

- 3 Биктимиров Р. С., Капустин В. И., Корзун Г. М. и др. // Дефектоскопия. 1987. № 8. С. 11.
- 4 Беленков В. В., Маркварде М. М., Кушнеров А. И. и др. // Здравooхранение Белоруссии. 1987. № 3. С. 27.
- 5 Корзун Г. М., Рахманов С. К., Кузьмичев А. А., Свиридов В. В. // Вестн АН БССР. Сер. хим. наук. 1988. № 6. С. 96.
- 6 Vranitsky G. A., Korzun G. M., Rakhmanov S. K. et al. // Journ. Inf. Res. Mater. 1989. V. 17. № 3. P. 191.
- 7 Корзун Г. М. Исследование физико-химических закономерностей и возможности практического использования процесса усиления фотографических изображений по методу диспергирования серебра: Автореф. дис... канд. хим. наук. Минск, 1989.
- 8 Альтшуллер Г. С. Найти идею. Новосибирск, 1989.
- 9 Бачило Л. С., Хоменко Н. Н., Цурников В. М. // Изв. вузов. Радиоэлектроника. 1989. № 7. С. 92.
- 10 Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1979. С. 328.

УДК 543.541.183.49

И. Ф. ЗИМИНА, Н. П. СИДО

СОРБЦИЯ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕД АНИОНИТОМ АВ-17×4, МОДИФИЦИРОВАННЫМ КОМПЛЕКСОНАМИ

В водных растворах комплексообразовательная сорбция ионов металлов анионитом АВ-17×4, модифицированным этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) и фталейнкомплексом (ФТК), сопровождается анионным обменом: анион комплексона в фазе ионита — анион соли металла во внешнем растворе. Анионный обмен снижает сорбционную емкость модифицированного ионита [1, 2]. Чтобы найти условия, при которых эти нежелательные явления сводятся к минимуму, в настоящей работе изучена сорбция хлоридов меди, цинка, кобальта, никеля анионитом АВ-17×4 (ЭДТА, ФТК) из водно-органических сред.

Экспериментальная часть

Получение ЭДТА- и ФТК-форм ионита и определение их физико-химических характеристик описаны ранее [1, 2]. Отмывку ионита от избытка комплексона проводили растворителем, соответствующим условиям сорбции. Поглощение ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} изучали в статических условиях при $25 \pm 2^\circ\text{C}$ из растворов хлоридов ($\text{pH} \sim 3$), приготовленных на бинарном водно-органическом растворителе с определенной мольной долей органического компонента (этанол, пропанол, ацетон, диоксан).

Анализ исходных и равновесных растворов на содержание ионов металла и комплексона описан в [1—3].

Опыты по хроматографическому разделению ионов проводили на колонках длиной 40 и диаметром 1,0 см, содержащих ~ 5 г ионита, насыщенного бинарным растворителем с заданной мольной долей ($N_0 = 0,5$) органического компонента. В верхнюю часть колонки вносили 1,00 мл водно-этанольного ($N_0 = 0,5$) раствора хлорида с заданным содержанием исследуемого иона металла. В качестве элюентов использовали водные растворы ЭДТА (0,1 моль/л) на ЭДТА-форме ионита и ФТК (0,005 моль/л) — на ФТК-форме.

Результаты и их обсуждение

При переходе от водных к водно-органическим растворам сорбция ионов Zn^{2+} (аналогичные данные получены и для ионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) при оптимальном соотношении компонентов смешанного растворителя возрастает в 3—5, а анионный обмен уменьшается в 3—10 раз (рис. 1, а, б).

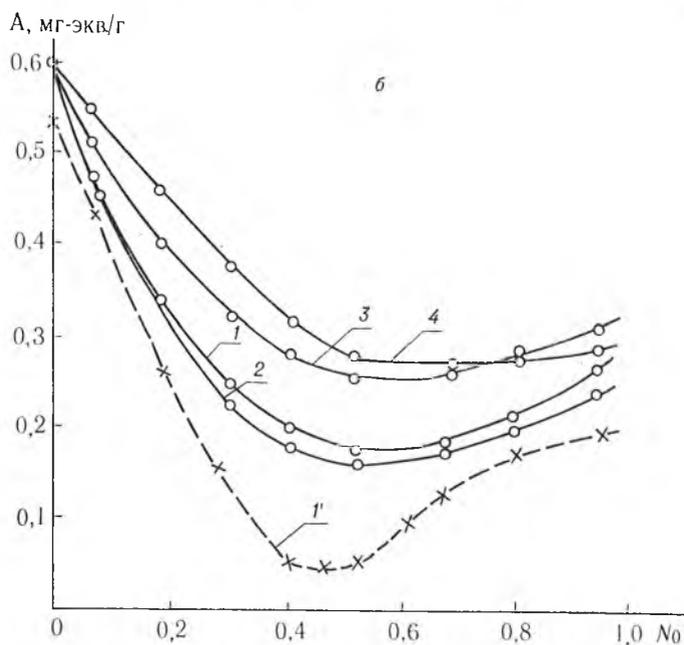
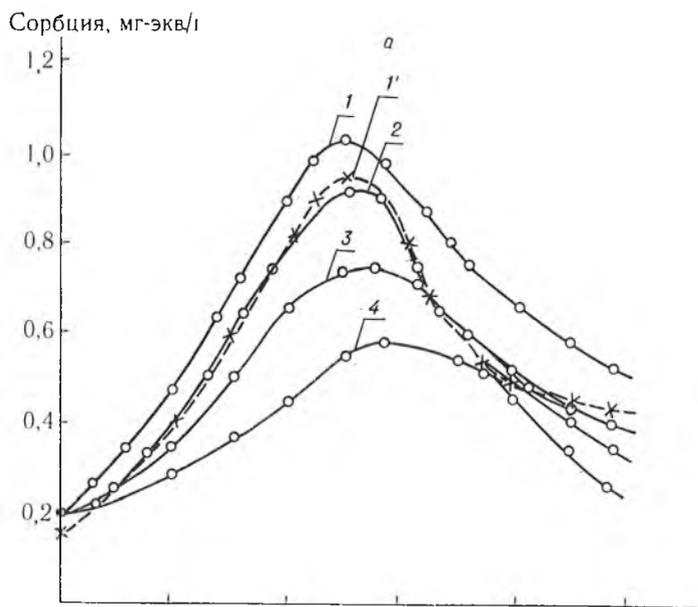


Рис. 1. Сорбция (а) и анионный обмен (б) в системах АВ-17×4 (ЭДТА) — $ZnCl_2$ (1—4) и АВ-17×4 (ФТК) — $ZnCl_2$ (1') из бинарных смесей вода — этанол (1, 1'), диоксан (2), ацетон (3), пропанол (4) в зависимости от мольной доли (N_0) органического растворителя

Почти во всем диапазоне изменения мольных долей (N_0) органического растворителя сорбция ионов увеличивается в ряду: пропанол < ацетон < диоксан < этанол.

Для анионного обмена последовательность почти противоположна: диоксан < этанол < ацетон < пропанол.

Истолковать эти зависимости удастся с учетом величин диэлектрических проницаемостей (ДП), а также электронодонорных свойств растворителей.

Усиление электронодонорных свойств облегчает сольватацию «сво-

бодных» ионов и затрудняет образование комплексных соединений в фазе ионита. Доля «свободных» ЭДТА (ФТК)-ионов при этом увеличивается, в результате можно ожидать роста анионного обмена при одновременном уменьшении сорбции. Электронодонорные свойства усиливаются в ряду: этанол < пропанол < ацетон < диоксан [4].

Сорбция ионов металлов в системах с участием этанола, обладающего наименьшей сольватирующей способностью по отношению к «свободным» ионам, в ряду изученных растворителей максимальна (см. рис. 1, а), а анионный обмен мал (см. рис. 1, б), несмотря на относительно высокую величину ДП этанола ($\epsilon = 25,0$).

Высокой сольватирующей способности диоксана противодействует уменьшение диссоциации комплексов в фазе ионита и молекул соли во внешнем растворе благодаря гораздо более низкому значению ДП диоксана ($\epsilon = 3,0$) по сравнению с другими растворителями. Вследствие этого сорбция в системах с диоксаном велика, а анионный обмен минимален.

Пропанол и ацетон занимают промежуточное положение между этанолом и диоксаном и по величинам ДП, и по электронодонорным свойствам. В среде этих растворителей диссоциация комплексонатов и молекул хлоридов сравнительно велика, так как, с одной стороны, величины ДП значительно больше, чем в водно-диоксановой среде, а с другой, электронодонорные свойства выражены сильнее, чем у этанола. Это приводит к минимальной сорбции и максимальному анионному обмену в среде этих растворителей.

Из рис. 1 видно, что при исходной концентрации соли ($c = 0,05$ мг-экв/мл) сорбция ионов металлов в зависимости от N_0 проходит через максимум, а анионный обмен — через минимум. Максимальной сорбции (при $N_0 \sim 0,5$) соответствует минимальный анионный обмен. Рост сорбции и уменьшение анионного обмена до $N_0 \sim 0,5$ связано с уменьшением диссоциации комплексов в фазе ионита благодаря снижению энергии гидратации ионов во внешнем растворе по мере разрушения структуры воды органическим растворителем [5]. При дальнейшем увеличении N_0 усиливается сольватация «свободных» ионов органическим растворителем, что приводит к снижению сорбции и росту анионного обмена. Этому способствует также уменьшение проницаемости ионита с ростом мольной доли органического растворителя: набухание ЭДТА-формы падает от 0,96 г/г в воде до 0,52 г/г в этаноле; ФТК-формы от 0,73 до 0,27 г/г соответственно. Из-за стерических препятствий связывание в комплекс крупных ионов ЭДТА и ФТК затрудняется, а доля «свободных» ионов комплексона увеличивается. С уменьшением проницаемости ионита увеличивается также его сродство к меньшему по размеру хлорид-иону. Все это ведет к росту анионного обмена, несмотря на снижение ДП раствора с повышением N_0 .

Наибольшая сорбция ионов переходных металлов и небольшой анионный обмен: анион комплексона — Cl^- — наблюдаются в водно-этанольной среде ($N_0 \sim 0,5$) (см. рис. 1).

В оптимальных условиях сорбция ионов металлов ЭДТА-формой ионита уменьшается в ряду: $\text{Cu}^{2+} \gg \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ (рис. 2, а).

Ранее показано [1—3], что сорбция ионов металлов из водных растворов возрастает с повышением устойчивости комплексов с противоионом ионита. Такая же последовательность наблюдается для сорбции ионов Cu^{2+} ($pK = 18,80$ [6]), Zn^{2+} ($pK = 16,50$), Co^{2+} ($pK = 16,31$) из водно-этанольной среды ЭДТА-формой ионита. Однако ион Ni^{2+} ведет себя аномально: при большой устойчивости комплекса с ЭДТА ($pK = 18,62$ [6]) сорбция его минимальна (см. рис. 2, а). Это указывает на некоторые специфические особенности комплексообразования в водно-органической среде по сравнению с водной. Следует принять во внимание, что конкурирующие по отношению к процессу связывания ионов металлов в комплексные ионы является донорно-акцепторное взаимодействие ионов металлов с органическим растворителем в фазе ионита. Для ионов Ni^{2+} , которым до устойчивой электронной оболочки на внешнем слое недо-

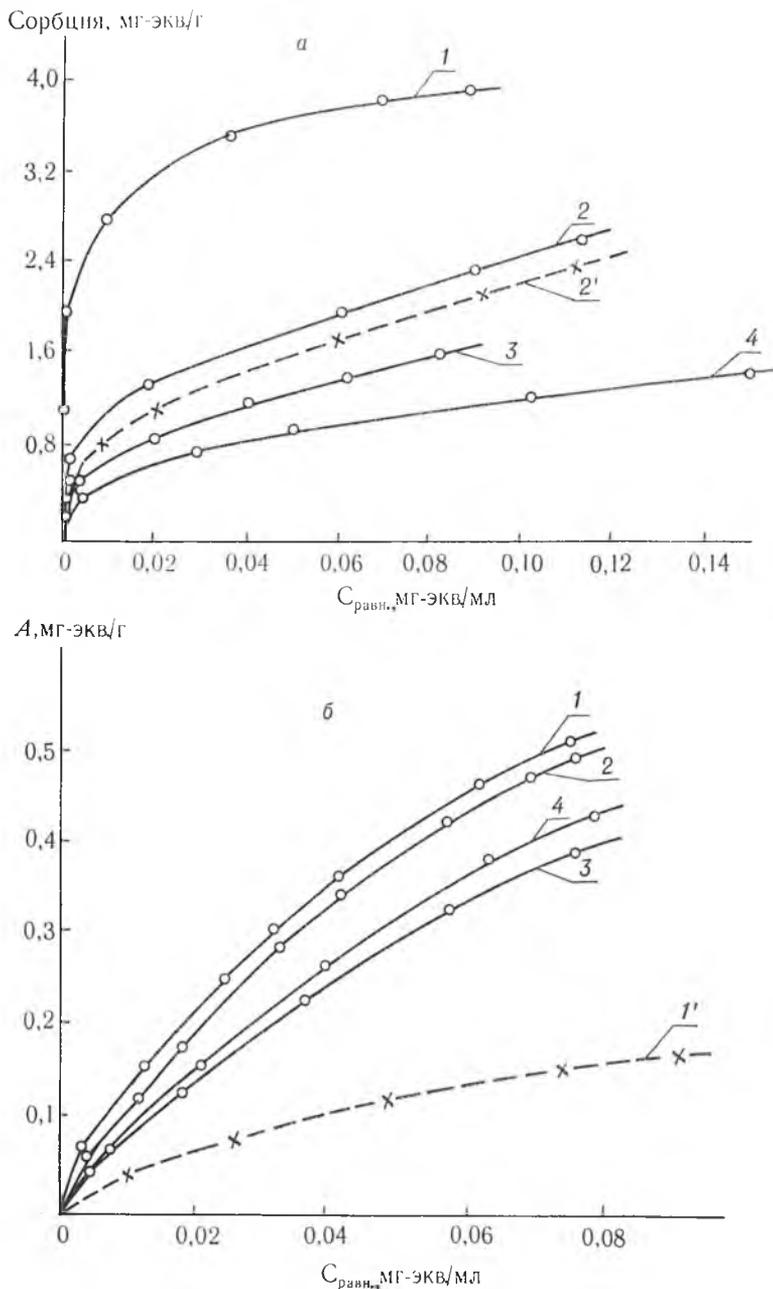


Рис. 2. Изотермы сорбции (а) и анионного обмена (б) на ЭДТА-(1-4) и ФТК-форме (1', 2') из водно-этанольных растворов ($N_0=0,5$) солей:

1, 1' - CuCl_2 ; 2, 2' - ZnCl_2 ; 3 - CoCl_2 ; 4 - NiCl_2

стает двух электронов, энергия донорно-акцепторного взаимодействия велика, что снижает долю ионов Ni^{2+} , связанных в ЭДТА-комплекс.

Некоторую роль, видимо, играет также усиление донорно-акцепторного взаимодействия между ионом металла и молекулой спирта в фазе ионита с уменьшением радиуса иона. Радиус иона Ni^{2+} ($r=0,074$ нм) меньше, чем радиус Cu^{2+} ($r=0,080$ нм) и Zn^{2+} ($r=0,083$ нм [7]), поэтому донорно-акцепторное взаимодействие усиливается в ряду: $\text{Zn}^{2+} \ll \text{Cu}^{2+} < \text{Ni}^{2+}$.

Большим донорно-акцепторным взаимодействием ионов Co^{2+} ($r=0,064$ нм) по сравнению с ионами Zn^{2+} ($r=0,083$ нм), видимо обуслов-

лена значительно меньшая комплексообразовательная сорбция ионов Co^{2+} , хотя устойчивость ЭДТА-комплексов Zn^{2+} и Co^{2+} мало различается.

Наряду с поглощением ионов металлов модифицированным ионитом за счет комплексообразования в смешанных средах может иметь место молекулярная сорбция солей металлов. Однако в изученных нами системах этот процесс не является определяющим. Действительно, молекулярная сорбция сильных электролитов возрастает с уменьшением радиусов ионов, так как при этом усиливается образование ионных пар. Следовательно, если молекулярная сорбция преобладает, то, исходя из размеров ионных радиусов, можно ожидать максимальной сорбции CoCl_2 и примерно равной сорбции CuCl_2 и ZnCl_2 . Этого не наблюдается, что свидетельствует о доминирующем вкладе комплексообразования в сорбционный процесс. Однако на анионный обмен образование ионных пар во внешнем растворе оказывает сильное влияние. Уменьшение анионного обмена в ряду: $\text{CuCl}_2 \approx \text{ZnCl}_2 > \text{NiCl}_2 > \text{CoCl}_2$ (рис. 2, б) находится в соответствии с уменьшением радиусов ионов металлов в той же последовательности.

Анионный обмен на ЭДТА-форме (см. рис. 2, б) не превышает 20 % обменной емкости ионита ($OE_{\text{ЭДТА-форма}} = 2,50$ мг-экв/г), что обусловлено малым содержанием свободных анионов комплексона в фазе ионита в условиях максимальной сорбции.

Таблица 1

Коэффициенты распределения ионов металлов между ЭДТА- и ФТК-формами ионита АВ-17×4 и водно-этанольными растворами ($N_0 = 0,5$)

Ион	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
ЭДТА-форма	2700	640	200	120
ФТК-форма	110	450	150	100

Поглощение ионов Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ФТК-формой ионита меняется в соответствии с устойчивостью комплексонатов [6] в той же последовательности, что и ЭДТА-формой (табл. 1). Аномально в этом случае ведет себя ион Cu^{2+} . Возможно, это связано с относительно большой энергией сольватации ионов Cu^{2+} молекулами спирта в силу особенностей электронного строения Cu^{2+} [8], что может приводить к образованию смешанных тройных комплексов Cu^{2+} — спирт — ФТК. Однако образование их в фазе мало набухающего ионита, содержащего крупный органический противоион, из-за относительно большого размера ионов может быть связано со стерическими препятствиями.

Анионный обмен на ФТК-форме для хлоридов меди, цинка, кобальта, никеля практически не различается и при концентрации солей $c \leq 0,05$ мг-экв./мл не превышает 5 % OE ионита. В силу снижения анионного обмена при переходе от ЭДТА- к ФТК-форме ионита (ср. кривые I и I', рис. 2, б), особенно значительного в области относительно больших концентраций солей ($c \geq 0,05$ мг-экв./мл), для концентрирования и хроматографического разделения ионов металлов в этой области концентраций предпочтительнее ФТК-форма. С уменьшением концентрации солей предпочтительнее становится ЭДТА-форма, так как величины коэффициентов распределения, рассчитанные для бесконечно разбавленных растворов, и различия между ними несколько больше на ЭДТА-форме ионита (см. табл. 1).

По коэффициентам распределения видно, что модифицированные иониты могут с успехом использоваться для хроматографического разделения ионов металлов. В условиях оптимальной сорбции (N_0 этанола \sim

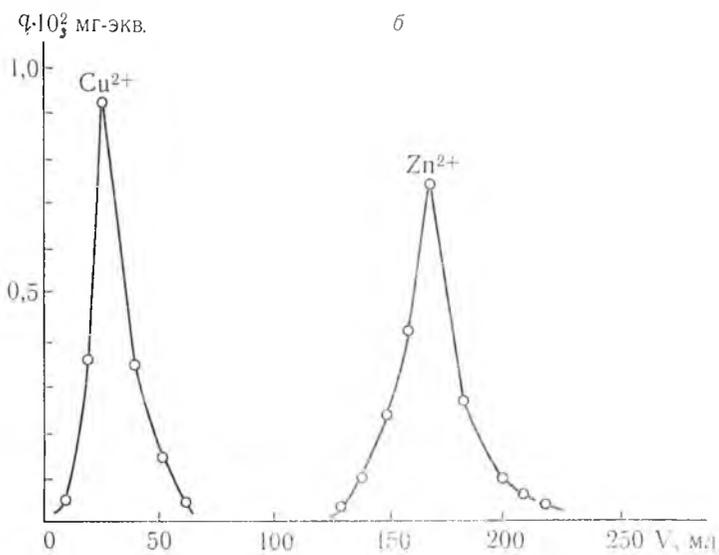
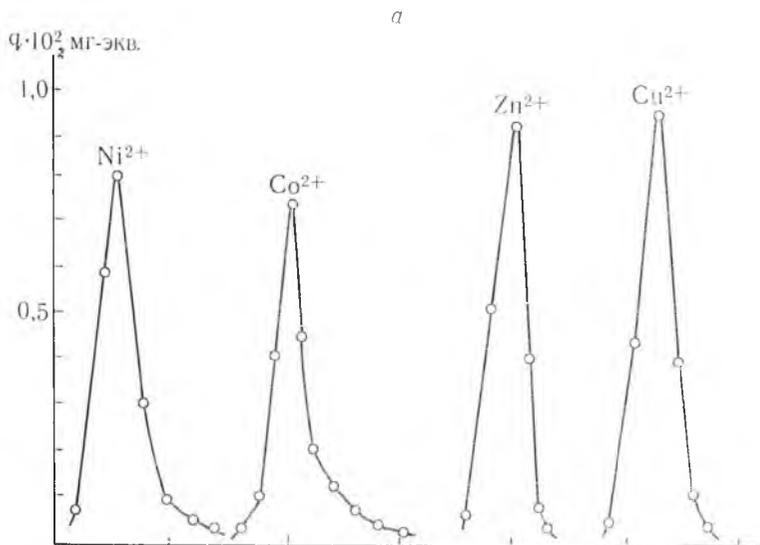


Рис. 3. Выходные кривые попов металлов (соотношение 1:1) при разделении многокомпонентных смесей на ЭДТА-(а) и ФТК-форме (б)

Таблица 2

Результаты определения ионов металлов,
введенных в колонку и обнаруженных на хроматограмме ($n = 3$; $P = 0,95$)

Ион	Ni^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}
Введено, мг-экв.	$(2,00 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$	$(2,00 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$	$(2,00 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$	$(2,00 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$
Обнаружено, мг-экв.	$(1,92 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$	$(1,97 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$	$(1,92 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$ $(1,95 \pm 0,02) \cdot 10^{-2*}$	$(2,02 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$ $(1,98 \pm 0,03) \cdot 10^{-2*}$

* ФТК-форма; остальные данные относятся к ЭДТА-форме (см. рис. 3, а, б).

$\sim 0,5$) ионы металлов достаточно прочно удерживаются ионитом как в ЭДТА-, так и в ФТК-форме: бинарной смесью вода — этанол ионы не вымываются.

Рис. 3 иллюстрирует результаты хроматографических разделений ионов при использовании в качестве элюентов водных растворов комплексонов. Достигнуто хроматографическое разделение большинства изученных ионов из их многокомпонентных смесей (табл. 2).

Таким образом, комплексобразовательная сорбция ионов переходных металлов (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) ионитом АВ-17×4, модифицированным ЭДТА и ФТК, из водно-этанольных растворов ($N_0 \sim 0,5$) обеспечивает их избирательное концентрирование и хроматографическое разделение при использовании в качестве элюентов водных растворов ЭДТА и ФТК.

Список литературы

1. Зимина И. Ф., Поляк Н. А. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1980. № 2. С. 16.
2. Зимина И. Ф., Игнатович А. И., Коробач Т. П. // Журн. аналит. хим. 1984. Т. 39. Вып. 2. С. 246.
3. Зимина И. Ф., Поляк Н. А., Птица Н. А., Игнатович А. И. Там же. 1980. Т. 35. Вып. 3. С. 440.
4. Крешков А. П. Аналитическая химия неводных растворов. М., 1982.
5. Панкратова Г. И., Тимофеев Н. В. и др. // III Всесоюз. совещ. по проблемам сольватации и комплексообразования в растворах: Тез. докл. Иваново, 1984. С. 142.
6. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе. М., 1960. С. 63, 295.
7. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1979. С. 17.
8. Некрасов Б. В. Основы общей химии. М., 1970. Т. 3. С. 240.

УДК 547.458.81 : 543.227

*Л. В. СОЛОВЬЕВА, В. П. НОВИКОВ,
И. А. БАШМАКОВ, Ф. Н. КАПУЦКИЙ*

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВИСМУТОВОЙ И ИТТРИЕВОЙ СОЛЕЙ МОНОКАРБОКСИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И СИНТЕЗ НА ИХ ОСНОВЕ ТВЕРДОЭЛЕКТРОЛИТНОЙ КЕРАМИКИ

Твердые растворы кубической модификации оксида висмута с рядом стабилизирующих катионов обладают ионной проводимостью по кислороду и находят применение в качестве твердых электролитов в различных устройствах [1—3]. Традиционная керамическая технология их получения, заключающаяся в спекании мелких порошков неорганических соединений, чаще всего оксидов, длительна и многостадийна [4—6]. Она включает в себя ряд циклов помола и гомогенизации, образующихся в результате спекания поликристаллического материала. Многократные циклы спекание — размол — спекание, цель которых состоит в увеличении однородности состава, отрицательно сказываются на чистоте целевого продукта. Концентрация примесей в межзеренном пространстве приводит к снижению механической прочности керамики и блокированию ионной проводимости. Поэтому поиск новых эффективных методов синтеза ионопроводящей керамики является актуальной задачей.

В нашей работе рассматриваются термические твердофазные превращения висмут-иттрий содержащей карбоксилированной целлюлозы (монокрбоксилцеллюлозы (МКЦ)) и оценивается возможность ее использования для синтеза твердого электролита состава: $1,5 \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{Y}_2\text{O}_3$.

Хотя методы, основанные на использовании солей органических труднорастворимых кислот, для получения различной функциональной керамики известны [7], соли МКЦ, на наш взгляд, в этом отношении имеют определенные преимущества: прежде всего для получения МКЦ используется целлюлоза — доступное и более дешевое органическое