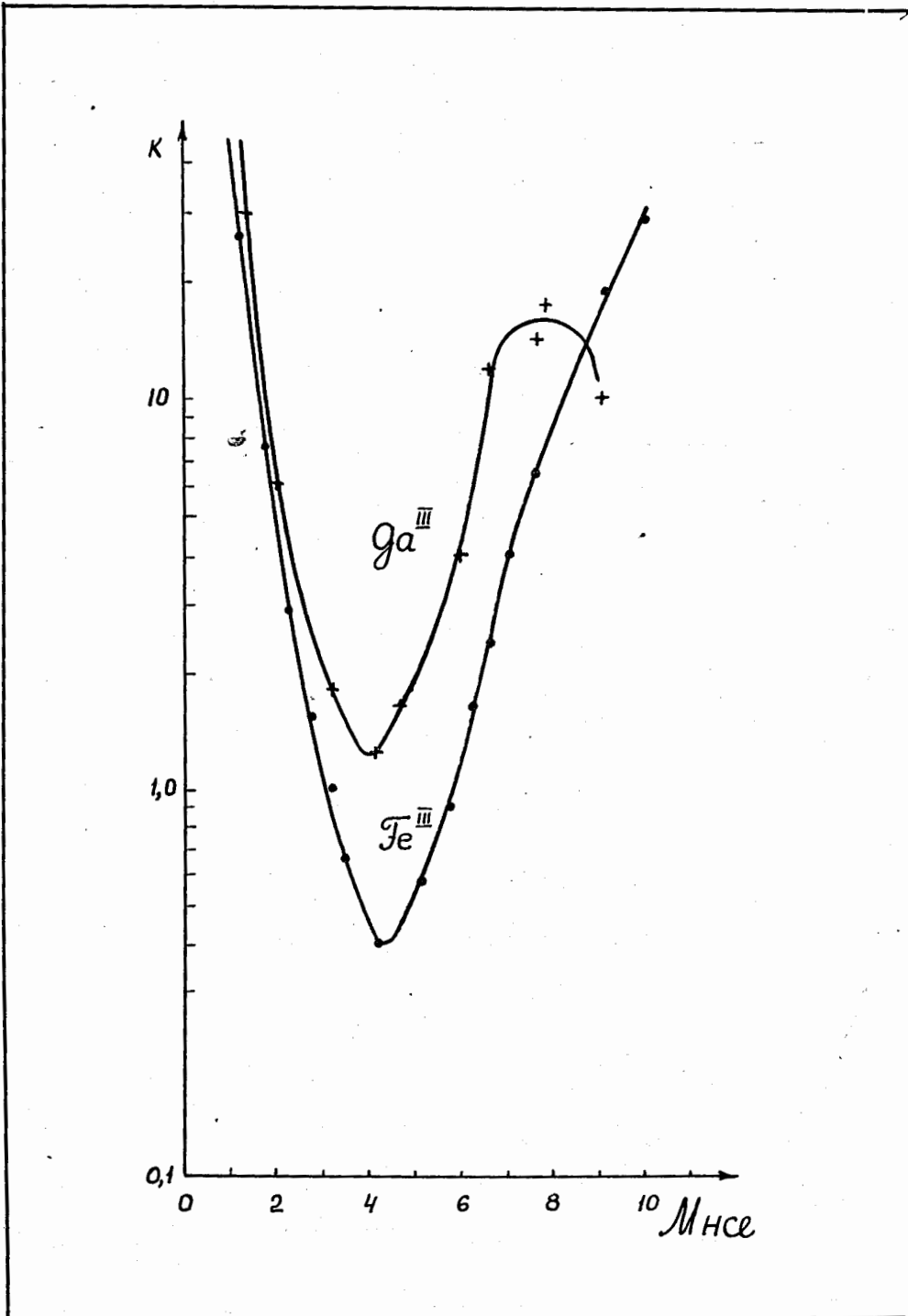


Рис. 3. Адсорбция галлия и железа на сульфокатионите Дауекс-50x8 в зависимости от концентрации соляной кислоты.