

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 9

СЕНТЯБРЬ — 1981 г.

ТОМ L

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.183.2

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА СОРБЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ НА СОЛЯХ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ

Неудачина Л. К., Барковский В. Ф.

Рассмотрены литературные данные по сорбционным свойствам малорастворимых солей гетерополикислот (ГПК). На основании современных взглядов на структуру солей ГПК, а также склонности ионов к образованию гетерополисоединений предложена классификация ионов, сорбируемых на солях ГПК. Обсуждены особенности механизма сорбции отдельных групп ионов. Показано, что процессы сорбции на солях ГПК сложны и определяются такими свойствами ионов, как радиус, ионный потенциал, состояние иона в растворе, склонность к комплексообразованию. Сорбция ионов, способных к образованию гетерополисоединений, — многостадийный процесс, сопровождающийся взаимодействием сорбируемых ионов с анионом молибдофосфата.

Библиография — 111 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1521
II. Некоторые особенности структуры солей ГПК, применяемых в качестве неорганических сорбентов	1522
III. Сорбция ионов металлов, способных к образованию солей с анионами ГПК	1525
IV. Сорбция ионов, способных играть роль центральных атомов в гетерополисоединениях	1530
V. Сорбция ионов, способных к образованию координационной сферы гетерополисоединений	1538

I. ВВЕДЕНИЕ

Ионообменные свойства солей гетерополикислот (ГПК) были впервые обнаружены Бакстером и Гриффином в 1905 г. при промывании солями калия осадка молибдофосфата аммония (МФА), применявшегося для гравиметрического определения фосфора [1]. Однако широкое применение это свойство нашло только в конце 50-х — начале 60-х годов для концентрирования и разделения ионов щелочных металлов [1—26], для определения цезия в морских и сточных водах [27—30] и биологических объектах [31—33]. В первых же работах малорастворимые соли ГПК были высоко оценены как неорганические ионообменники: они дешевы, доступны, их легко получить в любой лаборатории. Они могут быть ис-

пользованы и при теоретическом исследовании процессов ионного обмена [8], поскольку при определенных условиях получения монофункциональны и, подобно цеолитам, почти не набухают в водных растворах.

С накоплением экспериментального материала появились работы по изучению механизма сорбционных процессов на солях ГПК [7, 8, 13—20, 34—43] и несколько обзорных работ [1, 2, 4, 44]. Однако с момента выхода наиболее интересной монографии Амфлэтта [1] прошло более 10 лет. Более поздние обзоры не полны [2, 4] или малодоступны [44].

Кроме того, в опубликованных обзорных работах при описании механизма сорбционных процессов принято формальное, на наш взгляд, деление всех сорбирующихся ионов на одно-, двух- и многовалентные. Механизм сорбции одно- и двухвалентных ионов практически одинаков, а объединение остальных ионов в понятие «многовалентные» не позволяет отразить существенных различий в их поведении при сорбции на солях ГПК. Поэтому нами сделана попытка на основании литературных данных по структуре, условиям образования и устойчивости гетерополисоединений различных элементов, с одной стороны, и сведений по сорбционным свойствам солей ГПК — с другой, более обоснованно подойти к описанию механизма сорбции различных ионов на солях ГПК.

II. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ СОЛЕЙ ГПК, ПРИМЕНЯЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ

Малорастворимые соли гетерополикислот являются неорганическими сорбентами, обладающими довольно сложной кристаллической структурой [1—4]. Особенности строения исходных гетерополисоединений (ГПС) обусловливают сложность процессов, происходящих на границе раздела сорбент — раствор, и должны приниматься во внимание при трактовке экспериментальных результатов. Поэтому прежде чем перейти к описанию механизма обмена различных ионов на солях ГПК, рассмотрим строение некоторых гетерополисоединений.

Среди многочисленных малорастворимых солей ГПК наиболее часто применяется в качестве сорбента молибофосфат аммония. Он относится к ГПС 12-го ряда [45] и обладает так называемой структурой Кеггина [46—48]. Молибофосфат аммония выпадает из водных растворов в виде мелких желтых кристаллов и в зависимости от соотношения молибофосфорной кислоты и соли аммония можно получить среднюю (NH_4)₃ $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или кислую (NH_4)₂ $\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ соли [49].

Гетерополисоединения отличаются от обычных координационных соединений тем, что в них нет дискретных лигантов, координированных центральным атомом. Поэтому координационную сферу ГПС можно рассматривать как один сложный лиганд. В центре аниона-лиганда, обладающего структурой Кеггина, находится тетраэдр PO_4 [46—48] (рис. 1). Он окружен двенадцатью октаэдрами MoO_6 , объединенными в четыре группы по три октаэдра в каждой; внутри каждого триплета октаэдры имеют общие ребра, между собой триплеты соединены вершинами. Вследствие электростатического взаимодействия атомов октаэдры искажены, поэтому расстояния $\text{Mo}-\text{O}$ различны. Структура характеризуется наличием двенадцати кратных связей $\text{Mo}=\text{O}$ (концевые атомы кислорода), двенадцати почти линейных и двенадцати углковых мостиковых связей $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ (мостиковые атомы кислорода). Анион ГПК в целом представляет собой почти сферическую частицу, на поверхности которой распределен отрицательный заряд (−3). В кристаллическом состоянии нет прямой связи между анионами. Структура стабилизируется за счет водородных связей или катионов. Все ГПС образуют многочислен-

ные кристаллогидраты, и точное количество воды часто довольно трудно определить [47, 48]. Гетерополикислоты и их соли, обладающие структурой Кеггина, кристаллизуются в кубической сингонии [46, 50]. Анионы ГПК сохраняют свою высокую симметрию и в водных растворах [48, 51]. Катионы в кристаллах солей находятся в пространствах между анионами и могут, если позволяют их размеры, обмениваться с катионами раствора [1, 48].

Гетерополисоединения со структурой Кеггина имеют общую формулу [48] $\text{Э}^{x+}\text{M}_{12}\text{O}_{40}^{x-8}$, где М — обычно Mo или W; Э = B, Si, P, As, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Ti, Zr, Ga.

Наряду с простыми гетерополисоединениями синтезирован целый ряд смешанных ГПС, в которых один или несколько атомов молибдена замещены на вольфрам, или ванадий, или другой атом металла [48]. Образование смешанных соединений обусловлено общей склонностью ионов этих элементов к объединению в полимерные структуры. Полученные соединения относятся в основном к комплексам, имеющим структуру Кеггина.

Известно, что, если в раствор гетерополикислоты вводится высокозарядный ион (например, Zr^{IV} , Ti^{IV} , Th^{IV} , Nb^{V}), то образуются так называемые тройные комплексы [48]. На основании ИК-спектров твердых комплексов показано [52, 53], что цирконий, титан и торий замещают молибден в координационной сфере с образованием смешанных гетерополикомплексов; структура Кеггина при этом сохраняется.

Кроме того, из химии гетерополисоединений известно [48, 54], что подщелачивание раствора, например 12-вольфрамофосфорной кислоты приводит к образованию 11-вольфрамофосфата. Структура этих, так называемых ненасыщенных соединений, например аниона $\text{ЭW}_{11}\text{O}_{39}^{n-}$, представляет собой недостроенную структуру Кеггина, в которой удалены один атом вольфрама и концевой атом кислорода [55]; при этом заряд аниона всегда увеличивается на четыре единицы. Некоторые ионы лантанидных и актиnidных элементов способны образовывать прочные комплексы с ненасыщенными гетерополисоединениями. Описано образование таких комплексов для тория [56], церия [55] и других элементов [57].

Таким образом, возможны несколько вариантов взаимодействия между сорбируемым ионом и молибофосфатом аммония (или другой малорастворимой солью ГПС 12-го ряда).

1. Как уже отмечалось, катионы в структуре соли располагаются в пространствах между анионами и могут, если позволяют их размеры, обмениваться с катионами внешнего раствора [1]. Следовательно, один из вариантов взаимодействия — замещение катионов из внешней сферы сорбента на сорбируемые ионы, т. е. обычная реакция ионного обмена.

2. Так как анионы ГПК не являются инертной матрицей, то в случае

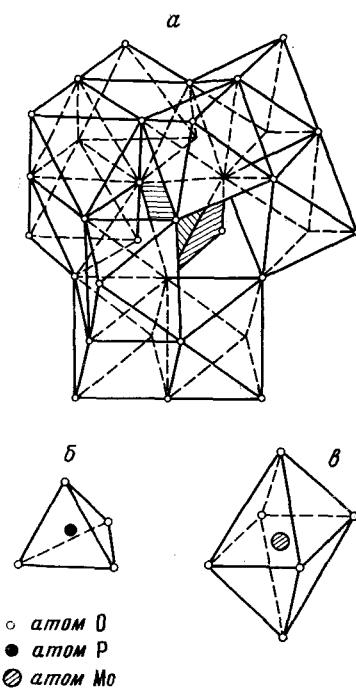


Рис. 1. Структура аниона $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ [46]: а — общий вид аниона; б — тетраэдр PO_4 ; в — октаэдр MoO_6

сорбции ионов, склонных к образованию смешанных комплексов с молибденом или вольфрамом координационной сферы, может происходить замещение атомов молибдена или вольфрама на атом соответствующего металла.

3. Возможным вариантом является адсорбция иона металла на поверхности аниона при благоприятном пространственном расположении за счет взаимодействия с концевыми атомами кислорода. Это взаимодействие должно облегчаться, если при увеличении рН раствора происходит частичное разложение аниона ГПК 12-го ряда с образованием некоторого количества ГПК 11-го ряда.

В качестве сорбентов применяются практически всегда малорастворимые соли гетерополикислот 12-го ряда, обладающие структурой Кеггина, поэтому различия в условиях сорбции ионов, а, следовательно, и возможности их разделения должны определяться прежде всего свойствами сорбируемых ионов как физическими (радиус иона, ионный потенциал), так и химическими (составление иона в растворе, склонность к комплексообразованию вообще и возможность образования гетерополисоединений в частности).

На основании возможности образования гетерополисоединений все неорганические ионы можно разделить на три группы.

I. В первую группу следует отнести ионы, которые сами при обычных условиях не могут выступать в роли гетероатомов-комплексообразователей или образовывать координационную сферу ГПК, но дают соли с анионами гетерополикислот. Это ионы щелочных и щелочноземельных металлов, многие двухзарядные ионы типа Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} и некоторые трехзарядные ионы. Эти ионы, если позволяют их размеры, могут обмениваться с катионами малорастворимых солей ГПК. Соли ГПК по отношению к ним выступают как обычные сильнокислотные катиониты.

II. Вторую группу составляют ионы, способные выступать в качестве центральных атомов в ГПС. Сюда можно отнести Ge^{IV} , Ti^{IV} , Zr^{IV} , Th^{IV} , Ce^{IV} , Te^{IV} , Se^{IV} , Ga^{IV} , Cr^{III} , Fe^{III} , Co^{II} и т. д. Типичные ионы-комплексообразователи, обладающие большим зарядом и малым радиусом, такие как Ti^{IV} , Zr^{IV} , Th^{IV} , Ce^{IV} , Te^{IV} и т. д., могут взаимодействовать с анионной частью сорбента по типу присоединения, особенно при наличии дефектов структуры поверхности (частичной деструкции ГПК 12-го ряда с образованием ненасыщенных соединений). При сорбции ионов таких элементов как селен, склонных к образованию наиболее устойчивых ГПС, может происходить перестройка всей поверхностной структуры сорбента. Однако нельзя исключать для всех этих ионов и возможность обмена во внешней сфере солей ГПК как одной из стадий процессов сорбции.

III. Третью группу образуют ионы, способные к образованию координационной сферы гетерополисоединений, такие как молибден (VI), вольфрам (VI), ванадий (V), хром (VI). При сорбции этих ионов солями ГПК наиболее вероятно образование смешанных гетерополисоединений.

Деление на такие группы не абсолютно, так как некоторые ионы можно с достаточным основанием отнести сразу к двум разным группам. Например, для железа (III) описаны как соли с анионами ГПК [45], так и гетерополикомплексы, в которых оно является центральным атомом [48]. Ниобий может выступать в роли центрального атома, образуя молибдониобиевые ГПК [48], но для него известны также гетерополисоединения, в которых он образует координационную сферу [47]. Следует также отметить, что в реальных системах редко осуществляется в чистом

виде одно из перечисленных выше взаимодействий, процессы сорбции на солях ГПК сложны. Это подтверждается накопленным в последние десятилетия литературным материалом.

III. СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ, СПОСОБНЫХ К ОБРАЗОВАНИЮ СОЛЕЙ С АНИОНАМИ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ

В литературе описаны многочисленные соли гетерополикислот [45]. Для молибофосфорной (МФК) и вольфрамоfosфорной (ВФК) кислот известны соли щелочных, щелочноземельных металлов, серебра, таллия, ртути (I), а также марганца, кобальта, никеля, кадмия, меди (I), железа (III), цинка. Можно предполагать, что все перечисленные ионы в той или иной мере способны к обмену на нерастворимых солях гетерополикислот. Для целей разделения и концентрирования ионов необходимо, чтобы продукт взаимодействия сорбируемого иона с исходной малорастворимой солью ГПК был также малорастворим, т. е. с ионами аммония, входящими в структуру МФА, в значительной степени могут обмениваться только ионы металлов, образующие соли ГПК, не растворимые в воде [7].

Для определения круга ионов, способных к образованию малорастворимых солей с анионами ГПК, очень интересны работы Хили [49, 58, 59], в которых получены и проанализированы средние и кислые соли щелочных металлов, серебра, таллия (I), ртути (I) и бария, а также смешанные соли щелочных металлов и бария (алюминия, железа (III) и некоторых РЗЭ) с анионами МФК, ВФК и вольфрамокремниевой кислот. На основании изучения растворимости полученных солей автор делает вывод [59], что смешанные соли, являющиеся продуктами обмена во внешней сфере ГПК, малорастворимы, если два из трех атомов водорода в МФК или ВФК замещены тяжелым щелочным металлом, в то время как третий атом водорода может быть замещен либо легким («растворимым»), либо тяжелым («нерастворимым») щелочным металлом. Например, соли $K_2LiW_{12}O_{40}$ и $K_2RbW_{12}O_{40}$ имеют очень низкую растворимость в воде. Соли щелочноземельных металлов лучше растворимы в воде и особенно в кислотах, чем соли тяжелых щелочных металлов, поэтому они не поглощаются вольфрамофосфатами при кислотности выше 0,3 M, но могут извлекаться хорошо из растворов при pH 1–4 [59].

С точки зрения растворимости, для аммониевых солей ГПК наиболее благоприятен обмен на ионы тяжелых щелочных металлов, такие как K^+ , Rb^+ , Cs^+ , а также ионы Tl^+ , Ag^+ , Hg_2^{2+} , образующие наименее растворимые соли ГПК [49]. Именно поэтому соли ГПК впервые стали использоваться как ионообменники для целей концентрирования и разделения ионов тяжелых щелочных металлов [5–9]. В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал по обмену ионов щелочных металлов на солях МФК и ВФК и детально изучен механизм этих процессов.

Одними из первых и наиболее фундаментальных работ по данному вопросу были работы Смита [5–8]. Смит синтезировал аммонийные соли различных ГПК [7], рассчитал коэффициенты распределения различных ионов щелочных металлов и провел трактовку полученных результатов [7, 8]. Установлено [7], что для данной соли ГПК коэффициенты распределения увеличиваются с ростом атомного номера или радиуса иона щелочного металла и зависимость эта аналогична наблюдаемой для органических сильнокислотных ионообменников. Более высокие значения коэффициентов распределения для Ag^+ и Tl^+ по сравнению с ионами щелочных металлов того же размера Смит отнес за счет частич-

но ковалентного характера связи между ионами Ag^+ и Tl^+ и анионом ГПК. Факторы разделения для пар ионов щелочных металлов (определенные как отношения их коэффициентов распределения при подобных экспериментальных условиях) значительно выше для аммонийных солей ГПК, чем для смолы Дауэкс-50. Селективность МФА по отношению к тяжелым щелочным металлам такова, что малые количества больших щелочных ионов (таких как Cs^+ и Rb^+) могут всегда быть селективно адсорбированы из растворов, содержащих количества малых щелочных ионов, в несколько раз превышающие максимальную степень заполнения колонки [8]. Так, возможно количественное отделение 19 мг Rb^+ от 600 мг K^+ на колонке, содержащей 1 г МФА и 0,5 г асбеста. Смит первым предпринял попытку связать катионообменные свойства МФА и других солей ГПК с их кристаллической структурой.

Основным параметром, позволяющим одновалентному катиону обмениваться на МФА, Смит считает его радиус. Большие катионы щелочных металлов способны стабильно упаковываться в полостях решетки и снижать ее энергию достаточно для того, чтобы образовались малорасторимые соли. Считается [7], что ввиду пористой структуры солей ГПК ионный обмен может идти по всей кристаллической решетке, а не только на поверхности кристаллов. Однако большие органические катионы не могут свободно перемещаться внутри решетки и обмениваться только на поверхности кристалла.

На примере обмена $\text{Rb}^+ - \text{NH}_4^+$ проверена применимость закона действия масс к обмену на МФА [8]. На основании обработки выходных кривых установлено, что способными к обмену являются не все ионы аммония в МФА: ~60% ионов аммония замещается на цезий и ~80% на рубидий. Смит объясняет это тем, что ионы цезия и в меньшей степени — рубидия постепенно блокируют каналы ионообменника, затрудняя дальнейшую диффузию ионов.

Однако дальнейшее изучение обменных свойств солей ГПК показало, что процесс сорбции щелочных металлов более сложен. Так, в работах Кртила [13—19, 36] установлено, что чаще всего приходится иметь дело с кислыми солями ГПК. Если исходные соли соответствовали формулам $(\text{NH}_4)_{2,67}\text{H}_{0,33}(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 9,8\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_{2,95}\text{H}_{0,05}(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 11,6\text{H}_2\text{O}$, то при обработке их кислотой происходит обмен ионов NH_4^+ на ионы водорода с образованием более кислой соли [9]. В следующих работах [13, 15, 36] показано, что при сорбции ионов щелочных металлов на солях гетерополикислот могут идти три независимых процесса: а) обмен ионов аммония на ион щелочного металла, б) обмен ионов водорода сорбента на ион щелочного металла, в) обмен ионов аммония сорбента на ионы водорода в кислом растворе.

Для всех указанных процессов определены константы равновесия [36] и установлено, что обмен ионов щелочных металлов на солях ГПК подчиняется закону действия масс. Математическая обработка сорбционных данных с использованием этого закона может быть сделана достаточно просто только в том случае, если сорбируемый ион является микрокомпонентом по отношению к аммонию или кислому водороду сорбента [1]. В данном случае зависимости $\lg D$ от pH и $\lg D$ от $[\text{NH}_4^+]$ должны быть линейными с тангенсом угла наклона, равным единице. Это подтверждено экспериментально работами по сорбции ионов щелочных металлов на солях ГПК [5—36].

Несмотря на то, что общие закономерности сорбции ионов щелочных металлов на солях ГПК сохраняются, разные авторы приводят различные экспериментальные значения коэффициентов распределения D и максимальной степени обмена иона аммония в солях ГПК на ионы ще-

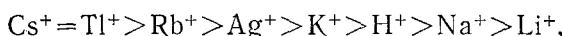
ТАБЛИЦА 1
Коэффициенты распределения D различных катионов на МФА в 0,1 M NH_4NO_3 [34]

Катион	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Ag^+	Tl^+	H_3O^+
$r, \text{ Å}$	0,60	0,95	1,33	1,48	1,69	1,26	1,40	—
D	0,57	0,78	4,7	266	4024	54	3939	0,84
θ_{\max}^* , %	20,9	26,4	48,7	53,6	45,3	64,8	45,8	—

лочных металлов. Так, Кртил [18] определил максимальную емкость МФА и вольфрамофосфата аммония (ВФА) по отношению к цезию в статических условиях, равную 1,0 и 0,66 мг-экв $\text{Cs}/\text{г}$ сорбента соответственно. Это отвечает в обоих случаях образованию дицезиевой соли соответствующей ГПК. Определение же максимальной степени обмена (θ_{\max}) ионов аммония на ионы щелочных металлов в динамических условиях [34] не дает величин, равных 33,3 и 66,6%, которые соответствуют обмену одного или двух ионов аммония (табл. 1). Различия величин D в работах разных авторов [8, 15, 18, 34, 36] могут объясняться различной методикой эксперимента, различными способами получения сорбента.

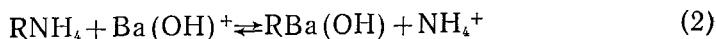
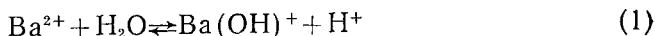
Детальное исследование сорбции цезия и рубидия на средней и кислой аммонийной и таллиевой солях МФК и ВФК [18] позволило выявить интересные закономерности. Так, авторы [18] отмечают, что цезий в слабокислых растворах ($0,01 \text{ M } \text{HNO}_3$) имеет более низкое сродство к кислой, чем к нормальной соли. Причина этого может быть в том, что в нормальных (средних) аммониевых солях ГПК цезий может обмениваться только на ион аммония, а в случае кислой соли — на ионы NH_4^+ и H^+ . Опыты по изучению зависимости сорбции цезия на кислых солях от pH при постоянной концентрации ионов аммония показали, что ионы водорода влияют на сорбцию цезия только при кислотности $\geq 1 \text{ M}$ (по HNO_3). Следовательно, цезий может обмениваться с ионами водорода только в достаточно кислых растворах.

В работах [34, 35] предпринята попытка связать закономерности сорбции ионов щелочных металлов с некоторыми физико-химическими характеристиками МФА и сорбирующихся ионов. Авторы работы [35] обосновали возможность разделения ионов щелочных металлов на МФА путем сравнения растворимостей соответствующих солей ГПК и энергий их кристаллических решеток. Полученный ими ряд сродства $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+$ является частью последовательности



вытекающей из приведенных выше данных (табл. 1) [34]. Кроме того, существует линейная зависимость между $\lg K'$ (K' — константа реакции обмена) и ΔH (энергией гидратации) для Cs^+ , Rb^+ и K^+ , в то время как маленькие ионы Na^+ и Li^+ имеют более высокие значения $\lg K'$, чем ожидалось. Авторы [34] предполагают, что малые ионы щелочных металлов обмениваются в виде частично гидратированных частиц (рис. 2). В [34] построены экспериментальные изотермы обмена для ионов щелочных металлов и на основании закона действия масс выведено уравнение изотермы, описывающее процесс в широкой области концентраций. Уравнение выведено при допущении, что активность ионов аммония в кристалле равна молярной доле способных к обмену ионов аммония и что ионы в твердой фазе находятся в идеальном растворе. Полученное уравнение фактически является уравнением изотермы Лэнгмюра [60]. Совпадение экспериментальных и расчетных данных хорошее.

Для обмена двухвалентных ионов, в частности ионов бария, на МФА в одной из ранних работ [6] предложен следующий механизм:



где R — анион молибдофосфата. Основанием для такого заключения было то, что только большие одновалентные катионы легко обмениваются с ионами аммония МФА, а ион Ba(OH)^+ удовлетворяет требованиям одновалентности и большого кристаллографического радиуса. Кроме

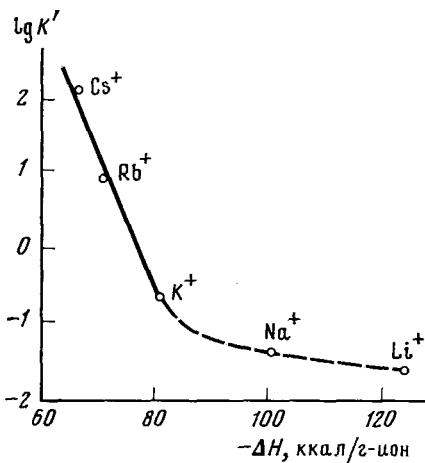


Рис. 2. Зависимость логарифма константы равновесия реакции обмена от энергии гидратации ионов щелочных металлов [34]

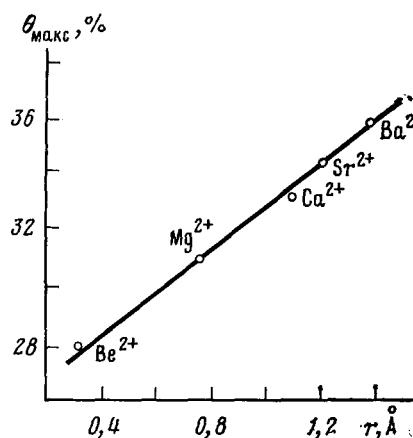
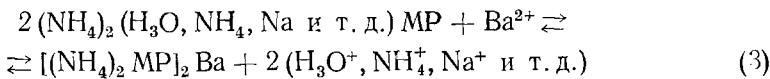


Рис. 3. Зависимость максимальной степени обмена (θ_{\max}) для ионов щелочноземельных металлов от их ионного радиуса [64]

того, подобная схема процесса позволяет объяснить зависимость сорбции бария как от концентрации ионов аммония, так и от кислотности среды.

В последующих работах различных авторов [14, 27, 61] проведено достаточно подробное изучение сорбции ^{90}Sr на различных солях ГПК и показано [14], что зависимость $\lg D$ от pH для стронция линейна при $\text{pH} < 3$ и имеет тангенс угла наклона, равный -2 , т. е. на один ион стронция обменивается два иона водорода. Эти экспериментальные результаты не могут быть объяснены с помощью приведенной выше схемы Смита [18]. Она была подвергнута критике в работе Хили [59], где указывается на то, что частицы типа Ba(OH)^+ очень нестабильны, и существование их в растворах солей двухвалентных катионов в условиях сорбции на МФА весьма маловероятно. С этим согласился и Смит в своей более поздней работе [62]. Далее, опираясь на данные [63], Смит утверждает, что при работе даже в слабокислых растворах используемый сорбент чаще всего представляет собой кислую соль МФК, состав которой является средним между двух- и трехзамещенной солями. При промывании кислотой можно получить чистую двухзамещенную соль [58, 63]. На основании всего этого Смит считает, что двухвалентные ионы сорбируются на МФА обратимо путем обмена с ионами аммония или с ионами гидроксония, неполностью замещенными при промывании осадка МФА рас-

творм нитрата аммония:



Эта схема процесса объясняет и зависимость сорбции двухвалентных ионов от pH и концентрации ионов аммония, и наклон соответствующих зависимостей для $\lg D$. Кроме того, совершенно ясно, что обмен одно- и двухвалентных ионов на солях ГПК протекает по аналогичным механизмам и нет оснований для их обоснования, как это иногда делается в литературе [1, 6, 62, 64]. Однако различие в условиях сорбции и элюирования этих ионов есть и используется для разделения ^{137}Cs и ^{90}Sr [6, 14, 27, 36, 61, 62]. Вероятно, оно связано с различной растворимостью продуктов обмена в воде и растворах кислот [49, 58, 59].

Позднее авторы работы [64] провели изучение сорбции Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и Hg^{2+} в статических и динамических условиях. Величины D практически для всех указанных ионов не зависят от кислотности при $\text{pH} > 3$, в более кислых растворах они увеличиваются с ростом pH. Зависимость $\lg D$ от $\lg [\text{NH}_4\text{NO}_3]$ представляет собой прямую с тангенсом угла наклона, равным единице. На основании этого авторы [64] делают вывод, что в реакции обмена с ионами аммония участвует однозарядная частица, которой может быть ион M(OH)^+ , т. е. они возвращаются к механизму Смита [6], описываемому уравнениями (1) и (2). Хотя комплексы M(OH)^+ для большинства изученных ионов нестабильны, но авторы [64] предполагают, что равновесие реакции их образования (1) смещается вправо по мере сорбции частиц M(OH)^+ на МФА. Тот экспериментальный факт, что pH равновесных растворов понижается при сорбции двухвалентных ионов на МФА (табл. 2) является, по мнению авторов [64], подтверждением того, что обмен идет по уравнениям (1) и (2).

Однако понижение pH равновесных растворов может происходить и в случае обмена по уравнению (3), если сорбент является кислой солью МФК. Авторы [64] работали со средней солью и поэтому исключают возможность замещения по механизму [3]. Однако для контроля состава сорбента ими выбран алкалиметрический метод определения содержания МФА, а не контроль по содержанию аммония. Вследствие большой молекулярной массы аниона молибдофосфата по сравнению с массой NH_4^+ и тем более иона водорода, этот путь вряд ли может дать точные результаты. Главным существенным аргументом в пользу обмена по уравнениям (1) и (2) остается наклон зависимостей $\lg D$ от $\lg [\text{NH}_4\text{NO}_3]$ и сами значения pH растворов до сорбции (табл. 2) — все они больше пяти. Может быть в этих условиях частицы M(OH)^+ более стабильны.

Для проверки стехиометричности обмена был проведен [64] ряд динамических экспериментов по определению максимальной степени заполнения колонки различными двухвалентными катионами. Результаты показали, что они могут замещать различное количество ионов аммония в МФА. Так, например, при обмене ионов Hg^{2+} замещается $\sim 10\%$ ионов

ТАБЛИЦА 2

Значения pH равновесных растворов до (pH_1) и после (pH_2) контакта с МФА [64]

M^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Mn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}
pH_1	5,89	6,20	6,30	6,54	6,37	6,19	6,33	4,88	5,37	6,14
pH_2	3,87	3,55	3,41	3,03	3,74	3,50	3,49	3,26	3,48	3,53

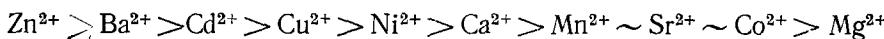
ТАБЛИЦА 3

Коэффициенты распределения следовых количеств двухзарядных катионов на МФА в 0,1 M растворе NH_4NO_3 [64]

M^{2+}	D	M^{2+}	D	M^{2+}	D
Mg^{2+}	0,81	Mn^{2+}	1,34	Cu^{2+}	1,92
Ca^{2+}	1,48	Co^{2+}	1,33	Zn^{2+}	4,28
Sr^{2+}	1,34	Ni^{2+}	1,77	Cd^{2+}	2,21
Ba^{2+}	3,68				

аммония, при обмене Zn^{2+} —27%, Co^{2+} —23,5% и т. д. Эти величины существенно отличаются от значений 33,3 и 66,6%, соответствующих стехиометрическому обмену одного или двух ионов аммония. Для ионов щелочноземельных металлов зависимость максимальной степени обмена от радиуса ионов линейна (рис. 3), для других ионов такой зависимости нет.

Кроме того, проведено сравнение величины коэффициентов распределения для следовых количеств двух- [64] и одновалентных [34] ионов, определенных в одинаковых условиях. Приведенные в табл. 3 результаты показывают, что для двухвалентных ионов коэффициенты распределения значительно меньше, чем для тяжелых одновалентных. На основании этих данных авторы приводят ряд сродства для изученных двухвалентных ионов:



IV. СОРБЦИЯ ИОНОВ, СПОСОБНЫХ ИГРАТЬ РОЛЬ ЦЕНТРАЛЬНЫХ АТОМОВ В ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЯХ

Эта группа ионов, пожалуй, самая обширная. Как уже упоминалось во второй главе, сюда должны быть отнесены типичные ионы-комплексообразователи, такие как Ce^{III} , Y^{III} , Sc^{III} , Fe^{III} , Cr^{III} , Ti^{IV} , Zr^{IV} , Th^{IV} , Ce^{IV} , Te^{IV} , Ga^{IV} , Nb^{V} , U^{VI} , U^{IV} , Np^{IV} и т. д. Многие из них обладают большим зарядом и малым радиусом, т. е. высоким ионным потенциалом, что и объясняет их высокую способность к комплексообразованию. Все эти ионы способны выступать в качестве центральных атомов гетерополисоединений. Гетерополикомплексы Ti^{IV} , Zr^{IV} , Cr^{III} , Fe^{III} обладают структурой Кеггина [48, 65].

Гексамолибденовые и гексавольфрамовые соединения с октаэдрическим окружением центрального атома общей формулы $\mathcal{E}^{x+}M_6O_{24}^{x-12}$ образуют такие ионы, как Te^{IV} , Al^{III} , Gr^{III} , Fe^{III} , Ga^{III} и т. д. [48, 66, 67].

Описана структура гетерополикомплексов Ce^{IV} , Th^{IV} , U^{IV} и Np^{IV} [48, 68—71]. Она отличается тем, что центральный атом имеет икосаэдрическое окружение и называется структурой Декстера — Сильвертона [72]. Общая формула аниона $\mathcal{E}^{4+}M_{12}O_{42}^{8-}$. Для многих ионов этой группы описаны так называемые тройные гетерополикомплексы. Они применяются для спектрофотометрического определения титана [73—77], тория [78, 79], циркония [80], ниобия [81, 82], гафния [83], иттрия [84], никеля [85] и других элементов. По поводу места, которое занимает в их структуре второй гетероатом, взгляды с течением времени изменились. В более ранних работах [73—75, 80, 81, 83] считалось, что третий компонент не замещает молибден в координационной сфере, а занимает особое место в комплексе, являясь наряду с фосфором вторым центральным атомом. В последнее время более общепринята точка зрения, согласно

которой тройные комплексы представляют собой смешанные ГПС, в которых часть молибдена замещена на другой элемент [48].

С другой стороны, некоторые из указанных выше ионов образуют соли с анионами ГПК. В частности, Хили [59] описал образование смешанных церевоцециево-молибденовых $(Cs_2PW_{12}O_{40})_3Ce$, алюминиевоцециево-молибденовых $(Cs_2PW_{12}O_{40})_3Al$, железоцециево-молибденовых $(Cs_2PW_{12}O_{40})_3Fe$ солей вольфрамофосфорной кислоты. В этой же статье отмечено образование смешанных солей аммония и цезия с церием, празеодимом и европием при сорбции последних на осадках молибдофосфатов аммония и цезия.

В структуре солей гетерополикислот [47, 48, 86] катионы не занимают определенного места в кристаллической решетке, а находятся в пространствах между анионами. Если позволяют их размеры, то они могут обмениваться с катионами внешнего раствора [1, 7, 8]. Поэтому при сорбции любых катионов на малорастворимых солях гетерополикислот первой стадией должна быть диффузия ионов внутрь кристалла и ионный обмен с катионами соли. В случае первой (рассмотренной во второй главе) группы катионов процесс на этом заканчивается и образуются смешанные соли соответствующей ГПК. При сорбции же ионов, способных играть роль гетероатома в ГПК, при наличии соответствующих условий ион, попавший внутрь кристаллической решетки соли, может взаимодействовать с анионом, который уже нельзя в данном случае считать инертной матрицей, как при обмене ионов щелочных или щелочноземельных металлов.

Прежде чем остановиться на возможном характере взаимодействия сорбируемых ионов с анионами солей ГПК, необходимо рассмотреть имеющийся фактический материал по сорбции этих ионов молибдофосфатами и вольфрамофосфатами. Сорбция ионов металлов этой группы долгое время изучалась только с целью отделения их от ионов щелочных металлов при получении, например, радиохимически чистых препаратов цезия-137 [6, 11, 17, 19, 22] или калия-42 [24]. Одними из первых затронули вопрос о механизме сорбции ионов трехвалентных металлов Кртил [36] и Смит [62].

Кртил считает [36], что в основе взаимодействия иттрия и церия (III) с вольфрамофосфатом аммония лежит реакция ионного обмена с ионами аммония или водорода сорбента. В интервале концентраций азотной кислоты 0,2—1 M Кртил обнаружил линейную зависимость $\lg D$ от $\lg c_{NH_4NO_3}$ с тангенсом угла наклона, равным 3; отсюда он сделал вывод, что в изученном интервале кислотности иттрий или церий (III) обмениваются на три иона водорода. Прочность связи сорбированных ионов с сорбентом мала, поскольку они вытесняются ионами водорода. Значение pH максимальной сорбции ~ 1 . Кроме того, Кртил считает, что в случае сорбции этих ионов, в отличие от ионов щелочных металлов, нет диффузии сорбированных элементов в решетку сорбента, а все процессы происходят только на поверхности.

Смит [62] изучил влияние pH на сорбцию иттрия на МФА и ВФА.

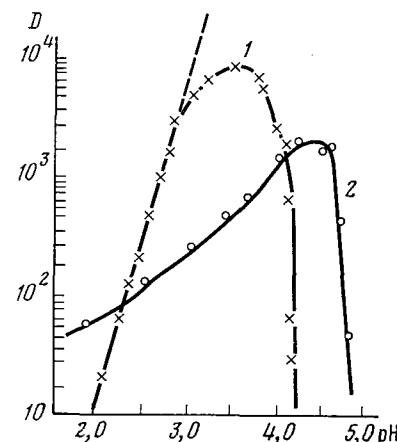


Рис. 4. Зависимость коэффициента распределения иттрия из 0,1 M NH_4NO_3 от кислотности среды [62]; 1 — МФА, 2 — ВФА

Как и в [14], полученные зависимости носят довольно сложный характер (рис. 4). Для МФА тангенс угла наклона (кривая I) в области pH 2—3 равен 2,72 вместо ожидаемого 3,0. При определении коэффициентов распределения растворов, содержащий иттрий, перемешивался с сорбентом в течение 10—12 ч. Как видно из рис. 4, при повышении pH равновесного раствора больше 3 сорбция иттрия на МФА резко падает. При сравнении этих результатов с результатами динамических экспериментов Смит впервые обнаружил интересное несоответствие между ними. В динамических экспериментах часть сорбированного при pH < 4 иттрия затем вымывается вместе со стронцием 1 M раствором NH_4NO_3 , а часть — только раствором 1 M $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 1 \text{ M HNO}_3$. Если же сорбцию провести из ацетатного буферного раствора с pH 4,5, то весь иттрий сорбируется на МФА таким образом, что совсем не элюируется 1 M раствором NH_4NO_3 , что и было использовано для разделения стронция и иттрия. Процесс этот не является легко обратимым: для быстрого элюирования иттрия необходим по крайней мере 0,5 M раствор азотной кислоты. Смит считает, что та часть иттрия, которая не элюируется раствором NH_4NO_3 , адсорбирована на необычном типе обменных центров или по другому механизму, т. е. реакция ионного обмена в данном случае осложнена каким-то дополнительным взаимодействием. Авторы [62] считают, что в твердой фазе может идти комплексообразование между сорбируемыми ионами и различными продуктами разложения гетерополианиона или даже самими ГПК 12-го ряда, подвергшимися модификации в структуре.

Как уже упоминалось, по данным Смита сорбируемость в равновесных экспериментах резко уменьшается при $\text{pK} > 3$, что на первый взгляд противоречит результатам динамических опытов. Однако было показано, что, если равновесные эксперименты при $\text{pH} > 3$ проводить в течение 1 мин вместо 10—12 ч, то величины D не уменьшаются при увеличении pH, а ложатся на продолжение левой ветви кривой I на рис. 4 (пунктир). Уменьшение коэффициентов распределения иттрия при высоких pH при относительно большом времени установления равновесия авторы [62] приписывают комплексообразованию иттрия в водной фазе с растворимыми продуктами разложения 12-МФА, одним из которых может быть 11-молибдофосфат-анион.

Кинетических кривых сорбции иттрия в работе [62], к сожалению, нет, но авторы приводят результаты следующего эксперимента: образец СФА в течение ночи находился в контакте с 0,1 M раствором NH_4NO_3 в буфере с pH 4,5 (ацитат натрия). Затем водная фаза, которая приобрела желтоватый оттенок, была отделена, добавлены следовые количества иттрия и раствор на 1 мин был приведен в контакт со свежей порцией МФА; сорбции иттрия практически не наблюдалось. Но если первый образец МФА теперь привести в контакт на 1 мин со свежим буферным раствором с pH 4,5, содержащим следы иттрия, то получаются необычайно высокие для иттрия величины D .

Авторы [62] считают, что этот эксперимент подтверждает образование комплексов в водной фазе, которые не способны к адсорбции на МФА. На основании рентгенограмм образцов МФА, полученных после 20-ти часового контакта с буферным раствором с pH 4,5, сделан вывод о неизменности образцов МФА, который нам кажется недостаточно надежным, так как одним из наиболее вероятных продуктов разложения 12-молибдофосфат-аниона является анион 11-го ряда, представляющий собой (см. гл. 1) недостроенную структуру Кеггина с удаленными атомом молибдена и концевым атомом кислорода [55]. Наличие на поверхности сорбента некоторого количества таких дефектов структуры вряд ли может быть обнаружено с помощью рентгеноструктурного анализа. Поэтому

му вопрос о характере возможного взаимодействия иттрия с анионом молибофосфата в твердой фазе остается открытым.

Из других ионов данной группы в настоящее время изучена сорбция титана, тория, урана, нептуния, циркония, ниобия, селена и теллура на различных солях гетерополикислот [37—43, 87—93]. Сорбционные процессы с участием этих элементов должны протекать еще сложнее, чем в случае иттрия, поскольку указанные многозарядные ионы склонны к гидролизу в водных растворах и, кроме того, могут образовывать многочисленные комплексные соединения с анионами различных кислот. При изучении сорбционных процессов поэтому приходится учитывать эти факторы наряду с возможностью взаимодействия с анионной частью сорбента.

Так, при изучении поведения урана (VI) при сорбции на МФА авторам работы [38] пришлось учитывать гидролиз иона и образование нитратных и сульфатных комплексов. Изучение влияния концентрации азотной кислоты и нитрата аммония на коэффициент распределения уранил-иона на МФА показало [38], что при малых концентрациях HNO_3 ($<10^{-2} M$) и NH_4NO_3 ($<5 \cdot 10^{-3} M$) величина $\lg D$ не зависит от концентраций HNO_3 и NH_4NO_3 ; при более высоких концентрациях этих реагентов зависимости носят линейный характер с тангенсом угла наклона, равным 1. На основании полученных результатов в работе [38] сделан вывод, что в реакции ионного обмена одновалентный ион замещает один ион аммония и наиболее вероятной обмениваемой частицей в данном случае является UO_2OH^+ . Возможность обмена частицы UO_2NO_3^+ отвергается, так как она образуется при более высокой концентрации азотной кислоты, чем в условиях работы ($0,01$ — $0,25 M$). Авторы [38] механизм сорбции иона UO_2OH^+ сравнивают с механизмом сорбции ионов щелочных металлов и показывают, что он сводится к замещению ионов аммония или водорода в МФА на ион UO_2OH^+ . Показана применимость закона действия масс к описанию равновесия обмена с учетом различных форм существования уранил-ионов в растворе. Процесс сорбции урана обратим: в динамических условиях уран сорбируется из раствора $10^{-3} M$ азотной кислоты и на 100% элюируется $1 M$ раствором кислоты.

Сорбция таких элементов как цирконий и ниобий долгое время изучалась только с целью их отделения от цезия-137 [17, 19, 22, 36]. При этом было выяснено [17, 36], что поведение циркония и ниobia существенно отличается от поведения остальных продуктов деления. Хотя зависимость $\lg D$ от $\lg c_{\text{HNO}_3}$ линейна, тангенс угла наклона выражается дробью. Кртил предполагает [36], что в данном случае происходит молекулярная сорбция нейтральных комплексов или гидратированных форм этих элементов. Учитывая плохую растворимость фосфатов циркония, он приходит к заключению, что причина аномального поведения циркония и ниобия заключается в хемосорбции. В условиях сорбции ионов щелочных металлов цирконий и ниобий сорбируются частично необратимо. Если исходный раствор содержит фтористоводородную кислоту, то они превращаются во фторидные комплексы и сорбируются с трудом — извлекается только 0,01% смеси ^{95}Zr — ^{95}Nb [19]. Для полного предотвращения сорбции этих изотопов рекомендовано применять раствор, содержащий кроме HF еще винную кислоту [22].

В более поздней работе [89] те же авторы подробно изучили механизм сорбции циркония и ниобия с учетом образования гидролизованных и полимеризованных форм этих элементов в водных растворах. Оба элемента обладают в кислых растворах химическими формами, которые могут сорбироваться на МФА как путем ионного обмена (катионы), так и путем адсорбции (нейтральные молекулы и особенно коллоидные частицы). Изучение влияния нейтральных солей на сорбцию циркония и ни-

бия на МФА показало, что коэффициенты распределения увеличиваются с увеличением концентрации ионов аммония и натрия, тогда как при ионном обмене ионы аммония вызывают вследствие участия в обменном равновесии понижение сорбционных коэффициентов. Следовательно, в основе сорбции микроколичеств циркония и ниobia на МФА лежит не процесс ионного обмена, как в случае цезия, а явление адсорбции гидролизованных или полимеризованных форм. Комплексообразующие агенты понижают сорбцию обоих элементов, так как препятствуют образованию сильно сорбируемых полимерных форм. Действия комплексообразующих агентов на сорбцию ^{95}Zr усиливается в ряду: $\text{NO}_3^- \ll \text{тартрат} \approx \text{цитрат} \approx \text{SO}_4^{2-} < \text{F}^- \approx \text{оксалат}$; для ^{93}Nb — в ряду: цитрат \approx тартрат $\approx \text{NO}_3^- \ll \text{SO}_4^{2-} < \text{F}^- \approx \text{оксалат}$.

Сорбция микрограммовых количеств ниobia на цезиевой и аммонийной солях МФК впервые изучена в работе [87] с целью отделения ниobia от преобладающих количеств титана. Как и в случае микроколичеств ^{95}Nb [89], в данном случае ниобий не десорбируется растворами минеральных кислот, но полностью вымывается 40 мл 0,2 M раствора NH_4F с pH 2. Это, а также значительная сорбция ниobia из кислых растворов и отсутствие влияния ионов аммония и натрия на его сорбцию подтверждает, что процесс его взаимодействия с солями ГПК не является чисто ионообменным. Титан менее прочно удерживается молибофосфатом цезия, он не сорбируется при кислотности $> 0,5$ M по HCl и может быть количественно десорбирован 5 M раствором HCl. Различия в поведении ниobia и титана использованы для их разделения [87].

Поведение тория при сорбции на молибофосфате аммония описано впервые Ганзерли-Валентини с сотр. [37]. Исследования, проведенные в статических условиях при комнатной температуре, позволили авторам изучить влияние различных факторов — концентрации азотной кислоты, времени, концентрации азотнокислого аммония на величину коэффициентов распределения тория (D_{Th}) на МФА. Изучение зависимости D_{Th} от времени встряхивания раствора с сорбентом показало, что в среде 10^{-3} M и от 0,7 M HNO_3 равновесие достигается за 12 и 8 ч соответственно. Зависимость $\lg D_{\text{Th}}$ от концентрации азотной кислоты носит довольно сложный характер (рис. 5). При концентрации азотной кислоты меньше 0,3 M зависимость нелинейная. Экспериментальные же точки для концентраций 0,3—1 M HNO_3 лежат на прямой с тангенсом угла наклона $-3,7$; максимальная величина D_{Th} составляет 13 500. Линейный характер зависимости $\lg D_{\text{Th}}$ от $\lg [\text{HNO}_3]$ на определенном участке указывает на то, что в данной области значений $[\text{HNO}_3]$ ион Th^{4+} обменивается с кислым водородом МФА по ионообменному механизму. Отклонение тангенса угла наклона от целочисленного значения авторы [37] сначала связывали с экспериментальной ошибкой, но хорошая воспроизводимость привела их к выводу о возможности изменения активности тория в растворе с изменением концентрации азотной кислоты вследствие образования нитратных комплексов.

Авторы [37] не делают определенных выводов о механизме сорбции тория при $[\text{HNO}_3] < 0,3$ M, хотя и указывают на возможность образования при этом или продуктов гидролиза тория, или комплексов тория с молибдофосфорной кислотой или продуктами ее разложения. Не указывается, где образуются эти комплексы — в жидкой фазе или в фазе обменника, хотя образованием таких комплексов авторы пытаются объяснить медленность достижения равновесия в среде 10^{-3} M HNO_3 по сравнению с 0,7 M HNO_3 .

Исследование зависимости $\lg D_{\text{Th}}$ от концентрации азотнокислого аммония (рис. 6) показало: в пределах $5 \cdot 10^{-3}$ — $1,5 \cdot 10^{-2}$ M NH_4NO_3 получа-

ется прямая с тангенсом угла наклона —4, что подтверждает ионообменный механизм взаимодействия тория с МФА. Изменение наклона прямой при $[NH_4NO_3] > 1,5 \cdot 10^{-2} M$ авторы [37] связывают, как и в случае азотной кислоты, с изменением активности ионов тория в растворе. Во всех равновесных опытах авторы проводили измерение pH начальных и равновесных растворов. Оказалось, что во всех случаях pH равновесных растворов уменьшается на $\sim 0,1$ единицы pH. Это подтверждает протекание обмена на кислый водород сорбента.

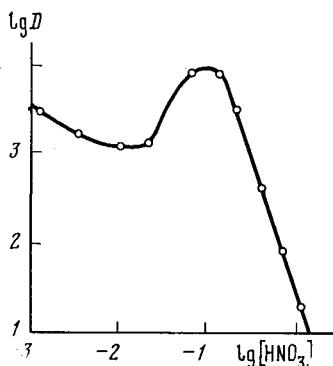


Рис. 5

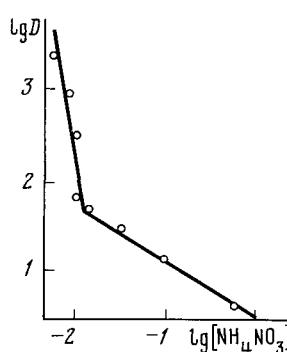


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость коэффициента распределения тория на МФА от кислотности среды [37]

Рис. 6. Зависимость коэффициента распределения тория на МФА от концентрации NH_4NO_3 ($0,1 M HNO_3$) [37]

Рис. 7. Зависимость коэффициента распределения нептуния (IV) на МФА от времени контакта фаз [39]

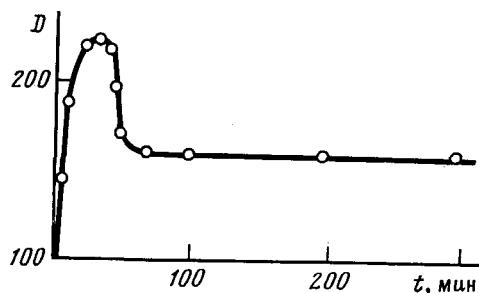


Рис. 7

В случае тория, урана и нептуния опыты в динамических условиях выявили эффект гистерезиса [40], о котором частично упоминается в работе [37]. Если сорбировать торий на МФА в среде $10^{-3} M HNO_3$, то удаление тория с колонки начинается с $0,5 M HNO_3$ и происходит лишь частично. Так, смесь $1 M HNO_3 + 1 M NH_4NO_3$ удаляет торий на 70%; раствор $2 M HNO_3 + 1 M NH_4NO_3$ — на 90%. Увеличение концентрации азотнокислого аммония не способствует вымыванию тория, а с увеличением концентрации кислоты можно постепенно удалить его с колонки полностью ($8 M HNO_3$). Если в качестве элюента используется серная кислота, то ее концентрация, требуемая для вымывания тория, меньше, чем соответствующая концентрация азотной кислоты.

Поведение $Np(IV)$ во многом аналогично поведению $Th(IV)$ при сорбции на МФА. Сдвиг линейного участка зависимости $lg D_{Np}$ от $lg [HNO_3]$ в более кислую область по сравнению с наблюдаемым в случае тория объясняется [39] большей его склонностью к гидролизу. В области $0,5—2,5 M HNO_3$ наклон прямой соответствует обмену частицы

$\text{Np}(\text{IV})$. Однако при уменьшении кислотности сорбция $\text{Np}(\text{IV})$ уже не описывается ионообменной реакцией. Опыты в динамических условиях [40] показали, что $\text{Np}(\text{IV})$ сорбируется на МФА еще более необратимо, чем торий; даже 14 M азотная кислота не элюирует его больше, чем на 87%.

Экспериментальные данные [40] подтверждают гипотезу о том, что торий, нептуний и частично уран, если только они сорбируются на МФА, могут образовывать комплексы с молибофосфатом или продуктами его разложения. В работе [40] нет прямых указаний на то, образуются ли эти комплексы в твердой фазе или в жидкой. Однако авторы предполагают, что высокий заряд и малый радиус ионов $\text{Np}(\text{IV})$ и $\text{Th}(\text{IV})$ при сорбции может приводить к искажению решетки МФА, увеличивая скорость процесса разложения МФА, но не совсем ясно, как это сказывается на коэффициентах распределения сорбируемых ионов.

При рассмотрении зависимости сорбции нептуния (IV) от времени контакта фаз (рис. 7) наличие максимума объясняется [39] из предположения, что ионы $\text{Np}(\text{IV})$, первоначально адсорбированные на поверхности МФА, образуют комплексы с гетерополианионами и затем частично уходят в раствор. На возможность комплексообразования в твердой фазе авторы ссылаются в том случае, когда пытаются объяснить, почему тангенс угла наклона зависимости $\lg D_{\text{Np}}$ от $\lg [\text{NH}_4\text{NO}_3]$ в 1 M HNO_3 равен -2 , т. е. отличается от ожидаемого (-4), а также практическую необратимость сорбции $\text{Np}(\text{IV})$ в динамических условиях [40].

Попытка внести некоторую ясность в трактовку механизма сорбции тория на МФА предпринята в работе [43], авторы которой подтвердили, что при сорбции тория на МФА при $\text{pH } 0-1,15$ доминирующим процессом является ионный обмен тория на аммоний или кислый водород сорбента. Дополнительным доказательством этого служит зависимость коэффициента распределения тория на МФА от концентрации фосфат- и молибдат-ионов в растворе ($\text{pH } 0,7$): фосфат-ионы практически не влияют на сорбцию тория, введение молибдат-ионов в раствор понижает величину D_{Th} . Это можно объяснить тем, что торий в водных растворах образует молибденоториевые гетерополикомплексы анионного характера [69], которые не могут сорбироваться во внешней сфере МФА.

Влияние фосфат- и молибдат-ионов при совместном присутствии проявляется гораздо более значительно, чем влияние молибдат-ионов. Зависимости получены при $\text{pH } 0,7$, что соответствует оптимальным условиям образования растворимого тройного торийфосфорномолибденового комплекса [78], также имеющего анионный характер. Так как в данных условиях тройной комплекс более прочен, чем двойной ториймолибденовый, то присутствие фосфорномолибденового реактива почти подавляет сорбцию тория на МФА. Следовательно, образование гетерополикомплексов в водной фазе препятствует сорбции тория на МФА. Анализ изотерм сорбции на МФА [43] при различных температурах показывает, что с увеличением температуры сорбция тория на МФА возрастает, что не характерно для систем с истинным ионным обменом. Указанная зависимость начинает проявляться при высоких концентрациях тория.

Таким образом, процесс ионного обмена осложняется взаимодействием тория с анионной частью сорбента. Для того, чтобы выяснить, происходит ли при этом вытеснение молибдена из координационной сферы МФА или идет адсорбция металла на поверхности аниона за счет взаимодействия с концевыми атомами кислорода, при снятии изотерм был проведен анализ равновесных растворов на содержание молибдена и фосфора. Поскольку результаты анализа не выявили связи между количеством сорбированного тория и количеством молибдена в растворе, то взаимо-

действие тория с анионной частью сорбента может идти только по типу присоединения.

Как уже упоминалось, при увеличении pH происходит разложение гетерополисоединений 12-го ряда с образованием соединений 11-го ряда [48, 54]. Торий может образовывать с ними довольно прочные соединения [56]. Вполне возможно, что на поверхности сорбента, находящегося в контакте с раствором, существует некоторое равновесие между соединениями 11-го и 12-го рядов, и за счет соединений 11-го ряда возможно комплексообразование тория с анионной частью сорбента.

Для селена и теллура — следующих достаточно изученных представителей этой группы — на основании кинетических исследований установлено [41], что сорбция сопровождается химическим взаимодействием с анионной частью сорбента. Экспериментальные данные подчиняются уравнениям диффузии в зерне. Для окончательного вывода о стадии, контролирующей скорость, вычислены энергии активации процесса сорбции Se(IV) и Te(IV) на МФА, которые оказались равны 18,4 для Se(IV) и 7,7 ккал/моль для Te(IV). Полученные значения подтверждают, что диффузия в зерне является самой медленной стадией. В тех случаях, когда облегчено химическое взаимодействие ионов с сорбентом (малый радиус частиц, большая концентрация сорбируемого иона и значительное время контакта сорбента с раствором), кинетические кривые не подчиняются уравнениям диффузии. Наличие химического взаимодействия между анионом сорбента и сорбируемым ионом подтверждается и тем, что скорость сорбции Se(IV) не зависит от природы катиона сорбента и концентрации электролита.

При изучении сорбции Se(IV) и Te(IV) на МФА в равновесных условиях подтверждено [42], что в достаточно кислых средах в процессе ионного обмена на МФА участвуют ионы водорода сорбента. При увеличении pH изменение кислотности среды не влияет на величину D , что может быть связано с химическим взаимодействием между сорбируемым ионом и матрицей сорбента.

С использованием изотерм сорбции рассчитаны константы обмена и термодинамические функции обмена. Изменение термодинамического потенциала Гиббса $\Delta\Phi$ — величина отрицательная и для Se(IV), и для Te(IV), что свидетельствует об избирательности их сорбции на МФА. Это связано прежде всего с возрастанием энтропии системы, так как энталпия системы в данном случае является противодействующим фактором ($\Delta H > 0$). Поскольку условия оптимальной сорбции селена и теллура совпадают с областью существования известных [94—97] двойных и тройных комплексов Se(IV) и Te(IV) с молибдатом и молибдофосфатом, то для выяснения характера их взаимодействия с матрицей сорбента при снятии изотерм сорбции в равновесных растворах определяли содержание молибдена и фосфора [42]. При увеличении концентрации Te(IV) на сорбente количество Mo(VI) и P(V) в растворе не увеличивается, а при сорбции селена — пропорционально возрастает, и среднее отношение P : Mo в растворе равно 1 : 12, т. е. при сорбции селена происходит перестройка матрицы сорбента, сопровождающаяся выделением молибдофосфат-ионов в раствор. Таким образом, из анализа литературных данных по механизму сорбции ионов второй группы можно сделать вывод, что процесс их сорбции на солях гетерополикислот является многостадийным [42, 43, 98].

Стадия 1. Проникновение сорбируемых ионов в макропоры зерна сорбента и ионный обмен с катионом или кислым водородом соответствующей малорастворимой соли ГПК.

Стадия 2. Поверхностная сорбция ионов за счет взаимодействия с концевыми атомами кислорода в структуре аниона с образованием связи Э—О—Мо. Эта стадия проявляется тем сильнее, чем более склонны к образованию ГПК сорбируемый ион. На основании сопоставления данных по прочности ГПК [69, 99—102] и условиями сорбции соответствующих ионов [37—43, 62, 87—89, 93, 103] можно предположить следующий ряд сродства:



Стадия 3. Для ионов, обладающих большим ионным потенциалом, химическое взаимодействие с сорбентом идет с вытеснением части молибдофосфат-ионов с поверхности кристаллов, как, например, в случае Se(IV).

V. СОРБЦИЯ ИОНОВ, СПОСОБНЫХ К ОБРАЗОВАНИЮ КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЫ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ

Литературных данных, посвященных сорбции ионов молибдена (VI), вольфрама (VI), ванадия (V), хрома (VI) на солях ГПК практически нет. Однако известно [48], что они обладают общей склонностью соединяться в растворах в полимерные структуры и образуют так называемые смешанные гетерополисоединения. Наиболее изучены смешанные ГПК молибдена и ванадия [104—107], молибдена и вольфрама [108, 109]. Некоторые косвенные данные могут дать исследования по соосаждению ванадия (V) с молибдофосфатом аммония [110, 111]. Характер зависимости степени соосаждения ванадия от количества соосадителя меняется с изменением концентрации ванадия в растворе, т. е. зависит от соотношения ванадия и фосфора. Максимальный захват ванадия (V) наблюдается только в том случае, если в растворе создаются условия, необходимые для комплексообразования между фосфатом, ванадатом и молибдатом (кислотность, избыток молибдат-ионов). Методом молярных отношений и изомолярных серий найдено [111], что в растворах при соосаждении образуется комплекс с соотношением Р : В = 1 : 1. Это позволяет авторам считать, что в системе превалирует процесс сокристаллизации, поскольку замещение одного атома молибдена ванадием не нарушает структуры гетерополииона. Анион РMo₁₂O₄₀³⁻ изоморfen аниону РMo₁₁VO₄₀⁻. Степень соосаждения ванадия с готовым осадком МФА также исследована и обнаружено, что она значительно ниже, чем в процессе формирования осадка.

Таким образом, на основании литературных данных по механизму сорбции различных ионов на солях ГПК можно сделать вывод, что расширение использования солей гетерополикислот для разделения и концентрирования радиоактивных и стабильных изотопов различных элементов требует проведения более широких исследований механизма комплексообразования сорбируемых ионов с анионами ГПК в различных условиях, в присутствии различных компонентов реальных разделяемых и концентрируемых систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Амфлэтт Ч. Неорганические иониты. М.: Мир, 1966, с. 94.
2. Риман В., Уолтон Г. Ионообменная хроматография в аналитической химии. М.: Мир, 1973, с. 294.
3. Лаврухина А. К., Мальшева Т. В., Павлоцкая Ф. И. Радиохимический анализ. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 83.
4. Pekarek V., Vesely V. Talanta, 1972, v. 19, p. 1245.
5. Smit J. van R. Nature, 1958, v. 181, p. 1530.
6. Smit J. van R., Robb W., Jacobs J. J. Nucleonics, 1959, v. 17, p. 112.

7. Smit J. van R., Jacobs J. J., Robb W. J. Inorg. Nucl. Chem., 1959, v. 12, p. 95.
8. Smit J. van R., Robb W., Jacobs J. J. Ibid., 1959, v. 12, p. 104.
9. Krtík J., Kourim V. J. Inorg. Nucl. Chem., 1960, v. 12, p. 367.
10. Yamagata N. Nature, 1963, v. 200, p. 157.
11. Smit J. van R., Jacobs J. J. Industr. and Engng. Chem. Process Design and Development, 1966, v. 5, p. 117.
12. Gruter H. Atompraxis, 1967, B. 13, № 11—12, S. 25.
13. Krtík J. J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, v. 19, p. 298.
14. Krtík J. Ibid., 1961, v. 22, p. 247.
15. Krtík J. Ibid., 1962, v. 24, p. 1139.
16. Krtík J., Krivý J. Ibid., 1963, v. 25, p. 1191.
17. Krtík J., Zemanova J. Ibid., 1963, v. 25, p. 1069.
18. Krtík J., Chavko M. J. Chromatogr., 1967, v. 27, p. 460.
19. Krtík J., Bezdek M., Moravec A. Coll. Czech. Chem. Communis, 1968, v. 33, p. 750.
20. Coetze C. J., Rohwer E. F. C. H. Anal. Chim. Acta, 1969, v. 44, p. 293.
21. Oldham G., Ware A. R., Sykes D. J. Talanta, 1969, v. 16, p. 430.
22. Baraniak L., Hermann A. Zentralinst. Kernforsch. Rossendorf b. Dresden. Dtsch. Acad. Wiss. Berlin, № 174, 1969, B. 5, S. 1; РЖХим., 1970, 11Б1119.
23. Dutta Roy S., Sankar Das M. Analyst. Chim. Acta, 1970, v. 51, p. 509.
24. Massart D. L. J. Radioanalyt. Chem., 1970, v. 4, p. 265.
25. Коуржим В., Лаврухина А. К., Родин С. С. ДАН СССР, 1961, т. 140, с. 832.
26. Швыдко Н. С., Попов Д. К., Боричев А. А., Михайлова О. А. Радиохимия, 1971, т. 13, с. 102.
27. Broadbank R. W. C., Dhabanandana S., Harding R. D. Analyst, 1960, v. 85, p. 365.
28. Krishnamoorthy T. M., Dashi G. R. Current Sci. (India), 1971, v. 40, p. 542.
29. Caron H. L., Sugihara T. T. Anal. Chem., 1962, v. 34, p. 1082.
30. Morgan A., Arkell G. M. Health Phys., 1963, v. 9, p. 857.
31. Broadbank R. W. C., Hands J. D., Harding R. D. Analyst, 1963, v. 88, p. 43.
32. Stricht E. van der. Radiochim. Acta, 1964, v. 3, p. 193.
33. Benes J., Tomasek M. Atompraxis, 1968, B. 14, S. 259.
34. Coetze C. J., Rohwer E. F. C. H. J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, v. 32, p. 1711.
35. Meier D., Treadwell W. D. Helv. Chim. Acta, 1951, v. 34, p. 155.
36. Кртик Й. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Кишинев: Кишиневский гос. ун-т, 1962, 16 с.
37. Ganzerli-Ventilini M. T., Maxia V., Barbaro-Forleo M. Radiochem. Radioanal. Letters, 1969, v. 2, p. 225.
38. Ganzerli-Ventilini M. T., Maxia V., Rollier M. A., Barbaro-Forleo M. J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, v. 32, p. 671.
39. Ganzerli-Ventilini M. T., Maxia V., Melloni S., Martinelli A. Radiochem. Radioanal. Letters, 1971, v. 7, p. 85.
40. Ganzerli-Ventilini M. T., Maxia V., Meloni S., Martinelli A. Ibid., 1971, v. 7, p. 163.
41. Барковский В. Ф., Великанова Т. В., Павлович Ю. А., Гаева Н. В. Ж. аналит. химии, 1977, т. 32, с. 298.
42. Барковский В. Ф., Павлович Ю. А. Там же, 1977, т. 32, с. 1913.
43. Барковский В. Ф., Неудачина Л. К. Деп. ОНИИТЭХИМ, Черкассы, 1978, № 2011/78 Деп. РЖХим., 1979, 1Б1840.
44. Mitsuo A. Japan Analyst, 1974, v. 23, p. 1561; РЖХим., 1975, 13Г15.
45. Никитина Е. А. Гетерополисоединения. М.: Госхимиздат, 1962, с. 171, 215.
46. Keggin J. F. Proc. Roy. Soc., 1934, v. A144, p. 75.
47. Бабад-Захряпин А. А. Успехи химии, 1956, т. 25, с. 1373.
48. Казанский Л. П., Торченкова Е. А., Спицын В. И. Там же, 1974, т. 43, с. 1137.
49. Healy T. V. Radiochim. Acta, 1964, v. 2, p. 146.
50. Allmann R. Acta Chem. Scand., 1976, v. A30, p. 152.
51. Бабад-Захряпин А. А. Ж. неорган. химии, 1958, т. 3, с. 1970.
52. Murata K., Ikeda S. Analyst. Chim. Acta, 1969, v. 48, p. 349.
53. Murata K., Ikeda S. Ibid., 1970, v. 51, p. 489.
54. Спицын В. И., Смирнова Н. Ф., Колли И. Д., Ефремова К. М. Ж. неорган. химии, 1978, т. 23, с. 1262.
55. Сапрыкин А. С., Спицын В. И. В сб.: Исследование свойств и применение гетерополикислот в катализе. Новосибирск: Институт катализа СО АН СССР, 1978, с. 28.
56. Botar A. V., Weakley T. J. R. Rev. roum. chim., 1973, v. 18, p. 1155.
57. Сапрыкин А. С., Спицын В. И., Орлова М. М., Журавлева О. П., Крот Н. Н. Радиохимия, 1978, т. 20, с. 247.
58. Healy T. V. Radiochim. Acta, 1964, v. 3, p. 100.
59. Healy T. V. Ibid., 1964, v. 3, p. 106.
60. Морозов А. А. Хроматография в неорг. анализе. М.: Высшая школа, 1972, с. 13.
61. Broadbank R. W. C., Dhabanandana S. Inorg. Nucl. Chem., 1961, v. 23, p. 311.
62. Smit J. van R., Robb W. Ibid., 1964, v. 26, p. 509.
63. Stockdale D. Analyst, 1958, v. 83, p. 24.

64. Coetzee C. J., Wyk A. J. *van. J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1971, v. 33, p. 1501.
 65. Бабко А. К., Шкаравский Ю. Ф. Ж. неорган. химии, 1963, т. 8, с. 935.
 66. Иванов-Эмин Б. Н., Филатенко Л. А., Ющенко М. Ф., Зайцев Б. Е., Ежов А. И. Координ. химия, 1977, т. 3, с. 1382.
 67. Ганелина Е. Ш., Бубнова Л. А. Ж. неорган. химии, 1975, т. 20, с. 2422.
 68. Байдала П., Смуррова В. С., Торченкова Е. А., Спицын В. И. ДАН СССР, 1971, т. 197, с. 339.
 69. Торченкова Е. А., Байдала П., Смуррова В. С., Спицын В. И. Там же, 1971, т. 199, с. 120.
 70. Голубев А. М., Казанский Л. П., Чуваев В. Ф., Торченкова Е. А., Спицын В. И. Там же, 1973, т. 209, с. 1340.
 71. Татьянина И. В., Торченкова Е. А., Казанский Л. П., Спицын В. И. Там же, 1977, т. 243, с. 1136.
 72. Dexter D. D., Silverton J. V. *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, v. 90, p. 3589.
 73. Бабко А. К., Шкаравский Ю. Ф. Ж. неорган. химии, 1961, т. 6, с. 2091.
 74. Шкаравский Ю. Ф. Ж. аналит. химии, 1963, т. 18, с. 196.
 75. Шкаравский Ю. Ф. Ж. неорган. химии, 1965, т. 10, с. 1179.
 76. Барковский В. Ф., Радовская Т. Л. Там же, 1967, т. 12, с. 991.
 77. Цыганок Л. П., Резник Б. Е., Воротягина В. Д. Там же, 1972, т. 17, с. 2144.
 78. Барковский В. Ф., Великанова Т. В. Там же, 1966, т. 11, с. 2296.
 79. Madison B. L., Guyon J. C. *Anal. Chem.*, 1967, v. 39, p. 1706.
 80. Шкаравский Ю. Ф. Ж. неорган. химии, 1966, т. 11, с. 120.
 81. Бабко А. К., Шкаравский Ю. Ф. Там же, 1962, т. 7, с. 1565.
 82. Барковский В. Ф., Забоева М. И. Там же, 1965, т. 10, с. 900.
 83. Шкаравский Ю. Ф., Омединская Я. Ф. Укр. хим. ж., 1966, т. 32, с. 1023.
 84. Madison B. L., Guyon J. C. *Anal. Chim. Acta*, 1968, v. 42, p. 415.
 85. Heller R. L., Guyon J. C. *Talanta*, 1970, v. 17, p. 865.
 86. Santos J. A. *Proc. Roy. Soc.*, 1935, v. A150, p. 309.
 87. Барковский В. Ф., Великанова Т. В., Харченко Л. П., Семчук Н. В. Ж. аналит. химии, 1974, т. 29, с. 1014.
 88. Ganzerli-Valentini M. T., Macia V., Meloni S., Martinelli A., Rollier M. A. J. *Radioanal. Chem.*, 1972, v. 11, p. 179.
 89. Hermann A., Baraniak L. *Isotopenpraxis*, 1972, B. 8, S. 106.
 90. Weisz H., Klockow D., Fritsch, he U. Z. *analyt. Chem.* 1969, B. 244, S. 289.
 91. Marcu Gh. *Studia Univ. Babes-Bolyari, Ser. chem.*, 1967, v. 12, p. 139; РЖХим, 1968, 6Б719.
 92. Marcu Gh., Ghizdavu L. *Ibid.*, 1977, v. 22, p. 72; РЖХим, 1977, 19Б1966.
 93. Барковский В. Ф., Великанова Т. В., Неудачина Л. К., Юдина Л. Н. Ж. аналит. химии, 1974, т. 29, с. 1231.
 94. Шахова З. Ф., Ку Тхань Лонг. Ж. неорган. химии, 1964, т. 9, с. 1848.
 95. Ку Тхань Лонг, Судаков Ф. П., Шахова З. Ф. Ж. аналит. химии, 1964, т. 19, с. 868.
 96. Шахова З. Ф., Гаврилова С. А., Захарова В. Ф. Вестн. МГУ, сер. химия и хим. технол., 1966, т. 6, с. 64.
 97. Захарова В. Ф., Моросанова С. А. Ж. неорган. химии, 1972, т. 17, с. 184.
 98. Неудачина Л. К., Барковский В. Ф., Павлович Ю. А. II Всесоюзн. конф. по методам концентрирования в аналитической химии. Тезисы докл. М.: Наука, 1977, с. 123.
 99. Бабко А. К., Шкаравский Ю. Ф. В сб.: Omagiu acad. prof. Raluca Ripan, Editura Academiei Rep. Soc. Rom., 1966, с. 97.
 100. Алимарин И. П., Шахова З. Ф., Судаков Ф. П. В сб.: Omagiu acad. prof. Raluca Ripan, Editura Academiei Rep. Soc. Rom., 1966, с. 37.
 101. Серебренников В. В. Сообщ. о научн. работах членов Всесоюзн. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1953, вып. 1, с. 50.
 102. Барковский В. Ф., Великанова Т. В. Ж. неорган. химии, 1970, т. 15, с. 1618.
 103. Барковский В. Ф., Великанова Т. В. II Всесоюзн. совещ. по химии и технологии молибдена и вольфрама. Тезисы докл. Нальчик, 1974, с. 149.
 104. Полотебнова Н. А., Нгуен Van Чеу. Ж. неорган. химии, 1973, т. 18, с. 413.
 105. Сергиенко В. С., Порай-Кошиц М. А., Федотов М. А., Юрченко Э. Н., Кузнецова Л. И. Ж. структ. химии, 1977, т. 18, с. 976.
 106. Ткач Э. Ф., Полотебнова Н. А. Ж. неорган. химии, 1969, т. 14, с. 3354.
 107. Полотебнова Н. А., Радул К. К., Ткачук Г. М. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1972, т. 17, с. 227.
 108. Кокорин А. И., Полотебнова Н. А. Ж. общ. химии, 1956, т. 26, с. 3.
 109. Резник Б. Е., Ганбург Г. М., Мальцева Г. В. Ж. неорган. химии, 1972, т. 17, с. 481.
 110. Цыганок Л. П. Изв. вузов, сер. хим. и хим. технология, 1972, т. 15, с. 1639.
 111. Цыганок Л. П., Чуяко В. Т., Резник Б. Е. Ж. аналит. химии, 1972, т. 27, с. 2180.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького
Свердловск