

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. РЯБИНИН, Ю. А. АФАНАСЬЕВ, В. П. ЕРЕМИН,
В. Т. ПАНЮШКИН, Н. Н. БУКОВ

**О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ГИДРАТА ОКСИДИ ЦИРКОНИЯ
И АНИОНИТОВ**

(Представлено академиком А. В. Николаевым 23 VII 1975)

Осадительная хроматография на ионообменных смолах базируется на свойствах последних взаимодействовать с рядом растворимых электролитов с образованием малорастворимых соединений и прочно удерживать эти соединения ⁽¹⁾. Способность образующихся осадков прочно закрепляться в фазе ионообменной смолы позволяет в некоторых случаях получать продукты, предложенные в качестве сорбентов ⁽²⁾. Однако физико-химическое состояние неорганического компонента (осадка) в фазе смолы фактически не изучено. Этот вопрос важен и в теоретическом отношении, поскольку его решение позволит химически классифицировать продукты реакций в системах, где ионит проявляет свойство осадителя.

В настоящем сообщении описаны результаты изучения растворимости гидрата оксиди циркония, «смешанного» с анионитами ЭДЭ-10П и АВ-17-12П, и и.-к. спектроскопические исследования этих «смесей». Эти «смеси» зарекомендовали себя в частности сорбентами растворенных бора и кремния ^(2, 3).

Растворимость гидрата оксиди циркония. Растворимость изучена в трех образцах «смеси».

I образец — «смесь» гидрата оксиди Zr с анионитом ЭДЭ-10П. Этот образец получали смешением раствора хлороксиди циркония с воздушно-сухим анионитом в хлоридной форме, естественным высушиванием смеси с последующей обработкой раствором аммиака. Полученная «смесь» в воздушно-сухом состоянии содержала 0,13 г ZrO₂ на 1 г смолы. Методика получения «смеси» описана в ⁽²⁾.

II образец — «смесь» гидрата оксиди Zr с анионитом АВ-17-12П. Этот образец получен так же по методике ⁽²⁾, как образец I, и содержал 0,1 г ZrO₂ на 1 г смолы.

III образец — «смесь» гидрата оксиди Zr с анионитом АВ-17-12П, но полученная другим способом, описанным в ⁽³⁾.

Анионит в оксалатной форме обрабатывали раствором оксалата Zr до перехода смолы в форму оксалатного ацидокомплекса циркония. Затем смолу обрабатывают раствором NH₃. Полученный образец в воздушно-сухом состоянии содержал 0,055 г ZrO₂ на 1 г смолы.

Кривые растворимости циркония при 25±0,1° С в трех образцах «смесей» и в образце гидрата оксиди циркония ⁽⁴⁾ в зависимости от рН даны на рис. 1. Как видно, наименее растворим гидрат оксиди циркония, находящийся в смеси с анионитом ЭДЭ-10П, что свидетельствует о более высокой прочности связи неорганической и органической компонент в I образце. Эти данные полностью соответствуют выводам работы ⁽²⁾ о способности анионита ЭДЭ-10П при одинаковых условиях больше поглощать гидрата оксиди циркония по сравнению с анионитом АВ-17-12П.

В меньшей степени различаются величины растворимости гидрата оксиди циркония, находящегося в свободном состоянии и связанного с анионитом АВ-17-12П. Из хода кривых видно, что при рН 1,70—1,90 раствори-

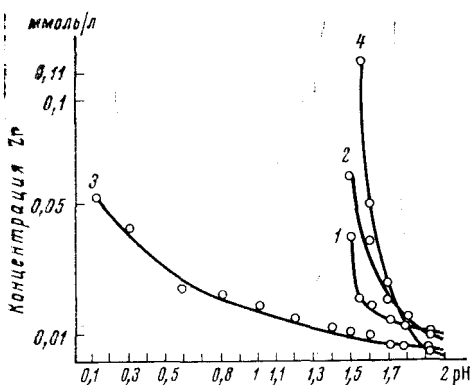


Рис. 1. Кривые растворимости гидрата окиси циркония в зависимости от pH. 1 — образец I; 2 — образец II; 3 — образец III; 4 — гидрат окиси циркония (4)

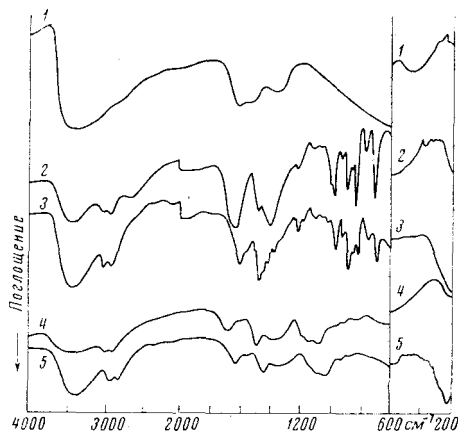


Рис. 2. И-к. спектры гидрата окиси циркония (1), анионита АВ-17-12П в ОН-форме (2), образца II (3), анионита ЭДЭ-10П в ОН-форме (4) и образца I (5)

мость гидрата окиси циркония, связанного с АВ-17-12П, несколько выше растворимости чистого образца гидрата окиси циркония.

Следует отметить, что растворимость гидрата окиси циркония в «смеси» с анионитом АВ-17-12П зависит и от способа получения «смеси» (кривые 2 и 3).

И-к. спектры образцов «смесей», анионитов в ОН-форме и гидрата окиси циркония измерялись на спектрофотометре perkin-elmer-577 в области 200–4000 см^{-1} . Для измерения и-к. спектров готовились таблетки изучаемых веществ с KBr (600–4000 см^{-1}) или суспензий в вазелиновом масле (200–600 см^{-1}); и-к. спектры приведены на рис. 2.

Как видно, в и-к. спектре гидрата окиси циркония проявляются максимумы поглощения, обусловленные валентными колебаниями связи $\text{O}-\text{H}$ ($\nu_{\text{OH}}=3400-3500 \text{ см}^{-1}$), деформационными колебаниями связи $\text{O}-\text{H}$ ($\delta_{\text{OH}}=1550-1630$ и 1350 см^{-1}) и колебаниями связи $\text{Zr}-\text{O}$ ($\nu_{\text{Zr}-\text{O}}=450-500 \text{ см}^{-1}$).

Анионит АВ-17-12П в ОН-форме характеризуется максимумами поглощения $\nu_{\text{OH}}\sim 3400 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{C}-\text{H}}\sim 2800-3000 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{N}+\text{R}_3}\sim 2500 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{\text{OH}}\sim 1620$, 1480 и 1400 см^{-1} и смешанными колебаниями связей $\text{C}-\text{N}$ и $\text{C}-\text{C}$ в области 600–1220 см^{-1} . При введении в анионит АВ-17-12П гидрата окиси циркония появляется несколько максимумов поглощения в области 1350–1430 см^{-1} , что можно объяснить образованием связей между ОН-группами разной природы гидрата окиси циркония и азотом ионогенной группы анионита. Связь $\text{Zr}-\text{O}$ существенно не изменяется.

Анионит ЭДЭ-10П в ОН-форме характеризуется максимумами поглощения $\nu_{\text{OH}}\sim 3400 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{C}-\text{H}}\sim 2800-2900 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{\text{OH}}\sim 1620$, δ_{OH} и $\nu_{\text{C}-\text{N}}\sim 1440$ и 1370 см^{-1} , а также $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ в области 800–1040 см^{-1} .

Введение гидрата окиси циркония в анионит ЭДЭ-10П не приводит к существенным изменениям и-к. спектра в области 600–4000 см^{-1} . Однако максимум поглощения при $\nu_{\text{Zr}-\text{O}}\sim 450-500 \text{ см}^{-1}$ значительно ослабевает и появляется достаточно четкий максимум при 580 см^{-1} , который может быть обусловлен связями $\text{Zr}-\text{O}$ и $\text{Zr}-\text{N}$. Так как ЭДЭ-10П — слабоосновный анионит, ОН-группы гидрата окиси циркония с его ионогенными группами не связываются, зато, по-видимому, возникают связи координационного типа между цирконием и группами NH и OH анионита, что приводит к значительному ухудшению растворимости гидрата окиси циркония, вошедшего в фазу анионита.

В случае анионита АВ-17-12П связь, осуществленная через ОН-группы, более слабая и растворимость меняется несущественно. Зато в этом случае такая «занятость» ОН-групп гидрата окиси циркония ухудшает его сорбционные свойства. ОН-группы гидрата окиси циркония, связанного с анионитом ЭДЭ-10П, наоборот, становятся более подвижными и доступными для сорбируемых веществ, так как сам цирконий связан с матрицей анионита. Такое взаимодействие приводит, с одной стороны, к повышению качества гидрата окиси циркония в смоле ЭДЭ-10П и, с другой стороны, к повышению сорбционной емкости сорбента (²).

Таким образом, на примере исследованных образцов показано, что между анионитами и осадками малорастворимых неорганических соединений, образующихся в этих анионитах, может существовать химическое взаимодействие и смеси таких веществ нельзя считать механическими.

Кубанский государственный университет
Краснодар

Поступило
15 VII 1975

Государственный океанографический институт
Севастополь

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. А. Лурье, Усп. хим., т. 37, 104 (1968). ² А. И. Рябинин, Ю. А. Афанасьев и др., ЖПХ, т. 48, 1, 35 (1975). ³ А. И. Рябинин, ЖПХ, т. 47, 8, 1739 (1974). ⁴ П. Н. Коваленко, К. И. Богдасаров, ЖНХ, т. 6, 3, 534 (1961).