

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-

пределения определяли фотометрически с тиоцианатом в присутствии аскорбиновой кислоты [4], а тиоцианат-ионов — по реакции с избытком соли железа (III) в 0.6 моль/л растворе серной кислоты.

Десорбцию окрашенных комплексов проводили, обрабатывая пенополиуретан двумя порциями ацетона по 10 мл.

Концентрацию тиоцианат-ионов при разной кислотности среды рассчитывали с учетом $K_{\text{HSCN}} 1.4 \cdot 10^{-1}$ [5].

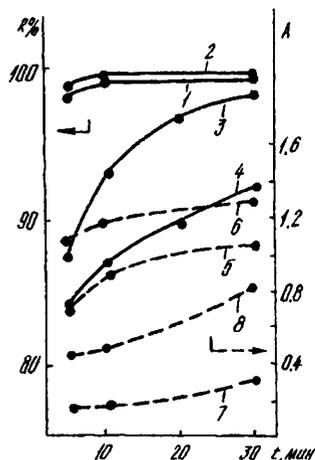


Рис. 1. Зависимость степени сорбции (R) комплексов молибдена на пенополиуретане и оптической плотности ацетоновых вытяжек (A) от времени контакта фаз: 1 — 25 мл, $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.25$ моль/л, 2 — 25 мл, $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1.5$ моль/л, 3 — 100 мл, $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1.5$, 4 — 200 мл, $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1.5$ моль/л; $V = 25$ мл, с предварительным восстановлением: 5 — $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.25$, 6 — $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1.5$ моль/л; без предварительного восстановления: 7 — $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.25$, 8 — $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1.5$ моль/л. $m = 0.20$ г, $C_{\text{Mo}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $l = 1$ см, светофильтр 440 нм.

Зависимость сорбции тиоцианатных комплексов молибдена (V) от продолжительности контакта фаз представлена на рис. 1. Как видно, за 10 мин достигается практически полное извлечение молибдена из раствора, причем выбранные концентрации серной кислоты оказывают слабое влияние на скорость сорбции (кривые 1 и 2). Однако кислотность среды и способ восстановления молибдена заметно влияют на развитие окраски комплексов в фазе ППУ и, соответственно, на окраску десорбатов. Если сорбцию проводить без предварительного восстановления молибдена, т.е. добавлять раствор молибдена (VI) в смесь, содержащую тиоцианат, серную кислоту и восстановитель непосредственно перед контактом фаз, то извлекается желтый комплекс. Если же молибден предварительно восстановить, то сорбируется комплекс оранжевого цвета. Зависимость оптической плотности ацетоновых десорбатов от времени контакта фаз показана на рис. 1 (кривые

5—8). В спектрах поглощения десорбатов, независимо от окраски ППУ, наблюдается только один максимум при 465 нм, соответствующий комплексу с соотношением $\text{Mo (V)} : \text{SCN}^- = 1:6$ [6]. Сопоставление кривых 1—2 с кривыми 5—8 (рис. 1) показывает, что усиление окраски ППУ отстает по времени от сорбции молибден-тиоцианатного комплекса, особенно в случае без предварительного восстановления молибдена.

Влияние объема раствора на кинетику сорбции при массе сорбента 0.20 г показано на рис. 1 (кривые 1, 3, 4). Видно, что чем больше объем раствора сорбата, тем медленнее устанавливается сорбционное равновесие. Из данных рис. 1 определили время (τ_{95}), при котором сорбция достигает 95 %. По найденным значениям провели компьютерный поиск уравнения, которое передаст зависимость $\tau_{95} = f(V/m)$:

$$\frac{1}{t} = \frac{42.47}{V/m} - 0.0175, \quad (1)$$

где $m = 0.20$ г — масса сорбента, V — объем раствора.

Экспериментальные данные практически совпадают с рассчитанными по уравнению (1) (табл. 1). Используя уравнение (1), можно рассчитать время 95 %-й сорбции для любого объема раствора при массе сорбента 0.20 г. Из данных табл. 1 следует, что концентрирование молибдена целесообразно проводить из объема не более 200 мл, так как при дальнейшем увеличении объема раствора скорость сорбции значительно уменьшается.

Влияние концентрации серной кислоты на сорбцию Mo (V) показано на рис. 2. Практически полная сорбция комплекса происходит при $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \geq 0.01$ моль/л, однако окраска сорбента становится менее интенсивной при $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} < 0.5$ моль/л. Поэтому для дальнейшей работы использовали растворы с концентрацией серной кислоты от 0.5 до 4.0 моль/л.

Ранее [7] было показано, что тиоцианаты калия и натрия сорбируются из солянокислых растворов

Т а б л и ц а 1

Зависимость времени 95 %-й сорбции тиоцианатных комплексов молибдена от соотношения раствора и массы ППУ ($m = 0.20$ г)

V , мл	V/m	τ_{95} , мин	
		Эксперимент	Расчет
25	125	20	31
50	250	—	66
100	500	150	148
200	1000	400	408
300	1500	—	92.5

на ППУ и участвуют в образовании тиоцианатных комплексов в фазе сорбента. Поэтому мы также изучили сорбцию тиоцианата калия на ППУ из сернокислых растворов. Концентрацию KSCN в сернокислых растворах, находящихся в равновесии с ППУ, можно рассчитать по эмпирическим уравнениям:

$$C_{\text{равн}} = 7.63 \cdot 10^{-1} C_0 - 4.56 \cdot 10^{-7} \text{ для } 1.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4; (2)$$

$$C_{\text{равн}} = 4.25 \cdot 10^{-1} C_0 - 1.79 \cdot 10^{-4} \text{ для } 4.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4; (3)$$

где C_0 — исходная концентрация KSCN.

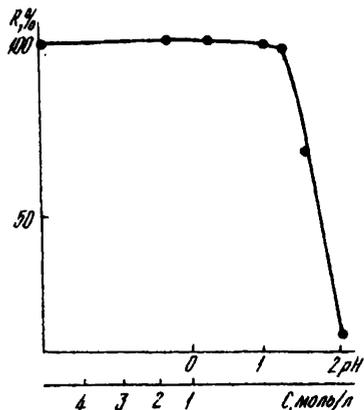


Рис. 2. Зависимость сорбции Mo (V) на пенополиуретане от концентрации серной кислоты и pH раствора. $V = 25$ мл, $m = 0.20$ г, $C_{\text{Mo}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{\text{аск}} = 2$ %, $C_{\text{KSCN}} = 0.1$ моль/л.

Была изучена зависимость сорбции Mo (V) от концентрации тиоцианата в растворе (рис. 3). При исходной концентрации KSCN 0.01 моль/л наблюдается количественная сорбция, однако сорбент окрашивается только при исходной концентрации тиоцианата 0.1 моль/л. Концентрацию $[\text{SCN}^-]$ рассчитывали по уравнениям (2) и (3) с учетом K_{HSCN} , а концентрацию ионов водорода в растворах серной кислоты находили, используя данные работы [8] по зависимости константы диссоциации K_2 серной кислоты от ее концентрации. При более высокой концентрации кислоты сорбция происходит при меньших концентрациях тиоцианат-ионов (рис. 3). Это обусловлено большей "растворимостью" тиоцианата калия в ППУ из растворов 4.0 моль/л серной кислоты и дополнительным участием сорбированных тиоцианат-ионов в образовании комплекса. Таким образом, сорбцию молибдена (V) на протонированном ППУ [7], содержащем тиоцианат-ионы, можно записать следующей схемой с учетом его состояния в кислых растворах [6]:



причем $x \geq 1$.

Константа двухфазного равновесия (4) равна:

$$K_p = \frac{[\text{ППУ} \cdot \text{H}_{n+x-3}[\text{MoO}(\text{SCN})_{n+x}]_{\text{ТВ.Ф}}]}{[\text{MoO}^{3+}] \cdot [\text{SCN}^-]^n \cdot [\text{ППУ} \cdot x\text{HSCN}_{\text{ТВ.Ф}}]} \quad (5)$$

При определенной концентрации H^+ в растворе, постоянном составе комплекса в фазе сорбента и количестве $[\text{ППУ} \cdot x\text{HSCN}_{\text{ТВ.Ф}}]$, которое значительно превышает общее количество ионов молибдена (V) в растворе, имеем $[\text{ППУ} \cdot x\text{HSCN}_{\text{ТВ.Ф}}] = \text{const}$. Учитывая, что отношение

$$\frac{[\text{ППУ} \cdot \text{H}_{n+x-3}[\text{MoO}(\text{SCN})_{n+x}]_{\text{ТВ.Ф}}]}{[\text{MoO}^{3+}]}$$

является коэффициентом распределения D , уравнение (5) принимает вид:

$$K_p' = \frac{D}{[\text{SCN}^-]^n} \quad (6)$$

где K_p' — условная константа двухфазного равновесия.

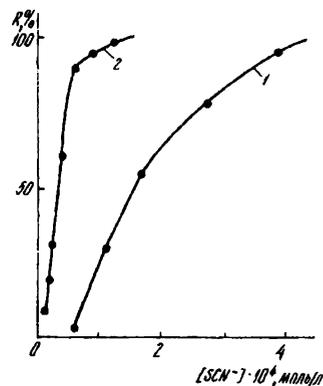


Рис. 3. Зависимость сорбции Mo (V) на пенополиуретане от концентрации свободных тиоцианат-ионов: 1 — $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1.5$; 2 — $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 4.0$ моль/л. $C_{\text{Mo}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М.

Величину n и условную константу двухфазного равновесия K_p' находили обработкой кривых рис. 3 способом, описанным для системы ППУ- Co^{2+} - SCN^- [7]. Установили, что для раствора 1.5 М серной кислоты $n = 2.23$, $K_p' = 3.63 \cdot 10^{10}$; для раствора 4.0 М кислоты $n = 2.19$, $K_p' = 1.35 \cdot 10^{12}$. Из представленных данных следует, что $n \approx 2$ и мало зависит от концентрации кислоты, в то же время K_p' при этом заметно увеличивается, что обусловлено повышением содержания KSCN в фазе ППУ, то есть ростом степени модификации сорбента тиоцианат-ионами. Величины n и K_p' можно использовать для расчета степени сорбции по уравнению [7]:

$$R = \frac{100}{1 + \frac{V}{m} \cdot \frac{1}{K_p' \cdot [\text{SCN}^-]^n}}, \quad (7)$$

Таблица 2

Сравнение экспериментальных и рассчитанных значений степени сорбции R , % тиоцианатных комплексов молибдена

C_0 (KSCN), моль/л	R , %		Δ	R , %		Δ
	Экспе- римент	Расчет		Экспе- римент	Расчет	
$1 \cdot 10^{-3}$	3.2	8.5	+5.3	7.6	5.9	-1.7
$2 \cdot 10^{-3}$	29.6	30.2	+0.6	30.8	36.1	+5.3
$5 \cdot 10^{-3}$	77.3	77.0	-0.3	88.4	85.3	-3.1
$7 \cdot 10^{-3}$	87.3	87.6	+0.3	92.5	92.8	+0.3
$1 \cdot 10^{-2}$	94.1	94.0	-0.1	96.9	96.7	-0.2
$1 \cdot 10^{-1}$	99.2	99.9	+0.7	98.5	100.0	+1.5

где R — степень сорбции, %; V — объем раствора, мл; m — масса сорбента, г. При использовании этого уравнения необходимо учитывать, что n и K_p зависят от кислотности среды. Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что величины абсолютного расхождения Δ между экспериментальными и рассчитанными по уравнению (7) значениями R не превышают ± 5 .

Тиоцианатные комплексы Mo (VI) так же, как и Mo (V), сорбируются на ППУ из сернокислых растворов. Сорбция достигает 98 % из 0.10 моль/л растворов тиоцианата. Комплексы Mo (VI) слабо окрашены, поэтому сорбцию Mo (VI) на ППУ можно использовать для его предварительного концентрирования, но не для визуального тестирования.

Изотермы сорбции тиоцианатных комплексов Mo (V) представлены на рис. 4. В спектрах диффузного отражения при малых концентрациях молибдена в растворе (до $7 \cdot 10^{-4}$ моль/л) максимумы наблюдаются при длине волны 470—485 нм. Спектры диффузного отражения несколько сдвинуты в длинноволновую область по сравнению с максимумами при 460—465 нм, характерными для комплекса $MoO(SCN)_6^{3-}$ в сернокислых растворах [6]. Возможно, при его сорбции в фазе ППУ происходит частичная полимеризация катионов молибдена. Подтверждением данному предположению служит то, что при концентрациях молибдена больше $7 \cdot 10^{-4}$ моль/л форма спектров изменяется, максимумы становятся размытыми и сдвигаются в сторону длинных волн до 513—550 нм. Одновременно появляется и увеличивается второй максимум при 770—780 нм, при этом ППУ приобретает густо-оранжевую окраску. При той же длине волны 770—780 нм наблюдается второй максимум в спектрах поглощения водных растворов тиоцианатных комплексов молибдена. Появление таких максимумов

можно объяснить полимеризацией тиоцианатных комплексов в растворе и в фазе ППУ при высокой концентрации молибдена.

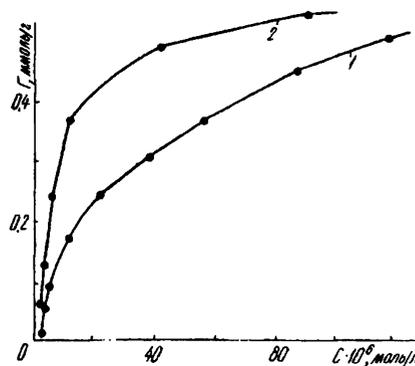


Рис. 4. Изотермы сорбции молибдена (V) на ППУ: 1 — $C_{H_2SO_4} = 1.5$, 2 — $C_{H_2SO_4} = 4.0$ моль/л, $C_{KSCN} = 0.1$ моль/л.

Выпуклый вид изотерм сорбции позволяет обработать их по линейной форме уравнения Ленгмюра:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot k} \cdot \frac{1}{C}, \quad (8)$$

где Γ — емкость сорбента по отношению к $MoO(SCN)_6^{3-}$ (ммоль/г) при равновесной концентрации C (моль/л) сорбата, и найти максимальную емкость сорбента (Γ_{∞}) и константу сорбции (k). Константа сорбции $6.5 \cdot 10^4$ и максимальная емкость ППУ 0.47 ммоль/г увеличиваются при увеличении кислотности среды до $1.2 \cdot 10^5$ и 0.63 ммоль/г, соответственно, что обусловлено ростом количества KSCN, переходящего в фазу сорбента, то есть увеличением степени модификации ППУ тиоцианат-ионами.

Количественное определение молибдена по спектрам диффузного отражения или по оптической плотности десорбатов нецелесообразно из-за плохой воспроизводимости результатов. Сорбцию тиоцианатных комплексов молибдена можно использовать в анализе для визуального тестирования содержания молибдена в интервале 5—80 мкг в анализируемом растворе.

РЕЗЮМЕ. Вивчено хімізм сорбції тиоціанатів молибдену (V, VI) на пінополіуретані (ППУ) і запропоновано рівняння, яке дозволяє прогнозувати сорбцію комплексів молибдену в залежності від концентрації тиоціаната калію, сірчанної кислоти, об'єму розчину та маси сорбенту. Встановлено, що сорбційна ємність ППУ по відношенню до тиоціанатів молибдену (V) залежить від ступеня модифікації сорбенту тиоціанатом.

SUMMARY. The chemism of molybdenum (V, VI) thiocyanate sorption on polyurethane foam (PUF) has been studied and the equation, which allow to prognose the metal sorption in dependent

on potassium thiocyanate and sulfure acid concentration, solution volume and sorbent weight, have been propoused. It has been founded, that the sorption capacity of PUF to molibdenum (V) thiocyanate are depends on modification degree of the sorbent by thiocyanate.

1. *Bowen H. Y. M.* // J. Chem. Soc. (A). -1970. -P. 1082—1085.
2. *Caletka R., Hausberk R., Krivan V.* // Talanta. -1986. -33, № 4. -P. 315—320.
3. *Braun T., Navratil J. D., Farag A. B.* Polyurethane Foam Sorbents in Separation Science, Boca: CRC Press, 1985.

4. *Набиванец Б. И.* // Укр. хим. журн. -1958. -24, № 5. -С. 635—645.
5. *Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии. -М. Химия, 1989.
6. *Набиванец Б. И.* // Журн. неорган. химии. -1959. -4, № 1 -С. 1797—1802.
7. *Набиванец Б. И., Лысенко Е. Н., Горлач В. Ф., Сухан Е. В.* // Укр. хим. журн. -1998. -64, № 5. -С. 18—24.
8. *Набиванец Б. И., Калабина Л. В.* // Там же. -1992. -58, № 11. -С. 997—999.

Киевский университет им. Тараса Шевченко

Поступила 14.07.98