

УДК 543.544

## ПРИМЕНЕНИЕ ИОНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ИОНОВ ВЫСОКОВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В РАСТВОРАХ

Б. И. Набиванец

### ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |     |
|--|-----|
| I. Введение  | 949 |
| II. Качественное определение форм существования исследуемого элемента в растворе | 950 |
| III. Определение величины заряда ионов   | 952 |
| IV. Определение фактора полимеризации  | 960 |
| V. Определение состава и прочности комплексных соединений в растворах            | 963 |

### ВВЕДЕНИЕ

Развитие химии и технологии редких элементов поставило перед исследователями ряд проблем, связанных с изучением состояния ионов высоковалентных элементов в растворах. Вследствие относительно высокого ионного потенциала такие ионы, как правило, не могут существовать в водных растворах в свободном виде, а подвергаются гидролизу или образуют комплексные соединения с различными лигандами; кроме того, для ионов высоковалентных элементов характерно образование гидrolитических полимерных форм.

Состояние ионов высоковалентных элементов сильно влияет на их реакционную способность с различными реагентами, а также на состав продуктов реакции. Это имеет особенное значение для аналитической химии и для гидрохимических методов переработки сырья, где требуется осуществлять процессы разделения металлов, выделения их из растворов и получения препаратов или продуктов реакции определенного состава.

Характер взаимодействия сложных комплексных ионов (например,  $\text{TiO}_2^{2+}$ ,  $\text{Zr}(\text{OH})_x^{(4-x)+}$ ,  $\text{NbO}_2^+$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  и др.) или полимерных форм с различными лигандами, а значит состав и свойства образующихся комплексных соединений в значительной мере зависят от состояния высокозарядных ионов в растворе при данных условиях; в процессе комплексообразования может происходить также изменение степени гидролиза или полимеризации ионов высоковалентных элементов<sup>1</sup>.

Для выяснения химизма образования и истинного состава комплексных соединений, образующихся с участием высокозарядных ионов, требуется изучение состояния последних в условиях образования комплекса, а также изучение изменений, происходящих с высокозарядными ионами в самом процессе комплексообразования. Только с учетом таких данных можно определить важнейшую характеристику комплексных соединений — их константу устойчивости.

Основными характеристиками состояния ионов высоковалентных элементов в растворах являются: знак и величина заряда, степень гидролиза, фактор полимеризации, состав и прочность комплексов с различными лигандами.

Эти характеристики можно определять при помощи ионообменно-хроматографического метода, используя иониты с различными химическими и физическими свойствами.

## II. КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ СУЩЕСТВОВАНИЯ ИССЛЕДУЕМОГО ЭЛЕМЕНТА В РАСТВОРЕ

Поглощение исследуемого элемента сильноокислотными катионитами является прямым доказательством наличия в растворе катионных форм. Однако если исследование ведется в сильно кислых растворах, то присутствие больших количеств посторонних катионов (например  $H^+$ ) может привести к смещению равновесия в сторону вытеснения ионов исследуемого элемента из катионита. Так, например, в ряде работ установлено, что  $Ti^{IV}$ <sup>2-6</sup>,  $Zr^{IV}$ <sup>2</sup> и  $Mo^{VI}$ <sup>7</sup> почти не поглощаются катионитами в среде 1 N HCl, 3 N HCl и 3 N HNO<sub>3</sub> соответственно. Между тем опыты по электромиграции<sup>8-10</sup> убедительно показывают, что в указанных средах  $Ti^8$ ,  $Zr^9$  и молибден<sup>10</sup> находятся в растворе преимущественно в виде катионных форм; доминирование катионных форм  $ZrCl_3^+$ ,  $ZrCl_2^+$  и  $ZrCl^+$  в среде 3 N HCl зависит также от величин констант устойчивости хлоридных комплексов циркония<sup>11</sup>.

Следует учитывать возможность нарушения равновесия между различными ионными формами в процессе поглощения исследуемого элемента катионитами. Так, например, при pH 3—5 наблюдается заметное поглощение катионитами ионов шестивалентного молибдена<sup>10</sup>, хотя опыты по электромиграции<sup>7</sup> и по определению изопотенциальной точки молибденовой кислоты методом растворимости<sup>7,12</sup>, а также расчет по константам диссоциации молибденовой кислоты<sup>13</sup> показывают, что при указанной кислотности практически весь Mo находится в растворе в виде бимолибдат- и молибдат-ионов или изополимолибдатов<sup>14-16</sup>.

Аналогичные осложнения возникают при поглощении исследуемого элемента анионитами. Так, при pH > 12 вследствие конкурирующего действия  $OH^-$ -ионов не поглощаются анионитами  $Mo^{VI}$ ,  $Nb^V$ ,  $Ta^V$ ,  $Ge^{IV}$ , хотя в этих условиях названные элементы находятся в растворе в виде мономерных или полимерных анионов молибденовой<sup>10,14-16</sup>, ниобиевой<sup>17,18</sup>, танталовой<sup>17,19,20</sup>, германиевой<sup>21</sup> кислот. Конкурирующее влияние посторонних ионов может привести к ошибочным выводам, особенно при изучении малопрочных комплексов, образующихся в условиях высокой концентрации лиганда; в таких случаях сам лиганд может являться ионом-вытеснителем. Например, в ряде работ установлено, что повышение концентрации сульфат-ионов выше некоторого значения приводит к снижению поглощения  $Ti^{IV}$ <sup>22</sup>,  $Zr^{IV}$ <sup>23</sup>,  $Nb^V$ <sup>23</sup> анионитами, хотя опыты по электромиграции<sup>8,24</sup> показывают, что в этих условиях названные элементы находятся в растворе в виде анионных сульфатных комплексов.

Аналогичные явления нарушения равновесия наблюдаются и при анионном обмене. Так например,  $Mo^{VI}$  заметно поглощается анионитами в среде 0,2—1,0 N азотной кислоты<sup>7</sup>, хотя в этих условиях доминирующими являются катионы молибденила<sup>10</sup>.

Кроме того, аниониты, содержащие группы  $-NH_2$ ,  $=NH$  или  $\equiv N$ , могут поглощать молекулы солей металлов с образованием комплексов.

ных соединений с аминогруппами смол. Такие процессы характерны для соединений элементов, способных к образованию координационной связи с атомами азота в различных реагентах. Так, было установлено<sup>25</sup> заметное поглощение Cu, Co, Ni, Cd, Zn анионитами различных марок из слабо кислых растворов, в которых доминируют катионные формы названных элементов. Поглощение в этих случаях обусловлено образованием комплексных соединений состава  $[R_2M(H_2O)_2]X$ , где R — анионит, содержащий группы  $-NH_2$ ,  $=NH$  или  $\equiv N$ , M — двухзарядный катион металла, X —  $Cl^-$  или  $NO_3^-$ .

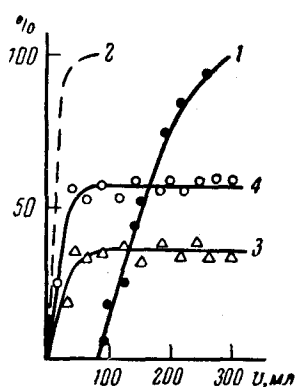


Рис. 1

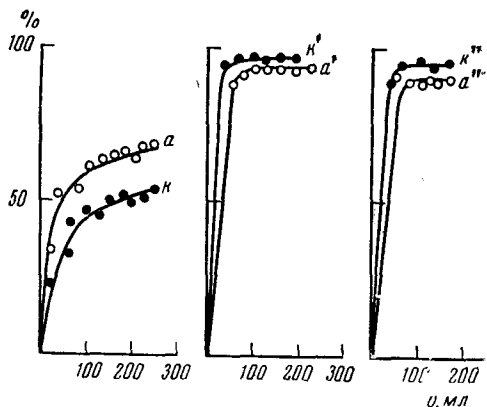


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость концентрации  $Nb^V$  в фильтрате от объема пропущенного через колонку раствора (для микроконцентраций ниобия)<sup>25</sup>. 1 — выходная кривая на анионите ЭДЭ-10; 2 — на катионите КУ-2 в оксалатном растворе; 3 — выходная кривая на анионите ЭДЭ-10; 4 — на катионите КУ-2 в растворе  $NaNO_3$ .

Рис. 2. Выходные кривые для микроколичеств ниобия в  $1\ N\ HNO_3$ <sup>26</sup>. к, а — первичные выходные кривые на катионите (к) и анионите (а); к', а' — вторичные выходные кривые после катионита на катионите (к') и анионите (а'). к'', а'' — вторичные выходные кривые после анионита на катионите (к'') и анионите (а'').

Для качественного определения форм существования исследуемого элемента в растворе применяют также метод выходных кривых<sup>26</sup>. При этом анализируют последовательно отдельные порции исследуемого раствора, вытекающего из колонки с катионитом или анионитом. Если в растворе присутствуют только ионные формы, то при пропускании такого раствора через ионообменную колонку, начиная с определенного объема, наблюдается проскок исследуемых ионов в фильтрат, причем их концентрация в отдельных порциях фильтрата возрастает постепенно и достигает величины, равной концентрации в исходном растворе. Такая выходная кривая была получена, например, при поглощении оксалатных комплексов  $Nb^{26}$  анионитом ЭДЭ-10 (кривая 1, рис. 1); катионитом КУ-2 Nb в этих условиях не поглощается (кривая 2, рис. 1). При наличии в растворе нейтральных молекул исследуемое вещество не поглощается ионообменниками. Для этого случая характерна выходная кривая 2 рис. 1. Если же в растворе доминируют коллоидно-дисперсные частицы, то адсорбция носит физический характер, т. е. не зависит от знака заряда активных групп ионитов; в этом случае выходные кривые имеют вид кривых 3 и 4 рис. 1. Те же кривые получены

для коллоидно-дисперсных частиц гидроокиси ниобия на анионите (кривая 3) и катионите (кривая 4) <sup>26</sup>.

Если в растворе присутствуют несколько форм исследуемого элемента, то по первичным выходным кривым нельзя обнаружить наличие нескольких различных форм. В таком случае получают «вторичные» выходные кривые. Для этого через катионит или анионит, не содержащий исследуемых ионов, пропускают растворы, которые являются фильтрами, оставшимися после получения первичной кривой. В качестве примера на рис. 2 приведены первичные и вторичные выходные кривые, полученные при пропускании через иониты раствора ниобия в 1 N HNO<sub>3</sub> <sup>26</sup>; характер выходных кривых показывает, что в данных условиях в растворе находятся в равновесии электронейтральные комплексы Nb, практически не поглощаемые ни катионитом, ни анионитом (кривые  $\kappa'$ ,  $a'$ ,  $\kappa''$ ,  $a''$  рис. 2), и его коллоидные формы, поглощение которых носит физический характер (кривые  $\kappa$ ,  $a$  рис. 2).

Коллоидные формы исследуемого элемента можно обнаружить при помощи метода выходных кривых лишь в случае микроконцентраций, когда количество коллоидных частиц, адсорбирующихся физически на поверхности зерен ионита, составляет заметную долю от общего количества исследуемого элемента. В силу указанных причин (сдвиг равновесия, конкурирующее влияние посторонних ионов и т. п.) результаты исследования по методу выходных кривых могут показать лишь наличие в данной системе определенных ионных форм исследуемого элемента; однако таким методом нельзя доказать, что эти формы доминируют в растворе при данных условиях.

### III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ЗАРЯДА ИОНОВ

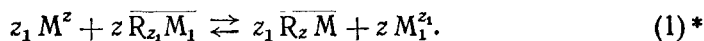
Определение величины заряда комплексных ионов, образующихся с участием гидроксокатионов (TiO<sup>2+</sup>, Zr(OH)<sub>x</sub><sup>(4-x)+</sup>, NbO<sub>2</sub><sup>+</sup> и т. п.), часто может служить одним из основных приемов выяснения состава и химизма образования комплексных ионов в растворе.

В последние 7—8 лет метод ионного обмена применяли для определения величины заряда сульфатных комплексов уранила <sup>28</sup>, Ge <sup>29</sup>, Nb и Ti <sup>30</sup>, оксалатных комплексов Ge <sup>31</sup>, Zr и Hf <sup>32</sup>, хлоридных комплексов Ru <sup>33</sup>, гидроксокомплексов Ti <sup>34</sup>, германат-ионов <sup>21</sup>, изополиванадатов <sup>35</sup>, ионов ванадила <sup>36</sup>, молибденила <sup>7</sup>, Zr <sup>37</sup>, Pa <sup>38</sup>, некоторых полиядерных комплексов Ru <sup>39</sup>.

Методы определения величины заряда можно разделить на две группы. Первая группа методов основана на эквивалентности и обратимости реакций ионного обмена, вторая — на набухаемости ионитов при поглощении ионов.

#### 1. Методы, основанные на эквивалентности и обратимости реакций ионного обмена

Поглощение ионов исследуемого элемента M<sup>z</sup> ионитом, заряженным ионами M<sub>1</sub><sup>z<sub>1</sub></sup> с известной величиной заряда z<sub>1</sub>, можно выразить равновесием:



Это равновесие может быть отнесено как к катионному, так и к анионному обмену. Искомая величина заряда z может быть найдена тремя способами.

\* Здесь и дальше черточки сверху обозначают фазу ионита.

Первый способ основан на определении обменной емкости ионита по исследуемому элементу  $M^z$ . При этом необходимо знать полную обменную емкость ионита по иону  $M_1^{z_1}$  с известным зарядом  $z_1$ , а затем полностью сдвинуть равновесие (1) вправо путем насыщения ионита исследуемыми ионами  $M^z$ . Величину заряда  $z$  находят по соотношению

$$z = \frac{Q}{G}, \quad (2)$$

где  $Q$  — емкость данной навески ионита, выраженная в *г-экв* поглощенных ионов  $M_1^{z_1}$ ,  $G$  — количество исследуемого элемента  $M^z$  в *г-мол*, поглощенное такой же навеской ионита.

Описанный способ определения величины заряда может привести к значительным ошибкам в силу ряда причин, основными из которых являются следующие. При определении обменной емкости ионита в качестве  $M_1^{z_1}$  обычно применяют ионы  $H^+$ ,  $Na^+$  или  $Ca^{2+}$  (для катионитов) и  $Cl^-$  (для анионитов), имеющих относительно небольшие радиусы, вследствие чего они легко проникают в поры ионита и занимают практически все активные центры. При поглощении же ионов высоковалентных элементов или сложных комплексных ионов и полимерных форм, имеющих более высокие ионные радиусы, не всегда удается занять все активные центры ионита исследуемыми ионами. Кроме того в результате поглощения ионов  $M^z$  в растворе увеличивается концентрация  $M_1^{z_1}$ , что препятствует сдвигу равновесия (1) вправо. Все это может привести к завышенным результатам при определении  $z$ . Наконец, сдвиг равновесия (1) в сторону насыщения ионита исследуемыми ионами  $M^z$  возможен лишь при значительном увеличении концентрации (или абсолютного количества) последних; это затрудняет определение величины заряда при низких концентрациях исследуемого элемента.

Таким образом, определение величины заряда с использованием полной обменной емкости ионита не всегда является надежным. При применении такой методики, например, для определения величины заряда катионов четырехвалентного циркония в хлорнокислых растворах<sup>40</sup> оказалось, что при уменьшении концентрации  $HClO_4$  заряд ионов циркония увеличивается, что противоречит данным<sup>41</sup>, полученным с использованием констант устойчивости гидроксокомплексов циркония<sup>42</sup>.

Второй способ основан на зависимости количества выделившихся ионов  $M_1^{z_1}$  от величины заряда  $z$  поглощенных ионов  $M^z$ . Для осуществления этого способа экспериментально определяют изменение концентрации исследуемых ионов ( $\Delta M^z$ ) и концентрации вытесняющихся ионов ( $\Delta M_1^{z_1}$ ) при контактировании раствора с ионообменником  $R_{z_1}M_1$ . Величину удельного заряда рассчитывают по соотношению

$$z = \frac{\Delta M_1^{z_1}}{\Delta M^z}, \quad (3)$$

где  $\Delta M_1^{z_1}$  выражено в *г-экв*,  $\Delta M^z$  — в *г-мол*.

Необходимым условием получения надежных результатов является достаточная чувствительность определения  $\Delta M^z$  и  $\Delta M_1^{z_1}$ . Большинство химико-аналитических методов позволяет определять концентрации элементов в растворе порядка  $10^{-4}$  —  $10^{-5}$  *моль/л* и выше. Однако определять величину заряда часто приходится в присутствии посторонних электролитов, концентрация которых значительно превышает концентрацию исследуемого

элемента. В таких случаях ионообменник необходимо предварительно насытить ионами постороннего электролита. В результате, при поглощении исследуемого элемента ( $M^z$ ) он вытесняет из ионита ионы постороннего электролита ( $M_1^{z_1}$ ), концентрация которого уже до поглощения была значительной. Таким образом, необходимо определять  $\Delta M_1^{z_1}$  при значительной концентрации  $M_1^{z_1}$ , что возможно лишь в том случае, если концентрация поглощаемых ионов  $M^z$  достаточно велика. Надежное определение  $\Delta M_1^{z_1}$  возможно при изменении концентрации  $M_1^{z_1}$  не менее чем на 10%; поэтому при определении величины заряда по соотношению (3) концентрация исследуемого элемента должна составлять не менее 10% от концентрации постороннего электролита (в расчете на  $z$ -экв).

ТАБЛИЦА 1

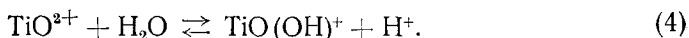
Величина заряда катионов  $Ti^{IV*}$ 

| Исходный раствор |                                |                      | Равновесный раствор |                                |                      | z    |
|------------------|--------------------------------|----------------------|---------------------|--------------------------------|----------------------|------|
| pH <sub>1</sub>  | [H <sup>+</sup> ] <sub>1</sub> | [Ti]                 | pH <sub>2</sub>     | [H <sup>+</sup> ] <sub>2</sub> | [Ti]                 |      |
| 0,50             | $3,16 \cdot 10^{-1}$           | $4,95 \cdot 10^{-2}$ | 0,40                | $3,98 \cdot 10^{-1}$           | $1,25 \cdot 10^{-2}$ | 2,21 |
| 1,17             | $6,76 \cdot 10^{-2}$           | $9,46 \cdot 10^{-3}$ | 1,05                | $8,91 \cdot 10^{-2}$           | 0                    | 2,24 |
| 1,40             | $3,98 \cdot 10^{-2}$           | $1,20 \cdot 10^{-2}$ | 1,33                | $4,68 \cdot 10^{-3}$           | $5,27 \cdot 10^{-3}$ | 0,99 |
| 5,75             | $1,78 \cdot 10^{-6}$           | —                    | 3,50                | $3,16 \cdot 10^{-4}$           | —                    | —    |

\* Все концентрации выражены в  $g\text{-мол/л}$ .

В табл. 1 приведены результаты опытов по определению величины заряда катионов  $Ti^{IV}$  при различных  $pH^{31}$ .

Значения  $z$ , приведенные в табл. 1, показывают, что при  $pH < 1,17$  в растворе доминируют двухзарядные катионы титанила  $TiO^{2+}$ . При повышении  $pH$  происходит гидролиз с образованием однозарядных катионов\*:



Аналогичный принцип применяют для определения величины заряда анионов с использованием анионитов. Так, изучение поглощения германат-ионов анионитом IRA-400 в  $OH^-$ - и  $Cl^-$ -форме показало<sup>21</sup>, что при  $pH \approx 9$  поглощение 2,5 молей Ge приводит к вытеснению одного  $z$ -экв ионов  $OH^-$  или  $Cl^-$ . Таким образом (по этим данным) Ge в указанных условиях находится в растворе в виде пентагерманат-ионов  $Ge_5O_{11}^{2-}$ .

Третий способ основан на сдвиге равновесия реакции (1)<sup>27, 28</sup> и заключается в изучении влияния переменных концентраций  $M_1^{z_1}$  на поглощение исследуемых ионов при условии  $[R_{z_1}M_1] \simeq \text{const}$ . В этом случае константа равновесия (1) равна:

$$K = \frac{[R_{z_1}M]^{z_1} \cdot [M_1^{z_1}]^z}{[M^z]^{z_1}} = (K_d)^{z_1} \cdot [M_1^{z_1}]^z. \quad (5)$$

Здесь  $K_d$  — коэффициент распределения исследуемого элемента  $M^z$  между ионитом и раствором, определяемый по соотношению

$$K_d = \frac{a}{100 - a} \cdot \frac{v}{m}, \quad (6)$$

\* Отсутствие в растворе поли-ионов титана при данных условиях было доказано изучением кинетики ионного обмена и методом диализа<sup>43</sup>.

где  $a$  — количество поглощенного элемента в равновесном состоянии (в процентах),  $v$  — объем раствора (мл),  $m$  — навеска ионита ( $г$ ).

Уравнение (5) предполагает, что отношение коэффициентов активности ионов  $M^z$  в растворе и в фазе ионита остается постоянным в некотором интервале их концентраций. Логарифмируя уравнение (5), получаем:

$$\lg K_d = -\frac{z}{z_1} \lg [M_1^{z_1}] + \frac{1}{z_1} \lg K. \quad (7)$$

По наклону кривой в координатах  $\lg K_d - (-\lg [M_1^{z_1}])$  можно найти отношение  $z/z_1$ , а значит и величину заряда  $z$ .

Выше указывалось, что при осуществлении этого способа необходимо соблюдать условие  $[R_{z_1}M_1] \approx \text{const}$ . Это означает, что количество взятого для каждого опыта ионообменника должно быть достаточно большим, чтобы поглощение  $M^z$  практически не отразилось на количестве ионита в форме  $[R_{z_1}M_1]$ . Определение величины заряда с использованием уравнения (7) дает надежные результаты, если при поглощении  $M^z$  количество  $[R_{z_1}M_1]$  изменилось не более чем на 1—2%.

Это условие можно записать следующим образом:

$$m \cdot Q \geq v \cdot [M^z] \cdot z \cdot 50, \text{ или} \\ [M^z] \leq \frac{Q}{50 \cdot z \cdot v/m}. \quad (8)$$

Здесь  $[M^z]$  — концентрация  $M^z$  (моль/л) в исследуемом растворе до контактирования с ионитом,  $Q$  — полная обменная емкость ионита (мг-экв/г),  $z$  — ожидаемая величина заряда\*,  $m$  — навеска ионита ( $г$ ),  $v$  — объем раствора (мл).

Чтобы избежать значительного изменения объема исследуемого раствора, вследствие набухания ионита, опыты проводят обычно с соблюдением соотношения

$$\frac{v}{m} \geq 50. \quad (9)$$

По уравнению (8) с учетом условия (9) легко рассчитать концентрацию  $M^z$ , обеспечивающую надежность определения  $z$  с использованием уравнения (7).

В качестве примера на рис. 3 приведены результаты определения величины заряда катионов  $Ti^{IV}$  в хлорнокислых растворах<sup>31</sup>. В данном случае  $M_1^{z_1} = H^+$  ( $z_1 = 1$ ), поэтому наклон кривой рис. 3 к оси абсцисс непосредственно дает значение  $z$ . Согласно рис. 3 при  $pH < 1$  в растворе доминируют двухзарядные катионы, очевидно, ионы титанила  $TiO^{2+}$ . При более высоком  $pH$  происходит гидролиз с образованием однозарядных катионов  $TiO(OH)^+$ , что соответствует данным табл. 1.

Определение величины заряда на основе эквивалентности ионообмена целесообразно применять в случае относительно высоких концентраций исследуемых ионов (порядка  $10^{-2}$  моль/л и больше); при низкой их концентрации (порядка  $10^{-3}$  моль/л и меньше) применим, как правило, метод сдвига равновесия.

\* В водных растворах обычно  $z \leq 4$ .

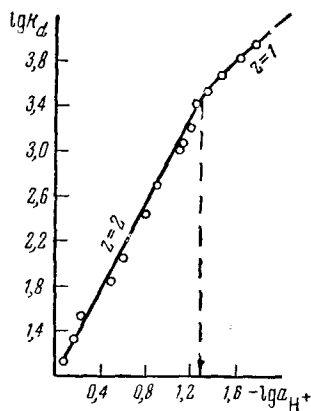


Рис. 3. Влияние активности водородных ионов на поглощение титана катионом КУ-2<sup>34</sup>. Исходная концентрация титана  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л

## 2. Методы, основанные на набухаемости ионитов

При исследовании обмена ионов на набухающих ионитах было установлено<sup>37</sup>, что избирательность обмена ионов разной валентности чрезвычайно сильно зависит от набухаемости ионита. Поэтому в уравнении изотермы обмена поглощенные количества ионов можно выражать в виде эквивалентных концентраций путем включения в уравнение значения удельного объема набухшей смолы ( $V$ ):

$$\frac{g_1^{1/z_1} \cdot V^{1/z_2} \cdot \bar{f}_1^{1/z_1}}{g_2^{1/z_2} \cdot V^{1/z_1} \cdot \bar{f}_2^{1/z_2}} = K \frac{C_1^{1/z_1} \cdot f_1^{1/z_1}}{C_2^{1/z_2} \cdot f_2^{1/z_2}} \quad (10)$$

Здесь  $g_1$ ,  $g_2$  и  $\bar{f}_1$ ,  $\bar{f}_2$  — соответственно эквивалентные количества ионов, поглощенных ионитом, и их коэффициенты активности в фазе ионита;  $C_1$ ,  $C_2$  и  $f_1$ ,  $f_2$  — соответственно концентрации и коэффициенты активности обменивающихся ионов в растворе;  $z_1$  и  $z_2$  — заряды ионов.

Если один из обменивающихся ионов является микрокомпонентом ( $g_1$ ), то удельная емкость ионита по макрокомпоненту ( $g_2$ ) равна полной удельной емкости смолы, а концентрация макрокомпонента в растворе ( $C_2$ ) будет постоянной общей концентрацией раствора. В этом случае коэффициенты активности ионов в растворе сохраняются постоянными.

Распределение исследуемого микрокомпонента между раствором и смолой характеризуется коэффициентом:

$$K_{d_1} = \frac{g_1}{C_1} = K' \frac{g^{z_1/z_2} \cdot \bar{f}_2^{z_1/z_2}}{C^{z_1/z_2} \cdot \bar{f}_1 \cdot V^{z_1-z_2/z_2}} \quad (11)$$

Уравнение (11) показывает зависимость коэффициента распределения исследуемого элемента от удельной емкости смолы ( $g$ ), общей концентрации раствора ( $C$ ), удельного объема смолы ( $V$ ) и коэффициентов активности ионов в фазе ионита. Из этого уравнения следует, что при  $z_1 = z_2$  коэффициент распределения исследуемого элемента не зависит от набухаемости смолы.

Избирательность поглощения исследуемого элемента на двух образцах смолы с разной набухаемостью можно выразить при помощи коэффициента относительной избирательности обмена  $\beta_1$ :

$$\beta_1 = \frac{K_{d_1}^I}{K_{d_1}^{II}} = \left( \frac{g^I}{g^{II}} \right)^{z_1/z_2} \cdot \left( \frac{V^{II}}{V^I} \right)^{z_1-z_2/z_2} \cdot \left( \frac{\bar{f}_2^I}{\bar{f}_2^{II}} \right)^{z_1/z_2} \cdot \left( \frac{\bar{f}_1^{II}}{\bar{f}_1^I} \right) \quad (12)$$

В этом уравнении индексы I и II относятся к образцам смолы с разной набухаемостью. Экспериментально было установлено, что коэффициенты активности ионов в фазе смолы не зависят от ее набухания; поэтому в уравнении (12) отношения коэффициентов активностей равны единице. При исследовании с помощью смол с разной набухаемостью и одинаковой общей удельной емкостью ( $g^I = g^{II}$ ) уравнение (12) принимает вид

$$\frac{K_{d_1}^I}{K_{d_1}^{II}} = \left( \frac{V^{II}}{V^I} \right)^{z_1-z_2/z_2} \quad (13)$$



При использовании в качестве макрокомпонента одновалентных ионов ( $z_2 = 1$ ) уравнение для определения величины заряда имеет вид:

$$z = \frac{\lg \frac{K_d^I}{K_d^{II}}}{\lg \frac{V^{II}}{V^I}} + 1. \quad (14)$$

Для определения  $z$  необходимо иметь два образца смолы, обладающих различной набухаемостью и одинаковой удельной емкостью. Сущность эксперимента заключается в определении коэффициентов распределения  $K_d^I$  и  $K_d^{II}$  исследуемого элемента на двух образцах смолы при строго одинаковых условиях; в таких же условиях производится определение удельных объемов  $V^I$  и  $V^{II}$  набухшей смолы (пикнометрическим методом). Для получения надежных результатов концентрация исследуемого элемента должна быть по крайней мере в 100 раз меньше, чем концентрация ионов макрокомпонента.

ТАБЛИЦА 2

Определение величины заряда ионов  $Zr^{IV}$  в зависимости от концентрации азотной кислоты<sup>37</sup>

| $[HNO_3]$<br>$N$ | pH  | $K_d^I$<br>на смоле с 12%<br>дивинилбензола | $K_d^{II}$<br>на смоле с 2%<br>дивинилбензола | $V^I$<br>мл/г | $V^{II}$<br>мл/г | $z$   |
|------------------|-----|---|---|---------------|------------------|-------|
| 5,0              | —   | 6,4   | 4,5   | 0,578         | 0,775            | +2,21 |
| 3,0              | —   | 10,8  | 6,8   | 0,623         | 0,820            | +2,70 |
| 2,5              | —   | 40,0  | 19  | 0,630         | 0,835            | +3,66 |
| 2,0              | —   | 72,5  | 30  | 0,637         | 0,855            | +3,99 |
| 1,5              | —   | 140   | 82  | 0,645         | 0,905            | +2,66 |
| 1,0              | —   | 383   | 292   | 0,655         | 0,940            | +1,83 |
| 0,5              | —   | 397   | 373   | 0,670         | 0,997            | +1,19 |
| 0,3              | —   | 517   | 490   | 0,710         | 1,08             | +1,13 |
| 0,1              | 1,0 | 535   | 535   | 0,720         | 1,09             | +1,00 |
| —                | 1,2 | 602   | 602   | 0,720         | 1,13             | +1,00 |
| —                | 1,5 | 760   | 685   | 0,720         | 1,16             | +1,21 |
| —                | 1,8 | 805   | 710   | 0,720         | 1,19             | +1,12 |

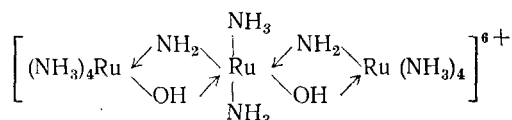
В качестве примера в табл. 2 приведены результаты определения величины заряда ионов  $Zr^{IV}$  в азотнокислых растворах<sup>37</sup>. Полученные результаты показывают, что четырехзарядные ионы  $Zr^{4+}$  образуются лишь в узком интервале концентраций кислоты (2—2,5  $N$ ); при более высокой концентрации  $HNO_3$  величина заряда уменьшается вследствие образования нитратных комплексов  $Zr$ , а при более низкой концентрации кислоты — вследствие гидролиза катионов  $Zr$ .

### 3. Некоторые особенности определения величины заряда ионов высоковалентных элементов

Ионы высоковалентных элементов проявляют, как правило, сильную тенденцию к реакциям комплексообразования. Поэтому, как указывалось выше, в некоторых случаях они могут поглощаться ионитами по молекулярному механизму, что делает невозможным определение их заряда. Во избежание подобных усложнений при определении ве-

личины заряда ионов необходимо применять сильнокислотные катиониты с активными —SO<sub>3</sub>H-группами (типа КУ-2, Дауэкс-50) и сильноосновные аниониты с активными группами  $\equiv \dot{N}-OH$  (типа АВ-17, Дауэкс-1). Такие иониты поглощают ионы высоковалентных элементов практически только по ионообменному механизму.

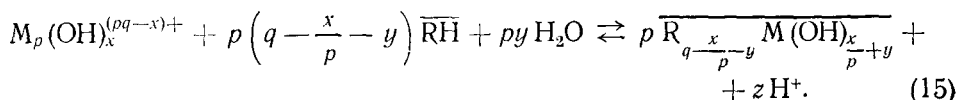
При определении величины заряда поли-ионов трактовка результатов, полученных любым из выше описанных методов, зависит от способа определения количества исследуемого элемента, поглощенного ионитом. Если определяется общее количество поглощенного элемента в *г-ат*, то полученный результат является величиной удельного заряда, т. е. заряда, приходящегося на один атом исследуемого элемента в поли-ионе. Примером такого определения может служить упомянутое выше определение величины заряда полигерманат-ионов<sup>21</sup>. Если же каким-либо образом удастся определить количество поглощенных поли-ионов исследуемого элемента, то мы получаем величину эффективного (общего) заряда поли-иона\*. Такая величина была получена, например, при определении заряда полиядерного комплексного иона Ru<sup>39</sup>



В этом случае изменение концентрации полиядерного комплекса в растворе при поглощении катионитом определялось спектрофотометрически по характерному максимуму в спектре поглощения полиядерного комплекса.

При образовании мало прочных комплексных соединений в растворе степень связывания высоковалентного элемента в комплекс зависит от избыточной концентрации лиганда (в случае гидроксокомплексов — от величины pH). Между тем концентрация лиганда в растворе может значительно отличаться от его концентрации в фазе ионита<sup>45</sup>. Так, например, экспериментально было установлено<sup>46</sup>, что в случае катионита Дауэкс-50 при 1—2 *N* HCl в водной фазе концентрация HCl в фазе ионита была соответственно 0,09 и 0,2 *N*. Это дает основание предполагать, что состояние высоковалентных элементов в фазе ионита может отличаться от состояния в растворе.

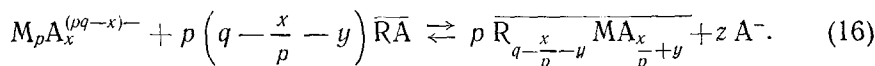
Тем не менее, при некоторых условиях проведения опыта можно получить результаты, характеризующие величину заряда ионов в растворе. Допустим, что при поглощении катионитом полимерного катиона  $M_p(OH)_x^{(pq-x)+}$  происходит распад поли-иона и изменение степени гидролиза, в результате чего в фазе ионита образуется катион  $M(OH)_{\frac{x}{p}+y}^{(q-\frac{x}{p}-y)+}$  ( $q$  — валентность центрального металла). Такой процесс можно выразить равновесием



\* В отсутствие поли-ионов удельный заряд является одновременно эффективным зарядом комплексного иона.

Аналогичное уравнение можно написать для любого изменения фактора полимеризации  $p$  или для более простого случая присутствия в растворе только мономерных ионов ( $p = 1$ ).

Поглощение анионитом комплекса  $M_p A_x^{(pq-x)-}$  с образованием в фазе ионита комплекса  $MA_x^{(q-\frac{x}{p}-y)-}$  можно выразить равновесием



Аналогичное уравнение можно написать для любого изменения фактора полимеризации  $p$  и соотношения  $M:A$ . Легко видеть, что в уравнениях (15) и (16)  $z = pq - x$ , т. е. количество выделившихся в результате ионного обмена катионов или анионов эквивалентно величине заряда исследуемых ионов в растворе.

Уравнения (15) и (16) показывают, что для определения величины заряда ионов, находящихся в растворе, необходимо применять иониты, заряженные ионами, которые входят в состав изучаемого сложного иона или связаны химическим уравнением с ионами, входящими в его состав. В уравнении (16) таковыми являются ионы  $A^-$ , в уравнении (15) — ионы  $H^+$ , связанные с ионами  $OH^-$  химическим уравнением  $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$ .

Это условие не обязательно при определении величины заряда комплексных ионов высокой прочности, состав которых не может измениться от разницы концентраций лиганда в растворе и в фазе ионита.

При определении величины заряда ионов часто приходится иметь дело с растворами, содержащими в равновесии ионы с различной величиной заряда. При контактировании такого раствора с ионитом в первую очередь будут поглощаться ионы с более высоким зарядом, что может привести к значительному нарушению равновесия между различными ионными формами. Однако такое нарушение равновесия равноценно изменению состава ионов в фазе ионита; поэтому при соблюдении указанных выше условий мы получаем среднюю величину зарядов ионов в растворе до поглощения при данных концентрационных условиях.

Результаты определения величины заряда ионов в некоторых случаях могут быть использованы для расчета констант нестойкости комплексов. Из уравнения (7) следует

$$z = z_1 \frac{\Delta \lg K_d}{\Delta \lg [M_1^{z_1}]} \quad (17)$$

При комплексообразовании с участием катиона металла  $M^{q+}$  ( $q$  — валентность металла) связь между функцией образования Бьеррума  $\bar{n}$  и величиной заряда комплексного иона выражается уравнением

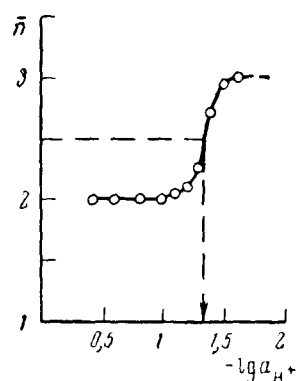


Рис. 4. Зависимость  $\bar{n}$  от кислотности среды при образовании гидроксо-комплекса титанила (расчитано по кривой рис. 3)<sup>34</sup>.

$$\bar{n} = q - z = q - z_1 \frac{\Delta \lg K_d}{\Delta \lg [M_1^{z_1}]} \quad (18)$$

Если в качестве  $M_1^{z_1}$  взять лиганд или другой ион, концентрация которого пропорциональна концентрации лиганда, то можно определить состав образующихся комплексов и их константы нестойкости по зависимости

$$\bar{n} = f([M_1^{z_1}]).$$

Такой метод был применен <sup>34</sup> для определения константы нестойкости гидроксокомплекса титанила  $TiO(OH)^+$ . Изучалась зависимость  $K_d Ti$  от pH на катионите КУ-2 в водородной форме, т. е. в качестве  $M_1^{z_1}$  был взят ион  $OH^-$ , концентрация которого связана с концентрацией  $H^+$  посредством ионного произведения воды. Зависимость  $\bar{n} = f(pH)$  приведена на рис. 4; по кривой рисунка была графически найдена константа нестойкости гидроксокомплекса титанила, которая численно равна концентрации  $OH^-$  при  $\bar{n} = 2,5$ :

$$K_{н.} = \frac{[TiO^{2+}] \cdot [OH^-]}{[TiO(OH)^+]} = 1,5 \cdot 10^{-13} \text{ при } 18^\circ.$$

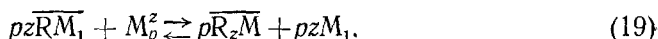
Аналогичный результат был получен по методу растворимости <sup>34</sup>.

#### IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАКТОРА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Для определения фактора полимеризации с использованием ионообменников можно применить два способа. Первый основан на том <sup>47, 48</sup>, что процессы ионного обмена на синтетических ионитах подчиняются закону действующих масс, поэтому к ним можно применить метод сдвига равновесия, позволяющий определять коэффициенты в уравнениях химических реакций. Второй способ <sup>48</sup> основан на том, что скорость диффузии ионов вглубь катионита является функцией их размера <sup>49</sup>; поэтому изучение кинетики ионного обмена позволяет определить условия существования полимерных форм в растворе, а в некоторых случаях также приближенно судить о факторе полимеризации исследуемых ионов.

##### 1. Метод сдвига равновесия

В работах по изучению процессов полимеризации ионов Zr, Nb и Ta было показано <sup>17, 50, 51</sup>, что при образовании прочных комплексов имеет место разрушение полимерных форм. Синтетические ионообменники можно рассматривать как высокомолекулярные нерастворимые реагенты <sup>52</sup>; при достаточно прочной связи исследуемого элемента с ионитом (высокое значение  $K_d$ ) можно полагать, что полимерные формы будут разрушаться в фазе ионита. В таком случае реакцию ионного обмена можно выразить схемой:



Здесь  $M_1$  — однозарядный ион,  $p$  — фактор полимеризации.

Из уравнения (19) следует, что при  $[\overline{RM}_1] \simeq \text{const}$  и  $[M_1] \simeq \text{const}$  коэффициент распределения исследуемого элемента ( $K_d$ ) между раствором и ионообменником зависит от концентрации  $M_p^z$ . Это позволяет определить фактор полимеризации  $p$  путем изменения общей концентрации исследуемого элемента.

При указанных условиях коэффициент распределения принимает вид:

$$K_d = \frac{G^p}{[M_p^z]} \cdot \frac{v}{m} \quad (20)$$

Здесь  $G$  — количество исследуемого элемента в  $g\text{-at}$ , поглощенное ионитом в данных условиях,  $[M_p^z]$  — равновесная концентрация поли-ионов в растворе,  $v$  — объем исследуемого раствора (мл),  $m$  — навеска ионита ( $g$ ).

Уравнение (20) показывает, что  $K_d$  зависит от фактора полимеризации  $p$ ; каждой полимерной форме соответствует определенное значение коэффициента распределения, который остается постоянным в серии опытов с переменной концентрацией исследуемого элемента, если  $p$  не меняется.

Равновесную концентрацию полимерных форм в растворе можно выразить через общую аналитическую концентрацию  $C$ :

$$[M_p^z] = \frac{1}{p} \cdot C \quad (21)$$

Комбинируя уравнения (20) и (21), получаем:

$$K_d = \frac{G^p}{\frac{1}{p} \cdot C} \cdot \frac{v}{m} \quad (22)$$

Величины  $G$  и  $C$  находят экспериментально, соотношение  $v/m$  является постоянным в данной серии опытов. Логарифмируя уравнение (22), получаем:

$$p \lg G = \lg C + \lg \frac{1}{p} + \lg K_d' \quad (23)$$

При определенном постоянном факторе полимеризации ( $p = \text{const}$ ,  $K_d' = \text{const}$ ) уравнение (23) принимает вид:

$$p \lg G = \lg C + \text{const} \quad (24)$$

Изобразив графически зависимость  $\lg G$  от  $\lg C$  по тангенсу наклона кривой к оси ординат, можно определить фактор полимеризации  $p$ . Если с изменением концентрации  $M^z$  ( $C$ ) меняется  $p$ , то соответственно будет меняться тангенс угла кривой, отображающей зависимость  $\lg G = f(\lg C)$ .

На рис. 5 приведены результаты опытов для  $Zr^{IV}$  в хлорнокислых растворах<sup>48</sup>. В качестве ионов  $M_1$  с постоянной концентрацией служили ионы  $H^+$ . Опыты проводились в статических условиях с применением сульфокислотного катионита КУ-1 в водородной форме\*. Наклон кривых рис. 5 к оси ординат показывает, что в среде  $4N HClO_4$  при концентрации циркония  $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л в растворе существуют

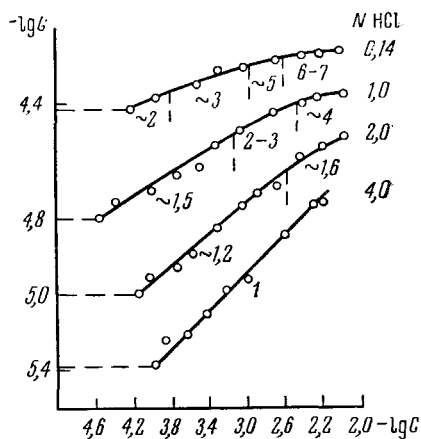


Рис. 5. Зависимость количества поглощенного катионитом КУ-1 Zr от его равновесной концентрации<sup>48</sup>. Цифры под кривыми обозначают фактор полимеризации  $p$ .

\* Цирконий образует довольно прочные сульфатные комплексы<sup>53</sup>, при этом полимерные формы разрушаются<sup>24</sup>. Поэтому можно считать, что полимерные катионы циркония разрушаются в процессе поглощения катионитом с активными сульфогруппами.

только мономерные формы; с понижением концентрации кислоты и повышением концентрации циркония фактор полимеризации возрастает. Аналогичные результаты были получены по методу диализа<sup>50</sup>.

## 2. Кинетика ионного обмена

Кривые кинетики ионного обмена имеют различную крутизну подъема, в зависимости от скорости установления равновесия. Удобным приемом для сравнения кинетических кривых является графическое

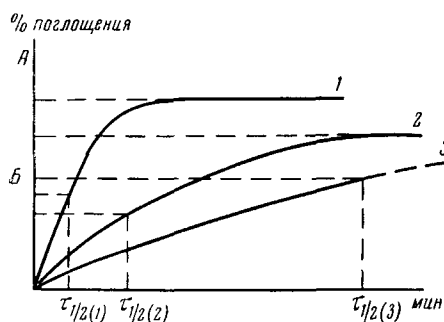


Рис. 6. Графическое нахождение времени полуравновесного состояния  $\tau_{1/2}$ <sup>48</sup>.

определение времени, в течение которого поглощается половина исследуемого элемента по сравнению с равновесным состоянием<sup>48</sup>. Это время предложено называть временем полуравновесного состояния и обозначать символом  $\tau_{1/2}$ . На рис. 6 приведены различные типы кинетических кривых. Кривая 1 соответствует поглощению катионитом ионов  $\text{Co}^{2+}$ , не образующих полимерных форм, кривые 2 и 3 — поглощению катионов циркония при различных факторах полимеризации. Если на кривой кинетики ионного обмена переход к горизонтальному участку происходит через длительный промежуток времени (кривая 3 рис. 6), то необходимо определить процент поглощения в равновесном состоянии (A), по оси ординат отсчитать половину этой величины (B) и графически найти соответствующее значение  $\tau_{1/2}$  (кривая 3).

В табл. 3 в качестве примера приведены результаты изучения скорости ионного обмена катионов циркония в хлорнокислых растворах на катионите КУ-1<sup>48</sup>. Данные табл. 3 показывают, что между фактором полимеризации  $p$  и временем полуравновесного состояния  $\tau_{1/2}$  существует прямо пропорциональная зависимость. Аналогичный метод был применен при изучении состояния  $\text{Ti}^{IV}$  в солянокислых растворах<sup>43</sup>.

Расчет с использованием энергетических характеристик при взаимодействии ионов показывает, что полиоксикатионы представляют собой кольцевые структуры<sup>54</sup>. Поэтому можно ожидать, что в случае образования в растворе полиоксикатионов зависимость  $\tau_{1/2}$  от  $p$  будет иметь прямолинейный характер (см., например, табл. 3). Это, возможно, позволит применить кинетический метод не только для определения условий существования поли-ионов в растворе, но и для приближенной оценки величины среднего фактора полимеризации полиоксикатионов.

удобным приемом для сравнения кинетических кривых является графическое определение времени, в течение которого поглощается половина исследуемого элемента по сравнению с равновесным состоянием<sup>48</sup>. Это время предложено называть временем полуравновесного состояния и обозначать символом  $\tau_{1/2}$ . На рис. 6 приведены различные типы кинетических кривых. Кривая 1 соответствует поглощению катионитом ионов  $\text{Co}^{2+}$ , не образующих полимерных форм, кривые 2 и 3 — поглощению катионов циркония при различных факторах полимеризации. Если на кривой кинетики ионного обмена переход к горизонтальному участку происходит через длительный промежуток времени (кривая 3 рис. 6), то необходимо определить процент поглощения в равновесном состоянии (A), по оси ординат отсчитать половину этой величины (B) и графически найти соответствующее значение  $\tau_{1/2}$  (кривая 3).

ТАБЛИЦА 3

Изменение фактора полимеризации  $p^*$  и скорости ионного обмена циркония в хлорнокислых растворах<sup>48</sup>

В скобках приведены расчетные данные, полученные по приближенной формуле

$$\tau'_{1/2} \cdot p \approx \tau_{1/2} \cdot p'$$

| [НСЮ <sub>4</sub> ]<br>моль/л | Концентрация циркония, моль/л |     |                        |     |                        |       |
|-------------------------------|-------------------------------|-----|------------------------|-----|------------------------|-------|
|                               | 1 · 10 <sup>-2</sup>          |     | 1 · 10 <sup>-3</sup>   |     | 1 · 10 <sup>-4</sup>   |       |
|                               | $\tau_{1/2}$<br>(мин.)        | $p$ | $\tau_{1/2}$<br>(мин.) | $p$ | $\tau_{1/2}$<br>(мин.) | $p$   |
| 0,14                          | 95                            | 8   | 40                     | 4   | 22                     | 2     |
| 0,50                          | 70                            | (6) | —                      | —   | 19                     | (1,8) |
| 1,0                           | 36                            | 4   | 28                     | 2   | 14                     | 1,5   |
| 2,0                           | —                             | 1,6 | 14                     | 1,2 | 11                     | 1,1   |

\* Значения  $p$  взяты из рис. 5.

# V. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА И ПРОЧНОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСТВОРЕ

Метод ионного обмена нашел широкое применение для определения состава и констант устойчивости комплексных соединений многих элементов, в том числе высоковалентных. Так, например, с помощью ионного обмена изучались хлоридные<sup>11</sup>, нитратные<sup>11,55</sup>, сульфатные<sup>56</sup> и оксалатные<sup>57</sup> комплексы  $Zr^{IV}$  и  $Hf^{IV}$ , комплексы этих элементов с некоторыми оксикислотами<sup>58,59</sup>, хлоридные комплексы  $Ru^{IV}$ <sup>60</sup>, оксалатные комплексы  $Ru^{IV}$ <sup>57</sup>, нитратные комплексы  $Th^{IV}$ <sup>61</sup>.

Теория и практика изучения комплексообразования в статических условиях с применением катионитов<sup>59, 62–66</sup> и анионитов<sup>66–69</sup>, а также изучение комплексообразования в динамических условиях<sup>70–72</sup> достаточно подробно описаны в литературе. В настоящей работе мы ограничимся лишь изложением принципов постановки эксперимента и основных расчетных формул в нашедших наиболее широкое применение методах Шуберта<sup>62–64</sup>, Фронеуса<sup>65</sup> и Парамоновой<sup>66</sup>.

*Метод Шуберта*<sup>62,63</sup> применим к изучению систем, в которых образуется одно комплексное соединение, не поглощающееся катионитом. Признаком образования одного комплекса в некотором интервале концентраций лиганда является прямолинейность зависимости  $1/K_d = f([A^{y-}])$ , где  $K_d$  — коэффициент распределения исследуемого элемента между катионитом и раствором,  $[A^{y-}]$  — равновесная концентрация лиганда. Можно показать<sup>61</sup>, что при работе с микроконцентрациями исследуемого элемента на фоне макроконцентраций однозарядных ионов константа устойчивости комплекса, образующегося по реакции  $M + nA \rightleftharpoons MA_n$ , может быть рассчитана по формуле

$$\beta_n = \frac{[MA_n]}{[M] \cdot [A]^n} = \frac{K_{d_0}/K_d - 1}{[A]^n}. \quad (25)$$

Здесь  $K_{d_0}$  и  $K_d$  — коэффициент распределения исследуемого элемента соответственно в отсутствие и в присутствии различных концентраций лиганда А. Логарифмируя уравнение (25), получаем:

$$\lg(K_{d_0}/K_d - 1) = n \lg[A] + \lg \beta_n. \quad (26)$$

Графическое изображение зависимости (26) позволяет определить  $n$  по наклону кривой к оси абсцисс; по уравнению (25) рассчитывают константу устойчивости комплекса.

*Метод Фронеуса*<sup>59,65</sup> применим к изучению систем, в которых образуется несколько комплексных соединений, в том числе и положительно заряженных, поглощающихся катионитом. Признаком образования нескольких комплексов в данном интервале концентраций лиганда является нелинейный характер зависимости  $1/K_d = f([A^{y-}])$ .

В случае взаимодействия центрального иона  $M^{q+}$  и лиганда  $A^{y-}$  с образованием комплексов  $MA^{(q-y)+}$ ,  $MA_2^{(q-2y)+}$  и  $MA_3^{(q-3y)+}$ , из которых первый заметно поглощается катионитом, константы устойчивости комплексов рассчитывают с использованием следующих уравнений:

$$\varphi = \frac{K_{d_0}/K_d - 1}{[A]} = \frac{\beta_1 - l + \beta_2[A] + \beta_3[A]^2}{1 + l \cdot [A]}, \quad (27)$$

$$f = \frac{K_{d_0}/K_d \{(\beta_1 - l) \cdot [A] - 1\} + 1}{[A]^2} = \beta_1 \cdot \varphi - x, \quad (28)$$

$$x = \beta_2 + \beta_3 \cdot [A], \quad (29)$$

$$\frac{\Delta f}{\Delta [A]} = \beta_1 \cdot \frac{\Delta \Phi}{\Delta [A]} - \beta_3. \quad (30)$$

В этих уравнениях  $K_{d_0}$  и  $K_d$  — коэффициенты распределения исследуемого элемента между катионитом и раствором соответственно в отсутствие и в присутствии адденда,  $[A]$  — равновесная концентрация лиганда,  $\beta_n$  — общие константы устойчивости комплексов,  $l$  — величина, учитывающая поглощение комплекса  $MA^{(q-y)+}$ ,  $\Phi$  и  $f$  — функции Фронеуса,  $\Delta \Phi = \Phi - \Phi_0$ ,  $\Delta f = f - f_0$ . Экспериментально определяют величины  $K_d$  и  $K_{d_0}$ \* при постоянной ионной силе раствора и с соблюдением условия  $[M]_{\text{общ.}} \ll [A^{y-}]^{**}$ .

Из уравнения (27) следует, что

$$\lim_{[A] \rightarrow 0} \Phi = \beta_1 - l = \Phi_0.$$

Подстановка полученного значения  $\beta_1 - l$  в формулу (28) позволяет рассчитывать функцию  $f$  при различных концентрациях лиганда. Величину  $f_0$  находят графической экстраполяцией зависимости (28) на нулевую концентрацию лиганда. Имея ряд значений  $\Phi$  и  $f$  для различных концентраций лиганда, по уравнению (30) можно определить  $\beta_1$  и  $\beta_3$ :

$$\lim_{\frac{\Delta \Phi}{\Delta [A]} \rightarrow 0} \frac{\Delta f}{\Delta [A]} = -\beta_3, \quad \frac{\Delta f}{\Delta [A]} / \frac{\Delta \Phi}{\Delta [A]} = \beta_1.$$

По уравнениям (28) и (29) рассчитывают  $\beta_2$ .

Применение метода Фронеуса для расчета констант устойчивости возможно также в более сложном случае, когда в изучаемой системе образуется четыре комплекса. Пример такого расчета можно найти в работе по изучению хлоридных комплексов  $Zr^{IV}$ <sup>11</sup>.

*Метод кривых поглощения Парамоновой*<sup>66</sup> предусматривает применение как катионитов, так и анионитов для изучения процессов комплексообразования; метод дает такую форму выражения результатов исследования, которая позволяет сравнить данные, полученные на обоих типах смол. По этому методу изучается поглощение микро- или полумикроконцентраций исследуемого элемента катионитами и анионитами из растворов с постоянной ионной силой и постоянным солевым составом, отличающихся друг от друга концентрацией лиганда. Результаты опытов выражаются в относительных единицах поглощения исследуемого элемента катионитом  $\gamma_+ = g_M/g_M^0$  и анионитом  $\gamma_- = g_{MA}/g_{MA}^0$ , где  $g_M^0$  — максимальное поглощение исследуемого элемента М катионитом в отсутствие лиганда А,  $g_M$  — поглощение М катионитом в присутствии А,  $g_{MA}$  — поглощение М анионитом из исследуемого раствора,  $g_{MA}^0$  — поглощение М анионитом из раствора, в котором концентрация А настолько велика, что дальнейшее добавление лиганда не вызывает увеличения поглощения М, так как он уже находится полностью в форме координационно насыщенного анионного комплекса.

\*  $K_{d_0}$  можно определить графически экстраполяцией зависимости  $K_d = f([A^{y-}])$  на нулевую концентрацию лиганда.

\*\* Общая молярная концентрация М в равновесном растворе не должна превышать 1 — 2% от общей молярной концентрации  $[A^{y-}]$ . Кроме того, концентрация исследуемого элемента должна быть значительно меньше концентрации обменивающегося иона.



Последнее обстоятельство несколько ограничивает область применения анионного обмена. В случае мало прочных комплексов анионные формы образуются лишь при значительной концентрации лиганда; при этом лиганд может вытеснять анионные комплексы исследуемого элемента из анионита, что затрудняет определение  $\gamma_-$ . Для приближенных расчетов в этом случае в качестве  $g_{MA}^0$  можно использовать максимально достижимое поглощение  $M$  анионитом при увеличении концентрации  $A$ .

Если концентрация исследуемого элемента значительно меньше концентрации обменивающегося иона, то можно показать, что  $\gamma_+$  и  $\gamma_-$  выражают долю катионных и комплексных анионных форм исследуемого элемента в данном растворе. Доля исследуемого элемента, находящегося в растворе в виде электронеutralного комплекса, равна

$$\gamma_0 = 1 - \gamma_+ - \gamma_-.$$

При работе в статических условиях  $\gamma_+$  и  $\gamma_-$  рассчитывают по формуле:

$$\gamma = \frac{(C_{\text{исх.}} - C) \cdot C_0}{(C_{\text{исх.}} - C_0) \cdot C}.$$

Здесь  $C_{\text{исх.}}$  — концентрация исходного раствора,  $C$  — общая концентрация  $M$  в равновесном растворе в присутствии лиганда,  $C_0$  при расчете  $\gamma_+$  — общая концентрация  $M$  в равновесном с катионитом растворе в отсутствие лиганда,  $C_0$  при расчете  $\gamma_-$  — общая концентрация  $M$  в равновесном с анионитом растворе при такой концентрации лиганда, когда весь исследуемый элемент связан в анионные комплексы (или наблюдается максимальное поглощение  $M$  анионитом).

В качестве примера приведем формулы расчета констант устойчивости комплексов по экспериментально найденным  $\gamma_+$  и  $\gamma_-$  для наиболее простых случаев.

а. Комплексообразование протекает по схеме  $M^{z+} + A^{y-} \rightleftharpoons MA^0$ .

В этом случае

$$\beta = \frac{[MA^0]}{[M^{z+}] \cdot [A^{y-}]} = \frac{1 - \gamma_+}{\gamma_+ \cdot [A^{y-}]}. \quad (31)$$

Из уравнения (31) следует, что константа устойчивости численно равна величине  $1/[A^{y-}]$  при  $\gamma_+ = 0,5$ .

б. Комплексообразование протекает по схеме  $M^{z+} + A^{y-} \rightleftharpoons MA^{x-}$  ( $y > z$ ). В таком случае

$$\beta = \frac{[MA^{x-}]}{[M^{z+}] \cdot [A^{y-}]} = \frac{\gamma_-}{\gamma_+ [A^{y-}]}. \quad (32)$$

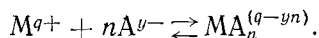
Из уравнения (32) следует, что  $\beta = 1/[A^{y-}]$  при  $\gamma_- = \gamma_+$ .

в. В исследуемой системе образуются два комплекса по схеме  $M^{z+} + A^{y-} \rightleftharpoons MA^0$ ,  $MA^0 + A^{y-} \rightleftharpoons MA_2^{y-}$ . Для такой системы  $\beta_1$  находят аналогично случаю а при таких концентрациях лиганда, когда анионный комплекс отсутствует. Общую константу устойчивости рассчитывают по формуле

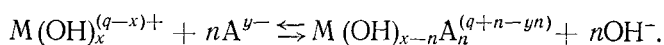
$$\beta_2 = \frac{[MA_2^{y-}]}{[M^{z+}] \cdot [A^{y-}]^2} = \frac{\gamma_-}{\gamma_+ \cdot [A^{y-}]^2}. \quad (33)$$

Из уравнения (33) следует, что  $\beta_2 = 1/[A^{y-}]^2$  при  $\gamma_- = \gamma_+$ .

Описанные выше методы позволяют определять константы устойчивости в том случае, если в процессе комплексообразования не изменяется состояние центрального иона  $M^{q+}$  и лиганда  $A^{y-}$ , т. е. взаимодействие между ними протекает по схеме



При комплексообразовании с участием гидролизированных катионов  $M(OH)_x^{(q-x)+}$  состояние последних в процессе комплексообразования может изменяться:



В таком случае описанные выше методы дают возможность определить лишь константы равновесия при данном рН.

\* \* \*

Метод ионного обмена, благодаря некоторым специфическим свойствам ионитов (эквивалентность ионообмена, набухаемость, диффузионная кинетика обмена), с успехом может применяться для изучения состояния ионов высоковалентных элементов в растворах. В настоящее время ионный обмен является единственным методом, позволяющим путем прямого эксперимента определять величину заряда ионов в растворе. Метод ионного обмена, наряду с другими методами, позволяет изучать процессы полимеризации неорганических соединений в растворах. В сочетании с другими методами, ионный обмен является мощным средством изучения комплексных соединений высоковалентных элементов, позволяющим получать количественные характеристики процессов комплексообразования в растворах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Соловкин, Усп. химии, **31**, 1394 (1962).
2. И. П. Алимарин, Т. А. Белявская, Сб. Хроматография, ее теория и применение, Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 373.
3. И. К. Цитович, ДАН, **128**, 970 (1959).
4. И. К. Цитович, Ж. аналит. химии, **15**, 503 (1960).
5. И. К. Цитович, ЖПХ, **34**, 217 (1961).
6. Т. А. Белявская, И. П. Алимарин, И. Ф. Колосова, Ж. аналит. химии, **13**, 668 (1958).
7. А. К. Бабко, Б. И. Набиванец, Ж. неорг. химии, **2**, 2096 (1957).
8. Б. И. Набиванец, Там же, **7**, 412 (1962).
9. Б. И. Набиванец, Там же, **6**, 1150 (1961).
10. А. К. Бабко, Б. И. Набиванец, Там же, **2**, 2085 (1957).
11. И. Н. Маров, Д. И. Рябчиков, Там же, **7**, 1036 (1962).
12. I. Issa, H. Khalifa, J. Ind. Chem. Soc., **31**, 91 (1954).
13. К. Б. Яцимирский, И. И. Алексеева, Изв. высш. учебн. зав., Химия и хим. технол., **1958**, № 1, 53.
14. G. Jander, K. Jahr, W. Henkeshonen, Ztschr. anorg. Chem., **194**, 384 (1930).
15. G. Jander, H. Witzman, Там же, **215**, 313 (1933).
16. H. Brintzinger, W. Brintzinger, Там же, **196**, 58 (1931).
17. А. К. Бабко, Г. И. Гридчина, Доп. АН УРСР, **1962**, 921.
18. G. Jander, D. Ertel, J. Inorg. Nucl. Chem., **14**, 71 (1960).
19. Б. И. Набиванец, Ж. неорг. химии, **7**, 2739 (1962).
20. G. Jander, H. Schulz, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **144**, 225 (1925).
21. D. A. Everest, J. E. Salmon, J. Chem. Soc., **1954**, 2438.
22. Б. И. Набиванец, Ж. аналит. химии, **17**, 585 (1962).
23. F. Molnár, Gy. Tóth, Acta chim. acad. sic. Hung., **19**, 75 (1959).
24. Б. И. Набиванец, Ж. Неорг. химии, **6**, 1319 (1961).
25. К. М. Салдадзе, З. Г. Демонтерик, З. В. Климова, сб. Исследования в области ионообменной хроматографии. Изд. АН СССР, М., 1957, стр. 48.

26. В. И. Парамонова, В. Б. Колычев, В. И. Алтыков, А. В. Мартынов, сб. Хроматография, ее теория и применение. Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 187.
27. I. D. H. Strickland, *Nature*, **169**, 621 (1952).
28. К. А. Краус, Ф. Нельсон, Химия ядерного горючего (Доклады иностранных ученых на международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955 г.), Гос. научно-техн. изд. хим. лит., М., 1956, стр. 353.
29. D. A. Everest, J. E. Salmon, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 1444.
30. Н. М. Собиныкова, М. А. Сойнова, Минеральное сырье, **1961**, вып. 2, 179.
31. D. A. Everest, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 4415.
32. А. Н. Ермаков, В. К. Беляева, И. Н. Маров, Труды комиссии по аналит. химии, IX (XII), 170 (1958).
33. H. N. Cady, R. E. Connick, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2646 (1958).
34. Б. И. Набиванец, Ж., неорг. химии, **7**, 417 (1962).
35. R. U. Russel, J. E. Salmon, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 4708.
36. В. Л. Золотавин, Т. Б. Троицкая, Труды комиссии по аналит. химии, VI (IX), 365 (1955).
37. А. М. Трофимов, Л. Н. Степанова, *Радиохимия*, **1**, 403 (1956).
38. И. Е. Старик, Л. Д. Шейдина, Л. И. Ильменкова, Там же, **3**, 150 (1961).
39. А. А. Гринберг, А. М. Трофимов, Л. Н. Степанова, Там же, **2**, 78 (1960).
40. E. M. Larsen, P. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 6223 (1954).
41. И. Е. Старик, И. А. Скульский, *Радиохимия*, **1**, 379 (1959).
42. А. С. Соловкин, Ж., неорг. химии, **2**, 611 (1957).
43. А. К. Бабко, Г. И. Гридчина, Б. И. Набиванец, Там же, **7**, 132 (1962).
44. И. И. Липилина, Уранил и его соединения. Изд. АН СССР, М., 1959.
45. Ф. Гельферих, Иониты. Основы ионного обмена. ИЛ, М., 1962.
46. W. C. Baumann, J. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2831 (1947).
47. А. К. Бабко, Б. И. Набиванец, Доп. АН УРСР, **1960**, 646.
48. Б. И. Набиванец, Ж., неорг. химии, **7**, 1187 (1962).
49. М. Я. Романкевич, З. Б. Шапошников, *Укр. хим. журн.*, **24**, 332 (1958).
50. А. К. Бабко, Г. И. Гридчина, Ж., неорг. химии, **6**, 1326 (1961); **8**, 52 (1963).
51. Г. И. Гридчина, Там же, **8**, 634 (1963).
52. В. И. Кузнецов, Труды комиссии по аналит. химии, VI (IX), 249 (1955).
53. R. E. Connick, W. H. McVey, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 3182 (1949).
54. К. Б. Яцимирский, Ж., неорг. химии, **8**, 811 (1963).
55. В. И. Парамонова, А. Н. Сергеев, Там же, **3**, 215 (1958).
56. Д. И. Рябчиков, А. Н. Ермаков, В. К. Беляева, И. Н. Маров, Яо Кэ-минь, Там же, **7**, 69 (1962).
57. А. Н. Ермаков, В. К. Беляева, И. Н. Маров, М. К. Чмутова, Там же, **4**, 493 (1959).
58. Д. И. Рябчиков, А. Н. Ермаков, В. К. Беляева, И. Н. Маров, Там же, **5**, 1051 (1960).
59. Д. И. Рябчиков, А. Н. Ермаков, В. К. Беляева, И. Н. Маров, Там же, **4**, 1814 (1959).
60. В. И. Парамонова, Е. Ф. Латышев, *Радиохимия*, **1**, 458 (1959).
61. J. Dapou, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **13**, 112 (1960).
62. J. Schubert, *J. Phys. Coll., Chem.*, **52**, 340 (1948).
63. J. Schubert, *J. Phys. Chem.*, **56**, 113 (1952).
64. В. В. Фомин, *Усп. химии*, **24**, 1010, (1955).
65. S. Frogaеus, *Acta Chem. Scand.*, **5**, 859 (1951); **6**, 1200 (1952); **7**, 21 (1953).
66. В. И. Парамонова, Вестн. Ленингр. ун-та, Серия физики и химии, **1960**, № 22, вып. 4, 57; Ж., неорг. химии, **2**, 523 (1957); **3**, 212 (1958).
67. В. В. Фомин, В. В. Синьковский, Ж., неорг. химии, **1**, 2316 (1956).
68. Y. Marcus, D. Coryell, *Bull. Res. Council Israel*, **A8**, 1 (1959).
69. Waki Hirohiko, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 1469 (1960).
70. М. М. Сенявин, Л. И. Тихонова, Ж., неорг. химии, **1**, 2772 (1956); **7**, 1095 (1962).
71. Л. И. Тихонова, М. М. Сенявин, Там же, **2**, 74 (1957).
72. Л. И. Тихонова, Там же, **7**, 822 (1962).

Ин-т общей и неорганической химии  
Академии наук Украинской ССР,  
Киев