

Фосфат хрома и его некоторые ионообменные свойства*

Л. СИРТЕШ, Л. ЖИНКА

*Институт изотопов,
Будапешт*

Приготовили фосфат хрома, который относится к группе гелеобразных синтетических неорганических ионитов. При изучении его химических свойств было обнаружено, что фосфат хрома является полифункциональным катионитом, в котором водородные ионы, способные к обмену, возникают диссоциацией фосфатных групп. Фосфат хрома свойствами и механизмом обмена похож на фосфат цирконила.

Приготовленный нами фосфат хрома относится к группе гелеобразных синтетических неорганических ионитов таких, как, например, фосфат цирконила или фосфаты других металлов этой группы периодической системы элементов.

Экспериментальная часть

1. Ионит был приготовлен по методу Г. Брауэра [1], т. е. определенное количество окиси хрома Cr_2O_3 растворялось в воде. В раствор добавлялось необходимое количество фосфорной кислоты, потом смесь нагревалась до температуры 80° и при этой температуре прибавлялось необходимое количество водного раствора гидразингидрата. Осадок, образовавшийся после 24 часового отстаивания, отфильтровался, промылся дистиллированной водой до значения рН 4. После сушки и измельчения отбиралась фракция с размером частиц 43—49 *меш*.

В таб. 1 приводится порядок образцов, отличающихся друг от друга по количеству избыточной фосфорной кислоты.

Таблица 1

Номер образца	Избыток H_3PO_4 %	Температура	
		осаждения	высушивания
1	0	40	80
2	100	40	80
3	200	40	80

2. Определение отношения фосфаты—хром проводилось обычными аналитическими методами [2], т. е. фосфат определялся по методу Винклера в виде магнийаммонийфосфата, а хром после прокаливании в виде окиси хрома. Полученные данные приведены в таб. 2.

3. Химическая стойкость ионита оценивалась по его растворимости в различных реагентах. Для этой цели бралась навеска ионита 0,5 г, которая помещалась в опреде-

* Доклад на Конференции по радиохимии в г. Братислава, ЧССР, 6.—10. сентября 1966 г.

Таблица 2

Номер образца	Избыток H_3PO_4 %	Отношение PO_4/Cr	
		начальное	истинное
1	0	1,0	0,55
2	100	2,0	0,83
3	200	3,0	0,97

ленные растворы (100 мл) и этот раствор стоял в течение 10 дней при комнатной температуре. После этого раствор фильтровался и определялось в нем количество фосфатов по выше описанному методу.

Полученные данные приведены в таб. 3.

Таблица 3

Номер образца	Растворимость г/мл			
	дистил. вода	0,1-н HCl	0,1-н HNO_3	0,1-н NaOH
1	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$
2	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$
3	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$

4. При определении емкости был использован метод меченных атомов [3]. К 0,1 г ионита добавлялось трех—четырёхкратное количество соответствующего растворителя и 10—30 мккюри радиоизотопа, находящегося в таком же соединении и растворителе, как носитель. Объем пробы доводился до 10 мл и для измерения активности отбиралось из него 0,1 мл. После высушивания активность определялась сцинтилляционным счетчиком и значение емкости рассчитывалось по разности импульсов до и после равновесия. При определении общая ошибка измерения не превышала 5%. Емкость определялась в зависимости от избыточного количества фосфорной кислоты, а также от значения рН. Полученные данные изображены на рис. 1, 2 и приведены в таб. 4.

5. Коэффициент распределения определялся по системе $Rb^+—Cs^+$ по уже описанной выше методике, с той разницей, что в этом случае ионит не был загружен максимально. Результаты измерений приведены в таб. 5 и изображены на рис. 3—5.

6. Опыты на колоннах проводились при следующих условиях: размер частиц используемого фосфата хрома был равен 43—49 меш, а размеры колонны — высота 400 мм,

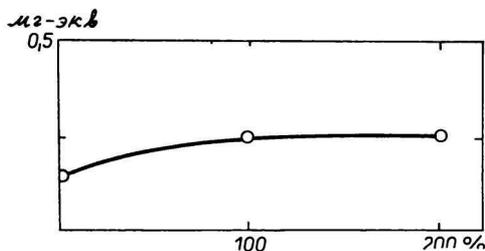


Рис. 1. Зависимость емкости от количества фосфорной кислоты.

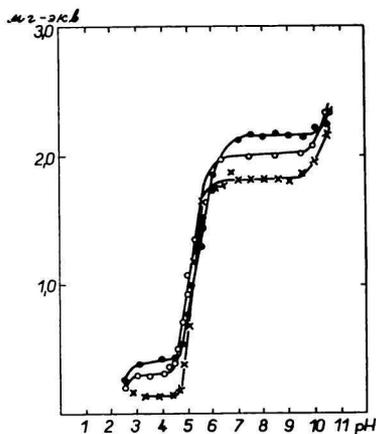


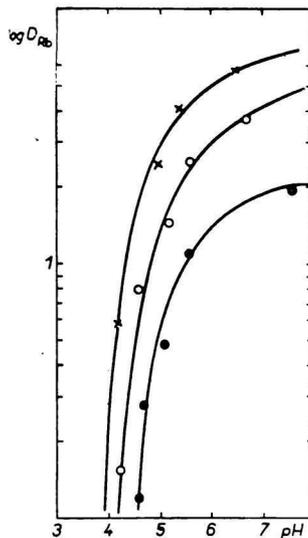
Рис. 2. Зависимость емкости от величины

рН.

× 1

○ 2

● 3

Рис. 3. Зависимость коэффициента
распределения ($\log D_{Rb}$) от величины рН.

× 0,1 мг-экв

○ 0,2 мг-экв

● 0,5 мг-экв

диаметр 10 мм. Нагрузку колонны выбрали равной 10 %. Скорость нанесения и элюции ионов были равны $0,18 \text{ см}^3/\text{мин}$. В качестве элюэнта использовалась соляная кислота различной концентрации и полученные результаты изображены на рис. 6.

Полученные данные показывают, что приготовление ионита с избытком фосфорной

Таблица 4

рН	Время достижения равновесия мин.	Емкость мг-экв		
		1	2	3
2,5	5	0,17	0,25	0,25
3,0	—	0,14	0,30	0,36
3,5	—	0,15	0,30	0,39
4,0	13	0,14	0,31	0,40
4,5	—	0,14	0,38	0,43
5,0	19	0,68	0,92	0,76
5,5	—	1,31	1,52	1,30
6,0	24	1,74	1,81	1,76
6,5	—	1,79	1,98	1,97
7,0	30	1,81	2,01	2,11
7,5	—	1,82	2,00	2,16
8,0	35	1,81	2,01	2,15
8,5	—	1,81	2,01	2,17
9,0	—	1,80	2,02	2,16
10,0	—	1,95	2,08	2,19
10,5	—	2,17	2,34	2,32

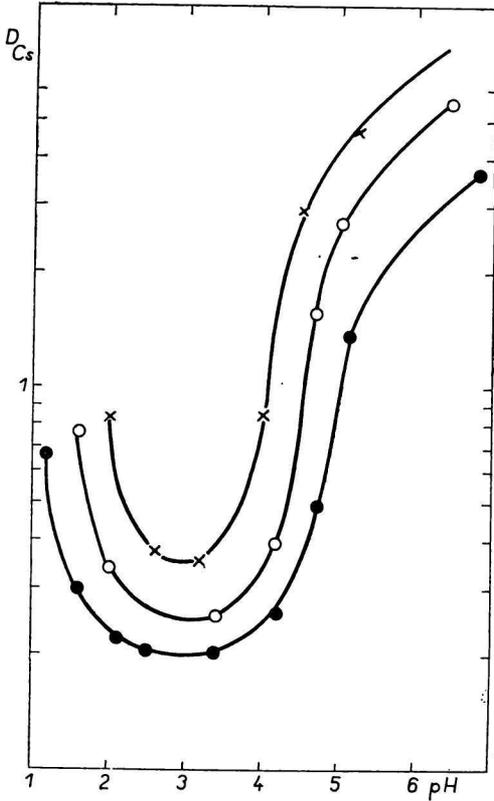


Рис. 4. Зависимость коэффициента распределения ($\log D_{Cs}$) от величины рН.

- × 0,1 мг-эquiv
- 0,2 мг-эquiv
- 0,5 мг-эquiv

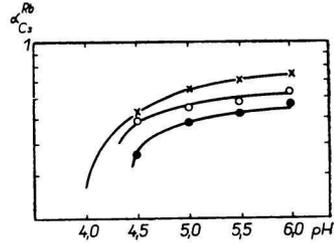


Рис. 5. Зависимость константы селективности (α_{Cs}^{Rb}) от величины рН.

- × 0,1
- 0,2
- 0,5

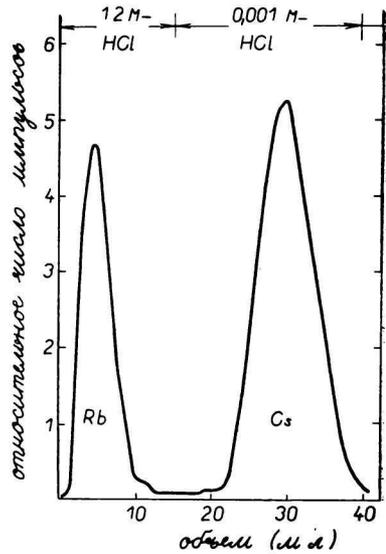


Рис. 6. Кривая элюирования.

Таблица 5

рН	$\log D_{Rb}$ мг-эquiv			$\log D_{Cs}$ мг-эquiv			$\log \alpha_{Cs}^{Rb}$		
	0,1	0,2	0,5	0,1	0,2	0,5	0,1	0,2	0,5
3,5	0	0	0	0,41	0,26	0,21	—	—	—
4,0	0,23	0,03	0	0,88	0,33	0,24	0,26	0,09	—
4,5	1,45	0,45	0,13	2,80	0,94	0,36	0,52	0,48	0,36
5,0	2,80	1,45	0,50	4,40	2,70	1,05	0,64	0,54	0,48
5,5	4,0	2,20	1,0	5,80	3,85	1,95	0,69	0,57	0,51
6,0	4,95	2,95	1,46	6,80	4,75	2,60	0,73	0,62	0,56

кислоты является нецелесообразным, так как она практически не влияет на качества ионита. Растворимость ионитов в 0,1-н кислотах (10^{-6}) на два порядка ниже, чем в воде и в 0,1-н растворе щелочи (10^{-4}), вероятно, в результате повышенного гидролиза фосфатной группы. Так как по растворимости можно судить о химической устойчивости, следует, что ионит более устойчив в кислых средах и менее в щелочных.

Результаты измерения емкости показывают, что она не изменяется с увеличением количества фосфорной кислоты ($\sim 0,2$ мг-экв при $\text{pH} \neq 2,5$) и на рис. 2 получается явный излом (~ 2 мг-экв) в интервале pH 5,5—9,5. Из сопоставления данного результата с данными по диссоциации фосфорной кислоты [4] вытекает, что фосфатные группы в ионите находятся в основном в виде H_2PO_4^- .

На основе данных, приведенных в таб. 4, можно предполагать возможность разделения ионов $\text{Rb}^+ - \text{Cs}^+$, что подтверждается полученной нами кривой элюирования.

FOSFOREČNAN CHROMITÝ AKO VYMIENÁČ IÓNOV

L. Szirtes, L. Zsinka

Ústav izotopov,
Budapest

Pripravil sa fosforečnan chromitý, ktorý patrí do skupiny gélovitých syntetických anorganických vymieňačov iónov. Pri štúdiu jeho chemických vlastností sa zistilo, že fosforečnan chromitý je polyfunkčný vymieňač katiónov, v ktorom výmenyschopné vodíkové ióny vznikajú disociáciou fosforečnanových skupín. Fosforečnan chromitý sa vlastnosťami a mechanizmom výmeny podobá fosforečnanu zirkonylu.

CHROMIC PHOSPHATE AND SOME OF ITS ION-EXCHANGING PROPERTIES

L. Szirtes, L. Zsinka

Institute of Isotopes,
Budapest

Chromic phosphate, one of the synthetic inorganic ion-exchanging gels, was prepared. It was found that it is a polyfunctional cation-exchanger in which the exchangeable hydrogen ions originate by dissociation of the phosphate groups. Chromic phosphate, with its ion-exchanging properties and its mechanism of exchange, resembles the zirkonyl phosphate.

Preložila V. Šašková

ЛИТЕРАТУРА

1. Brauer G., *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*. Enke Verlag., Stuttgart 1960.
2. Erdely L., *Sulyszerinti analizis I—III*. Akadémiai kiadó, Budapest 1960.
3. Szirtes L., Zaborenko K. B., Zsinka L., *1^s Magyar Radiokémiai Konferencia*, Debrecen 1965, nov.
4. Butler I. N., *Ionic Equilibrium*. Addison-Wesley Publ. Co., Massachusetts 1960.

Адрес авторов:

Л. Сиртеш, Л. Жинка, Институт изотопов, Будапешт.