

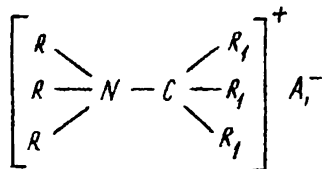
И. А. Шевчук, Т. Н. Симонова, А. В. Добрыдин

ЭКСТРАГЕНТЫ С АНИОНООБМЕННОЙ ФУНКЦИЕЙ И ПОВЫШЕННОЙ ЭКРАНИЗАЦИЕЙ АТОМОВ АЗОТА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Изучена экстракция роданидных комплексов Co (II), Mo (V), Zn (II), Tl (IV), Fe (III), UO_2^{2+} , Cr (III), Bi (III) реагентом с повышенной экранизацией атомов азота — роданидом триэтилтретбутиламмония. Реагент имеет малую растворимость в водных растворах и способен избирательно извлекать соединения металлов.

Известно, что степень экранизации атомов азота в солях алкиламинов и четвертичных аммониевых солей (ЧАС) влияет на растворимость солей и избирательность при извлечении разнозарядных анионных форм [1, 2].

Такие свойства проявляют представители класса ЧАС типа

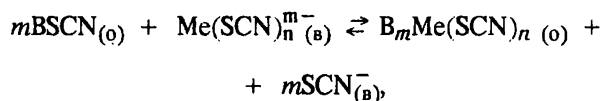


где R, R_1 — алкилрадикалы, A^- — анионы. Так, особенность иодида триэтилтретбутиламмония заключается в малой растворимости в воде и полноте извлечения висмута, цинка, кадмия из хлоридных растворов [3]. Можно было ожидать, что эти полезные экстракционные свойства класса экстрагентов с анионообменной функцией будут проявляться при извлечении соединений металлов из роданидных растворов. Изучению этого вопроса посвящена настоящая работа.

В работе использовали 0,05 моль/л раствор роданида триэтилтретбутиламмония $\{[(CH_3)_3CN(C_{16}H_{33})_3SCN]\}$ в хлороформе. Раствор этой соли получали по обменной реакции из иодида VI, синтезированного по [3]. В работе использовали калий роданистый ("х.ч."), азотную, серную, соляную кислоты "х.ч." и "ч.д.а.". Стандартные растворы солей металлов с содержанием 1 мг/мл готовили из висмута и кобальта ("ос.ч.") растворением в азотной кислоте, цинка и железа — в соляной кислоте, титана — в серной кислоте, молибдена (VI) — из перекристаллизованного аммония молибденовокислого растворением в дистиллированной воде. Молибден (V) получали восстановлением молибдена (VI) аскорбиновой кислотой. Стандартный раствор урана (VI) готовили растворением в 0,01 моль/л азотной кислоте уранила азотнокислого ("ч.д.а."). Соединения металлов экстрагировали встряхиванием в делительной воронке при температуре 20 ± 2 °C равных объемов (5 мл) водной и органической фаз. Предварительные исследования показали, что во всех системах время установления равновесия

составляет 2 мин. Содержание металлов в водной и органической фазах после реэкстракции определяли комплексно-метрическим или фотометрическим методами. Оптическую плотность растворов измеряли на концентрационном колориметре "КФК-3" и спектрофотометре "СФ-46". ЭПР-спектры снимали на приборе "SE/X-2544". В качестве стандарта использовали α, α -дифенилпикрилгидразил с g -фактором 2,0036.

Для выбора оптимальных условий экстракции необходимо знать состав экстрагируемых соединений металлов. В общем виде уравнение экстракции анионных форм роданидных комплексов металлов с помощью BSCN можно представить в виде:



где $m = 1, 2$.

Контрольными опытами установлено, что без роданид-ионов и экстракционного реагента исследуемые соединения металлов не экстрагируются. Минимальную концентрацию роданид-ионов, необходимую для экстракции комплексов металлов, рассчитывали, исходя из значений ступенчатой константы неустойчивости. Рассчитанная таким образом концентрация SCN^- -ионов (моль/л), необходимая для 50 %-й экстракции, составляет для кобальта (II) — 0,63, цинка (II) — 1,1. Концентрация роданида калия изменялась в интервале 0,5—10 моль/л. В этих условиях соединения роданидов металлов присутствуют в водной фазе преимущественно в виде анионов. Изучали состав экстрагируемого ассоциата молибдена (V) с триэтилтретбутиламмонием. Максимум поглощения роданидного комплекса молибдена (V) в водной фазе составляет $\lambda = 470$ нм. Он соответствует соединению $MoO(SCN)_5^{2-}$. Аналогичный максимум поглощения наблюдается в хлороформном экстракте ассоциата роданидного комплекса молибдена (V) с BSCN (рис. 1).

Количество алкиламмониевых катионов в составе комплекса можно подтвердить методом сдвига равновесия реакции образования экстрагируемого соединения. Для этого изучали зависимость степени извлечения молибдена (V) от концентрации экстра-

гента. Роданидные комплексы молибдена (V) извлекаются разбавленными растворами экстракционного реагента (0.01 М раствор). Тангенс угла наклона логарифмической зависимости коэффициента распределения (D) молибдена (V) от концентрации триэтилтретбутиламмония роданида в органической фазе равен 2, т.е. в состав экстрагируемого ассоциата входит двухзарядный анион (рис. 2). В спектре ЭПР ассоциата роданида молибдена (V) с BSCN наблюдается пик с g -фактором 1.940 ± 0.002 , что соответствует аниону $\text{MoO}(\text{SCN})_2^{2-}$ [4].

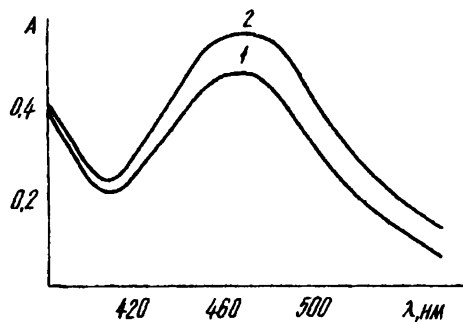


Рис. 1. Спектры поглощения роданидных комплексов молибдена (V): 1 — водная фаза; 2 — хлороформный экстракт с BSCN. $C_{\text{Mo}}(\text{V}) = 8.3 \cdot 10^{-5}$, $C_{(\text{KSCN})} = 4.0$ моль/л.

Для характеристики устойчивости ассоциата определяли константу экстракции. При постоянных концентрациях SCN^- и Cl^- -ионов, ионной силе и кислотности растворов логарифм константы экстракции равен:

$$\lg \tilde{K}_{\text{ex}} = \lg D - 2 \lg [B^+].$$

Равновесную концентрацию BSCN принимали равной исходной, так как доля катионов соли, связанных в ассоциат при концентрации Mo (V) $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, незначительна. Использовали низкие концентрации BSCN, при которых не наблюдается ассоциация молекул экстрагента. Среднее значение логарифма константы экстракции ассоци-

Т а б л и ц а 1

Данные для расчета константы ассоциата роданидного комплекса молибдена (V)

$[B^+]$, моль/л	D	$\lg \tilde{K}_{\text{ex}}$
0.001	0.12	5.07
0.002	0.46	5.06
0.003	1.00	5.04
0.004	1.51	4.98
0.006	3.54	4.99

$\tilde{K}_{\text{ex}} = 5.03 \pm 0.05$

Т а б л и ц а 2

Экстракция роданидных комплексов металлов ($C_{(\text{Me}^{n+})} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Ассоциат	λ_{max} , нм	R , %
$\text{B}_2\text{MoO}(\text{SCN})_5$	470	100
$\text{B}_2\text{Ti}(\text{SCN})_6$	420	100
$\text{B}_2\text{Co}(\text{SCN})_4$	620	100
$\text{B}_2\text{Zn}(\text{SCN})_4$		99

ата роданидного комплекса молибдена (V) составляет 5.03 ± 0.05 (табл. 1).

Аналогично изучен состав ассоциатов роданидных комплексов Ti (IV), Co (II), Zn (II) с триэтилтретбутиламмонием. Состав экстрагируемых ассоциатов и степень извлечения (R) исследуемых соединений металлов представлены в табл. 2.

Триэтилтретбутиламмоний роданид позволяет разделять высокозарядные (B3A) и малозарядные анионные формы урана (VI), хрома (III), висмута (III). Различное экстракционное поведение роданидных комплексов металлов связано с возникновением пространственных затруднений при образовании ассоциата B3A солью четвертичного аммониевого основания с повышенной экранизацией атомов азота. Роданидный комплекс железа (III) данным экстрагентом извлекается на 16 %, что, возможно, связано со сдвигом равновесия в концентрированных роданидных растворах в сторону образования $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$. Следует отметить, что роданидные комплексы урана (VI), хрома (III), висмута (III) в этих условиях эффективно экстрагируются первичными алкиламинами типа n -додециламина в хлороформе.

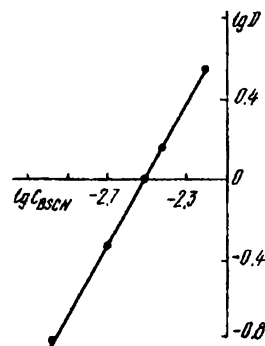


Рис. 2. Зависимость логарифма коэффициента распределения молибдена (V) от логарифма концентрации триэтилтретбутиламмония роданида в хлороформе.

Таким образом, роданид триэтилтретбутиламмония отличается избирательностью по отношению к одно- и двухзарядным анионам.

РЕЗЮМЕ. Вивчено екстракцію роданідних комплексів Co (II), Mo (V), Zn (II), Ti (IV), Fe (III), UO_2^{2+} , Cr (III), Bi (III) реагентом з підвищеною екранізацією атомів азоту — роданідом трицетилтретбутиламонію. Реагент має малу розчинність у воді і здатний вибірково вилучати сполуки металів.

SUMMARY. The extraction of Co (II), Mo (V), Zn (II), Ti (IV), Fe (III), UO_2^{2+} , Cr (III), Bi (III) thiocyanate complexes by tricetyl-tert-butylammonium-thiocyanate — the extractant with increased screening of nitrogen atoms was studied. The reagent has

small solubility in water solutions and is able to extract metal compounds selectively.

1. Шмидт В. С. Экстракция аминами. -М.: Атомиздат, 1980.
2. Шевчук И. А. Экстракция органическими основаниями (Ионные ассоциаты). -Киев: "Вищ. шк.", 1978.
3. Пат. 2059608. РФ /С 07 С 211/63, В 01 Д 11/02 // Открытия. Изобрет. -1996. -№ 13.
4. Гарифьянов Н. С., Козырев Б. М., Федотов В. Н. // Докл. АН СССР. -1964. -156, № 3. -С. 641—643.

Донецкий государственный университет

Поступила 28.09.98

УДК 546.775(6)+678.664

Е. Н. Лысенко, Б. И. Набиванец, В. Ф. Горлач, В. В. Сухан

СОРБЦИЯ ТИОЦИАНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА (V, VI) НА ПЕНОПОЛИУРЕТАНЕ

Изучен химизм сорбции тиоцианатов молибдена (V, VI) на пенополиуретане (ППУ) и предложено уравнение, позволяющее прогнозировать сорбцию комплексов молибдена в зависимости от концентрации тиоцианата калия, серной кислоты, объема раствора и массы сорбента. Установлено, что сорбционная емкость ППУ по отношению к тиоцианатам молибдена (V) зависит от степени модификации сорбента тиоцианатом.

Сорбция тиоцианатных комплексов молибдена (VI) на пенополиуретане (ППУ) из солянокислых растворов изучалась в работах [1, 2]. Емкость ППУ по отношению к тиоцианатам молибдена составляет 0.10—0.42 моль/кг в зависимости от типа сорбента [1]. Найдено [2], что сорбция активно проходит в первые несколько минут контакта фаз, однако практически полная (99 %) сорбция достигается лишь через 2—3 ч. Максимальная сорбция наблюдается из растворов 3—4 моль/л HCl. На сорбцию не влияет природа внешнесферного катиона (NH_4^+ , Na^+ , K^+), что указывает на отсутствие катионно-хелатного механизма распределения [3]. Авторы [2] предположили образование в фазе ППУ аниона $MoO(SCN)_5^-$, где противоионом является H_3O^+ . Рассматривалось влияние восстановителей на сорбцию молибдена. Установлено, что увеличение концентрации хлорида олова (II) от 0.01 до 1.0 % уменьшает сорбцию. Аскорбиновая кислота вплоть до 8 %-й концентрации не влияет на степень сорбции. Мо (VI) может восстанавливаться также тиоцианатом. При больших концентрациях тиоцианата и минеральной кислоты ППУ приобретает красную окраску благодаря образованию в фазе сорбента тиоцианатных комплексов молибдена (V). Ионы Mo (VI) могут сорбироваться пенополиуретаном из хлоридных растворов и в отсутствие тиоцианата, однако степень сорбции хлоридных комплексов молибдена намного меньше, чем тиоцианатных.

Для эффективного использования сорбента необходимо знать константы, характеризующие сорбционную способность ППУ по отношению к изучаемым комплексам и физико-химические характеристики, позволяющие прогнозировать сорбцию молибдена в зависимости от концентрации кислоты, концентрации ионов металла и тиоцианат-ионов в растворе. Такие характеристики в работах [1, 2] не были определены. В данной работе мы изучили химизм распределения тиоцианатных комплексов молибдена на пенополиуретане с целью прогнозирования сорбционной способности ППУ в зависимости от условий среды.

Пенополиуретан марки "М-40" предварительно обрабатывали по методике [3]. Использовали кубики ППУ размером 3×3×3 мм и реактивы квалификации "ч.д.а." и "х.ч."

Оптическую плотность растворов измеряли на фотометре "КФК-2ПМ", спектры поглощения снимали на спектрофотометре "СФ-46", спектры диффузного отражения — на "Specord M-40" с приставкой в режиме "пропускание" относительно чистого ППУ.

Сорбцию молибдена изучали из сернокислых растворов в присутствии тиоцианата кадмия и аскорбиновой кислоты. В растворы ($V = 25$ мл) помещали кубики ППУ ($m = 0.20$ г), отжимали их стеклянной палочкой до удаления пузырьков воздуха и перемешивали на магнитной мешалке. Сорбцию тиоцианат-ионов на ППУ изучали таким же образом. Концентрацию молибдена после рас-