

3. Бусев А. И. Аналитическая химия висмута.— М., 1953.
 4. James T. H.— J. Chem. Phys., 1942, v. 10, p. 464.
 5. Ныш Г. В., Трушина Л. Ф., Савельев Г. Г. Выяснение доли физического проявления при химическом проявлении несеребряных фотослов на основе оксалата меди (II).— Рукопись деп. в ВИНТИ, № 1602-75. Деп. от 09.05.75.

УДК 541.183.12 : 541.49

О. Р. СКОРОХОД, Р. К. КИЩУК

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ХЕЛАТНОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ АКТИВНОГО УГЛЯ АГ-5

Модификация многих материалов путем введения в их структуру при синтезе сорбентов или в готовый продукт хелатообразующих групп является одним из способов повышения избирательности процесса сорбции [1—3]. Менее изученным и мало распространенным является способ модифицирования путем сорбции из растворов органических аналитических реагентов. Активный уголь — сорбент пористый, обладающий большой удельной поверхностью и способный к сорбции органических соединений, в этом отношении представляется весьма интересным.

С целью получения хелатного сорбента на основе угля нами изучен процесс сорбции на активном угле из растворов ксиленолового оранжевого, 8-оксихинолина, пиридина — реагентов, широко используемых в химическом анализе для разделения и определения металлов; выбраны условия получения на их основе хелатного сорбента и исследована сорбция ряда металлов (медь, кадмий, цинк, никель).

В работе использовался уголь АГ-5 следующей характеристики: основной размер зерен 1,5—2,5 мм; насыпная масса 0,45 г/см³; объем пор общий 0,8—1,06 см³/г, микропор 0,32—0,42, переходных пор 0,12—0,23, макропор 0,41—0,52 см³/г; содержание золы 8 %. Для удаления зольных компонентов промышленные образцы угля предварительно обрабатывали 20 %-ной HCl в течение 2 ч на кипящей водяной бане, затем отмывали горячей водой до полного удаления Cl-ионов и высушивали при 105 °С. Органические реагенты марки х. ч. и ч. д. а. дополнительно не очищались. Растворителем служили вода и водно-этанольные растворы.

Активный уголь — сорбент, не набухающий ни в воде, ни в органических растворителях, и поэтому сорбция органических реагентов рассматривается как поверхностный процесс, результат проявления сил Ван-дер-Ваальса, а не как распределение вещества между раствором фазы сорбента и внешним раствором.

Значительная пористость угля обусловила способность проникновения молекул разных размеров, и поэтому емкость по отношению к изу-

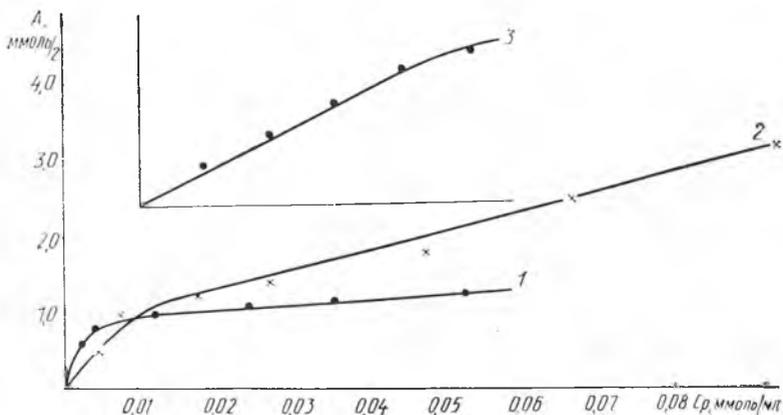


Рис. 1. Изотермы сорбции 8-оксихинолина (1), пиридина (2) и ксиленолового оранжевого (3) на угле АГ-5

ченным реагентам достаточно велика. Сорбированные органические реагенты как из водных, так и из водно-спиртовых растворов довольно прочно удерживаются сорбентом. Процесс сорбции в принятых условиях практически необратим. При промывании водой угля, поглотившего 8-оксихинолин, ксиленоловый оранжевый, растворы окрашенные, эти реагенты практически не вымываются — растворы остаются бесцветными. Проба в промывной воде обнаружить пиридин также дала отрицательный результат. Не переходят в раствор сорбированные углем органические реактивы, и при длительном контакте модифицированного сорбента с водными растворами металлов равновесный раствор соли металла не изменяет своей окраски. Аналогичные результаты наблюдали и в динамических условиях. Удаление минерального остатка из промышленного образца АГ-5 заметно не влияет на сорбцию изученных реагентов.

Полученные изотермы сорбции пиридина, 8-оксихинолина и ксиленолового оранжевого на угле АГ-5 (рис. 1) свидетельствуют о высокой сорбционной емкости. Использование водно-спиртовых или спиртовых растворов, растворимость органических реагентов в которых больше, позволяет ввести в фазу сорбента большее количество реагента, а значит, и активных по отношению к металлам групп. Процесс сорбции описывается уравнением Ленгмюра. Рассчитанные значения A и K приведены в табл. 1.

Таблица 1

Константы уравнения Ленгмюра

Константы	Сорбат		
	пиридин	8-оксихинолин	ксиленоловый оранжевый
A	2,85	1,25	0,35
K	0,32	0,16	0,44

С усложнением строения молекулы и возрастанием молекулярного веса увеличивается и размер молекулы, способность реагента проникать в фазу сорбента уменьшается, да и в силу стерических эффектов их меньше помещается на поверхности угля. С этим, видимо, связано уменьшение предельной сорбции в ряду: пиридин — 8-оксихинолин — ксиленоловый оранжевый. В этом же ряду уменьшается и основной характер

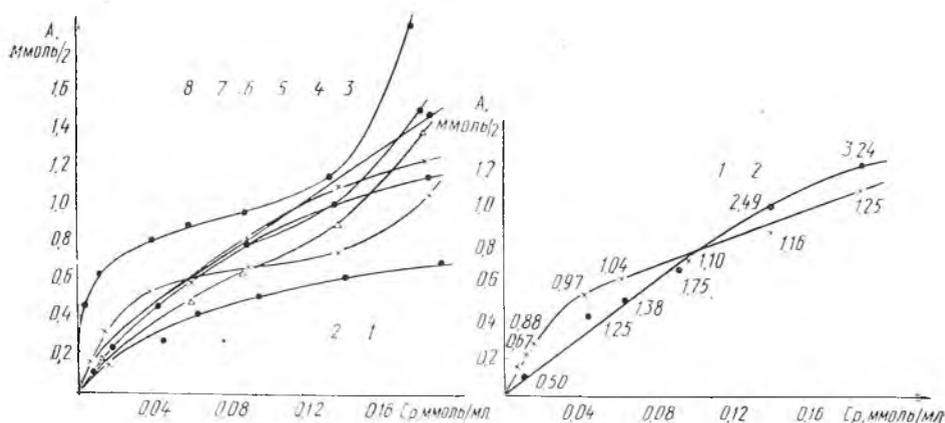


Рис. 2. Изотермы сорбции металлов на АГ-5, модифицированном ксиленоловым оранжевым (1, 3, 4, 6) и оксихинолином (2, 5, 7, 8): никель (1, 2), кадмий (3, 5), цинк (4, 7), медь (6, 8)

Рис. 3. Сорбция ионов кадмия на АГ-5, модифицированном пиридином (1) и оксихинолином (2). Цифры на кривых обозначают количество (ммоль/г) модификатора в хелатном сорбенте

реагента. Однако уже сорбированные крупные молекулы ксиленолового оранжевого, проявляя более сильное дисперсионное взаимодействие, прочнее связаны с сорбентом, что и подтверждается результатами настоящей работы.

Специальные исследования показали, что промышленный уголь АГ-5 до и после обработки раствором HCl и водой практически не сорбирует ионы из разбавленных водных растворов.

Изученные нами органические реагенты содержат донорные атомы оксихинолин и ксиленоловый оранжевый, кроме того, и атомы кислорода. Это обуславливает способность таких молекул к координации металлов — акцепторов электронной пары. Можно предположить, что модифицированный молекулами органических реагентов уголь и в силу этого содержащий активные по отношению к металлам центры будет поглощать названные ниже металлы из растворов. И, действительно, опыт подтверждает, что хелатный сорбент, образующийся при сорбции активным углем пиридина, оксихинолина и ксиленолового оранжевого, проявляет способность поглощать из растворов металлы (рис. 2), и чем больше концентрация органического реагента в сорбенте, тем больше сорбция и металла (рис. 3). Рассчитанные коэффициенты распределения (K_p) ионов металлов между водным раствором и фазой модифицированного органическими реагентами сорбента величины больше единицы, с разбавлением раствора K_p растут. Данные для хелатного сорбента, содержащего пиридин, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Коэффициенты распределения металлов между раствором и активным углем, модифицированным пиридином

Ионы	C_p				
	0,180	0,140	0,060	0,018	0,008
Cu^{2+}	9,9	10,2	14,0	29,0	50,8
Zn^{2+}	8,7	7,9	11,1	13,9	17,7
Cd^{2+}	6,3	7,2	9,4	8,9	16,4
Ni^{2+}	6,1	6,4	8,5	14,3	17,7

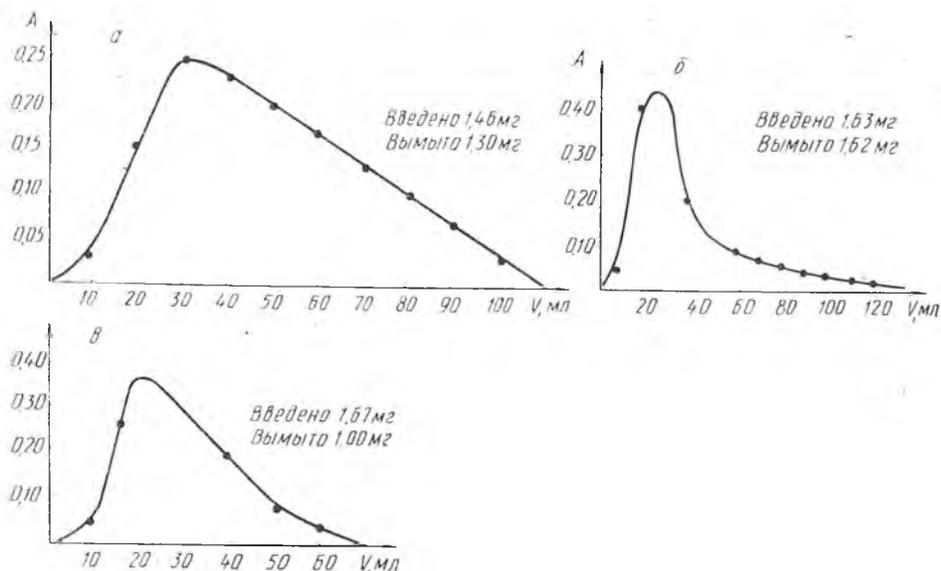


Рис. 4. Кривые вымывания ионов меди (а) и цинка (б, в) из модифицированного пиридином (а, б) и оксихинолином (в) АГ-5

Значительные величины коэффициентов распределения металлов при сорбции их в статических условиях на модифицированном угле указывают на возможность улавливания следовых количеств металлов и в динамических условиях. Опыт показывает, что получать хелатный сорбент удобнее в динамических условиях в колонке путем пропускания раствора органического реагента через слой угля до тех пор, пока концентрация раствора, выходящего из колонки, будет одинаковой с исходной. После этого сорбент следует промыть, высушить и хранить при комнатной температуре в закрытой склянке.

Проведенные в динамических условиях опыты по улавливанию и концентрированию малых количеств металлов показали, что на колонке с высотой слоя хелатного сорбента 20 см и диаметром 0,5 см уже при однократном пропускании 500 мл раствора хлоридов меди и цинка концентрации $1 \cdot 10^{-1}$ м/л удалось практически полностью извлечь, а затем вымыть небольшим объемом 0,01 М раствора HCl внесенное количество металла (рис. 4).

Таким образом, на основе активированного угля АГ-5 путем сорбции органических аналитических реагентов (пиридин, оксихинолин, ксиленоловый оранжевый) можно получить модифицированный сорбент, способный поглощать из сильно разбавленных растворов многие ионы металлов по типу специфической (хелатообразование) сорбции. Показана возможность применения такого хелатного сорбента для улавливания и концентрирования следовых количеств меди и цинка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мясоедова Г. В., Саввин С. В.— Ж. аналит. химии, 1979, т. 34, № 8; 1982, т. 37, №№ 9, 10.; 1983, т. 38, № 2.
2. Зверев М. П. Хелатообразующие волокна.— М., 1981.
3. Ергожин Е. Е., Уткелов Б. А., Сейлханов Т. М. Органические реагенты в аналитической химии: Тез. докл.— Киев, 1983, ч. 1, с. 114.

УДК 541.16 : 539.3

*Г. И. САМАЛЬ, Е. В. ЗВОНАРЕВ, Л. И. ФРАЙМАН,
Н. П. ГРЕБНЕВ, А. С. СКОРОПАНОВ, А. А. ВЕЧЕР*

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФфуЗИИ ХРОМА В ПОРОШКОВЫХ ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ

В настоящее время в качестве конструкционных материалов широко применяются легированные стали, полученные из порошков исходных компонентов путем их прессования и последующего спекания [1, 2]. Для улучшения физико-химических свойств таких материалов целесообразно проводить спекание в условиях, способствующих формированию однородной структуры. Температура и длительность спекания, очевидно, будут регламентироваться в основном диффузионными процессами, протекающими в прессовках из поликомпонентных шихт, поэтому информация о таких процессах в порошковых легированных сталях и методах их интенсификации представляет практический и научный интерес.

Диффузионную подвижность хрома исследовали в порошковых легированных материалах на основе железа различного химического состава. Исходными материалами служили порошковые композиции, полученные механическим смешением порошков хромистой стали с добавками меди, сурьмы, олова и цинка.

Исследуемые образцы изготовлялись путем одно- и двукратного прессования и спекания. Относительная плотность образцов составляла 75—95 %.

Диффузия хрома в исследуемых образцах изучалась с помощью радиоактивного изотопа ^{51}Cr . Нанесение источника диффузии на поверхность образцов осуществлялось напылением в вакууме. Диффузионные отжиги проводились в атмосфере водорода в интервале температур