

Instytut Chemii UMCS
Zakład Chemii Fizycznej
Kierownik: prof. dr Andrzej Waksmundzki

Andrzej WAKSMUNDZKI, Zbigniew HUBICKI

**Wymiana jonowa Co, Ni, Zn i Fe³ na kationicie Zerolit 225×8
w rozpuszczalniku mieszanym DMSO—H₂O—4%NH₄SCN**

Ионообмен Co, Ni, Cu, Zn, Fe³ на катионите Zerolit 225×8
в смешанном растворителе DMSO—H₂O—4% NH₄SCN

Ion Exchange of Co, Ni, Cu, Zn and Fe³ on Zerolite 225×8 with Application
of a Mixed Solvent DMSO—H₂O—4%NH₄SCN

Podstawą chromatograficznego rozdziału jonów na jonitach są różnice w równowagach jonowymiennych, ustalających się pomiędzy jonami a jonitem. Dla każdego jonu równowaga jonowymienna jest zależna od wielu własności zarówno jonitu, jak i jonu wymienianego, a między innymi zależy od rodzaju grup funkcyjnych, wielkości ziarna, porowatości i stopnia usieciowania jonitu oraz od promienia jonowego, wartościowości, polaryzowalności i stężenia jonu wymienianego w roztworze zewnętrznym.

Woda nie jest jedynym rozpuszczalnikiem, pozwalającym na wymianę jonową [1, 2, 3]. Są także i inne rozpuszczalniki o wysokich stałych dielektrycznych, w których większość zwyczajnych jonitów nie rozpuszcza się; do nich należą:

formamid (o stałej dielektrycznej)	126
ciekły amoniak	22
glikol etylowy	41
metanol	31
etanol	26
aceton	27

Z tych rozpuszczalników zwłaszcza trzy ostatnie mają dość duże praktyczne znaczenie w wymianie jonowej. Mogą być one używane z dodatkiem albo bez dodatku wody. W rozpuszczalnikach tych niektóre substan-

cje rozpuszczają się o wiele lepiej niż w wodzie, np. wiele kwasów organicznych [4].

Bardzo często zastosowanie rozpuszczalników organicznych prowadzi do zdecydowanie lepszych efektów rozdzielania niżeli byłoby to możliwe przy użyciu wody.

Teoria wymiany jonowej stosuje się w zasadzie do każdego rozpuszczalnika, oczywiście natura rozpuszczalnika odgrywa dużą rolę w procesach rozpuszczania, dysocjacji i solwatacji substancji rozpuszczonych.

Równowaga sorpcji zależy od stopnia dysocjacji w jonicie i w roztworze, od ciśnienia pęcznienia jonitu, od tworzenia się kompleksów [5, 6] oraz od innych specyficznych oddziaływań [7]. Zasadniczo na wszystkie te zjawiska wpływa natura rozpuszczalnika.

Równowaga sorpcji jest szczególnie silnie uwarunkowana zmianą rozpuszczalnika, jeżeli równocześnie zachodzą takie specyficzne oddziaływania, jak np. tworzenie się kompleksów. Trwałość i rozpuszczalność kompleksów w dużej mierze zależy od natury rozpuszczalnika [1, 2, 3, 6]. Sorpcja elektrolitów na ogół jest dużo silniejsza w organicznych mieszaninach rozpuszczalników niż w wodzie. Takim rozpuszczalnikiem o dużej stałej dielektrycznej i o dużym momencie dipolowym, mieszającym się w każdym stosunku z wodą, jest dwumetylosulfotlenek; w skrócie zwany DMSO [8].

W przedłożonej pracy postanowiono zbadać zagadnienie, w jakim stopniu zawartość DMSO w wodzie będzie wpływać na zmianę objętości progowej kationów: Co, Ni, Cu, Zn, Fe, jako że DMSO posiada silnie kompleksujące własności [9, 10, 11, 12, 13].

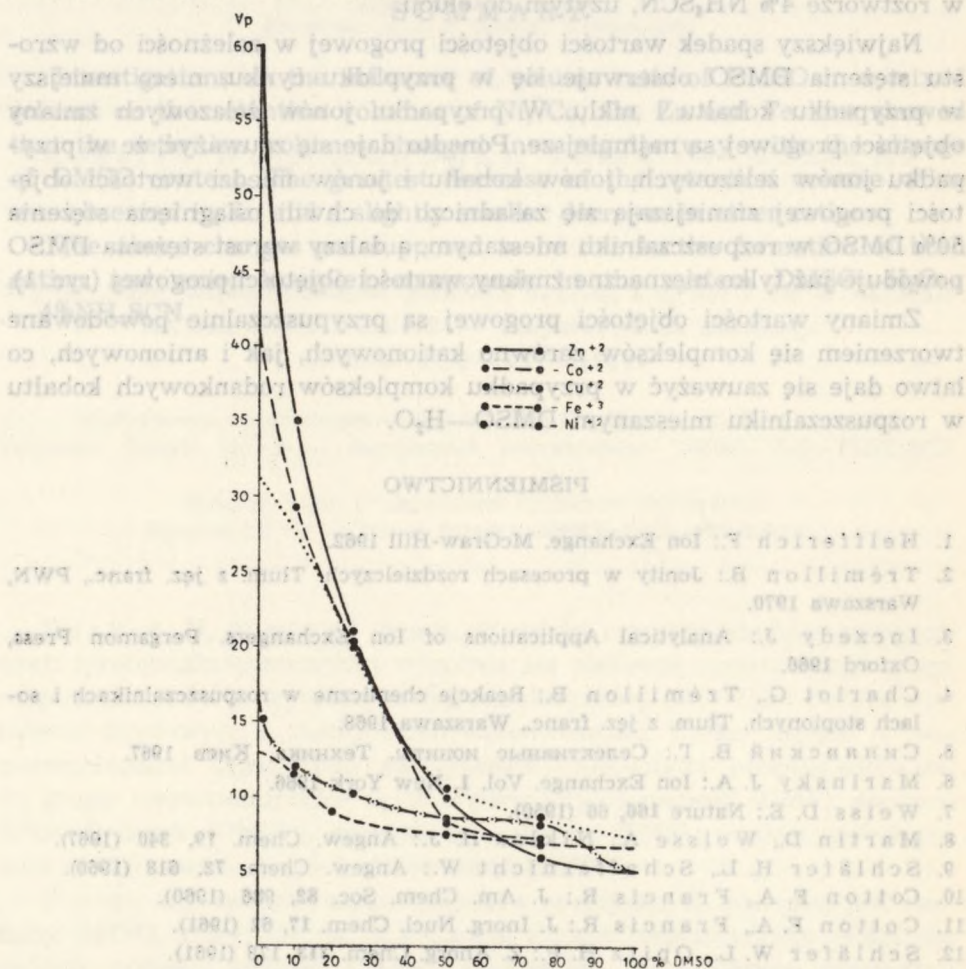
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do badań eksperymentalnych wybrano kationy: Co, Ni, Cu, Zn i Fe³⁺, o których wiadano, że można je rozdzielić wodnymi roztworami rodanku amonowego na kationicie [3].

Do przeprowadzenia poszczególnych elucji posługiwano się kolumną o wysokości złoża kationitu Zerolit 225×8 16 cm i przekroju 1,1 cm.

Zerolit 225×8 o ziarnie 16—52 mesh oczyszczano od żelaza, przemywając go 3n HCl czda aż do zaniku reakcji rodankowej na jony żelazowe, a następnie przemywano jonit wodą destylowaną. Z kolei przez jonit przepuszczano 5% roztwór NH₄Cl, ponownie przemywano wodą destylowaną aż do zaniku w wycieku reakcji na jony chlorkowe. Następnie na każdą kolumnę o wysokości złoża kationitu 16 cm wprowadzono odpowiednie ilości badanych soli (azotanów: niklu, kobaltu, miedzi, cynku i żelaza trójwartościowego, licząc w każdym przypadku na 30 mg danego metalu) rozpuszczone w odpowiednim rozpuszczalniku mieszanym o różnym sto-

sunku objętościowym DMSO—H₂O. Następnie prowadzono elucję roztworem 4% NH₄SCN w wodzie, DMSO oraz w odpowiednim rozpuszczalniku mieszanym o różnym stosunku objętościowym DMSO—H₂O. We wszystkich przypadkach utrzymywano stałą szybkość elucji 0,4 cm/min.



Ryc. 1. Zmiany objętości progowej w zależności od stężenia DMSO w wodnym roztworze 4% NH₄SCN

Wyciek odbierano frakcjami o objętości 1 ml. Objętości progowe były wyznaczone dla poszczególnych pierwiastków przy użyciu specyficznych odczynników, tj. dla niklu dwumetyloglioksymem, dla miedzi i cynku — ditizonem, dla kobaltu — nitrozoβnaftolem oraz żelaza — kwasem sulfosalicylowym kolorymetrycznie.

Poszczególne zależności objętości progowej od stężenia DMSO są zilustrowane na wykresach (ryc. 1).

WNIOSKI

Uzyskane wyniki doświadczalne wykazują, że we wszystkich badanych przypadkach objętości progowe maleją wraz ze wzrostem stężenia DMSO w roztworze 4% NH_4SCN , użytym do elucji.

Największy spadek wartości objętości progowej w zależności od wzrostu stężenia DMSO obserwuje się w przypadku cynku, nieco mniejszy w przypadku kobaltu i niklu. W przypadku jonów żelazowych zmiany objętości progowej są najmniejsze. Ponadto daje się zauważyć, że w przypadku jonów żelazowych, jonów kobaltu i jonów miedzi wartości objętości progowej zmniejszają się zasadniczo do chwili osiągnięcia stężenia 50% DMSO w rozpuszczalniku mieszanym, a dalszy wzrost stężenia DMSO powoduje już tylko nieznaczne zmiany wartości objętości progowej (ryc. 1).

Zmiany wartości objętości progowej są przypuszczalnie powodowane tworzeniem się kompleksów zarówno kationowych, jak i anionowych, co łatwo daje się zauważyć w przypadku kompleksów rodankowych kobaltu w rozpuszczalniku mieszanym DMSO— H_2O .

PIŚMIENNICTWO

1. Helfferich F.: Ion Exchange. McGraw-Hill 1962.
2. Trémillon B.: Jonity w procesach rozdzielczych. Tłum. z jęz. franc., PWN, Warszawa 1970.
3. Inczedy J.: Analytical Applications of Ion Exchangers. Pergamon Press, Oxford 1966.
4. Charlot G., Trémillon B.: Reakcje chemiczne w rozpuszczalnikach i solach stopionych. Tłum. z jęz. franc., Warszawa 1968.
5. Синяевский В. Г.: Селективные иониты, Техника, Киев 1967.
6. Marinsky J. A.: Ion Exchange. Vol. 1, New York 1966.
7. Weiss D. E.: Nature **166**, 66 (1950).
8. Martin D., Weisse A., Niklas H. J.: Angew. Chem. **79**, 340 (1967).
9. Schläfer H. L., Schaffernicht W.: Angew. Chem. **72**, 618 (1960).
10. Cotton F. A., Francis R.: J. Am. Chem. Soc. **82**, 986 (1960).
11. Cotton F. A., Francis R.: J. Inorg. Nucl. Chem. **17**, 62 (1961).
12. Schläfer W. L., Opitz H. P.: Z. Anorg. Chem. **313**, 178 (1961).
13. Schläfer W. L., Wille H. W.: Z. Anorg. Chem. **340**, 40 (1965).

РЕЗЮМЕ

Исследовано влияние объемной пропорции DMSO в смешанном растворителе на объемы удерживания следующих ионов: Ni, Co, Cu, Zn, Fe^{+3} . Констатировано, что объемы удерживания изменяются регулярно и одновременно с увеличением содержания DMSO. Самое большое падение объемного удерживания наблюдается у Zn; несколько меньшее падение у других катионов. Вышеуказанные из-

менения вызваны, по всей вероятности, образованием как катионных, так и анионных комплексных соединений в системе DMSO — H₂O — 4% NH₄SCN.

SUMMARY

Investigations on the influence of volume ratio of DMSO in a mixed solvent on the retention volumes of Ni, Co, Cu, Zn and Fe ions showed that the retention volumes changed in a regular way with the change of DMSO content. The greatest decrease of the retention volume value was observed in Zn and a slightly smaller decrease in other cations.

The above changes are supposed to be due to the formation of both cation and anion complex compounds in the system DMSO—H₂O—4%NH₄SCN.

Determination of Separation Factors in the System:
Zerolite 225×8 — Mixed Solvent DMSO—H₂O—4%NH₄SCN

Parker [1, 2] zwrócił uwagę, że wśród rozpuszczalników aprotycznych (protonoakceptorowych) wyróżnia się nieliczna zresztą dotąd grupa rozpuszczalników o wysokiej stałej dielektrycznej ($D > 15$) i dużym momencie dipolowym, o szczególnych właściwościach. Parker narwał je rozpuszczalnikami dipolowymi aprotycznymi. Głównymi przedstawicielami tej grupy rozpuszczalników są: N,N-dwumetyloformamid (DMF), dwumetylosulfotlenek (DMSO), czterometylosulfolan (TMS), węgiel etyloteglikolu (CEG), sześciometylofosforotriamid (HMPT).

Z grupy dipolowych rozpuszczalników aprotycznych najlepiej jest zbadany DMSO, który, jak na to wskazują zmiany współczynnika załamania światła, gęstości, lepkości i ciepła właściwego, ma strukturę uporządkowaną, ulegającą zmianom w temp. 40–60°C. Schäfer i Schaffernicht [3] sugerują dla DMSO strukturę łańcuchową, wywołaną wiązaniami wodorowymi między polarnym tlenem i wodorem z grupy metylowej. Ponadto Parker [2] zakłada możliwość powstawania struktury łańcucha zamkniętego, spowodowaną wiązaniami między atomami siarki i tlenu.

