

Е. П. ЦИНЦЕВИЧ, И. П. АЛИМАРИН, Л. И. НИКОЛАЕВА

## СОРБЦИЯ ИНДИЯ ИОНООБМЕННЫМИ СМОЛАМИ ИЗ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ГАЛОИДОВОДОРОДНЫЕ КИСЛОТЫ

Применение метода ионного обмена позволяет изучать поведение элемента в растворе главным образом путем определения коэффициента распределения этого элемента между сорбентом и раствором, особенно в присутствии комплексобразующих веществ. В качестве последних могут применяться как органические соединения, так и галоидоводородные кислоты.

Краус, Нельсон и Смит [1] изучали анионообменным методом на сильно основной смоле Дауэкс-1 солянокислые растворы щелочных металлов, иона аммония, щелочноземельных металлов, элементов III группы, титана, ванадия, палладия, иридия и платины.

Отрицательную адсорбцию показывают щелочные металлы, ион аммония, щелочноземельные металлы, алюминий, иттрий и редкие земли; Ti(III), V(III), V(IV), Sc(III) слегка адсорбируются из концентрированной соляной кислоты, в то время как Ti(IV) и V(V) показывают значительную адсорбцию при этих условиях. Индий адсорбируется из растворов в интервале концентраций от 0,5 до 12 н.; в случае галлия адсорбция возрастает до концентрации 7 н., а затем уменьшается.

Енцш и Фротшер [2] повторили опыт, проделанный в [1], но только применили другой сильно основной анионит — вофатит L-150. Изучая адсорбируемость ряда элементов (алюминия, магния, лития, натрия, калия, мышьяка, четырехвалентного олова, кадмия, свинца, индия, никеля, трехвалентного железа, кобальта, марганца, двухвалентного железа, меди, цинка) из солянокислых растворов, эти авторы показали возможность количественного разделения ряда комбинаций элементов, например: Fe(III) — Fe(II); Al — Fe(III); Ni — Co; Fe(III) — Zn; а также разработали методики отделения In от Al, Fe(III) и As.

Енцш и Павлик [3] определили константы элюирования Fe, Pb, In, Cu, Sn(II), Sn(IV), Zn для 12,5—0,1 н. HCl на вофатите L=150 и на основании полученных данных установили оптимальные условия разделения In — Pb и In — Fe(III).

В настоящей работе изучалась сорбция индия из растворов, содержащих галоидоводородные кислоты, ионообменными смолами отечественных марок, а также влияние хлористого и бромистого натрия и йодистого калия на адсорбируемость индия при более низкой концентрации галоидоводородных кислот, а также действие этилового спирта.

Из литературных данных [4] известно, что индий легко образует комплексные соединения главным образом типов  $M_3[In\Gamma_6]$  (где  $\Gamma = F$  или  $Cl$ ) и  $M[In\Gamma_4]$  (где  $\Gamma = Cl, Br, J$ ); следовательно, представляло определенный интерес изучить поведение индия в растворах галоидоводородных кислот различной концентрации.

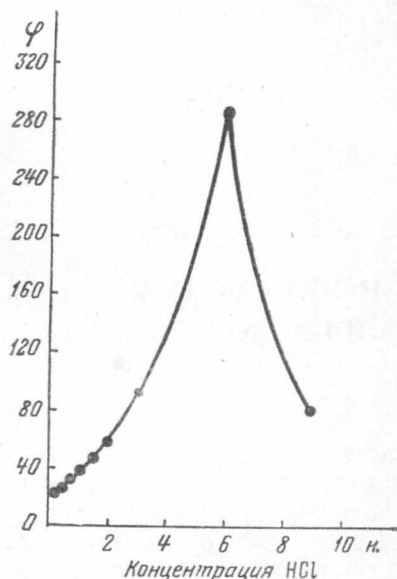


Рис. 1. Коэффициент распределения индия на анионите АН-2Ф в  $Cl^-$ -форме при различной концентрации соляной кислоты

дорода при нагревании на песчаной бане (хлорная кислота применялась для растворения потому, что она не является комплексообразующим веществом для индия).

В качестве сорбентов применялись катионит КУ-2 и анионит АН-2Ф. Смола КУ-2 употреблялась в  $H^+$ -форме, а смола АН-2Ф — в  $Cl^-$ ,  $Br^-$  и  $J^-$ -формах в зависимости от условий опыта. Для солянокислых растворов данные опытов приведены в табл. 1 и 2, а также на рис. 1.

Данные опытов свидетельствуют о том, что с увеличением концентрации соляной кислоты коэффициент распределения на катионите КУ-2 постепенно уменьшается и самая минимальная сорбция индия наблюдается из 3 н. раствора соляной кислоты; при дальнейшем увеличении концентрации кислоты сорбируемость несколько увеличивается.

На анионите (табл. 2, рис. 1) максимум сорбции сдвигается в более кислую область (концентрация соляной кислоты — 6 н.), что, по-видимому, объясняется природой анионита.

Снижение сорбируемости индия при более высокой концентрации соляной кислоты (9 н.) можно объяснить частичным образованием комплексного иона  $[InCl_6]^{-3}$ , низкую сорбируемость которого Краус, Нельсон и Смит [1] сравнивают с отрицательной сорбцией  $Ig(III)$ , для которого обычно пишется комплекс в виде  $[I\Gamma Cl_6]^{-3}$ .

Были определены коэффициенты распределения индия между ионообменной смолой и растворами галоидоводородных кислот различной концентрации. Точная навеска смолы встряхивалась с определенным объемом исследуемого раствора до достижения равновесия (предварительно определялось время равновесного распределения индия между раствором и сорбентом). Затем в аликвотной части раствора определялось содержание не поглощенного смолой индия в виде 8-оксихинолината; результаты выражались в виде коэффициента распределения  $\phi$ , вычисленного по формуле Томкинса и Майера [5].

Во всех опытах объем раствора равнялся 50 мл.

Раствор соли индия (концентрация 1 мг/мл) готовился растворением металлического индия в небольшом количестве 4 М раствора хлорной кислоты с прибавлением нескольких капель перекиси водорода.

Таблица 1

Коэффициент распределения индия ( $\varphi$ ) на катионите КУ-2 в  $Cl^-$ -форме при различной концентрации соляной кислоты  
(взято индия 3,21 мг, смолы 1 г)

Нормальность кислоты	Найдено индия в растворе, мг	$\varphi$
0,25	0,81	150,00
0,50	1,36	68,00
0,75	1,64	48,00
1,00	1,82	38,00
1,50	2,12	26,00
2,00	2,34	19,00
3,00	2,59	12,00
6,00	2,40	17,00
9,00	2,08	27,00

Таблица 2

Коэффициент распределения индия ( $\varphi$ ) на анионите АН-2Ф в  $Cl^-$ -форме при различной концентрации соляной кислоты  
(взято индия 3,21 мг, смолы 1,5 г)

Нормальность соляной кислоты	Найдено индия в растворе, мг	$\varphi$
0,25	1,81	26,00
0,50	1,71	29,00
0,75	1,61	33,00
1,00	1,49	38,00
1,50	1,31	48,00
2,00	1,16	59,00
3,00	0,84	93,00
6,00	0,34	281,00
9,00	0,94	80,00

Изучение поведения индия в растворе бромистоводородной и йодистоводородной кислот проводилось только на анионите АН-2Ф, переведенном соответственно в формы  $Bg^-$  и  $J^-$  обработкой 10-процентными растворами соответствующих калиевых солей ( $KBg$  или  $KJ$ ), а затем — 1 н. растворами кислот ( $HBg$  или  $HJ$ ); избыток кислот отмывался водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому, после чего анионит высушиванием на воздухе доводился до воздушно-сухого состояния.

Результаты опытов даны в табл. 3 и 4, а также на рис. 2 и 3.

Из полученных результатов следует, что йодсодержащий комплексный ион индия взаимодействует со смолой сильнее, чем бромсодержащий (максимум адсорбируемости его лежит при более низкой концентрации кислоты); слабее всех взаимодействует со смолой хлорсо-

Таблица 3

Коэффициент распределения индия ( $\varphi$ ) на анионите АН-2Ф в Вг--форме при различной концентрации бромистоводородной кислоты (взято индия 3,02 мг, смолы 1 г)

Нормальность кислоты	Найдено индия в растворе, мг	$\varphi$
0,1	3,02	0,00
0,5	2,80	4,00
1,0	2,70	6,00
2,0	2,48	10,50
2,5	2,00	25,00
3,0	1,57	45,00
3,5	2,16	20,00
4,0	2,87	2,50

Таблица 4

Коэффициент распределения индия ( $\varphi$ ) на анионите АН-2Ф в J--форме при различной концентрации йодистоводородной кислоты (взято индия 3,02 мг, смолы 1 г)

Нормальность кислоты	Найдено индия в растворе, мг	$\varphi$
0,1	2,99	0,50
0,5	2,96	1,00
1,0	2,13	20,50
1,5	1,61	43,50
2,0	1,16	80,00
2,5	1,87	30,50
3,0	2,53	9,50
4,0	2,70	5,50

державший ион; это вполне согласуется с данными Ирвинга и Россоти [4].

Было изучено влияние хлористого натрия, бромистого натрия и йодистого калия как одноименных ионов, с одной стороны, уменьшающих диссоциацию соответствующих комплексных ионов и, с другой стороны, способствующих образованию этих ионов при более низкой концентрации кислот.

Соответствующие данные приведены в табл. 5—7 и на рис. 4—6.

Результаты опытов указывают, что добавление хлористого натрия способствует увеличению сорбируемости индия, так как вызывает повышение концентрации комплексного иона  $[\text{InCl}_4]^-$ .

Следует отметить, что с увеличением кислотности раствора максимум сорбируемости сдвигается в сторону растворов, содержащих меньшее количество хлористого натрия.

Так для 1 н. HCl оптимальные количества хлористого натрия 2 г, для 2 н. HCl — 2 г и для 3 н. HCl — 1 г.

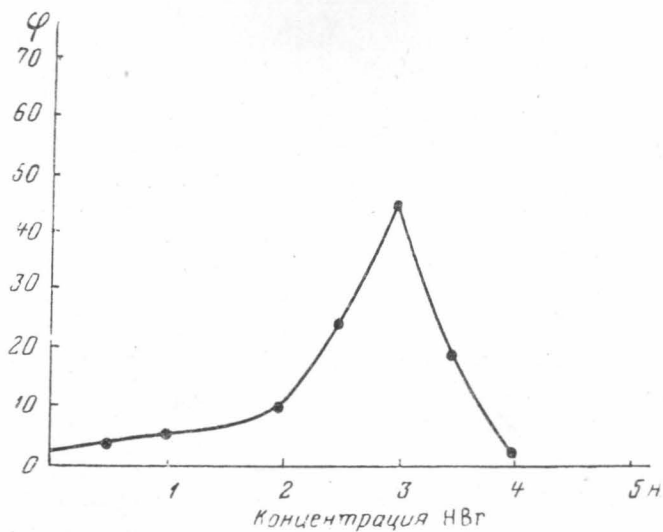


Рис. 2. Коэффициент распределения индия на анионите AN-2Ф в Br<sup>-</sup>-форме при различной концентрации бромистоводородной кислоты

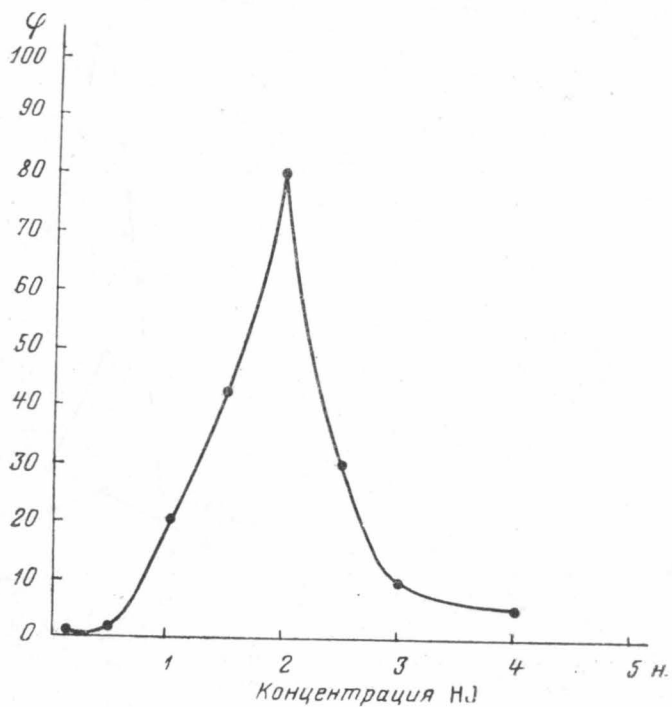


Рис. 3. Коэффициент распределения индия на анионите AN-2Ф в I<sup>-</sup>-форме при различной концентрации йодистоводородной кислоты

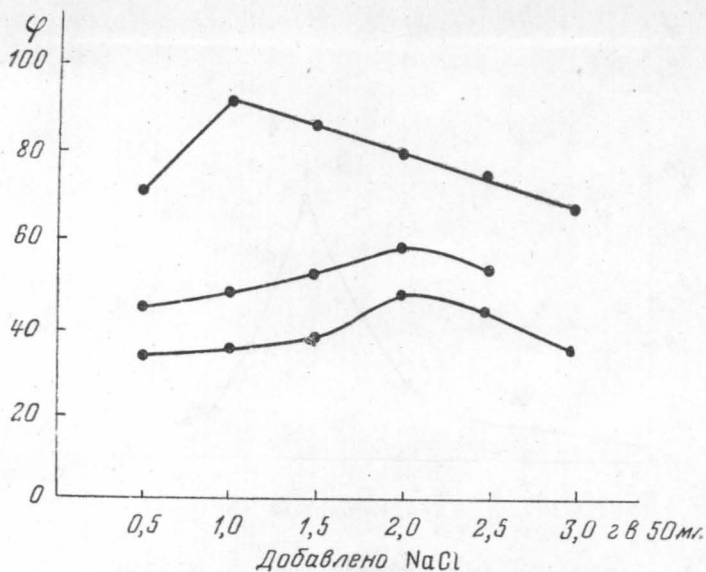


Рис. 4. Коэффициент распределения иодия на анионите АН-2Ф в Cl-форме из солянокислых растворов с добавкой различных количеств хлористого натрия

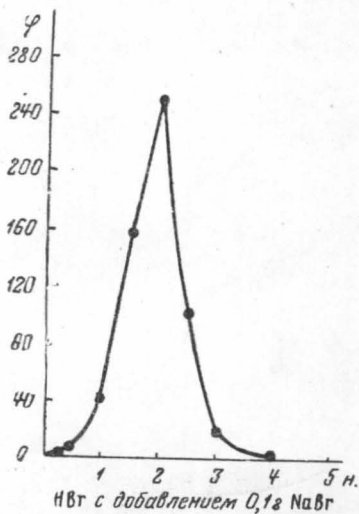


Рис. 5. Коэффициент распределения иодия на анионите АН-2Ф в Br-форме из растворов, содержащих бромистоводородную кислоту с добавкой 0,1 г бромистого натрия

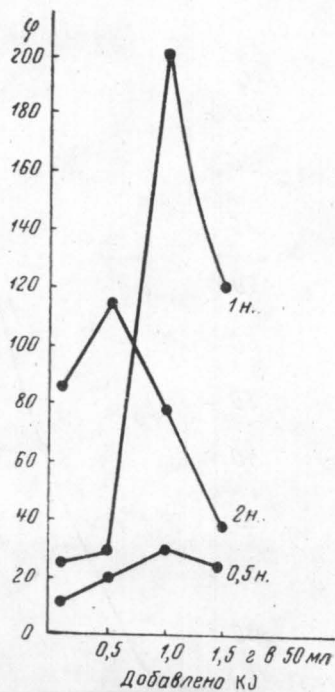


Рис. 6. Коэффициент распределения иодия на анионите АН-2Ф в J-форме из растворов, содержащих йодистоводородную кислоту с добавкой различных количеств йодистого калия

Таблица 5

Коэффициент распределения индия ( $\varphi$ ) на анионите АН-2Ф в Cl<sup>-</sup>-форме при различной концентрации соляной кислоты с добавкой хлористого натрия (взято индия 2,82 мг, смолы 1,5 г)

Нормальность кислоты	Количество хлористого натрия, г	Найдено индия в растворе, мг	$\varphi$
1	0,5	1,42	32,63
	1,0	1,37	34,96
	1,5	1,31	37,96
	2,0	1,16	47,60
	2,5	1,22	43,62
	3,0	1,36	35,63
2	0,5	1,21	43,29
	1,0	1,16	47,60
	1,5	1,09	52,61
	2,0	1,02	58,60
	2,5	1,08	53,61
3	0,5	0,89	71,92
	1,0	0,75	91,90
	1,5	0,78	86,91
	2,0	0,83	79,92
	2,5	0,87	74,59
	3,0	0,93	67,59

Таблица 6

Коэффициент распределения индия ( $\varphi$ ) на анионите АН-2Ф в Br<sup>-</sup>-форме при различной концентрации бромистоводородной кислоты с добавкой 0,1 г бромистого натрия (взято индия 3,02 мг, смолы 1 г)

Нормальность кислоты	Найдено индия в растворе, мг	$\varphi$
0,1	3,02	0,00
0,2	2,78	4,30
0,5	2,76	4,50
1,0	1,60	44,00
1,5	0,72	160,00
2,0	0,50	252,00
2,5	1,00	101,00
3,0	2,20	18,50
4,0	3,02	0,00

Как видно из данных, приведенных в табл. 6 и 7, прибавление соли с одноименным ионом значительно увеличивает сорбируемость и при более низкой концентрации кислот.

Изучалось также влияние спирта на сорбируемость индия из солянокислых растворов на анионите АН-2Ф в Cl<sup>-</sup>-форме.

Данные опытов приведены в табл. 8.

Таблица 7

Коэффициент распределения индия ( $\varphi$ ) на анионите АН-2Ф в J--форме при различной концентрации йодистоводородной кислоты с добавкой йодистого калия (взято индия 3,02 мг, смолы 1 г)

Нормальность кислоты	Количество йодистого калия, г	Найдено индия в растворе, мг	$\varphi$
0,5	0,1	2,45	11,50
	0,5	2,13	20,00
	1,0	1,90	30,00
	1,5	2,00	25,50
1	0,1	2,01	25,00
	0,5	1,90	30,00
	1,0	0,61	200,00
	1,5	0,89	120,00
2	0,1	1,10	85,00
	0,5	0,90	115,00
	1,0	1,16	80,00
	1,5	1,69	40,00

Таблица 8

Коэффициент распределения индия ( $\varphi$ ) на анионите АН-2Ф в С1--форме при различной концентрации соляной кислоты с добавкой этилового спирта (взято индия 3,02 мг, смолы 1 г)

Нормальность кислоты	Количество спирта, мл	Найдено индия в растворе, мг	$\varphi$
1	20	1,43	55,00
	30	1,08	90,00
	40	0,68	172,00
2	20	0,97	105,00
	30	0,70	165,00
	40	0,46	275,00
3	20	0,71	160,00
	30	0,55	220,00
	40	0,32	400,00

Из приведенных данных следует, что наличие спирта в растворе влечет за собой повышение коэффициента распределения. Это говорит о том, что увеличение сорбируемости индия является следствием уменьшения диссоциации комплексного иона индия.

### Выводы

1. Изучена сорбируемость индия из солянокислых растворов (на катионите КУ-2 и анионите АН-2Ф) и из растворов бромистоводородной и йодистоводородной кислот (на анионите АН-2Ф) различной концен-



трации и определены соответствующие коэффициенты распределения.

2. Изучено влияние хлористого натрия, бромистого натрия и йодистого калия на сорбируемость индия. Замечено, что с увеличением кислотности раствора максимум сорбируемости сдвигается в сторону растворов, содержащих меньшее количество солей с одноименным ионом.

3. Установлено, что прибавление этилового спирта (от 40 до 80% по объему) повышает сорбируемость индия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kraus K. A., Nelson F., Smith G. J. *Phys. Chem.*, **58**, 11, 1954.
2. Jenzsch D., Frotsher J. *Z. analyt. Chem.*, **144**, № 1, 17, 1955.
3. Jenzsch D., Pawlik I. *Z. analyt. Chem.*, **146**, № 2, 88, 1955.
4. Irving H. M., Rossotti F. J. C. *Analyst*, **77**, 801, 1952.
5. Tompkins E. R., Mayer S. W. *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2859, 1947.

Поступила в редакцию  
3. 10 1958 г.

Кафедра  
аналитической химии