

М-69

12/14-71

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

P 12-5600

1236/2-71



М.Х. Михайлов, В.Ц. Михайлова, В.А. Халкин

ОБ АДСОРБЦИИ
КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ
НА АНИОНООБМЕННЫХ СМОЛАХ

Анализ графиков коэффициентов распределения. I

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

1971

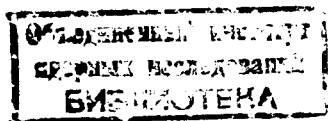
P 12-1600

М.Х. Михайлов, В.Ц. Михайлова, В.А. Халкин

**ОБ АДСОРБЦИИ
КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ
НА АНИОНООБМЕННЫХ СМОЛАХ**

Анализ графиков коэффициентов распределения. I

Направлено в "Journal of Chromatography"
и в сборник трудов VI Международного симпозиума
по хроматографии и электрофорезу, Брюссель, 1970.



S U M M A R Y

A method has been described for the analysis of the curves obtained when plotting the distribution coefficient of metal complexes between the solution and the anion exchange resin as a function of ligand concentration in the aqueous phase.

It has been assumed that a number of complexes (neutral as well as anions) may be adsorbed on the resin. Thus, the experimental distribution coefficient curve could be regarded as a sum of several component curves, each of them corresponding to a given species adsorbed.

The method so developed has been applied for the analysis of the published data on the distribution of zinc and cadmium between the anion exchanger Dowex - I and various chloride solutions.

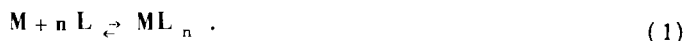
On the basis of the results obtained a conclusion is drawn that for the systems analyzed the most probable complexes adsorbed on the resin are the neutral species: $ZnCl_2$, $CZnCl_3$ and C_2ZnCl_4 for the first system and $CdCl_2$ and C_2CdCl_4 for the second system respectively; where C denotes the hydrogen ion or alkali metal ion.

Анионный обмен используется на протяжении многих лет для изучения образования комплексов металлов в водных и смешанных растворах. Но для того, чтобы данные о распределении в анионном обмене можно было применить для расчёта комплексообразования, необходимы обоснованные предположения о соединениях, сорбируемых смолой. В ряде работ^{/1,2,3/} предполагается, что на анионите сорбирован только один комплекс. В других^{/4/} - не делается каких-либо ограничений числа сорбированных комплексных соединений. Но ради упрощения обработки данных авторы предполагают, что если сорбируется более одного вида комплексов, то их сумму можно представить как соединение с определенным, характерным для него зарядом.

Для экспериментального определения основных соединений, присутствующих в анионитах, используются данные об изменении солевого состава внешнего раствора и сведения о закомплексованности металла в водной фазе^{/5/}, результаты спектрометрии насыщенных металлом анионитов^{/6-9/}, сведения о влиянии кроссагента на коэффициенты распределения^{/10/}. Однако, как это отмечает Маркус^{/11/}, проблема состояния металлов, сорбированных на анионитах, еще не решена окончательно. В настоящей работе делается попытка определения числа и состава сорбированных на анионитах соединений, исходя из анализа зависимостей коэффициентов распределения от концентрации лиганда.

Теория

Рассмотрим раствор металла M^{m+} в присутствии одновалентного лиганда L^- , образующегося при диссоциации сильного электролита CL_q выбранной концентрации. Если концентрация металла M^{m+} мала, тогда обеспечиваются условия образования только мооядерных комплексов и в водных растворах будет содержаться серия соединений, возникающих в результате последовательной цепочки равновесий, имеющей место в данной системе. Образование каждого из этих комплексов можно описать общим уравнением (1)^{x/}

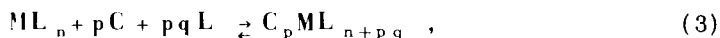


Термодинамическая константа равновесия этой реакции равна:

$$\beta_{ML_n} = \frac{\bar{a}_{ML_n}}{\bar{a}_M \cdot \bar{f}_L^n} = \frac{(ML_n)}{(M)(L)^n} \frac{f_{ML_n}}{f_M \cdot f_L^n} \quad (2)$$

где M - металл-комплексообразователь с зарядом m^+ , L - одновалентный лиганд, n - число лигандов, \bar{a}_x - активности соединений, (x) - концентрации соединений, f_x - коэффициенты активности соединений.

Если в образовании комплекса участвует катион C , то может образоваться в растворе последовательная серия комплексов $C_p ML_{n+pq}$, в которой отдельные виды комплексов образуются по реакции (3)



термодинамическая константа которой

^{x/} В уравнении (1) и далее для простоты металл и лиганд написаны без знака и величины заряда.

$$\beta_{C_p ML_{n+pq}} = \frac{G_{C_p ML_{n+pq}}}{G_{ML_n} \cdot G_C^p \cdot G_L^{pq}} = \frac{G_{C_p ML_{n+pq}}}{\beta_{ML_n} \cdot G_M \cdot G_C^p \cdot G_L^{n+pq}} =$$

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

где p – число атомов C в соединении. Общая концентрация металло-комплексобразователя в растворе:

$$M_s = (M) + (ML) + \dots + (ML_m) + \dots + (ML_n) +$$

$$+ (CML_{m+q}) + \dots + (C_p ML_{n+pq}). \quad (5)$$

Концентрационная константа реакции образования соединения $C_p ML_{n+pq}$ (3), выраженная через термодинамические константы, будет после преобразования (4) иметь вид

$$\beta_{C_p ML_{n+pq}}^* = \frac{(C_p ML_{n+pq})}{(M)(C)^p (L)^{n+pq}} = \beta_{C_p ML_{n+pq}} \beta_{ML_n} \frac{f_M \cdot f_C^p \cdot f_L^{n+pq}}{f_{C_p ML_{n+pq}}} =$$

$$= \beta_{C_p ML_{n+pq}} \beta_{ML_n} G_{C_p ML_{n+pq}}, \quad (6)$$

где $G_{C_p ML_{n+pq}}$ - функция коэффициентов активности и $\beta_{C_p ML_{n+pq}}^*$ - концентрационная константа равновесия.

Используя уравнения (2), (4) и (6), уравнение (5) можно записать следующим образом:

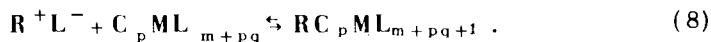
$$\begin{aligned}
 M_s = (M) \{ & 1 + \beta_{ML_n} G_{ML_n}(L) + \dots + \beta_{ML_m} G_{ML_m}(L)^m + \dots + \\
 & + \beta_{ML_n} G_{ML_n}(L)^n + \beta_{C_{ML_{m+q}}} \beta_{ML_m} G_{C_{ML_{m+q}}}(C)(L)^{m+q} + \\
 & + \beta_{C_{ML_{m+q+1}}} \cdot \beta_{ML_{m+1}} \cdot G_{C_{ML_{m+q+1}}}(C)(L)^{m+q+1} + \dots + \\
 & + \beta_{C_p ML_{n+pq}} \cdot \beta_{ML_n} \cdot G_{C_p ML_{n+pq}}(C)^p (L)^{n+pq} \} .
 \end{aligned} \tag{7}$$

Когда раствор такого состава контактирует с анионообменником, устанавливается равновесие распределения. Если сделать ограничение, что заполнение смолы не превышает 2% ее емкости, то концентрацию функциональных групп в смоле можно считать постоянной величиной.

Как следует из требований электронейтральности, только комплексы с зарядом $n+pq \geq m$ могли бы сорбироваться смолой.

Сорбционный процесс мог бы быть рассмотрен как адсорбционное равновесие (когда сорбируются нейтральные комплексы) или ионообменное равновесие (когда в сорбционном процессе участвуют анионные формы), что уже было сделано Гельферихом ^{/12/}.

Рассмотрим сперва адсорбционное равновесие, делая ограничение, что только одна форма сорбируется на смоле. Процесс мог бы быть выражен следующим равенством:



Термодинамическая равновесная константа уравнения (8)

$$\begin{aligned}
 K_{m+pq}^R &= \frac{G_{RC_p ML_{m+pq+1}}}{G_{RL} \cdot G_{C_p ML_{m+pq}}} = \\
 &= \frac{(RC_p ML_{m+pq+1})}{(RL)\beta_{C_p ML_{m+pq}} \beta_{ML_m} (M)(C)^p (L)^{m+pq}} \cdot \frac{f_{RC_p ML_{m+pq+1}}}{f_M f_C^p f_L^{m+pq} f_{RL}}, \quad (9)
 \end{aligned}$$

где индекс R обозначает фазу смолы.

Выразив отношение коэффициентов активности через функцию $G_{RC_p ML_{m+pq+1}}$, из уравнения (9) можно получить выражение для концентрации металла в фазе смолы:

$$\begin{aligned}
 M_R &= (RC_p ML_{m+pq+1}) = \\
 &= K_{m+pq}^R \beta_{C_p ML_{m+pq}} \beta_{ML_m} (M)(C)^p (L)^{m+pq} (f_L) G_{RC_p ML_{m+pq+1}}. \quad (10)
 \end{aligned}$$

Коэффициент распределения металла между смолой и раствором определяется как

$$D_{C_p ML_{m+pq}} = \frac{M_R}{M_s}. \quad (11)$$

Уравнение (11) можно записать в развернутом виде, заменив M_s и M_R уравнениями (7) и (10):

$$D_{C_p ML_{m+pq}} = \frac{K_{m+pq}^R \beta_{C_p ML_{m+pq}} \beta_{ML_m} (C)^p (L)^{m+pq} (RL) G_{RC_p ML_{m+pq+1}}}{1 + \beta_{ML} G_{ML}(L) + \dots + \beta_{C_p ML_{n+pq}} \cdot \beta_{ML_n} \cdot G_{C_p ML_{n+pq}} (C)^p (L)^{n+pq}} \quad (12)$$

В уравнении (12) можно сделать преобразование, заменив знаменатель и часть членов числителя на мольную долю соединения $C_p ML_{m+pq}$ в растворе

$$a_{C_p ML_{m+pq}} = \frac{(C_p ML_{m+pq})}{M_s} \quad (13)$$

Тогда, после подстановки соответствующих коэффициентов активности из (6), получаем:

$$D_{C_p ML_{m+pq}} = K_{m+pq}^R (RL) \frac{f_{RL} f_{C_p ML_{m+pq}}}{f_{RC_p ML_{m+pq+1}}} a_{C_p ML_{m+pq}} \quad (14)$$

Если теперь снять ограничения на число адсорбированных нейтральных соединений, то общий коэффициент распределения ($D_{\text{общ}}$) можно рассматривать как сумму нескольких слагаемых, каждое из которых записывается в соответствии с уравнением (12):

$$D_{\text{общ.}} = \frac{K_m^R \beta_{ML_m} (L)^m (RL) G_{RML_{m+1}}}{1 + \beta_{ML} G_{ML}(L) + \dots} + \dots + \frac{K_{m+pq}^R \beta_{C_p ML_{m+pq}} \beta_{ML_m} (C)^p (L)^{m+pq} (RL) G_{RC_p ML_{m+pq+1}}}{1 + \beta_{ML} G_{ML}(L) + \dots} \quad (15)$$

Уравнение (15) включает большое число неизвестных, таких, как константа равновесия, коэффициенты активности в смоле и в водной фазе. В такой громоздкой форме оно практически бесполезно для прямых расчётов. Чтобы упростить его, мы введем два предположения:

Предположение I. Заключается в том, что величина G_x , введенная впервые в уравнение (10), имеет постоянную величину при всех значениях (L) . Такое предположение делается и в других работах, например, в [2].

Предположение II. Знаменатель в уравнении (15), который является конечным степенным рядом, можно приблизительно представить бесконечным рядом:

$$Q \cdot e^{b(L)} = 1 + \beta_{ML} G_{ML}(L) + \dots \quad (16)$$

где Q - постоянная, величина которой зависит от природы M^{m+} , и b - постоянная, зависящая от природы сильного электролита CL_q .

Приняв эти два упрощающих предположения, мы можем ввести еще одну постоянную величину:

$$V_{C_p ML_{m+pq}} = K_{m+pq}^R \beta_{C_p ML_{m+pq}} \beta_{ML_m} (RL) G_{RC_2 ML_{m+pq+1}} Q^{-1} \quad (17)$$

Тогда выражение (15) примет следующий вид:

$$D_{\text{общ.}} = [V_{ML_m}(L)^m + \dots + V_{C_p ML_{m+pq}} (C)^p (L)^{m+pq}] \cdot e^{-b(L)} \quad (18)$$

Другое уравнение для выражения $D_{\text{общ.}}$ можно получить из выражения (14):

$$D_{\text{общ.}} = A_{ML_m} \alpha_{ML_m} + \dots + A_{C_p ML_{m+pq}} \alpha_{C_p ML_{m+pq}}, \quad (19)$$

где

$$A_{C_p ML_{m+pq}} = K_{m+pq}^R (RL) \cdot \frac{f_{RL} f_{C_p ML_{m+pq}}}{f_{RC_p ML_{m+pq+1}}}$$

— постоянная величина.

Теперь рассмотрим сорбцию отрицательно заряженных соединений. Анион и функциональная группа взаимодействуют по следующей схеме:



Причем $n > m + pq$. Если далее для уравнения (20) применить рассуждения, аналогичные тем, которые были использованы для уравнения (8), то можно прийти к уравнению, подобному (18):

$$D_{\text{общ.}} = [V'_{ML_{m-1}} (L)^{m+1} + \dots + V'_{C_p ML_{n+pq}} (C)^p (L)^{n+pq}] e^{-b(L)}. \quad (21)$$

Вполне вероятно, что сорбционный процесс комплексов металла идет как по адсорбционному, так и по ионообменному пути. Соображения о таком смешанном механизме никак не влияют на общие выводы, следующие из уравнений (18) и (21). Эти уравнения показывают, что функцию $D_{\text{общ.}}$ можно было бы рассматривать как сумму нескольких слагаемых, каждое из которых соответствует D -функции индивидуальной комплексной формы, адсорбированной на смоле в некоторой области концентрации лиганда.

Принимая во внимание, что

$$(C^{q+}) = \frac{(L)}{q^+}, \quad (22)$$

уравнение (18) для данного сорбируемого соединения запишем в виде:

$$D_{C_p ML_{m+pq}} = \frac{B_{C_p ML_{m+pq}}}{q^p} (L)^{m+p(1+q)} e^{-b(L)} = B_{C_p ML_{m+pq}}^* L^{m+p(1+q)-b(L)}. \quad (23)$$

Дифференцируя уравнение (23), мы можем получить величину (L) , при которой D -функция данного комплекса $C_p ML_{m+pq}$ имеет максимум.

$$\frac{dD_{C_p ML_{m+pq}}}{d(L)} = [m+p(1+q)-b(L)] \cdot B_{C_p ML_{m+pq}}^* L^{m+p(1+q)-1} e^{-b(L)} = 0. \quad (24)$$

Отсюда

$$L_{C_p ML_{m+pq}}^{\max} = \frac{m+p(1+q)}{b}; \quad (25)$$

поскольку

$$B_{C_p ML_{m+pq}}^* \left(\frac{m+p(1+q)}{b} \right)^{m+p(1+q)-1} e^{-b(L)} \neq 0, \quad (26)$$

то, введя значение $L_{C_p ML_{m+pq}}^{\max}$ в уравнение (23), мы получим следующее соотношение:

$$D_{C_p ML_{m+pq}}^{\max} = B_{C_p ML_{m+pq}}^* \left(\frac{m+p(1+q)}{b} \right)^{m+p(1+q)} e^{-[m+p(1+q)]}. \quad (27)$$

Логично предположить, что при малых (L) , близких к 0, на анионите сорбируется только один комплекс, что будет описываться уравнениями (23), (18), (21) в силу следующего неравенства:

$$\lim_{(L) \rightarrow 0} D_{ML_m} \gg \lim_{(L) \rightarrow 0} D_{ML_{m+1}} \gg \lim_{(L) \rightarrow 0} D_{ML_{m+n}} \quad (28)$$

При малых концентрациях лиганда образование ионных пар может быть пренебрежимо малым, т.е. в этой области $p=0$. Тогда в уравнении (23) член $(L)^{p+(1+q)}$ будет равен 1 и уравнение (23) можно переписать в логарифмической форме:

$$\ln D = n \ln(L) - b(L) + \ln B \quad (29)$$

Уравнение (29) в дифференциальной форме принимает вид

$$\frac{d \ln D}{d \ln(L)} = n - b \frac{d(L)}{d \ln(L)} \quad (30)$$

но, поскольку при $(L) < 1$ $n \gg b \frac{d(L)}{d \ln(L)}$, то уравнение (30) преобразуется в формулу, которая хорошо известна и обычно используется для оценки n :

$$\frac{d \ln D}{d \ln(L)} \approx n; \quad (n = m, m+1, m+2 \dots) \quad (31)$$

Отсюда и из изложенного выше следует, что $D_{\text{общ}}$ будет совпадать с отдельной D -функцией только в том случае, если комплекс преимущественно адсорбируется в некоторой области концентрации лигандов, в которой адсорбцией других форм можно пренебречь.

Так как при математической обработке концентрация C атомов вносит такой же вклад в общий результат, что и (I) , мы не можем определить, адсорбировался ли комплекс типа ML_r или $C_p ML_{m+pq}$ в том случае, если

$$n + p(1 + q) < N, \quad (32)$$

где N – координационное число металла M^{m+} . Вопрос можно решить только исходя из химических соображений, о чем речь будет идти ниже.

Анализ графиков коэффициентов распределения

Интересно проверить, насколько эффективно уравнения, приведенные выше, применимы к анализу кривых распределений и в какой мере они будут отражать поведение системы металл-анионит-лиганд.

Хорном и др. /13,14/ исследована сорбция анионитом цинка из хлоридных растворов. Нами количественно были проанализированы следующие проверенные ими системы:

- | | |
|------------------------|-------------------------------|
| 1) $ZnCl_2 - LiCl$, | $25^\circ C$ и $43^\circ C$; |
| 2) $ZnCl_2 - NaCl$, | $25^\circ C$; |
| 3) $ZnCl_2 - NH_4Cl$, | $25^\circ C$; |
| 4) $ZnCl_2 - KCl$, | $25^\circ C$; |
| 5) $ZnCl_2 - CsCl$, | $25^\circ C$; |
| 6) $ZnCl_2 - HCl$, | $25^\circ C$ и $43^\circ C$. |

Линейные графики зависимостей коэффициентов распределения в настоящей работе построены по данным, которые у Хорна приведены в логарифмическом масштабе.

В качестве примера рассмотрим применение анализа к кривой распределения для системы $ZnCl_2 - LiCl$ при $25^\circ C$. Мы считаем,

что это наиболее сложный и трудный для обработки случай. Экспериментальные данные /13, 14/ представлены на рис. 1 а (открытые кружки).

Для определения числа лигандов в первом сорбируемом соединении мы использовали значение $D = 53,5 \pm 4,5$ при $(L) = 0,25 \text{ M}$ и $D = 425 \pm 35$ при $(L) = 0,75 \text{ M}$. По уравнению (31) получаем $n = 1,89$.

Принимая интегральную величину $n = 2$, мы считали, что формой, которая преимущественно сорбируется в этом интервале концентраций лиганда, является $Z_n Cl_2$. Подставляем значение $n = 2$ в уравнение (23), исходя из тех же самых двух величин D при $0,25$ и $0,75 \text{ M}$, и получаем интервал возможных значений b и $V_{Z_n Cl_2}$ соответственно: $0 < b < 0,6$ и $785 < V_{Z_n Cl_2} < 1080$.

В этом широком интервале вероятных значений b мы попытались найти такое значение, которое даст наилучшее приближение кривой $D_{\text{общ.}}$, которая описывается уравнениями (18) и (19), к экспериментальным точкам в изучаемой области концентрации лиганда. Для этого по уравнению (25) рассчитали I_x^{max} , т.е. концентрацию лиганда, при которой соединение x должно было бы иметь максимальный коэффициент распределения при заданном значении b . Результаты представлены в табл. 1.

Значение $b = 0$ и соответствующее значение $V_{Z_n Cl_2}$ следует отбросить, потому что это приводит функцию $Q e^{b(L)}$ к постоянной величине Q , что означает, что металл M^{m+} во всей области концентраций лиганда существует в форме катиона.

При b , равном $0,1-0,2$, можно подобрать подходящее значение $V_{Z_n Cl_2}$, которое приведет рассчитанную функцию $D_{Z_n Cl_2}$ в хорошее согласие с экспериментально полученной кривой $D_{\text{общ.}}$.

$$D_{\text{общ.}} = D_{Z_n Cl_2} = V_{Z_n Cl_2} (Cl^-)^2 e^{-b(Cl^-)}$$

Но тогда в соответствии с уравнением (19) получается, что максимальная мольная доля $ZnCl_2$ в растворе достигается при 10–20 М концентрации $LiCl$, что совершенно невероятно. При b от 0,3 до 0,4 (L^{max}) соответствует 6,7–5 М. В этом случае функция $D_{общ.}$ должна иметь, кроме составляющей D_{ZnCl_2} , и другие составляющие, чтобы удовлетворительно совпадать с экспериментальными точками в области высоких концентраций $LiCl$. Но это невозможно без допущения, что максимальная мольная доля нейтральной формы $ZnCl_2$ достигается при концентрации $LiCl$ 5–6,7 М. Однако это противоречит имеющимся данным об устойчивости комплексных форм цинка в хлоридной среде 14, 15/.

Мы рассчитали L^{max} в интервале значений b 0,5–0,8 независимо от того факта, что значения $b > 0,6$ не могли быть получены из экспериментальных значений D при $(Cl) = 0,25$ и $0,75$ М. При этих значениях b (L^{max}) для D_{ZnCl_2} соответствует 2,5–4 М. Но при высоких значениях b (0,7–0,8), как это видно из табл. 1, нельзя подобрать функции D_x , которые, суммируясь с D_{ZnCl_2} , давали бы кривую $D_{общ.}$, соответствующую экспериментальной при концентрациях $LiCl > 4$ М.

Все вышеприведенные соображения приводят к заключению, что пригодные для построения кривой $D_{общ.} = f(LiCl)$ значения b лежат в узком интервале от 0,5 до 0,6. Для этого интервала значений b аналитическое выражение для $D_{общ.}$ принимает вид

$$D_{общ.} = [V_{ZnCl_2} (Cl^-)^2 + V_{LiZnCl_3}^* (Cl^-)^4 + V_{Li_2ZnCl_4}^* (Cl^-)^6] e^{-b(Cl^-)}.$$

Наилучшим образом расчётная кривая удовлетворяет экспериментальным данным при следующих значениях параметров: $b = 0,58$;
 $V_{ZnCl_2} = 1072$; $V_{LiZnCl_3}^* = 78$; $V_{Li_2ZnCl_4}^* = 1,4$.

При математическом анализе функции распределения катионы $[C]$ и анионы не различаются. Поэтому при количественных расчётах мы

не можем различить функции D_{LiZnCl_3} и $D_{ZnCl_4}^{2-}$, которые идентичны.

Но поскольку две другие формы, участвующие в процессе сорбции, нейтральные, то по аналогии мы предполагаем, что и третья форма, скорее всего, тоже нейтральная ($LiZnCl_3$), а не анионный комплекс $ZnCl_4^{2-}$. Поэтому вторым членом функции $D_{общ.}$, написанной выше, является D_{LiZnCl_3} .

На рис. 1а - е показан анализ кривых распределения в системе $ZnCl_2$ - Dowex - 1 x 8 для различных электролитов при 25°C. На рис. 2а и 2б приведены кривые распределения в растворах LiCl и HCl при 49°C. Данные взятые из работ /13,14/, показаны открытыми кружками. Сплошная кривая 1 - результаты расчёта для $D_{общ.}$. Кривые II-IV (пунктир) - распределение отдельных компонент. Кривая II показывает сорбцию $ZnCl_2$, кривая III - сорбцию соединения $CZnCl_3$, а кривая IV - C_2ZnCl_4 .

Анализ кривых и данных табл. 2 позволяет провести некоторую интерпретацию влияния катиона электролита на комплексообразование в водной фазе и на процесс сорбции.

Рассмотрим последовательность изменения дебай-хюккелевского расстояния (параметр a^0) при условии наибольшего сближения ионов для щелочных металлов. Она имеет следующий вид: $Li > Na > NH_4 > K > Cs$. Вероятность образования $CZnCl_3$ и C_2ZnCl_4 в растворах до 5 М имеет обратный порядок. Но при высоких концентрациях в результате дегидратации ионов вероятность образования ионных пар такая же, как и в ряду Дебая-Хюккеля вследствие дегидратации катионов /16,17/, что делает ион лития действительно самым маленьким и наиболее склонным к образованию ионных пар.

В соответствии с рассмотренной модельной системой, присутствие данной формы в фазе смолы подразумевает ее присутствие и в растворе. Поэтому полученные значения параметров B_{ZnCl_2} , $B_{LiZnCl_3}^*$ и $B_{Li_2ZnCl_4}^*$

для различных электролитов описывают процесс комплексообразования в водной фазе.

Вспомнив, что

$$V_{ZnCl_2} = K_{ZnCl_2}^R \beta_{ZnCl_2} (RL) G_{RZnCl_3} Q^{-1},$$

мы видим, что параметр V_{ZnCl_2} пропорционален β_{ZnCl_2} и является относительной мерой концентрации $ZnCl_2$ в растворе.

Из данных табл. 2 видно, что V_{ZnCl_2} имеет тот же самый порядок величины для всего ряда растворов хлоридов щелочных металлов. Максимальная величина 1072 наблюдается для $LiCl$ и постепенно снижается до 667 для $CsCl$. Следовательно, концентрация $ZnCl_2$ снижается в таком же порядке, как изменяется и параметр наибольшего приближения Дебая-Хюккеля, a^0 , который в растворах $CsCl$ в 1,5 раза меньше, чем в растворах $LiCl$. Следовательно, уменьшение $(ZnCl_2)$ можно приписать более вероятному образованию ионных пар в растворах тяжелых щелочных металлов, чем в растворах $LiCl$. Член $V_{CZnCl_3}^*$ согласно уравнению (17) имеет вид

$$V_{CZnCl_3}^* = K_{CZnCl_3}^R \beta_{CZnCl_3} \beta_{ZnCl_2} (RL) G_{RCZnCl_4} Q^{-1}.$$

Изменение этого параметра в зависимости от электролита можно расположить в следующей последовательности:



Член β_{CZnCl_3} , который является относительно мерой процесса образования ионных пар, должен бы возрастать так же, как и параметр

$V_{CZnCl_3}^*$. Вполне вероятно, что $K_{CZnCl_3}^R$ растет таким же образом. Действительно, тот факт, что $V_{LiZnCl_3}^* = 78$, а $V_{CsZnCl_3}^* = 1033$; соответствует общим соображениям о том, что ионные пары типа $CZnCl_3$ участвуют в процессе сорбции. Аналогичные рассуждения следовало бы

применить и для объяснения изменений параметра $V_{C_2ZnCl_4}^*$ для различных электролитов, поскольку они связаны с образованием ионных пар. Данные в табл. 2 подтверждают справедливость такой аналогии.

$D_{\text{обш.}}$ является трехкомпонентной кривой только в растворах $LiCl$ и $NaCl$: для этих растворов при описании сорбции цинка анионитом необходимо вводить в уравнение функции $D_{Li_2ZnCl_4}$ и $D_{Na_2ZnCl_4}$. В других растворах хлоридов щелочных металлов вклад $D_{C_2ZnCl_4}$ в общую кривую сорбции незначителен. Этот факт можно интерпретировать, если рассматривать функцию $Q \cdot e^{b(L)}$ (уравнение 16), которая отражает распределение комплексных форм в растворе. Поскольку образование ионных пар зависит от катиона электролита, очевидно, что это будет влиять и на распределение комплексных форм в растворе. Поэтому константа b должна возрастать в порядке, обратном росту радиусов гидратированных ионов щелочных металлов:



Сравнивая величины V_{ZnCl_2} , $V_{C_2ZnCl_3}^*$, $V_{C_2ZnCl_4}^*$ и соответствующие значения b для различных электролитов, можно видеть, что для $CsCl$ кривые D , составляющие общую кривую, состоят из круто восходящих и так же резко падающих частей и имеют максимумы при более низких значениях концентрации лиганда, чем кривые сорбции цинка из растворов других солей. Составляющие кривые для растворов $LiCl$ меньше зависят от функции $Q \cdot e^{b(L)}$, и их восходящие и нисходящие части более пологие. Таким образом, в той области концентраций солей, где могли бы быть кривые распределения $D_{(NH_4)_2ZnCl_4}$, $D_{K_2ZnCl_4}$ и $D_{Cs_2ZnCl_4}$, соответствующее значение функции $Q \cdot e^{b(L)}$ достигает такой большой величины, что коэффициент распределения практически равен нулю. Из уравнения (27) можно вывести формулы для максимальных коэффициентов распределения отдельных соединений цинка в растворах данной соли:

$$D_{ZnCl_2}^{max} = 0,54 \frac{B_{ZnCl_2}}{b^2},$$

$$D_{C_2ZnCl_3}^{max} = 4,93 \frac{B_{C_2ZnCl_3}^*}{b^4},$$

$$D_{C_2ZnCl_4}^{max} = 115,6 \frac{B_{C_2ZnCl_4}^*}{b^6}.$$

Очевидно, что чем больше b , тем резче падает абсолютное значение D^{max} . Приведенные формулы наглядно показывают, почему кривые D соединений C_2ZnCl_4 не видны при анализе кривых $D_{общ}$ для NH_4Cl , KCl , $CsCl$ и почему кривые $D_{общ}$ достигают для растворов $LiCl$ и $NaCl$ высоких абсолютных значений.

Сравнение кривых, приведенных на рис. 1а и 2а, показывает, что экспериментальные значения D при $25^\circ C$ выше, чем при $49^\circ C$. Как можно видеть из расчётной кривой $D_{общ}$ и соответствующих кривых отдельных сорбируемых форм D_{ZnCl_2} изменяется мало и основная причина разницы в $D_{общ}$ возникает из-за разного вклада кривых D_{LiZnCl_3} и $D_{L_{1/2}ZnCl_4}$ при $25^\circ C$ и $49^\circ C$. Это согласуется с общими соображениями о том, что образованию ионных пар способствует понижение температуры. Аналогичный эффект наблюдается и при сравнении кривых 1е и 2б. Конечно, мы отдаем себе отчет, что при изменении температуры в системе появляется много различных факторов, влияющих на D , но образование ионных пар также следует иметь в виду. Мы считаем, что проявление подобной взаимосвязи подтверждает правильность выбора модельной системы.

Следует отметить, что водородный ион обнаруживает некоторые особенности. В соответствии с параметром Дебая-Хюккеля, a^0 , значения

b и B для водородного иона должны лежать между соответствующими значениями для Li и Na . Но наши результаты показывают, что ион водорода имеет параметр b такого же порядка величины, как калий и цезий. В растворах HCl B_{ZnCl_2} близок к Li и Na , а $B_{H^+}^*$ выше, чем для растворов $CsCl$ при 25° . Это конечно, связано с тем, что водородный ион не является аналогом ионов щелочных металлов.

В растворах HCl наблюдается максимум на кривой D_{ZnCl_2} при $L_{ZnCl_2}^{max} = 1,5 M$, что соответствует концентрации, при которой имеется максимальная мольная доля $ZnCl_2$ в растворе, рассчитанная нами исходя из кривой $D_{общ.}$, и это совпадает с положением максимальной мольной доли $ZnCl_2$ в HCl , рассчитанным Хорном^{/14/} на основании известных констант образования хлоридных соединений цинка. Это согласие является доказательством того, что наша модельная система не находится в противоречии с данными о свойствах этой системы.

Система $CdCl_2$ - Дауэкс 1×10 - $LiCl$ или HCl изучалась Маркусом^{/18/}. Две D -кривых, полученных автором, были проанализированы нами так, как это сделано выше. Результаты приведены на рисунках 3а и 3б. Анализ проведен до $(I.) = 4-5 M$. При более высоких концентрациях экспериментальные точки имеют относительно большую ошибку, которая не позволяет провести количественный анализ. Кривая $D_{общ.}$, образованная двумя компонентными кривыми, D_{CdCl_2} и $D_{Li_2CdCl_4}$, получена из уравнения (18), в котором использовались следующие параметры: $b = 1,4$; $B_{CdCl_2} = 4900$ и $B_{Li_2CdCl_4}^* = 240$. Кривая на рис. 3 б - тоже двухкомпонентная. Она описывается формулой (18), имеющей следующие параметры: $b = 2,14$; $B_{CdCl_2} = 5520$ и $B_{H_2CdCl_4}^* = 547$. Как видно, расчетная кривая хорошо совпадает с экспериментальными точками.

Разработанный метод математического анализа был применен также и к изученным нами системам $Co^{2+} - CNS^- - Cl^-$ и $Fe^{3+} - CNS^- - Cl^-$. Результаты будут опубликованы в следующей работе этой серии.

Обсуждение

Имеется определенная неясность в представлениях о механизме адсорбции комплексов металлов на анионообменной смоле: просто ли это ионообменный процесс или он включает взаимодействие с ненасыщенными π -электронами ароматических ядер, образующих матрицу смолы. Многие авторы считают, что некоторые анионные комплексы сорбируются смолой ^{/14,18-21/}. Другие указывают на сходство между жидкостной экстракцией и анионным обменом ^{/22/} комплексов металлов. Высказываются также предположения, что в процессе анионного обмена участвуют нейтральные комплексы ^{/23/}.

Далее, значительные затруднения в понимании механизма возникают из-за так называемого эффекта хлорида лития ^{/24/}. Он заключается в том, что хлоридные комплексы металлов при прочих равных условиях лучше сорбируются анионитами из растворов LiCl , чем HCl . Различие приписывалось разной активности в смоле и в растворе в этих системах. Но позднее авторы пересмотрели свои взгляды и объяснили этот эффект образованием хлорокислот ^{/3/}. Маркус объяснил этот эффект количественно, вводя в уравнение коэффициента распределения корректирующую функцию g_{Ca} , которая связана с коэффициентами активности в фазе смолы и электролита и имеет разные значения для разных электролитов ^{/4/}. Тем не менее он указал, что объяснение с точки зрения понятия хлорокислотного взаимодействия может быть допустимо во многих случаях. Хорн сообщил, что это явление характерно не только для пары $\text{LiCl} - \text{HCl}$, но является более общим ^{/13/}. Он наблюдал его для нескольких хлоридных смесей, в частности для щелочных металлов, и назвал его "вторичный катионный эффект".

Метод анализа кривых D , о котором сообщалось в этой статье, имеет преимущества с точки зрения получения информации о механизме адсорбционного процесса комплексов металлов на анионитах и о "вторичном катионном эффекте":

- 1) он показывает, что при рассматриваемых адсорбционных процессах на смоле может сорбироваться несколько соединений;
- 2) он дает возможность определить состав сорбированных на смоле форм и их относительные количества при данной концентрации лиганда;
- 3) он позволяет объяснить "вторичный катионный эффект" образованием ионных пар, участвующих в адсорбционном процессе.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность д-ру Н.Н. Моториной за полезную дискуссию и ценные замечания.

Л и т е р а т у р а

1. S. Froneus. Sverisk. Kem. Tidskr., 65, 1 (1953).
2. K.A. Kraus and F. Nelson. The Structure of Electrolytic Solutions (W.J. Hamer, ed.), Wiley, New York, 1959, p. 340.
3. K.A. Kraus and F. Nelson. Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy Geneva, 1955, 7, 118, (1956).
4. Y. Marcus and C.D. Coryell. Bull. Res. Council, Israel A8, 1 (1959).
5. S. Froneus, I. Lundqwist and A. Sonesson. Acta Chem. Scand, 16, 1936 (1962).
6. L.H. Jones and R.A. Penneman. Chem. Phys., 22, 965 (1954).
7. E. Ruther. J. Phys. Chem., 56, 1027 (1961).
8. L.J. Rayn. J. Phys. Chem., 65, 1099 (1961).
9. K. Majchzak. Papers presented for the Second Symposium on Ion Exchange. Balatonzeplak, Hungary, 2, 321 (1969).
10. R.H. Herber, K. Tonguk and J.W. Irvine, J. Am. Chem. Soc., 77, 5840 (1955).

11. И. Маркус. Ионный обмен. Под ред. Я. Маринского. Изд. "Мир", Москва, 1968, стр. 415.
12. Ф. Гельферих. Иониты. ИЛ, Москва, 1962, стр. 208.
13. R.A. Horne J. Phys. Chem., 61, 1651 (1957).
14. R.A. Horne, R.H. Holm and M.D. Meyers. J. Phys. Chem., 61, 1655 (1957).
15. K.A. Kraus and G.E. Moore. J. Am. Chem. Soc., 75, 1460(1953).
16. R.M. Diamond. J. Am. Chem. Soc., 77, 2978 (1955).
17. I. Nelidow and R.M. Diamond. J. Phys. Chem., 59, 711 (1955).
18. Y. Marcus. J. Phys. Chem., 63, 1000 (1959).
19. I. Leden. Svensk. Kem. Tidskr., 64, 147 (1952).
20. D. Jentsch and I. Foretscher. J. Anal. Chem., 144, 17 (1955).
21. Y. Marcus. Bull. Res. Council, Israel, A8, 17 (1959).
22. K.A. Kraus, F. Nelson and G. Smith. J. Am. Chem. Soc., 58, 11 (1954).
23. R.A. Horne, C.D. Coryell and L. S. Goldring. Ann. Rev., Nucl. Sci., 6, 163 (1956).
24. K.A. Kraus, F. Nelson, F.B. Clough and R.C. Carlston. J. Am. Chem. Soc., 77, 1391 (1955).

Рукопись поступила в издательский отдел

4 февраля 1971 года.

Таблица 1
 L^{\max} для возможных комплексов, вычисленное как
 функция параметра b из уравнения (25)

Формула комплекс- са	n	ρ	b									
			0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7*	0,8*		
$ZnCe_2$	2	0	20	10	6,7	5,0	4,0	3,3	2,9	2,5		
$ZnCe_3^-$	3	0	30	15	10	7,5	6,0	5,0	4,5	3,8		
$ZnCe_4^{2-}$	4	0	40	20	13	10	8,0	6,7	5,7	5,0		
$LiZnCe_3$	3	1	40	20	13	10	8,0	6,7	5,7	5,0		
$LiZnCe_4^-$	4	1	50	25	17	12,5	10	8,3	7,1	6,2		
Li_2ZnCe_4	4	2	60	30	20	15	12	10	8,6	7,5		

Примечание: * - экспериментальных данных нет.

Таблица 2
 Параметры слагаемых D-функции

Система	Фоновый элемент	t°	θ	Комплексы													
				$ZnCe_2$		$CZnCe_3$		C_2ZnCe_4		$ZnCe_2$		$CZnCe_3$		C_2ZnCe_4			
				B	Δ_{max}	B	Δ_{max}	B	Δ_{max}	B	Δ_{max}	B	Δ_{max}	B	Δ_{max}		
$ZnCe_2$	ΔCe	25	0,58	1072	3,4	1725	78	6,9	3233	1,4	10,3	4253					
"	$NaCe$	"	0,91	1005	2,2	657	161	4,4	1100	5,2	6,6	1059					
"	NH_4Ce	"	1,20	994	1,7	374	251	3,3	567								
"	KCe	"	1,45	880	1,4	216	496	2,7	526	5,8	4,1	68					
"	$CsCe$	"	2,0	667	1,0	90	1033	2,0	303	8,3	3,0	15					
"	HCe	"	1,5	1064	1,3	256	1288	2,7	1194								
"	ΔCe	49	0,62	788	3,2	1100	3	6,4	95	0,7	9,7	1509					
"	HCe	"	1,4	1631	1,4	451	294	2,8	359								
				$CaCe_2$		$CCaCe_3$		$CCaCe_4$									
$CdCe_2$	HCe	17±3	2,14	5520	0,94	653				547	2,8	653					
"	ΔCe	17±3	1,4	4890	1,4	1350				239	4,3	3672					

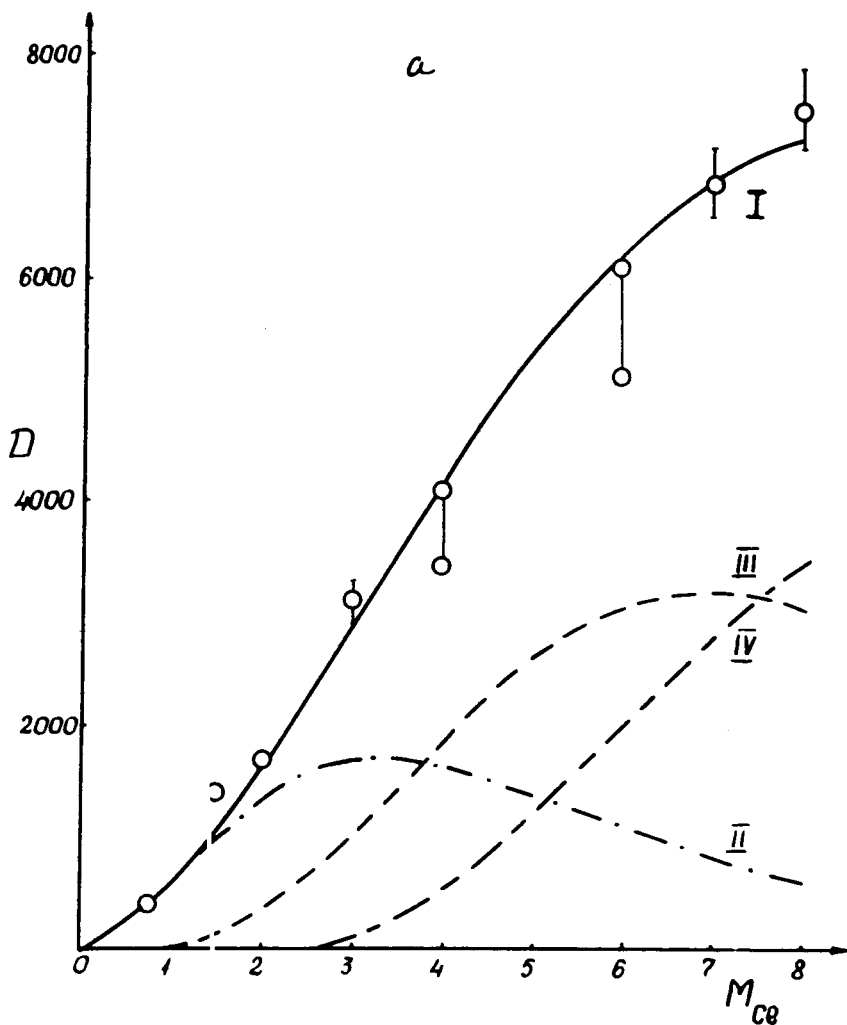


Рис. 1. Адсорбция микроколичеств цинка анионитом Дауэкс 1x8 при 25°C из растворов а) LiCl, б) NaCl, в) NH₄Cl, г) KCl, д) CsCl, е) HCl. Экспериментальные результаты, обозначенные кружочками, взяты из работы /13/. Кривыми I, II, III и IV показаны результаты расчёта изменений I - $D_{\text{общ.}}$, II - D_{ZnCl_2} , III - $D_{\text{C}_2\text{ZnCl}_3}$ и IV - $D_{\text{C}_2\text{ZnCl}_4}$ соответственно в зависимости от концентрации хлоридов. Рисунки б), в), г), д), е) см. на следующих страницах.

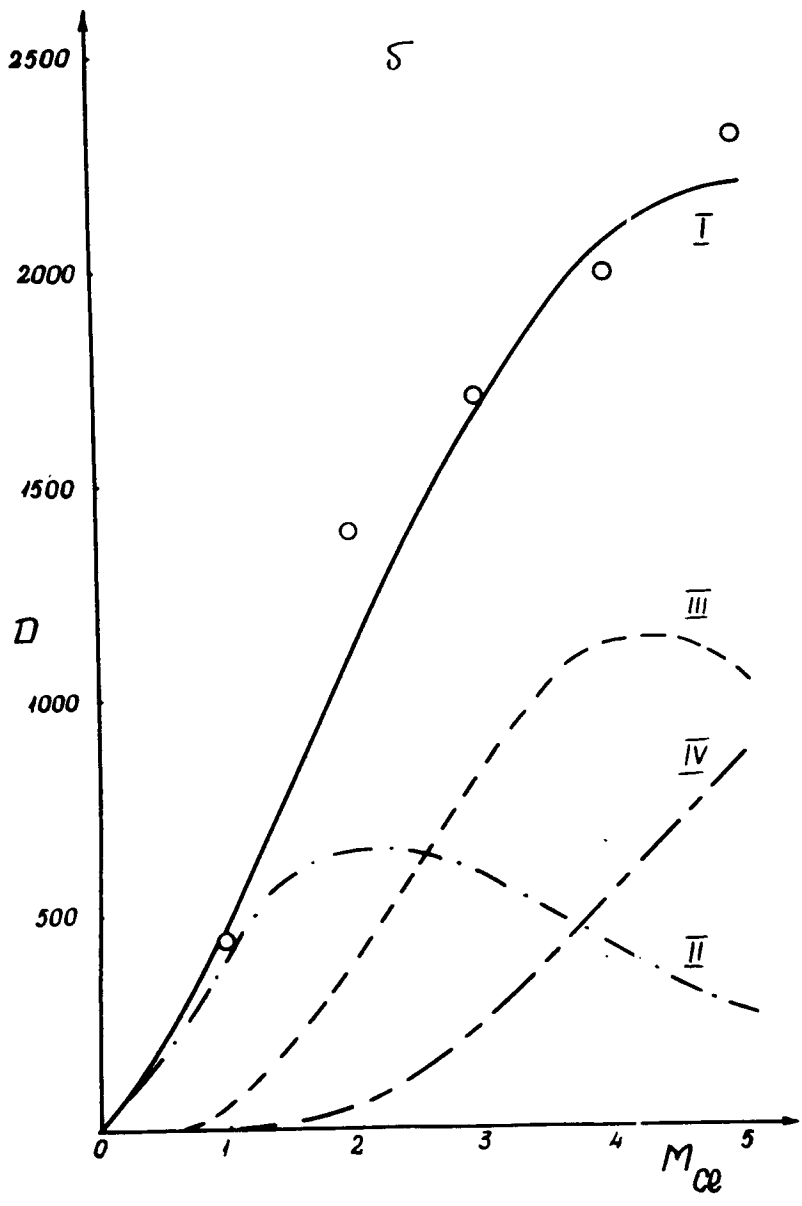


Рис. 16)

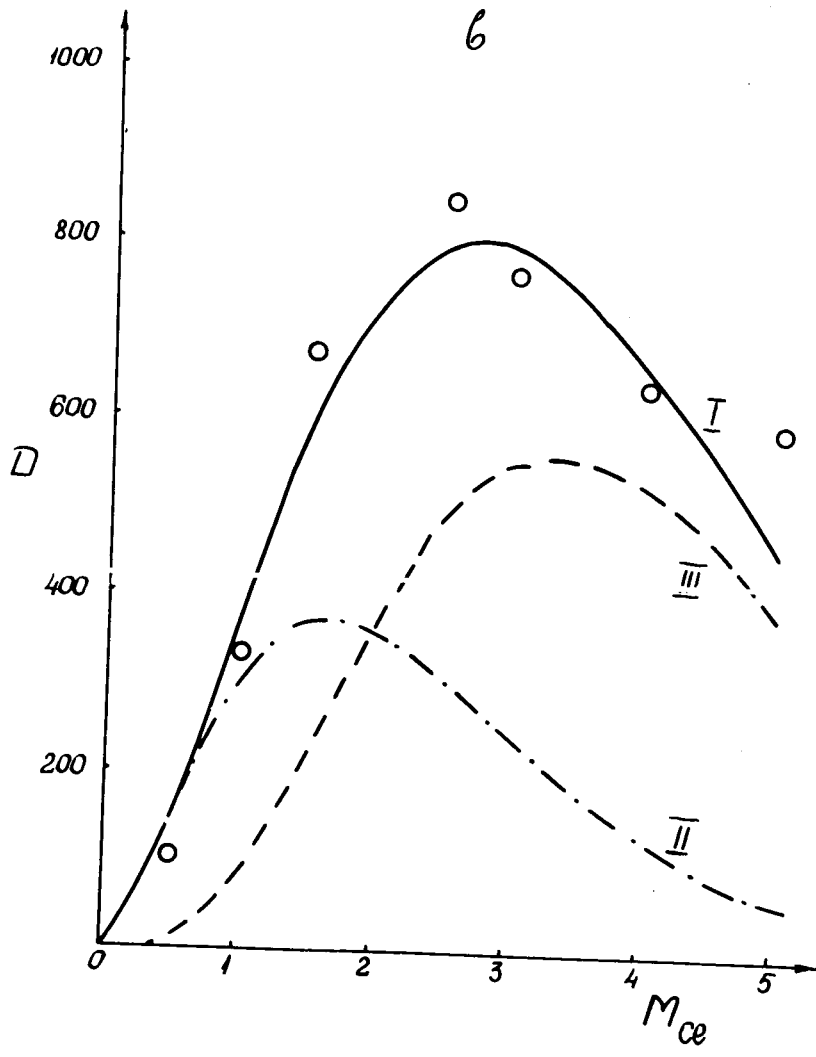


Рис. 1 в)

2

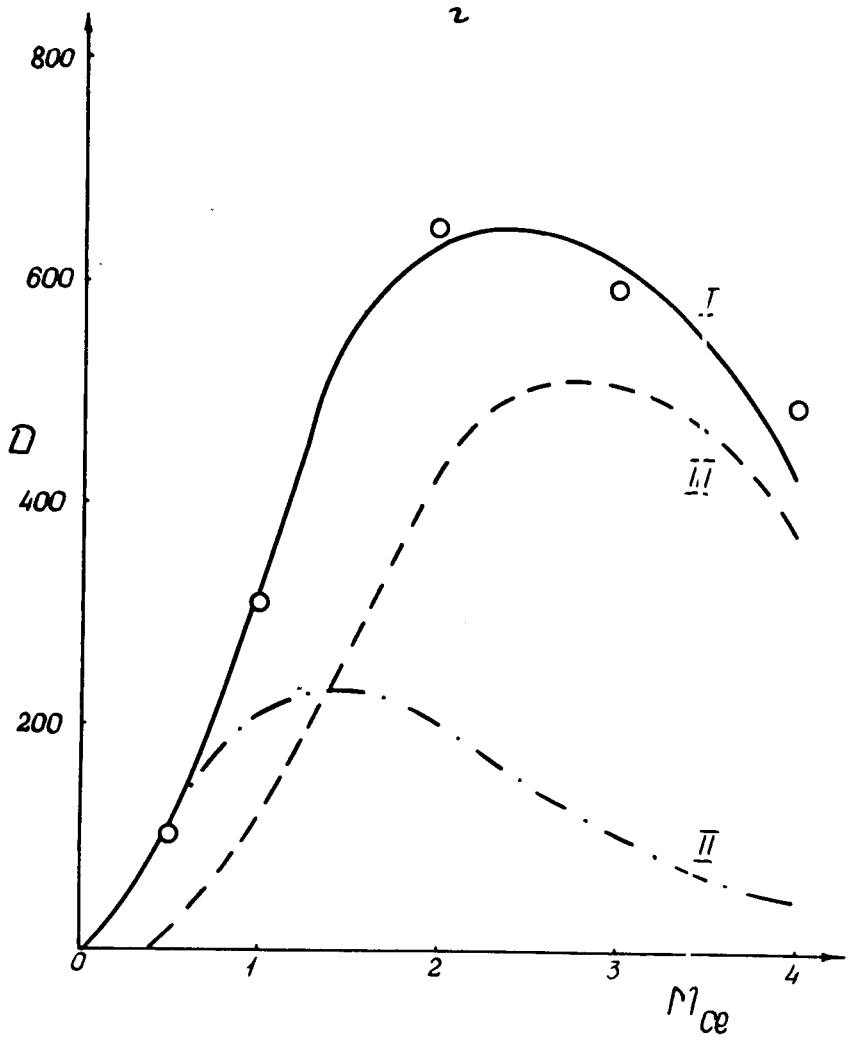


Рис. 1 г)

g

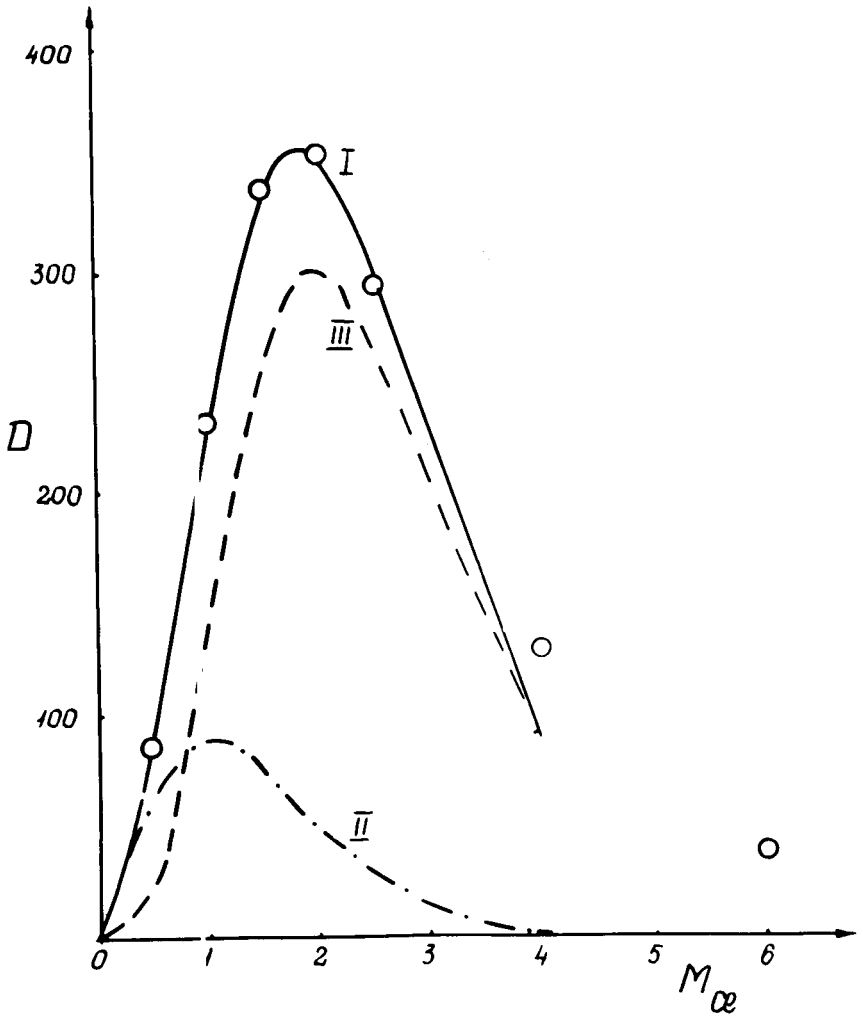


Рис. 1д)

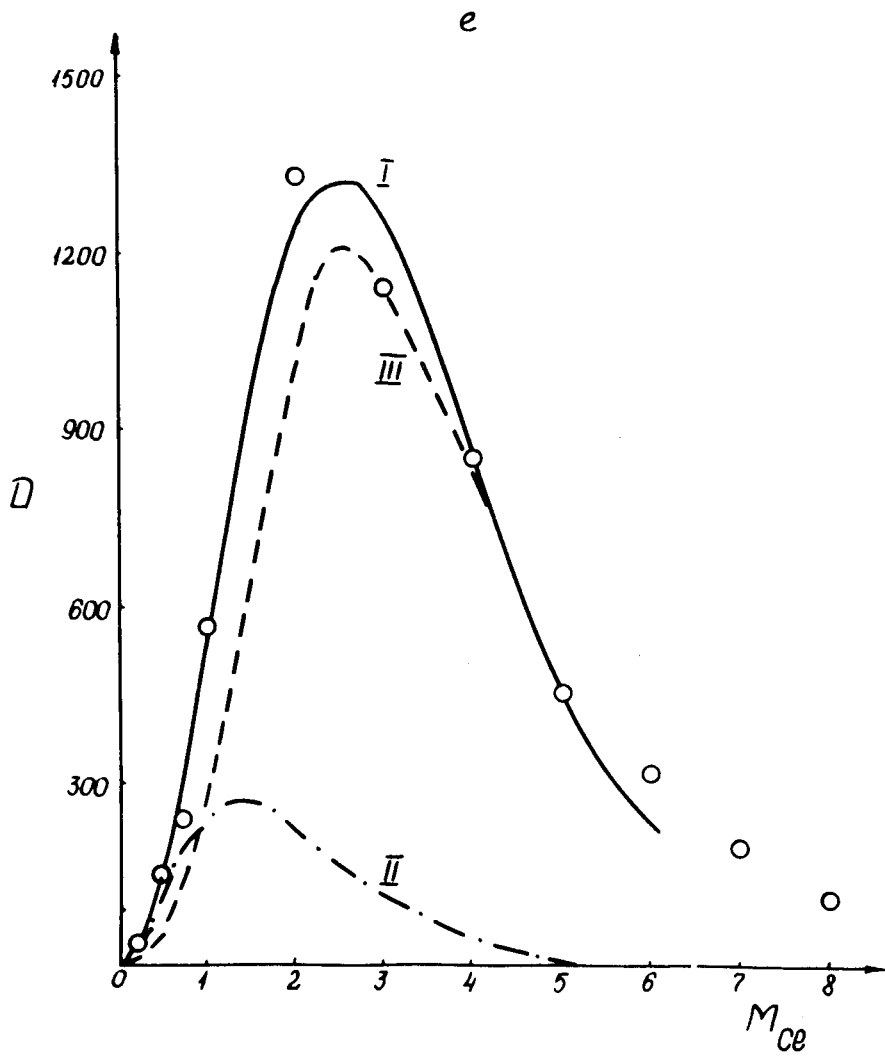


Рис. 1 e)

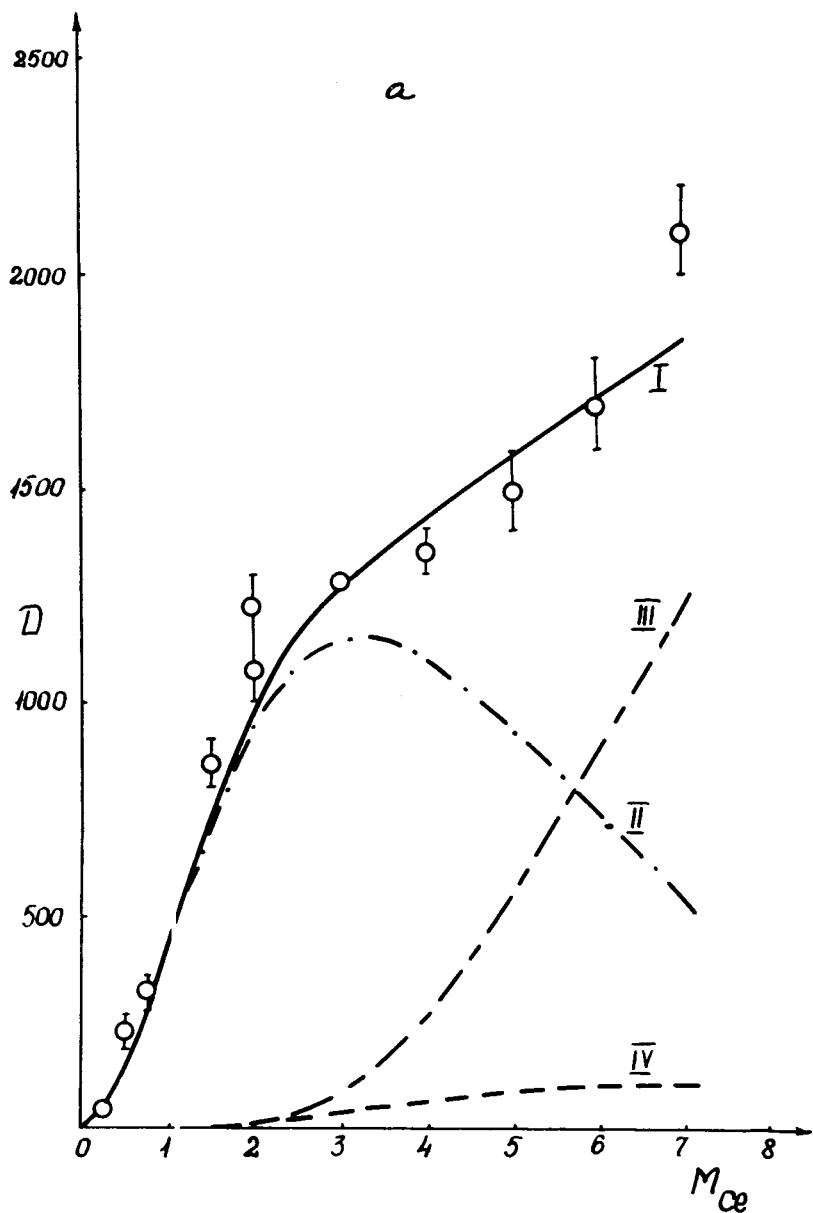


Рис. 2. Адсорбция микроколичеств цинка анионитом Дауэкс 1x8 при 49°C из растворов а) LiCl, б) HCl. Кружками обозначены экспериментальные значения, взятые из работы [14]. Кривыми I, II, III и IV показаны результаты расчёта изменений I - $D_{\text{общ}}$, II - D_{ZnCl_2} , III - $D_{\text{C}_2\text{ZnCl}_3}$ и IV - $D_{\text{C}_2\text{ZnCl}_4}$ соответственно в зависимости от концентрации электролитов.

Рисунок 26 см. на следующей странице.

δ

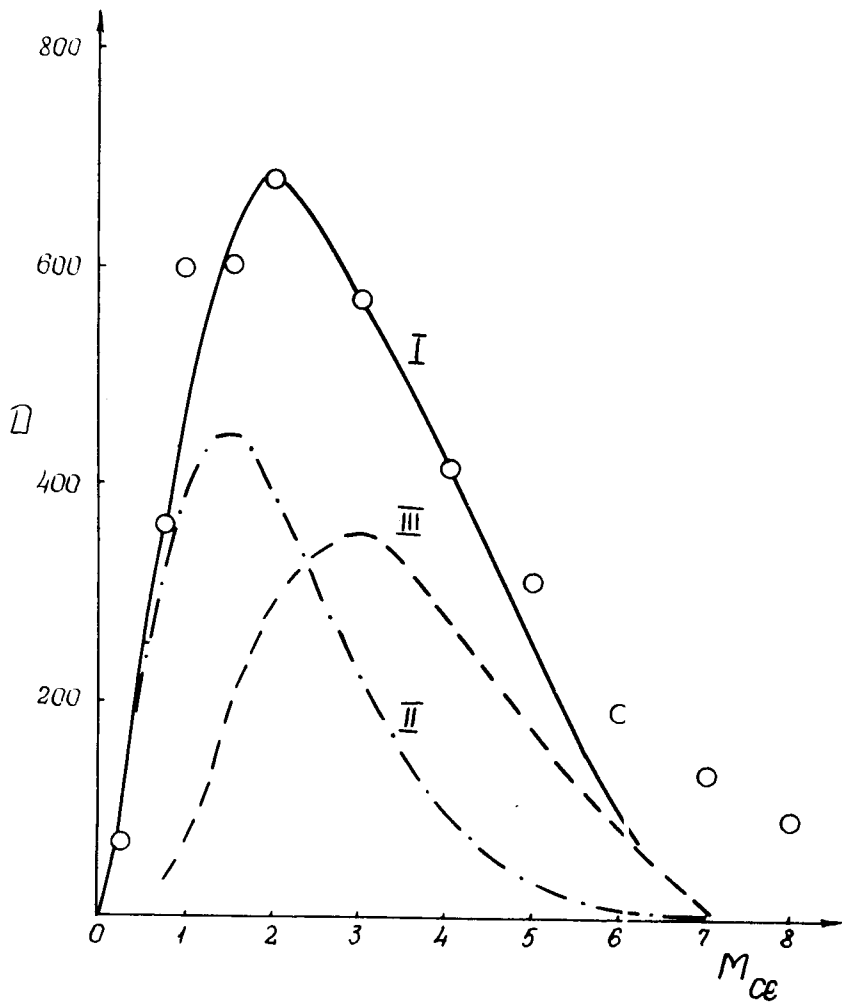


Рис. 2 б)

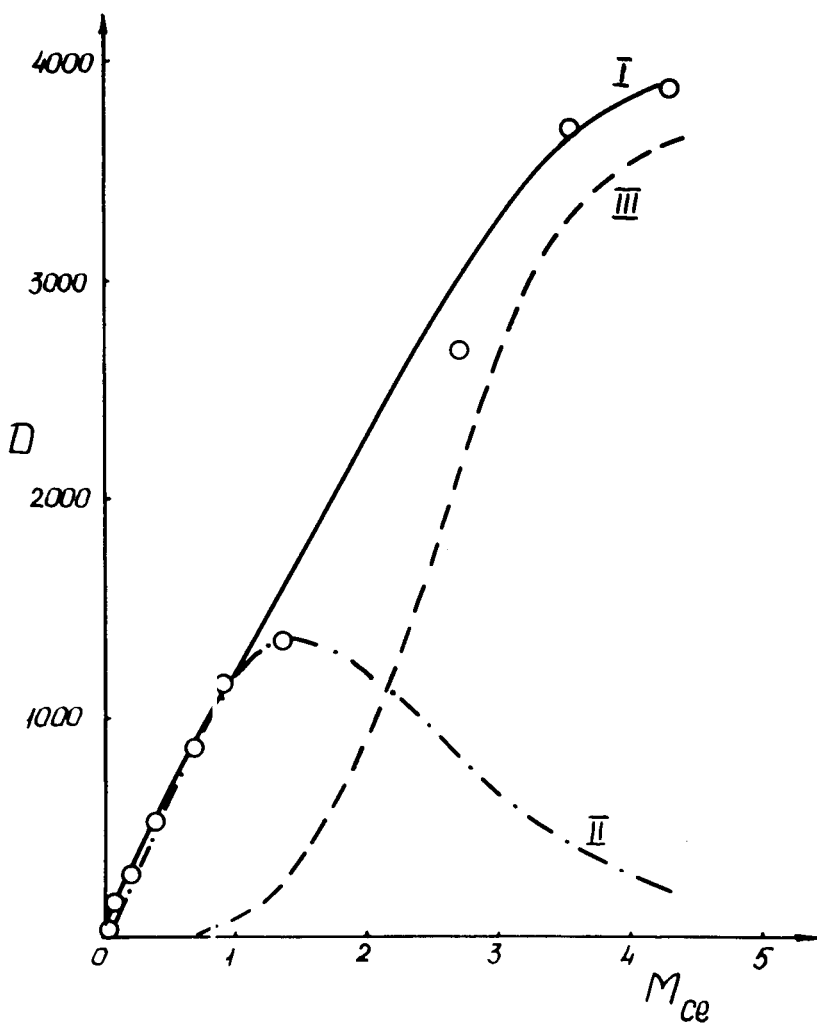


Рис. 3. Адсорбция кадмия на анионите Дауэкс 1x10 из растворов а) LiCl , б) HCl . Кружками обозначены экспериментальные значения, взятые из работы /18/. Кривыми I, II и III показаны результаты расчёта изменений I - $D_{\text{общ}}$, II - D_{CaCl_2} и III - $D_{\text{C}_2\text{CaCl}_4}$ соответственно в зависимости от концентраций электролитов.

Рисунок 36 см. на следующей странице.

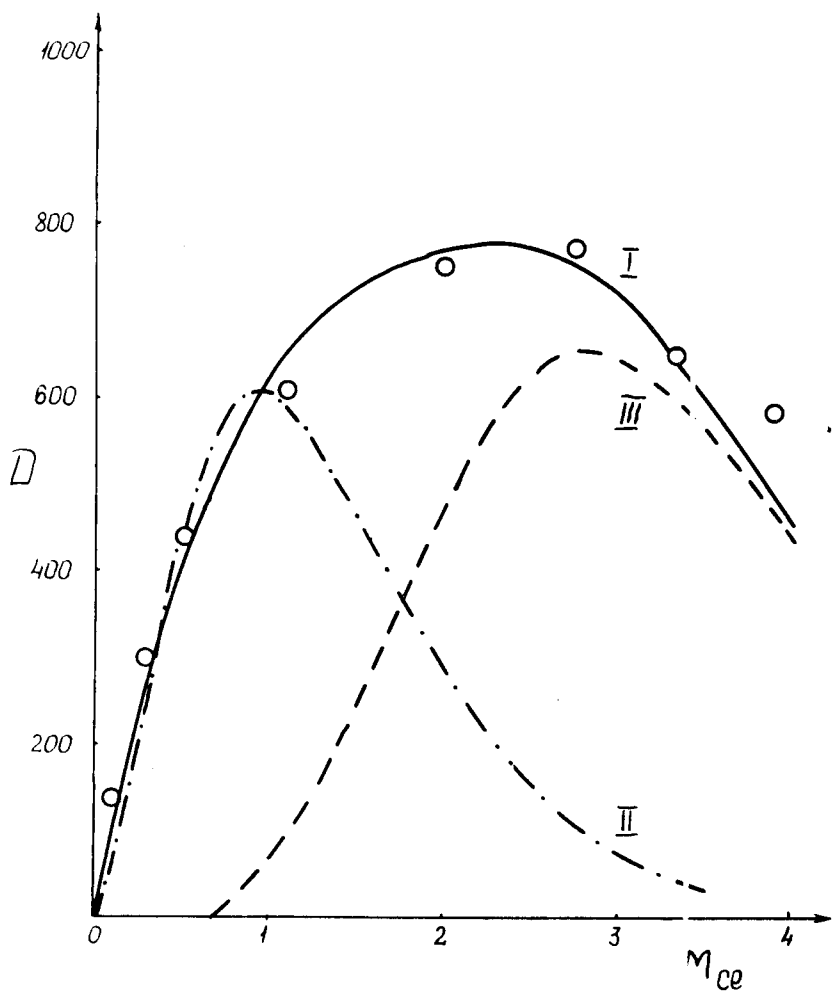


Рис. 36)