

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ СИЛЫ РАСТВОРА НА РАВНОВЕСИЕ И ДИНАМИКУ СОРБЦИИ МЕДИ(II) И КОБАЛЬТА(II) МАКРОСЕТЧАТЫМ КАРБОКСИЛЬНЫМ КАТИОНИТОМ КБ-2Э

Л.А. Бобкова, В.В. Козик, В.В. Петрова, Т.В. Односторонцева

Исследовано влияние ионной силы раствора на равновесные и динамические свойства макросетчатого карбоксильного катионита КБ-2Э различной сшитости по отношению к ионам меди(II) и кобальта(II). Отмечено слабое влияние ионной силы раствора на равновесие и динамику поглощения ионов Cu^{2+} , к которым катионит проявляет повышенное сродство. При сорбции Co^{2+} негативное действие ионной силы раствора возрастает с уменьшением сшитости сорбента.

Ключевые слова: макросетчатые карбоксильные катиониты, очистка растворов, сорбция.

ВВЕДЕНИЕ

Ионная сила раствора оказывает существенное влияние на избирательность ионного обмена за счет экранирования функциональных групп сорбента ионами фонового электролита, снижения активности ионов и набухаемости обменников, а также изменения гидратации ионов.

В работе [1] показана возможность глубокой очистки концентрированных растворов солей щелочных металлов от ионов *d*-металлов на карбоксильных катионитах КБ-2 и КБ-4 в депротонированной форме, которая достигается при повышенных температурах в результате изменения гидратационного состояния ионов.

Макросетчатый карбоксильный катионит КБ-2Э, синтезированный Кемеровским ЗАО «Токем», отличается от катионита КБ-2 наличием длинноцепного сшивающего агента - дивинилового эфира диэтиленгликоля. Благодаря макросетчатой структуре КБ-2Э, увеличивается доступность активных групп ионита для участия в сорбционном процессе [2]. В этом случае можно ожидать ослабление влияния ионной силы раствора на равновесные и динамические свойства катионита КБ-2Э.

В данной работе проведена качественная и количественная оценка влияния ионной силы раствора на равновесие и динамику сорбции ионов кобальта(II) и меди(II) макросетчатым карбоксильным катионитом КБ-2Э различной сшитости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сорбцию Co^{2+} и Cu^{2+} в статических условиях проводили на Na-форме катионита КБ-2Э из растворов нитратов с pH ~ 4,5 в интервале концентраций ионов $(0,5 \div 2,6) \cdot 10^{-3}$

моль/л. Ионную силу растворов изменяли добавлением NaNO_3 . Соотношение между массой сорбента и объемом раствора составляло 1:250. Концентрацию Co^{2+} и Cu^{2+} в равновесных растворах определяли фотокolorиметрически с реагентами нитрозо-R-солью и рубановодородной кислотой соответственно [3]. Для проверки правильности результатов проводили десорбцию ионов Me^{2+} из ионита 0,4 моль/л раствором HNO_3 и последующий анализ десорбата комплексно-нометрически.

Динамику сорбции Co^{2+} и Cu^{2+} исследовали методом фронтальной хроматографии на Na-форме катионита КБ-2Э-10 с диаметром зерен 0,025-0,05 см. Раствор с концентрацией $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л с помощью перистальтического насоса пропускали через колонку диаметром 0,8 см. со скоростью 1 мл/мин. Содержание ионов в порциях фильтрата определяли комплексно-нометрически. Выходные кривые строили в координатах $C/C_0 = f(V_{\text{фильтра}})$, где $V_{\text{фильтра}}$ – объем раствора, прошедшего через колонку, C/C_0 – отношение концентраций ионов в порции фильтрата и в исходном растворе. По объему до «проскока» и объему насыщения рассчитывали рабочую динамическую обменную емкость (ДООЕ) и полную динамическую обменную емкость (ПДООЕ). Объемную ширину фронта ΔV измеряли между точками $C/C_0 = 0,15$ и $C/C_0 = 0,85$, поскольку крайние точки выходной кривой искажаются вследствие размывания хроматографического фронта. Для проверки стационарности фронта рассчитывали линейную скорость движения по колонке средней точки фронта ($\omega_{0,5}$). Фронт считается стационарным, если $\omega_{0,5}$ не зависит от высоты слоя сорбента.

ИК-спектры катионита КБ-2Э снимали на спектрофотометре Nicolet 5700. Морфологическую структуру поверхности зерен исследовали

довали на растровом электронном микроскопе Quanta 200 3D.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Равновесие сорбции ионов меди(II) и кобальта(II). Изотермы сорбции Co^{2+} и Cu^{2+} катионитами КБ-2Э-4 и КБ-2Э-10, отличающимися содержанием сшивающего агента, из растворов с ионной силой 0,1 – 1,0 приведены на рисунок 1 и 2.

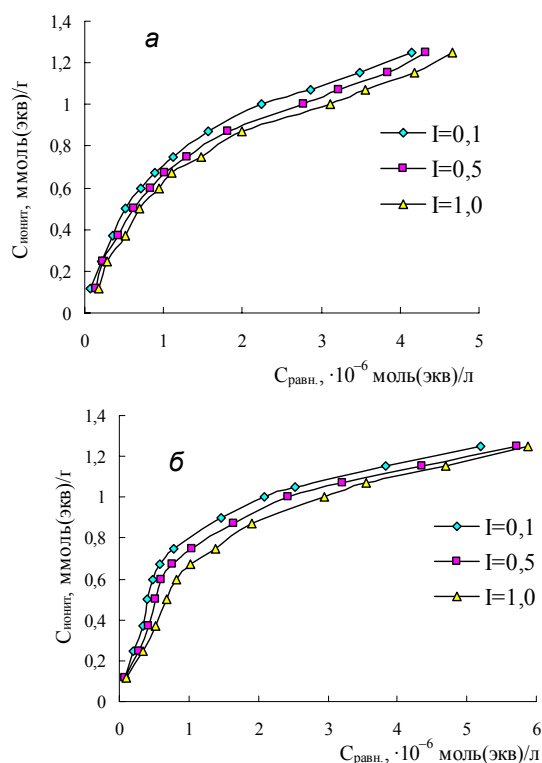


Рисунок 1. Изотермы сорбции Cu^{2+} катионитами КБ-2Э из растворов с различной ионной силой: а – КБ-2Э-4, б - КБ-2Э-10.

Крутой подъем начальных линейных участков, выпуклость кривых изотерм указывают на высокую избирательность сорбции. Наибольшую крутизну начальных участков и выпуклость имеют изотермы Cu^{2+} (рисунок 1). Форма изотерм сорбции кобальта(II) с пологим ходом линейных участков в начальной области и резким ростом в интервале средних концентраций ионов, вероятно, связана с заполнением двух типов сорбционных центров.

Максимальные значения коэффициентов распределения D , рассчитанные как отношение равновесных концентраций ионов Me^{2+} в фазе ионита и в растворе, для Co^{2+} достигают величины $\sim 10^3$ и для $\text{Cu}^{2+} \sim 10^6$. Зависимость равновесных характеристик сорбции

Cu^{2+} от степени сшитости сорбента (рисунок 1) выражена слабее по сравнению с ионами Co^{2+} , что объясняется повышенным сродством катионита к меди(II).

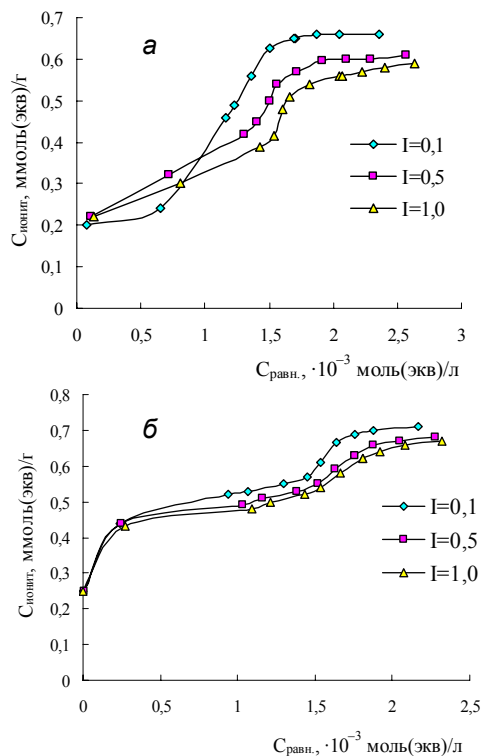


Рисунок 2. Изотермы сорбции Co^{2+} катионитами КБ-2Э из растворов с различной ионной силой: а – КБ-2Э-4, б - КБ-2Э-10.

Как следует из рисунков 1 и 2, с повышением концентрации фонового электролита избирательность сорбции целевых ионов снижается. Это видно по расхождению кривых изотерм на обоих катионитах в области средних и высоких концентраций. Наиболее существенное уменьшение сорбции наблюдается для Co^{2+} . С ростом ионной силы раствора от 0,1 до 1,0 средние значения D для Co^{2+} изменяются в пределах порядка: $(3 \div 0,3) \cdot 10^3$. В случае ионов Cu^{2+} , к которым катионит КБ-2Э проявляет повышенное сродство, уменьшение коэффициентов распределения выражено слабее - $(14 \div 2) \cdot 10^5$. Более сильное негативное влияние ионной силы раствора на процесс поглощения Co^{2+} может быть вызвано не только экранированием функциональных групп сорбента ионами фонового электролита, снижением активности ионов, но и уменьшением набухаемости катионита, особенностями гидратации и механизма сорбции ионов.

Известно [4], что устойчивость координационной сферы первичной гидратной обо-

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ СИЛЫ РАСТВОРА НА РАВНОВЕСИЕ И ДИНАМИКУ СОРБЦИИ КОБАЛЬТА(II) И МЕДИ(II) МАКРОСЕТЧАТЫМ КАРБОКСИЛЬНЫМ КАТИОНИТОМ КБ-2Э

лочки, имеющей октаэдрическую конфигурацию, у катионов Co^{2+} и Cu^{2+} отличается. Различия обусловлены искажением этой конфигурации в результате проявления эффекта Яна-Теллера. Комплексы Cu^{2+} , как правило, вытянуты по одной из осей, что облегчает замену молекул воды в аквакомплексах Cu^{2+} другими лигандами, в частности, карбоксильными группами катионита КБ-2Э, за счет более сильного донорно-акцепторного взаимодействия. Гидратная оболочка Co^{2+} имеет слабое искажение, что определяет ее стабильность. Наличие у ионов Co^{2+} , находящихся в октаэдрическом поле лигандов, трех неспаренных электронов, вероятно, способствует их высокой положительной гидратации [5]. Это означает, что помимо первичной гидратной оболочки вокруг иона формируется достаточно устойчивая вторичная оболочка. Радиус гидратированных ионов Co^{2+} увеличивается. В этом случае можно ожидать преимущественно ионообменное взаимодействие с функциональными группами сорбента.

С наличием и особенностями гидратации ионов связаны изменения в ИК-спектрах образцов катионита КБ-2Э.

Сорбция ионов *d*-металлов карбоксильными катионитами с образованием координационных связей, а значит заменой лигандов - молекул воды на карбоксильные группы, приводит к появлению в области асимметричных валентных колебаний COO^- -иона двух полос поглощения при 1640 и 1570 см^{-1} [6], что указывает на образование двух типов связи иона металла с карбоксильной группой. Пик при 1640 см^{-1} характеризует более ковалентную связь, а при 1570 см^{-1} – ионную.

В ИК-спектре Cu -формы полоса поглощения в области 1580 см^{-1} , соответствующая асимметричным валентным колебаниям ионизированной COO^- -группы проявляется слабо, но наблюдается пик при 1633 см^{-1} . В спектрах Na - и Co -форм сорбента присутствует одна интенсивная полоса при 1570 см^{-1} , что позволяет говорить об образовании преимущественно ионного типа связи. Интенсивность полосы уменьшается при переходе от натриевой к кобальтовой, а затем к медной формам.

В области $1405 - 1407 \text{ см}^{-1}$ присутствует интенсивная полоса поглощения, отвечающая симметричным валентным колебаниям карбоксилат-иона. При переходе от Na - к Co - и Cu -формам интенсивность ее снижается, что также можно объяснить увеличением прочности связи COO^- -иона с Me^{2+} в этом ряду. В спектрах Na - и Co -форм наблюдается полоса в области $\sim 850 \text{ см}^{-1}$, относящаяся к деформационным колебаниям карбоксилат-

иона. Вероятно, ослабление связи M^{2+} с карбоксильными группами катионита может быть обусловлено участием в сорбции гидратированных ионов металлов.

Анализ морфологии поверхности зерен катионита КБ-2Э показывает, что сорбция Co^{2+} натриевой формой ионита, характеризующейся однородной поверхностью (рисунок 3 а), приводит к появлению на поверхности объемных нитевидных структур (рисунок 3 б) длиной несколько десятков микрон и толщиной $2 - 3 \text{ мкм}$. Вероятно, их образуют развернутые фибриллярные формы [7]. При более высоком увеличении (рисунок 3 в) на поверхности видны неструктурированные образования, по форме напоминающие глобулы диаметром $300 - 400 \text{ нм}$, между которыми расположены мезопоры размером $500 - 1000 \text{ нм}$ [8]. Возможно, что первый тип сорбционных центров, отвечающий за начальные участки кривых изотерм Co^{2+} (рисунок 2), связан с поглощением ионов поверхностными активными группами. Второй этап сорбции обусловлен поглощением ионов в мезопорах.

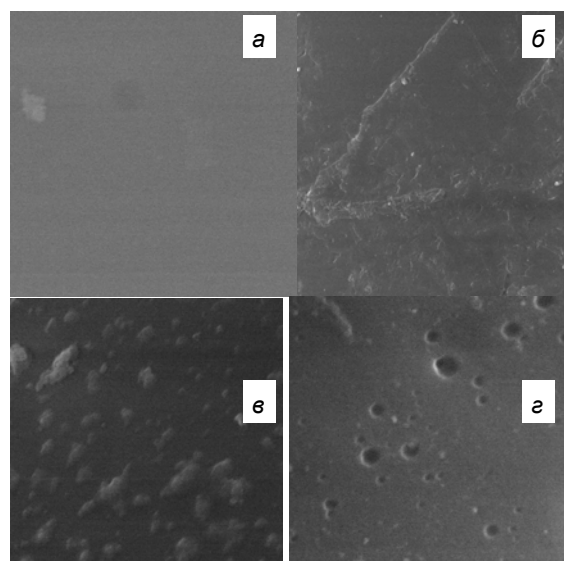


Рисунок 3. Электронные микрофотографии поверхности зерен катионита КБ-2Э-10 в натриевой (а), кобальтовой (б) и медной (в) формах. Увеличение $\times 40000$.

На снимках ионита в Cu -форме (рисунок 3 д) наблюдаются впадины круглой геометрии с диаметром $\sim 1 \text{ мкм}$. Можно предполагать, что при сорбции Cu^{2+} наиболее прочное связывание ионов с функциональными группами происходит в глубине зерна. Результаты электронно-микроскопического исследования позволяют считать, что при поглощении Cu^{2+} сорбционный фронт движется от периферии к центру зерна. В случае ионов Co^{2+} фронт

формируется в приповерхностной области зерна.

Видимо, с прочностью и размером гидратной оболочки Co^{2+} связан характер изменения избирательности сорбции с ростом ионной силы раствора на катионитах КБ-2Э различной штиности. Высокое содержание сшивающего агента в КБ-2Э-10 (~ 10% мас.) обуславливает жесткую структуру полимерного каркаса, что, в свою очередь, снижает набухаемость сорбента и ее зависимость от концентрации фонового электролита. Учитывая, что ионы Co^{2+} сорбируются преимущественно в приповерхностном слое, ход кривых изотерм с повышением ионной силы раствора изменяется незначительно. При переходе к менее жесткому, более набухающему катиониту КБ-2Э-4 негативное влияние ионной силы раствора на избирательность сорбции Co^{2+} усиливается (рисунок 2 а).

Динамика сорбции ионов меди(II) и кобальта(II). Большинство ионообменных процессов на практике осуществляется в динамических условиях при стационарном, то есть не зависящем от высоты колонки, хроматографическом фронте [7].

Исследование динамики сорбции Co^{2+} и Cu^{2+} из растворов с различной концентрацией фонового электролита проводили на катионите КБ-2Э-10, для которого при исследовании равновесия было отмечено слабое влияние ионной силы раствора на избирательность поглощения целевых ионов. Кроме того, зерна КБ-2Э-10 в наименьшей степени подвержены изменению объема при переходе из одной солевой формы в другую. Минимальное изменение в связи с этим высоты слоя сорбента в колонке, плотности упаковки зерен обеспечивает постоянство гидродинамических условий процесса.

Для установления высоты слоя катионита КБ-2Э-10, на которой формируется стационарный фронт, были получены выходные кривые сорбции ионов в колонках различной длины. Ход кривых для ионов Cu^{2+} показан на рисунке 4. Можно говорить о формировании стационарного фронта в колонках с высотой слоя катионита 2,6 см. Вывод о формировании стационарного фронта в слоях катионита подтверждается незначительностью различий значений объемной ширины ($\Delta V_{0,15-0,85}$) хроматографического фронта и скорости движения средней точки фронта ($\omega_{0,5}$) в колонках различной высоты.

Выходные кривые кобальта(II) имеют более пологий ход по сравнению с кривыми меди(II) и отличаются меньшим размытием участков в начальной и особенно в завер-

шающей стадии процесса, что может быть связано с механизмом взаимодействия ионов с катионообменником. Сорбция Co^{2+} реализуется в основном за счет электростатических сил в приповерхностном слое зерен сорбента. При поглощении Cu^{2+} большой вклад вносит координационное взаимодействие с продвижением сорбционного фронта вглубь зерен.

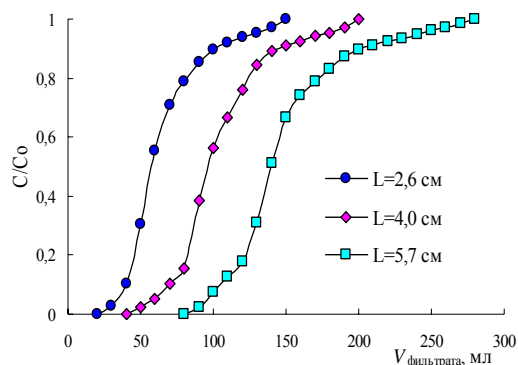


Рисунок 4. Выходные кривые сорбции ионов Cu^{2+} катионитом КБ-2Э-10 из растворов с ионной силой 0,1 при различной высоте слоя ионита

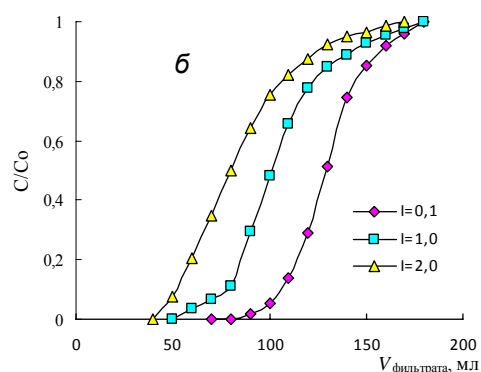
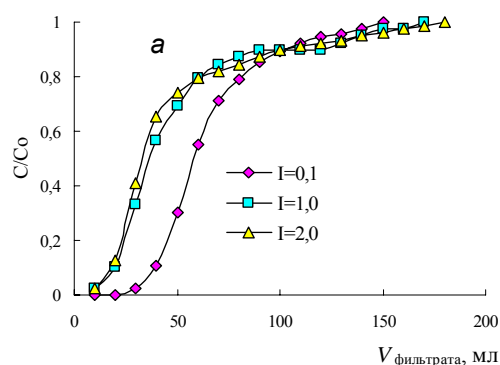


Рисунок 5. Выходные кривые сорбции ионов катионитом КБ-2Э-10 из растворов с различной ионной силой: а - Cu^{2+} ($L = 2,6$ см), б - Co^{2+} ($L = 4,8$ см).

Размывание конечного участка выходных кривых, вероятно, обусловлено замедле-

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ СИЛЫ РАСТВОРА НА РАВНОВЕСИЕ И ДИНАМИКУ СОРБЦИИ КОБАЛЬТА(II) И МЕДИ(II) МАКРОСЕТЧАТЫМ КАРБОКСИЛЬНЫМ КАТИОНИТОМ КБ-2Э

нием диффузии ионов внутри зерен катионита, вызванным уменьшением объема гранул с ростом степени их насыщения ионами Me^{2+} .

Увеличение концентрации фонового электролита в растворе более существенно влияет на динамику сорбции Co^{2+} по сравнению с Cu^{2+} . Наблюдаемое расширение хроматографического фронта, вероятно, связано с усилением экранирующего влияния ионов фонового электролита на поверхностные функциональные группы сорбента, что в случае Co^{2+} имеет решающее значение.

Важно отметить возможности катионита КБ-2Э-10 для очистки растворов щелочных металлов от ионов переходных металлов.

Среднее значение степени извлечения ионов Cu^{2+} из растворов нитрата натрия катионитом КБ-2Э в статических условиях достигает 100 % и практически не зависит от ионной силы и сшитости сорбента. Для ионов Co^{2+} этот показатель составляет $\sim 55 \div 60$ %. Применение повторного цикла позволяет повысить глубину очистки раствора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отмечена связь избирательности поглощения ионов Cu^{2+} и Co^{2+} макросетчатым карбоксильным катионитом КБ-2Э и характера их гидратации.

Повышение ионной силы раствора, создаваемой добавками $NaNO_3$, от 0,1 до 1,0 оказывает незначительное влияние на избирательность сорбции в исследованном диапазоне концентраций целевых ионов, что

объясняется макросетчатой структурой катионита. Сорбция ионов в динамических условиях соответствует закономерностям избирательности поглощения ионов в условиях равновесия.

Работа выполнена при поддержке федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, НК 473П.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов В.А., Горшков В.И., Дроздова Н.В. и др. // Высококист. вещества. – 1996. – №6. – С. 10 – 24.
2. Бобкова Л.А., Односторонцева Т.В., Якшибаева О.Ф. // Полифункциональные химические материалы и технологии. Сб. ст. – Т. 2. – Томск, 2007. – С. 201 - 204.
3. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой области в неорганическом анализе. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 711 с.
4. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. – Л.: Химия, 1976. – 328 с.
5. Уэллс А. Структурная неорганическая химия: в 3 т. – Т. 2. – М.: Мир, 1988. – 694с.
6. Семушин А.М., Яковлев В.А., Иванова Е.В. Инфракрасные спектры ионообменных материалов. – Л.: Химия, 1980. – 96 с.
7. Кузнецова Л.К., Шатаева Н.Н., Елькин Г.Э. Карбоксильные катиониты в биологии. – Л.: Наука, 1979. – 288 с.
8. Селеменев В.Ф., Матвеева М.В., Чикин Г.А. и др. Порометрический анализ ионообменников, насыщенных аминокислотами. // Журн. физ. химии. – 1996. – Т.70, №2. – С. 370-373.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ N-ОКСИДА ПИРИДИНИЯ

К.В. Мезенцев, Б.Г. Трясунов

Установлено образование молекулярных катионных комплексов N-оксида пиридиния в результате сольватации и протолиза в водно-органических системах. Выделены соединения, содержащие би- и тримолекулярные катионные ассоциаты. Характер ионно-молекулярных контактов изучен с привлечением спектроскопических методов и рентгеноструктурного анализа. Показан особый тип гипервалентных связей в результате трёх-центрового четырёхэлектронного взаимодействия.

Ключевые слова: N-оксид пиридиния, протолиз, катионный ассоциат, спектроскопия, кристаллическая структура.

ВВЕДЕНИЕ

Способность образовывать водородные связи составляет одно из важнейших особых свойств атомов водорода. При определённых

условиях акцептирующий атом водорода способен соединяться одновременно с двумя другими атомами-донорами, образуя мостик А–Н...В между ними. При этом в большинстве случаев атом водорода образует с одним из