

УДК 541.64:678.745

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО РАВНОВЕСИЯ
И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА ПОЛИАМФОЛИТАХ
С ПИРИДИНОВЫМИ И ФОСФОНОВОКИСЛОТНЫМИ ГРУППАМИ**

**A. B. Смирнов, Ю. А. Лейкин, А. Б. Даванков,
B. B. Коршак**

Полиамфолиты (ПА) с пиридиновыми и фосфоновокислотными группами (марка АПФ) [1] обладают одновременно разнополярными ионогенными группами и проявляют в своем физико-химическом поведении ряд интересных особенностей, к которым относятся образование внутренних солей, высокая термическая стабильность и специфический механизм сорбции тяжелых металлов. Данная статья посвящена исследованию кислотно-основного равновесия и механизма сорбции уранилнитрата на ПА типа АПФ.

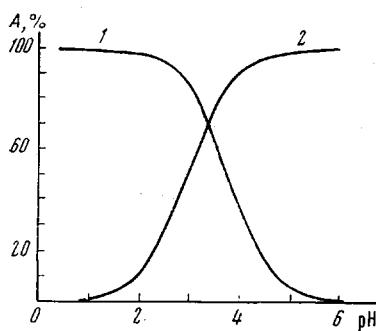


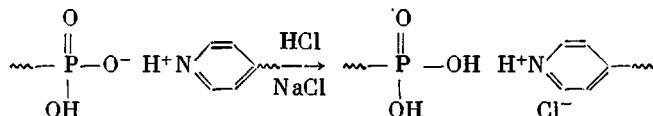
Рис. 1. Зависимость степени ионизации ионогенных групп (A) от pH:

1 — сополимер стирола и 2-метил-5-винилпиридина, 2 — фосфоновокислотный кационит в H^+ -форме

Образование цвиттер-ионных связей в истинных амфотерных соединениях наблюдается в областях pH, в которых происходит одновременная ионизация кислотных и основных групп [2]. Для монополярных ионитов модельных ПА (типа АПФ), т. е. аниониту с пиридиновыми группами и катиониту с фосфоновокислотными группами кажущиеся константы ионизации составляют 3,7 [3] и 3,0 и 7,5 [4] соответственно. В этом случае разнополярные ионогенные группы ионизированы практически в одной области значений pH и, следовательно, должны взаимодействовать с образованием внутрисолевых связей

в интервале pH от 1,0 до 5,7 (рис. 1). Однако известно, что в цвиттер-ионах и внутрисолевых ПА [2, 3] при взаимодействии разнополярных ионогенных групп увеличивается их кислотная и основная сила, что в свою очередь является одним из тестов на цвиттер-ионы. Значение pK_a кислотных групп уменьшается, а основных групп увеличивается на 2—3 единицы. Как видно из кривых потенциометрического титрования (рис. 2), указанная зависимость наблюдается и для ПА типа АПФ*. Титрование в системе $NaCl$ — HCl (0,1 н.) показывает, что значение pK_a фосфоновокислотных групп в ПА много ниже pK_a обычных фосфоновокислотных групп, и концентрация HCl в фазе ПА является недостаточной для полного вытеснения групп фосфоновой кислоты из ее пиридиновой соли. В этом случае происходит лишь частичное расщепление внутренней соли (ВС)

* АПФ 1-3 и АПФ 1-5 — ПА на основе сополимера стирола и 4-винилпиридина; АПФ 2-3 и АПФ 2-5 — стирола и 2-метил-5-винилпиридина. Последняя цифра указывает валентность фосфора в соединении.



Значения статистической объемной емкости (СОЕ) по 0,1 н. НСI составляют от 1,2 до 2,0 мг-экв/г и обусловлены частичным расщеплением внутренней соли и наличием пиридиновых групп, не вступивших во внутреннюю соль вследствие пространственных затруднений в геле ионита. Таким образом, существование внутренних солей в кислых средах обусловливается устойчивостью ВС-связей сильнокислых групп со слабым основанием. Напротив, в щелочных средах пиридин как слабое основание вытесняется из солей полистиролфосфоновой кислоты и при pH внешнего раствора 8,6–8,8 происходит полное расщепление внутренней соли.

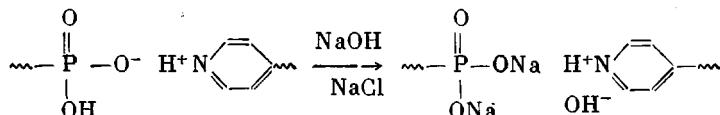


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования полиамфолитов в ВС-форме: 1 — АПФ 2-3, 2 — АПФ 2-5

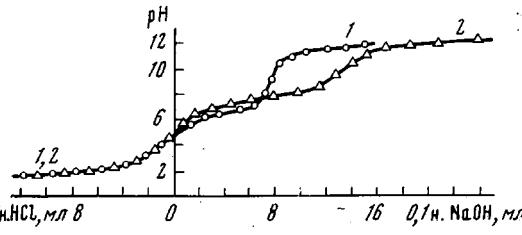
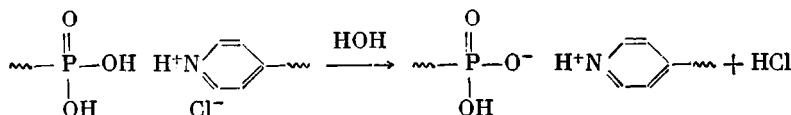


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования полиамфолитов в ВС-форме: 1 — АПФ 2-3; 2 — АПФ 2-5

Скорость образования ВС-связей зависит от силы свободной ионогенной группы [3], т. е. от того в какой ионной форме находится ПА. Поскольку кислотная сила фосфонокислотных групп выше основной силы пиридиновых групп, ПА после обработки соляной кислотой (H^+ , Cl^- -форма) и промывки водой легко образует ВС-форму. В этом случае группы фосфоновой кислоты, концентрация которых в геле ионита ~ 3 моль/л, вытесняют из пиридиновой соли соляную кислоту, концентрация которой при постоянном протоке воды непрерывно понижается. В то же время концентрация фиксированных ионов фосфоновой кислоты остается постоянной и даже несколько увеличивается, так как набухание ПА в воде ниже, чем в растворах кислоты. По указанным причинам равновесие доннановского гидролиза смешается в сторону образования внутренней соли



После полного образования внутренней соли элюят не содержит Cl^- -иона, а содержание хлора в ПА составляет от 0,2 до 1% в зависимости

от наличия некоторого избытка пиридиновых групп по отношению к фосфоновокислотным или неполного образования ВС-формы вследствие пространственных затруднений в геле ПА. ВС-форма для ПА в Na^+ -форме образуется значительно медленнее, чем для ПА в H^+ , Cl^- -форме.

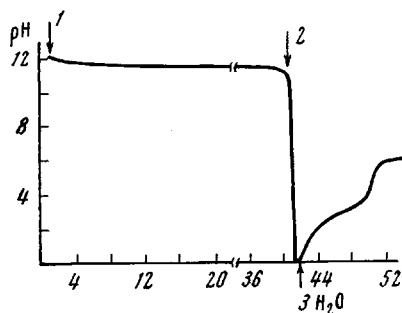


Рис. 3. Регенерация Na^+ , H^+ - и Cl^- -формы полиамфолита АПФ 2-5 водой: 1, 3 — добавление воды, 2 — 5%-ной HCl

интенсивности полосы поглощения связей $\text{O}-\text{H}$, характерное для солей вследствие их повышенной гидратации [5]. Кроме того на ИК-спектрах ПА типа АПФ в области 1030—1070 cm^{-1} наблюдается полоса поглощения, отнесенная рядом авторов [7, 8] к поглощению ионной фосфатной группы. Указанная полоса поглощения отсутствует на спектрах катионитов в H^+ -форме и присутствует на всех спектрах ионитов, где происходит ионизация фосфиново- или фосфоновокислотных групп. Причем для Me^{+n} -форм ионитов это выражено наиболее отчетливо (рис. 4). ИК-спектры ПА типа АПФ иден-

таким образом, о наличии внутренних солей в ПА и скорости их образования можно судить (помимо кривых потенциометрического титрования) по скорости уменьшения концентрации соляной кислоты или щелочи, выделяющейся при регенерации ПА водой (рис. 3).

Образование внутренних солей в ПА убедительно подтверждают данные ИК-спектроскопии (рис. 4). Так, на ИК-спектрах ПА типа АПФ наблюдается исчезновение или значительное понижение интенсивности полосы поглощения в области 1720 cm^{-1} , отнесеной к деформационным колебаниям связей $\text{O}-\text{H}$ в ионе оксония (H_3O^+) в кислотах [5, 6] и значительное увеличение

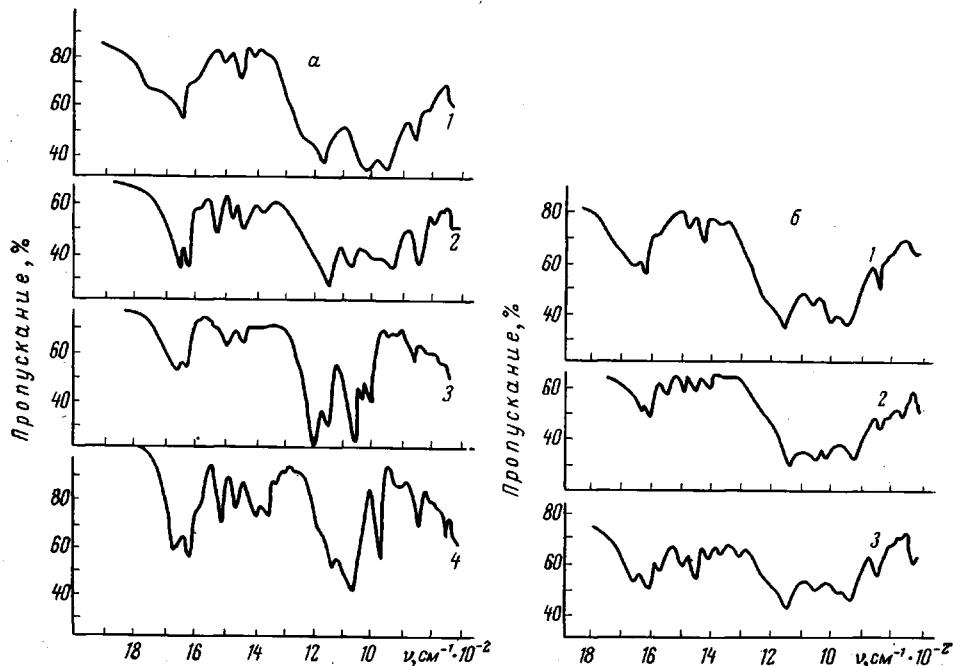


Рис. 4. ИК-спектры:

а: 1 — фосфоновокислотный катионит в H^+ -форме; 2 — полиамфолит АПФ 2-5 в ВС-форме; 3 — фосфиновокислотный катионит в K^+ -форме; 4 — полиамфолит АПФ 2-5 в K^+ -форме;

б: 1 — фосфоновокислотный катионит в моно- Na^+ -форме; 2 — то же в пиридиновой форме; 3 — полиамфолит АПФ 2-5 в ВС-форме

тичны спектрам моно- Na^+ и пиридиновой формы фосфоновокислотного катионита, использованных в качестве модельных соединений (рис. 4) *:

Образование внутренних солей в ПА показано и методами термического анализа [9]. В ПА типа АПФ наличие ВС-связей приводит вследствие образования термически устойчивых ионных «шивок» к резкому уменьшению скорости весовых потерь в области температур 320—340°, аналогично солевым формам фосфоновокислотных катионитов, по сравнению с фосфоновокислотными катионитами в H^+ -форме (рис. 5).

Исследование сорбционных характеристик ПА типа АПФ пред-

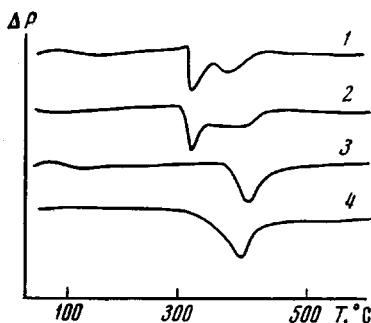


Рис. 5. Кривые ДТГ:

1 — фосфоновокислотный катионит в H^+ -форме; 2 — фосфоновокислотный катионит в H^+ -форме; 3 — то же в ди- K^+ -форме; 4 — полиманнолита АПФ 2-5 в ВС-форме

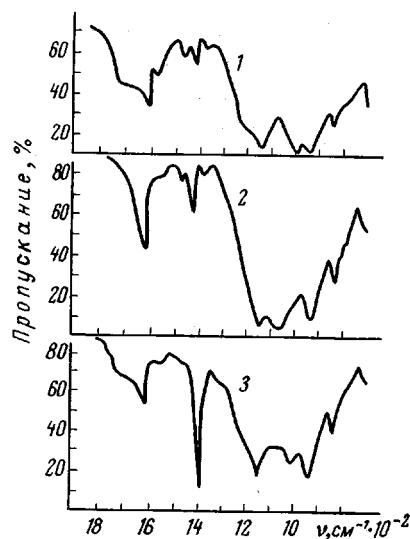


Рис. 6. ИК-спектры:

1 — фосфоновокислотный катионит в H^+ -форме; 2 — то же после сорбции $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ из 0,1 н. HNO_3 ; 3 — то же после сорбции $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ из 12 н. HNO_3

ставляет особый интерес с точки зрения выяснения характера влияния ВС-связей на процессы селективной сорбции тяжелых металлов фосфоновокислотными группами. При сорбции уранилнитрата на АПФ 2-5 происходит некоторое возрастание весового коэффициента распределения (K_p) с увеличением кислотности среды. Наблюдаемое возрастание обменной емкости по UO_2^{2+} при pH 2 может быть связано с образованием гидроксокомплексов (pH_o 2,75) [10], поскольку pH в фазе смолы может сильно отличаться от pH внешнего раствора вследствие нейтрализации кислоты основными группами ПА. С другой стороны увеличение сорбции уранилнитрата в этом случае может быть связано с сорбией преимущественно по механизму комплексообразования (по группам $\text{P} = \text{O}$), которая происходит с понижением сольватационного числа.

Проникновение уранилнитрата в ПА в виде электролита Доннана незначительно (сорбция UO_2^{2+} на ПА типа АПС-1 с пиридиновыми и сульфогруппами, из 12 н. HNO_3 составила менее 40 мг/г).

ПА с группами фосфиновой кислоты имеет значения СОЕ по UO_2^{2+} при сорбции из 3—12 н. HNO_3 , практически совпадающие со значениями для ПА, содержащих группы фосфоновой кислоты; это свидетельствует об участии в сорбционном процессе лишь одной кислотной группы. Практически равная обменная емкость ПА типа АПФ и фосфоновокислотных катионитов по UO_2^{2+} при меньшем содержании фосфора в ПА (приблизительно в 2 раза) и участие в процессе сорбции только первой ступени ионизации фосфоновокислотных групп вызвали большой интерес

* На основании анализа ИК-спектров сухих катионитов в Me^{+n} -форме и анионитов в NO_3^- -форме установлено, что дегидратация противоионов не приводит к существенным изменениям компонентов системы, и ионная ВС-форма сохраняется даже при удалении гидратационной воды.

к исследованию механизма сорбции на этих ПА и сравнению его с механизмом сорбции на фосфонокислотных катионитах идентичной структуры.

Исследование механизма сорбции уранилнитрата на фосфонокислотных катионитах и ПА типа АПФ проведено в 0,01—12 н. растворах HNO_3 . При сорбции из концентрированных растворов азотной кислоты происходит комплексообразование с молекулой уранилнитрата по фосфорильному кислороду, т. к. кислотные группы катионита практически не ионизированы $\nearrow\text{P}=\text{O}\dots\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Преобладание этого механизма сорбции подтверждается данными ИК-спектроскопии; из рис. 6 видно, что в области 1050 — 1070 см^{-1} практически отсутствует полоса поглощения, отнесенная ранее к ионной фосфатной группе, а в области 1640 см^{-1} не наблюдается заметного увеличения интенсивности полосы поглощения, которое характерно для водных растворов солей. Правильность сделанных отнесений подтверждается наличием ионной фосфатной группы (1060 см^{-1}) и исчезновением полос поглощения в области 1380 см^{-1} (NO_3^- -группа) и 1720 см^{-1} (ион оксония) [5, 6] на спектре фосфонокислотного катионита после сорбции на нем UO_2^{2+} из 0,1 н. раствора HNO_3 (рис. 6), где несомненно преобладает сорбция по ионообменному механизму. Полоса поглощения в области 1720 см^{-1} наблюдается на спектре фосфонокислотного катионита в H^+ -форме, поскольку концентрация ионогенных групп в геле катионита высока и возможно образование иона оксония.

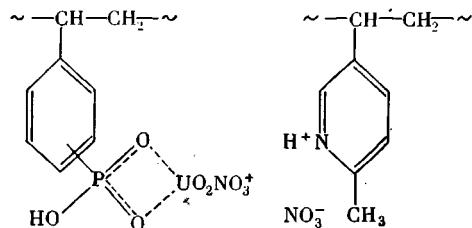
Использование ИК-спектров для идентификации координированной NO_3^- -группы при установлении строения сорбционного комплекса уранилнитрата с ионами ограничено возможным образованием KNO_3 при запрессовывании с КВг соединений, содержащих координированную нитро-группу, и появлением полос поглощения NO_3^- -иона [11].

В АПФ 2-5 количество фосфонокислотных группировок на единицу веса по сравнению с фосфонокислотным катионитом понижается почти в 2 раза, в то время как СОЕ уменьшается весьма незначительно.

Для жидких фосфонатов и фосфинатов различных типов доказан механизм сорбции уранилнитрата [12] $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + nS \rightarrow nS \cdot \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, где S — молекула экстрагента. Причем степень сольватации для обычных фосфатов составляет 2,5—3 моля экстрагента на моль соли [13]. Принимая преимущественно этот механизм для фосфонокислотного катионита в случае сорбции UO_2^{2+} из 12 н. HNO_3 , получаем формальное сольватационное число 3,08, что в достаточной мере соответствует дисольвату с учетом пространственных затруднений в трехмерном геле катионита.

Если принять подобный механизм сорбции для полиамфолитов с группами — $\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, то СОЕ АПФ 2-5 по ионам UO_2^{2+} должна отвечать той же величине сольватационного числа. В действительности СОЕ по уранилнитрату соответствует сольватационному числу ~ 2 . Можно также предположить, что для АПФ, где группы — $\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ достаточно четко чередуются с пиридиновыми, сорбция по механизму комплексообразования уранилнитрата с группами $\nearrow\text{P}=\text{O}$ будет значительно затруднена, т. к. сольвированная молекула соли должна проникнуть по меньшей мере к двум фосфорильным группам, которые в ПА расположены в 2 раза реже, чем в катионите. В соответствии с этим предположением формально рассчитанное сольватационное число при сорбции по механизму комплексообразования должно возрастать. Следовательно, значительное снижение сольватационного числа при сорбции на ПА не может быть вызвано улучшением условий комплексообразования по фосфорильным группам. По-видимому, с одной стороны, наличие в ПА анионофильных групп способствует дополнительному проникновению в сорбент азотной кислоты и, как это обычно наблюдается для комплексо-

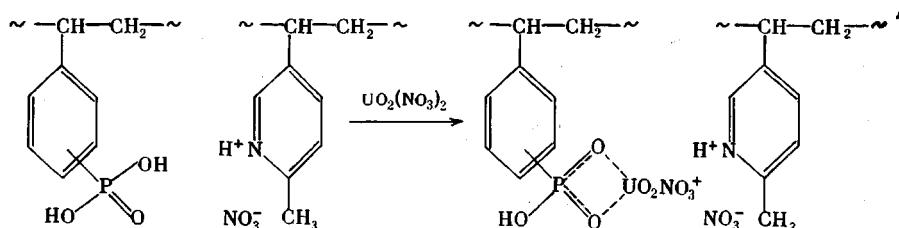
образующих смол (например, аминодиацетатной [14]), увеличивает поглощение сольватированных молекулами кислоты ионов металла. С другой стороны, возрастание величины СОЕ объясняется увеличением сорбции анионов соли металла по сравнению с фосфонокислотным катионитом и образованием связи полианион-катион металла. На основании ряда данных для АПФ 2-5 сорбционный комплекс может быть представлен следующим образом:



Образование моноуранилнитрат-иона наблюдается при высоких концентрациях растворов уранилнитрата [15]. В нашем случае концентрация растворов уранилнитрата в геле ПА весьма высока (> 2 моль/л), и образование указанных катионов не затруднено.

При сорбции по этому механизму, при невысоких пространственных затруднениях в макропористом ПА, величина СОЕ по уранилнитрату должна составить около половины обменной емкости по одновалентным металлам, что и наблюдается в действительности.

Справедливость предложенного механизма сорбции уранилнитрата на ПА из сильнокислотных сред подтверждается рядом независимых доказательств. Так, при сорбции уранилнитрата из 6 н. HNO_3 на колонке с АПФ 2-5 происходит выделение HNO_3^* , что характерно исключительно для ионного обмена, например, для сорбции уранилнитрата в аналогичных условиях на катионите КУ-2. В этих условиях, очевидно, справедлива схема с образованием четырехчленного цикла

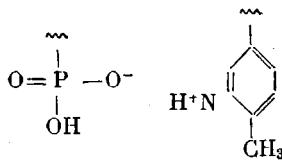


Другим подтверждением наличия ионообменного механизма и предполагаемого строения комплекса является присутствие на ИК-спектрах ПА, сорбированного уранилнитратом из 12 н. HNO_3 , полос поглощения (1055 и 1145 cm^{-1}), отнесенных [16] к симметричным и асимметричным колебаниям выравненной связи Р—О в ионе $\text{P}(\text{O}^-)(\text{OH})_2$, причем, в 12 н. HNO_3

без добавки уранилнитрата ионная фосфатная группа отсутствует (рис. 7).

Косвенным фактом, подтверждающим справедливость предложенного механизма, является независимость величины СОЕ по UO_2^{2+} от степени окисления Р—Н-связи. С теоретической точки зрения значительная доля ионообменного механизма при сорбции уранилнитрата из концентрированных растворов азотной кислоты (56%) становится возможной вследствие кажущегося увеличения кислотной силы группы $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ приблизительно на три порядка (р K_a пиридиновых групп соответственно увеличивается с 3,8 до 6,6—6,8), которое обусловлено взаимодействием противоположных зарядов в геле полиамфолита:

* См. экспериментальную часть.



Предложенный нами механизм сорбции не противоречит механизму, доказанному для поглощения металлов фосфонокислотными группами

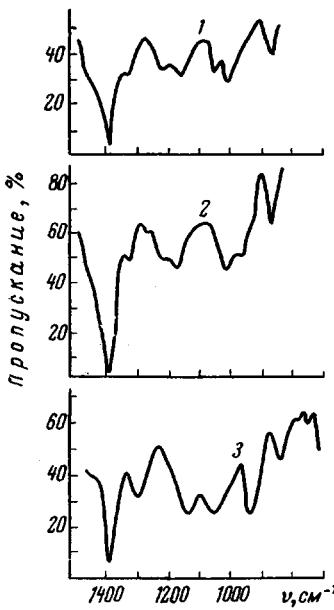
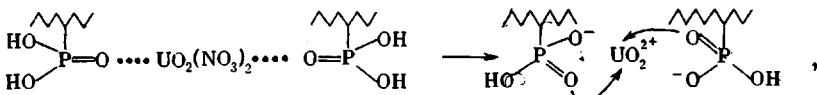


Рис. 7. ИК-спектры:

1 — полиамфолит АПФ 2-5 после сорбции 0,1 н. HNO_3 ; 2 — то же после сорбции 12 н. HNO_3 ; 3 — то же после сорбции $UO_2(NO_3)_2$ из 12 н. HNO_3

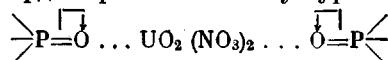
Выяснению доли ионообменного механизма сорбции уранилнитрата полиамфолитами типа АПФ способствуют данные по его десорбции различными элюентами. Так ПА, сорбировавший UO_2^{2+} из раствора 0,1 н. HNO_3 при промывке 0,01 н. HNO_3 (300 мл на 1 г сорбента) выделяет около 35% от общего количества сорбированного урана. Оставшийся в смоле ион UO_2^{2+} может быть выделен последовательной обработкой ПА 1%-ным раствором NH_4OH и 5%-ным раствором соды. Так, АПФ 2-5 после обработки 0,01 н. HNO_3 (300 мл на 1 г сорбента) выделял около 32% сорбированного урана; после обработки 5%-ным раствором соды (300 мл/г) общий выход урана составил более 98% от сорбированного количества. Десорбировать уран с фосфоновокислотного катионита 0,01 н. HNO_3 не удалось, так как при понижении концентрации азотной кислоты в геле катионита

происходит ионизация кислотных групп, координационная связь молекулы уринаила с группами $\text{P}=\text{O}$ нарушается и переходит в ионно-координационную



которая может быть разрушена только сильными комплексообразователями, например, карбонатами. Переход координационной связи в ионную подтверждается появлением на ИК-спектрах полосы поглощения, характерной для ионной фосфатной группы (1050 — 1070 cm^{-1}), и возрастанием полосы поглощения деформационных колебаний связи $\text{O}-\text{H}$ (1640 cm^{-1}).

В случае ПА, в котором часть групп $-P(O)(OH)_2$ не принимает участия в образовании внутренней соли, на свободных фосфонокислотных группах происходит координирование молекул уранилнитрата



При элюировании 0,01 н. HNO_3 проявляется тенденция ПА к образованию внутренней соли и происходит выделение части уранилнитрата.

Дальнейшие исследования строения сорбционного комплекса были проведены с помощью методов дифференциального термического анализа. Исследования проводили на образцах ионитов после сорбции уранилнитрата из сильнокислотных сред (12 н. HNO_3), поскольку наибольшее различие в ионизации фосфоновокислотных групп катионита и ПА проявляется именно в этих средах.

Испытаниям подвергали сорбционные комплексы уранилнитрата с полиметилвинилпирдином, фосфоновокислотным ка-

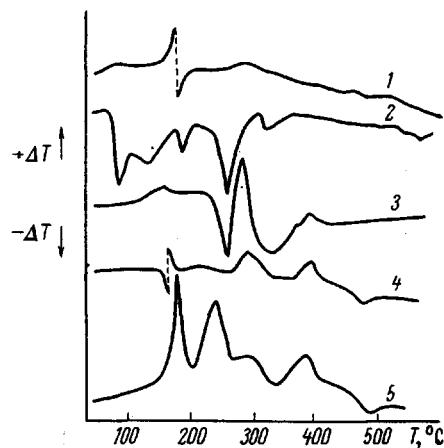


Рис. 8. Кривые ДТА:

1 — полиамфолит АПФ 2-5 после сорбции 12 н. HNO_3 ; 2 — $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (вещество сравнения Al_2O_3); 3 — фосфоновокислотный катионит после сорбции $UO_2(NO_3)_2$ из 12 н. HNO_3 ; 4 — полиамфолит АПФ 2-5 после сорбции $UO_2(NO_3)_2$ из 12 н. HNO_3 ; 5 — механическая смесь полиамфолита АПФ 2-5 и $UO_2(NO_3)_2$

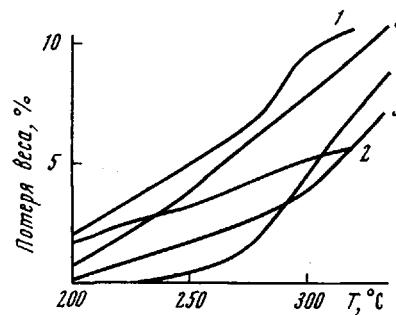


Рис. 9. Кривые ТГА:

1 — сорбционный комплекс $UO_2(NO_3)_2$ с фосфоновокислотным катионитом (из 12 н. HNO_3); 2 — фосфоновокислотный катионит; 3 — механическая смесь полиамфолита АПФ 2-5 и $UO_2(NO_3)_2$; 4 — сорбционный комплекс $UO_2(NO_3)_2$ с полиамфолитом АПФ 2-5; 5 — полиамфолит АПФ 2-5

тионитом и АПФ 2-5. Для сравнения и отнесения эффектов ДТА к тем или иным деструктивным процессам был исследован гексагидрат уранилнитрата и его механическая смесь с АПФ 2-5 при том же соотношении ПА: уранилнитрат, что и в сорбционном комплексе. Идентификация пиков ДТА для гексагидрата уранилнитрата (рис. 8) проведена путем сопоставления температур тепловых эффектов, данных фазовой диаграммы $UO_2(NO_3)_2 - H_2O$ [18] и термогравиметрического анализа, приведенных в работах [19, 20] и полученных нами.

При испытаниях комплексов ионитов с уранилнитратом по обычной методике с применением в качестве вещества сравнения Al_2O_3 кривые ДТА весьма слабо отличаются от тех же зависимостей в отсутствие уранилнитрата. Это связано с большой теплотой реакций, протекающих в самих ионитах (окисление, разрыв связи арил — Р и т. п.). Наложение тепловых эффектов, наблюдаемое в этом случае, не позволяет обнаруживать и идентифицировать эффекты, обусловленные наличием в структуре ионита соединений уранила. Для устранения указанного выше недостатка нами в качестве вещества сравнения были использованы идентичные с анализируемыми образцы ионитов, обработанные 12 н. HNO_3 . При этом во всех случаях во избежание неполного взаимного уничтожения аналогичных эффектов соблюдалось равенство испытуемой и контрольной навески в пересчете на исходный ионит. Предложенная нами дифференциальная методика позволяет изучать в чистом виде тепловые эффекты, обусловленные исключительно присутствием в ионите соединений уранила (рис. 8).

При использовании в качестве испытуемого образца и образца сравнения исходного ПА может быть получена кривая ДТА, наиболее близкая к нулевой линии *.

Данные ДТА (рис. 8), полученные при испытании комплекса уранил-

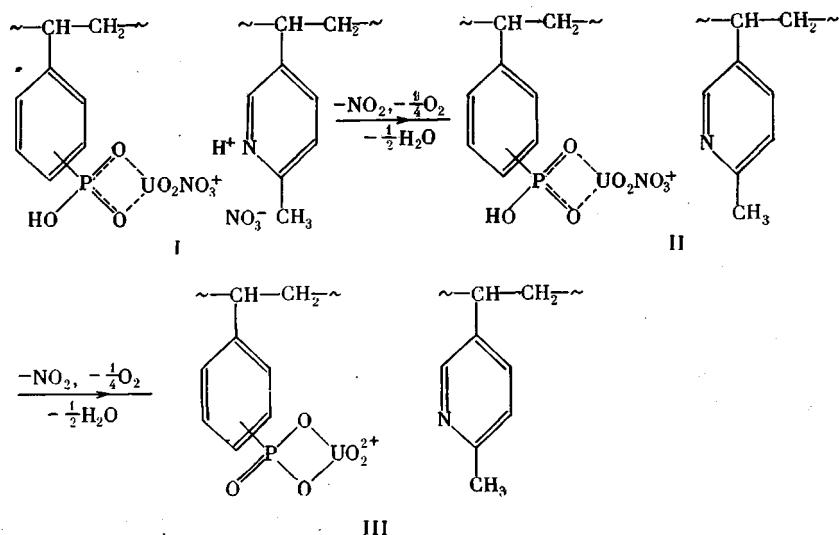
* Нулевая линия — кривая ДТА, полученная при отсутствии каких-либо деструктивных изменений в образцах при нагревании.

нитрата с фосфоновокислотным катионитом, подтверждают наличие сорбции по механизму комплексообразования (эндотермические эффекты денитрации при 260 и 330°). Термогравиметрические данные (рис. 9) в области температур до начала интенсивной термоокислительной деструкции катионита (<300°) свидетельствуют о потере веса сорбционного комплекса исключительно за счет денитрации молекул уранилнитрата, координированных по группам $\text{P}=\text{O}$. Поскольку солевые формы катионитов проявляют большую термическую устойчивость по сравнению с катионитами в H^+ -форме, меньшая термическая устойчивость сорбционного комплекса катионита может быть объяснена только присутствием в его структуре нерасщепленных или частично расщепленных молекул уранилнитрата.

Совершенно иная картина наблюдается для сорбционного комплекса ПА. После удаления азотной кислоты, сорбированной на пиридиновых группах (экзо- и эндотермический эффекты в области 200° на кривой ДТА, рис. 8), ПА, содержащий уранилнитрат, в интервале температур 200—300° имеет меньшие весовые потери, чем исходный ПА и механическая смесь уранилнитрата с ПА. В последнем случае для исключения взаимодействия ** компоненты смеси были предварительно прогреты при 200° для возможно полного удаления воды. При температуре более 300°, по-видимому, происходит денитрация моноуранилнитратиона $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)]^+$, потеря веса сорбционного комплекса возрастает и становится несколько больше, чем для незаряженного ПА, оставаясь, однако, меньше, чем для механической смеси компонентов (рис. 9).

На кривых ДТА (рис. 8) ПА после сорбции $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ из 12 н. HNO_3 и механической смеси ПА с $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ денитрация уранилнитрата (пик 240—260°) или азотокислой соли пиридина (пик в области 200°) сопровождается экзотермическим эффектом, а не эндотермическим как это обычно наблюдается при денитрации уранилнитрата. Очевидно, в этих температурных областях сразу после денитрации происходит окисление ПА выделяющимися окислами азота и кислородом. Небольшой экзотермический эффект при 200° наблюдался также для комплекса фосфоновокислотного катионита с уранилнитратом.

Таким образом, исходя из принятого механизма сорбции и строения сорбционного комплекса уранилнитрата с ПА, схему термоокислительного разложения этого комплекса можно представить:



** Полностью исключить взаимодействие уранилнитрата с ПА не удается, так как безводный уранилнитрат может быть получен только по специальным методикам [15].

Данные ИК-спектроскопии подтверждают наличие в конечном продукте разложения комплекса III нерастворимого в HNO_3 соединения типа фосфата уринала. По-видимому, денитрация промежуточного комплекса II ($>300^\circ$), при которой следует ожидать появления эндотермического эффекта (как и при денитрации уранилнитрата), происходит одновременно с окислением ионита выделяющейся азотной кислотой, сорбированной пиридиновыми группами (экзотермический эффект вследствие окисления), и кривая ДТА проходит вблизи нулевой линии. Незначительные отклонения от нулевой линии могут быть объяснены неполным взаимным уничтожением эффектов, а также различием в теплоемкости и теплопроводности сорбционного комплекса и исходного ПА, используемого в качестве вещества сравнения.

Экспериментальная часть

Потенциометрическое титрование. Навески ионита $0,3000 \pm 0,0003$ г в ВС-форме заливали 1 н. NaCl и соответственно 0,1 н. NaOH или 0,1 н. HCl в различных соотношениях так, чтобы общий объем электролита составлял 50 мл. Пробы оставляли на двое суток при периодическом встряхивании, после чего измеряли рН раствора на pH-метре ЛПУ-01-59 с точностью $\pm 0,04$ единицы pH. Для определения СОЕ растворы оттитровывали до pH 7. Значения pK_a рассчитывали по уравнению Хендersonа — Хассельбаха.

ИК-спектры ионитов снимали на двухлучевом спектрофотометре UR-10. Образцы в виде таблеток содержали от 8 до 12 мг ионита на 1 г КBr.

Определение СОЕ по растворам уранилнитрата. Навеску ионита $0,5000 \pm 0,0005$ г заливали 50 мл раствора уранилнитрата ($0,05\text{ M}$), полученного растворением $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 0,01—12 н. HNO_3 . Пробы оставляли при периодическом встряхивании на двое суток, отфильтровывали и определяли количество сорбированного UO_2^{2+} , измеряя количество урана, оставшееся в растворе, весовым методом [21].

Жидкостная хроматография на ионитах. Выделение азотной кислоты при сорбции $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ из раствора 6 н. HNO_3 обнаруживали на жидкостном хроматографе фирмы JEOL с дифференциальным детектором по различию в теплоте сорбции — десорбции входящего и выходящего раствора. Детекционные колонки содержали катионит КУ-2, рабочая колонка — в одном случае катионит КУ-2, в другом случае — АПФ-2. Элюент — 6 н. HNO_3 .

Термическое исследование. Испытания ионитов и их комплексов с уранилнитратом методами термического анализа проводили на дериватографе системы F. Paulik, I. Paulik, L. Erdey в атмосфере азота (содержание O_2 не более 0,1%); при испытании ионов навески — 0,17—0,60 г, средняя скорость подъема температуры в град/мин, чувствительность по ДТА и ДТГ — 1/10, вещество сравнения Al_2O_3 . При испытании сорбционных комплексов навески составляли 0,5—1,20 г, средняя скорость подъема температуры 3 град/мин, чувствительность по ДТА — 1/5 по ДТГ — 1/10, вещество сравнения — соответствующий ионит, обработанный 12 н. HNO_3 .

Выводы

1. Исследовано кислотно-основное равновесие для полiamмолитов с пиридиновыми и фосфонокислотными группами. Определены кажущиеся константы ионизации ионогенных групп. На основании данных потенциометрического титрования, ИК-спектроскопии и термического анализа показана специфика ионизации бифункциональных катионаобменных групп в процессах образования внутренних солей.

2. Найдено, что при сорбции происходит комплексообразование фосфонокислотных групп с тяжелыми металлами. Предложен механизм сорбции уранилнитрата из сильнокислотных сред с образованием четырехчленного цикла. Строение сорбционного комплекса подтверждено методами ИК-спектроскопии, жидкостной хроматографии и термического анализа.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
29 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Даванков, А. В. Смирнов, Ю. А. Лейкин, В. В. Коршак, Авт. свид. № 198 649, 1966, Бюлл. изобретений, 1967, № 14.
2. А. Альберт, Е. Сержент, Константы ионизации кислот и оснований, изд-во «Химия», 1964, стр. 108.
3. А. В. Смирнов, Ю. А. Лейкин, А. Б. Даванков, В. Ратайчак, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А10, 1937, 1968.
4. Ю. А. Лейкин, А. Б. Даванков, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А9, 619, 1967.
5. M. Falk, P. Giguere, Canad. J. Chem., 35, 1195, 1957.
6. G. E. Walrafen, J. Chem. Phys., 36, 1035, 1962.
7. D. E. C. Corbridge, J. Appl. Chem., 6, 456, 1956.
8. L. J. Bellamy, L. Beechler, J. Chem. Soc., 1953, 728.
9. Ю. А. Лейкин, А. В. Смирнов, А. Б. Даванков, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А10, 157, 1968.
10. Н. В. Аксельруд, Сб. Химия растворов редкоземельных элементов, Изд-во АН УССР, 1962, вып. III, стр. 23.
11. G. L. Caldow, A. B. Van Cleave, R. L. Eager, Canad. J. Chem., 38, 772, 1960.
12. В. Б. Шевченко, В. С. Шмидт, Э. А. Нена рокомов, Радиохимия, 3, 129, 1961.
13. T. V. Healy, J. Kennedy, G. M. Waind, J. Inorg. and Nucl. Chem., 10, 633, 1956.
14. Б. Тремийон, Разделение на ионообменных смолах, изд-во «Мир», 1967, стр. 68.
15. И. И. Липилина, Уран и его соединения, Изд-во АН СССР, 1959.
16. Н. М. Дятлова, Б. В. Жаданов, В. В. Медынцев, Химические реактивы и препараты, 30, 292, 1967.
17. Н. М. Дятлова, Диссертация, 1968.
18. W. L. Marshall, J. S. Gill, C. H. Secoy, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1867, 1951.
19. J. K. Dawson, E. Wait, K. Alcock, D. R. Chilton, J. Chem. Soc., 1956, 3531.
20. Ч. Харригтон, А. Рюэле, Технология производства урана, Госатомиздат, 1961, стр. 50.
21. В. Ф. Гиллебрандт, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман, Практическое руководство по неорганическому анализу, изд-во «Химия», 1966, стр. 527.

ACID-BASE EQUILIBRIUM AND COMPLEXATION ON POLYAMPHOLITES WITH PYRIDINE AND PHOSPHONIC ACID GROUPS

A. V. Smirnov, Yu. A. Letkin, A. B. Davankov, V. V. Korshak

Summary

On the basis of potentiometric titration, infrared spectroscopy, thermal analysis interaction of oppositely charged groups resulting in the internal salts and specificity of ionization of the bifunctional cation exchange groups have been investigated. Apparent ionization constants of the ionogenic groups have been calculated on Henderson — Hasselbach's equation. Sorption of heavy metals from strongly acidic media has been studied. Sorption of uranyl nitrate occurs due to complexation with phosphinic acid groups through rising of four-membered rings. Structure of the sorption complex is corroborated by means of infrared spectroscopy, liquid chromatography, thermal analysis.
