

А. А. КРЫЛОВА

ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ ОБМЕНА ИОНОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПРОТОН В ПРИСУТСТВИИ Cl⁻-ИОНОВ

В последнее время в ряде работ [1—5] были опубликованы результаты изучения некоторых обменов разновалентных ионов. При этом обнаружена сложная зависимость избирательности обменов от различных факторов. Наиболее слабо изучено влияние комплексообразующей способности ионов на равновесие ионного обмена.

В настоящей работе изучено влияние Cl⁻ на обмены Ba⁺⁺—H⁺, Sr⁺⁺—H⁺, Ca⁺⁺—H⁺, Mg⁺⁺—H⁺, Co⁺⁺—H⁺, Cu⁺⁺—H⁺, Mn⁺⁺—H⁺, Ni⁺⁺—H⁺, Cd⁺⁺—H⁺ на ионите полистиролсульфоокислотного типа.

Для работы использовался ионит КУ-2 с 10,5% ДВБ в H⁺-форме, который был предварительно отмыт от железа и органических примесей.

Методика эксперимента описана ранее [6].

Ионы Ba⁺⁺, Sr⁺⁺, Ca⁺⁺ анализировались по методу Мора, ионы Mg⁺⁺, Co⁺⁺, Ni⁺⁺, Mn⁺⁺, Cu⁺⁺, Cd⁺⁺ — комплексно-метрически с использованием в качестве индикатора эриохрома черного Т (Cd⁺⁺, Mn⁺⁺), мурексида (Co⁺⁺, Ni⁺⁺) и пирокатахинового фиолетового (Cu⁺⁺).

На рис. 1 показана зависимость избирательности изученных обменов от состава фаз при комнатной температуре. Видно, что избирательность увеличивается в следующей последовательности: Cd⁺⁺ < Co⁺⁺ < Mg⁺⁺ = Ni⁺⁺ < Cu⁺⁺ < Mn⁺⁺ < Ca⁺⁺ < Sr⁺⁺ < Ba⁺⁺.

Рассмотрим связь избирательности обмена с комплексообразующей способностью ионов.

Вопросу комплексообразования ионов двухвалентных металлов в растворе соляной кислоты посвящено много работ. В работах Тимофеева, Лилич

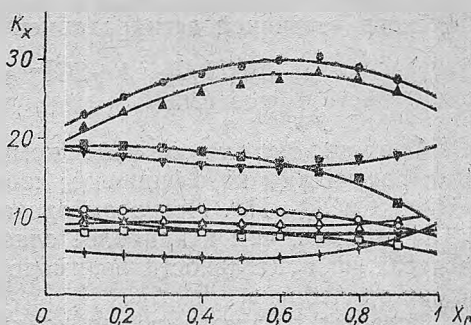


Рис. 1. Зависимость коэффициента избирательности обменов k_x от эквивалентной доли металлического иона в фазе смолы x_r на ионите КУ-2 с 10,5% ДВБ при температуре 25°C:

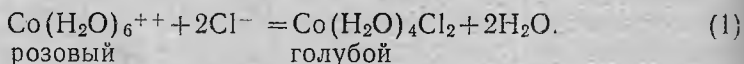
- — обмен Ba⁺⁺—H⁺;
- ▲ — обмен Sr⁺⁺—H⁺;
- — обмен Ca⁺⁺—H⁺;
- ▼ — обмен Mn⁺⁺—H⁺;
- — обмен Cu⁺⁺—H⁺;
- △ — обмен Ni⁺⁺—H⁺;
- × — обмен Mg⁺⁺—H⁺;
- — обмен Co⁺⁺—H⁺;
- — обмен Cd⁺⁺—H⁺.

и сотр. [7—10] изучены системы $\text{BaCl}_2\text{—HCl—H}_2\text{O}$, $\text{SrCl}_2\text{—HCl—H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2\text{—HCl—H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2\text{—HCl—H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2\text{—HCl—H}_2\text{O}$, $\text{CdCl}_2\text{—HCl—H}_2\text{O}$. Установлено, что исследованные системы в зависимости от применимости к ним правила Здановского [11] можно разделить на два типа: простые, подчиняющиеся правилу Здановского ($\text{BaCl}_2\text{—HCl—H}_2\text{O}$, $\text{SrCl}_2\text{—HCl—H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2\text{—HCl—H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2\text{—HCl—H}_2\text{O}$), и сложные, не подчиняющиеся этому правилу ($\text{CuCl}_2\text{—HCl—H}_2\text{O}$, $\text{CdCl}_2\text{—HCl—H}_2\text{O}$). Показано, что к первому типу относятся системы, для которых не характерно комплексообразование. Для системы $\text{CuCl}_2\text{—HCl—H}_2\text{O}$ комплексообразование было замечено лишь в области высоких концентраций HCl вопреки мнению других авторов [12]. По всей вероятности, комплексы ионов меди с хлорид-ионом не очень прочны. Что касается системы $\text{CdCl}_2\text{—HCl—H}_2\text{O}$, то наличие комплексов ионов Cd^{++} с Cl^- обнаружено уже при небольших концентрациях соляной кислоты.

К таким же выводам относительно комплексообразующей способности ионов Ba^{++} , Sr^{++} , Ca^{++} , Cu^{++} , Cd^{++} пришел Стокс [13].

Изучению комплексообразующей способности двухвалентных ионов переходных металлов посвящены работы Крауса и Мооре, которые изучили анионообменное поведение переходных металлов в пределах концентраций соляной кислоты от 0,5 М до 12 М. При этом был получен следующий порядок силы комплексообразования ионов: $\text{Zn}^{++} > \text{Cu}^{++} > \text{Co}^{++} > \text{Fe}^{++} > \text{Mn}^{++} > \text{Ni}^{++}$.

В случае раствора CoCl_2 наблюдалось изменение цвета, что было объяснено частичной дегидратацией согласно реакции:



Сродство смол к хлоридным комплексам невелико. Так, Боннером [16] были рассчитаны коэффициенты избирательности для обменов $\text{Cu}^{++}\text{—H}^+$ и $\text{CuCl}^+\text{—H}^+$. При этом оказалось, что сродство смолы к иону CuCl^+ меньше, чем к наиболее слабо связываемому иону Li^+ , и при расчетах избирательности взаимодействием смолы с ионами CuCl^+ можно пренебречь.

Остается рассмотреть необходимость учета комплексообразующей способности ионов в наружном растворе.

В работе Ирвинга и Виллиамса [17] было показано, что такие лиганды, как Cl^- и SO_4^{--} , которые являются анионами сильных кислот, взаимодействуют с протонами менее сильно, чем с водой. Они не могут образовать сильных комплексных соединений с переходными металлами, так как теплота образования связи лиганд — металл часто ниже теплоты образования связи металл — вода. Катионы больших радиусов и больших потенциалов ионизации должны иметь тенденцию к образованию комплексов с Cl^- , ионы же больших радиусов и низких потенциалов ионизации такой тенденции не имеют (Ba^{++} , Sr^{++} , Ca^{++}). Устойчивость комплексов металлов умеренно маленьких размеров и с умеренными потенциалами ионизации зависит от соотношения двух факторов: электростатического и ковалентного взаимодействия.

Анализируя вышесказанное, можно прийти к следующему заключению: наибольшей способностью образования комплексов с ионами Cl^- из всех изученных нами ионов обладает ион Cd^{++} , затем идут ионы переходных металлов, комплексообразующая способность которых умень-

шается в ряду $Cu^{++} > Co^{++} > Mn^{++} > Ni^{++}$. Что касается ионов Ba^{++} , Sr^{++} , Ca^{++} и Mg^{++} , то для них не замечено образования комплексов с ионами Cl^- даже в достаточно концентрированных растворах соляной кислоты.

Если рассмотреть ряд избирательности, то можно увидеть, что изо-терма обмена $Mg^{++}-H^+$ идет ниже, чем для обмена $Cu^{++}-H^+$, хотя способность к комплексообразованию у иона Cu^{++} много больше иона Mg^{++} . То же можно сказать относительно обменов $Mn^{++}-H^+$ и $Mg^{++}-H^+$. Что касается обменов $Mg^{++}-H^+$ и $Ni^{++}-H^+$, то они характеризуются одинаковыми значениями коэффициентов избирательности, хотя комплексообразующая способность ионов Mg^{++} и Ni^{++} различна. Низкое значение коэффициента избирательности обменов $Cd^{++}-H^+$ можно

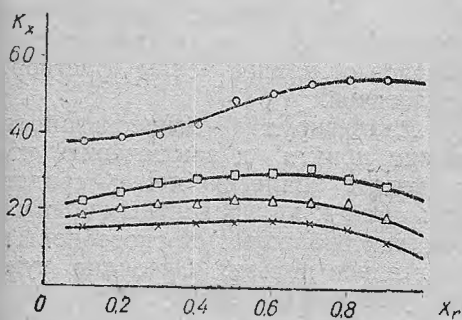


Рис. 2. Зависимость $k_x = f(x_r)$ обмена $Ba^{++} - H^+$ на катионите КУ-2 с 10,5% ДВВ при $t=25^\circ C$:

- — $\mu = 0,05$;
- — $\mu = 0,1$;
- △ — $\mu = 0,25$;
- × — $\mu = 0,5$.

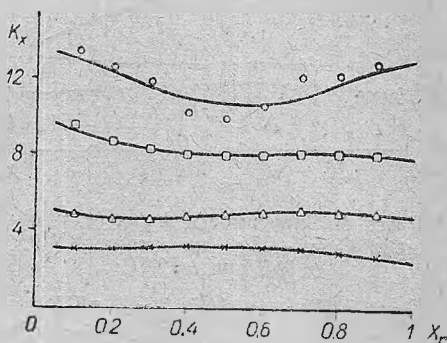


Рис. 3. Зависимость $k_x = f(x_r)$ обмена $Mg^{++} - H^+$ на катионите КУ-2 x 10,5 при $t=25^\circ C$:

- — $\mu = 0,05$;
- — $\mu = 0,1$;
- △ — $\mu = 0,25$;
- × — $\mu = 0,5$.

было бы объяснить склонностью ионов Cd^{++} образовывать комплексы с отрицательными ионами Cd^{++} в фазе равновесного раствора. Однако в данном случае нужно принять во внимание тот факт, что ион очень прочно связывает молекулы воды. При этом его связь с молекулами воды носит частично ковалентный характер [18], что приводит к тому, что ионы Cd^{++} притягивают к себе не только ближайшие, но и удаленные молекулы воды. Такой ион, окруженный плотной оболочкой воды, не может подойти в непосредственную близость к обменным местам ионита, что приводит к ухудшению условий взаимодействия с сульфогруппами ионита и, следовательно, к уменьшению избирательности.

С целью выяснения влияния комплексообразующей способности ионов на избирательность обмена было исследовано влияние ионной силы равновесного раствора, а следовательно, влияние концентрации ионов на сродство смол к данным ионам.

На рис. 2—4 представлена зависимость коэффициента избирательности обменов $Ba^{++}-H^+$, $Mg^{++}-H^+$, $Co^{++}-H^+$ от ионного состава фаз при четырех ионных силах равновесного раствора.

Из рисунков видно, что во всех случаях увеличение ионной силы раствора приводит к уменьшению избирательности обмена, в то время как уменьшение ионной силы раствора вызывает резкое возрастание избирательности.

Рассматривая эти графики, можно заметить, что, несмотря на различные размеры и свойства ионов, характер зависимости $k_x = f(x_r)$ от ионной силы раствора для всех трех обменов одинаков.

В случае заметного влияния комплексообразующей способности ионов на избирательность обмена можно было бы ожидать более заметного изменения избирательности с ионной силой раствора для обмена $\text{Co}^{++}-\text{H}^+$ по сравнению с обменом $\text{Mg}^{++}-\text{H}^+$. (Эти два обмена выбраны для сравнения потому, что оба они характеризуются близкими величинами коэффициентов избирательности. Кроме того, радиусы ионов Co^{++} и Mg^{++} мало отличаются друг от друга.) Однако из рис. 3—4 видно, что характер зависимости коэффициента избирательности этих обменов от ионной силы раствора аналогичен.

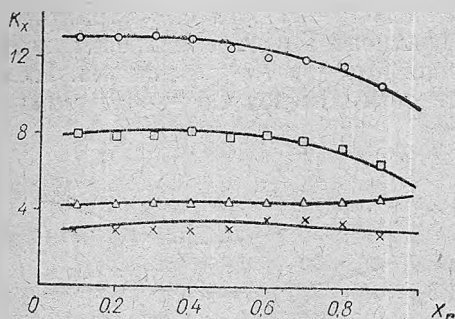


Рис. 4. Зависимость $k_x = f(x_r)$ обмена $\text{Co}^{++}-\text{H}^+$ на ионите КУ-2 $\times 10,5$ при $t = 25^\circ\text{C}$:

○ — $\mu = 0,05$; △ — $\mu = 0,25$;
 □ — $\mu = 0,1$; × — $\mu = 0,5$.

Анализируя вышесказанное, можно прийти к заключению, что проводить аналогию между средством смол к двухвалентным ионам и комплексообразующей способностью этих ионов нельзя. Очевидно, нужно учитывать совокупность всех свойств компонентов и прежде всего гидратационных свойств ионов, поскольку в ионном обмене принимают участие ионы вместе с окружающими их молекулами воды.

сколькx в ионном обмене принимают участие ионы вместе с окружающими их молекулами воды.

Выводы

1. Изучена избирательность обмена ионов Ba^{++} , Sr^{++} , Ca^{++} , Mg^{++} , Mn^{++} , Cu^{++} , Ni^{++} , Cd^{++} на водород на сульфополистирольном ионите КУ-2 с 10,5% ДВБ при комнатной температуре.

2. Показано, что ряд избирательности смолы к изученным ионам нельзя объяснить, если ограничиться рассмотрением только комплексообразующей способности ионов.

3. Получены данные по влиянию ионной силы равновесного раствора на избирательность обмена. Обнаружено, что, несмотря на различные размеры и свойства ионов, характер изменения избирательности с ионной силой раствора аналогичен.

Литература

- [1] O. Bonner, L. Livingston. J. Phys. Chem., 60, 530 (1956). [2] H. Walton, J. Martinez. J. Phys. Chem., 63, 1318 (1959). [3] H. Walton, D. Jordon, S. Samedy, W. McKay. J. Phys. Chem., 65, 9 (1961). [4] O. Bonner, R. Pruett. J. Phys. Chem., 63, 1417, 1420 (1959). [5] O. Bonner, L. Smith. J. Phys. Chem., 61, 1614 (1957). [6] А. А. Крылова, В. С. Солдатов, Г. Л. Старобинец. ЖФХ, 39, 2989 (1965). [7] В. И. Тимофеев. Вестн. ЛГУ, 4, 115 (1962). [8] Л. С. Лилич, О. С. Попков. Вестн. ЛГУ, 10, 140 (1962). [9] Л. С. Лилич, О. В. Сапожникова. Изв. высш. уч. зав. Химия и хим. технол., 4, 572 (1963).

- [10] Л. С. Лилич, Д. К. Андреева, А. А. Логинов. Вестн. ЛГУ, 16, 101 (1962). [11] А. Б. Здановский. Тр. соляной лаб. АН СССР, 6, 5 (1936). [12] Stability constants. P. II. Inorganic ligands. London, 1958. [13] J. H. Stokes. Trans. Faraday Soc., 44, 5, 295 (1948). [14] K. Kraus, G. Moore. J. Am. Chem. Soc., 75, 1460—1462 (1953). [15] G. Moore, J. Am. Chem. Soc., 77, 298 (1955). [16] O. Bonner. Z. Phys. Chem., 25, 1—2, 81—89 (1960). [17] H. Irving, Williams. J. Chem. Soc., 1953, 3193. [18] О. Я. Самойлов, Р. Т. Голова-тенко, В. И. Яшкичев. Радиохимия, 5, 499 (1963).