

Утворений моноядерний комплекс (рис.), будова якого аналогічна [9], складається з майже планарних молекул. Аніон ліганду 3,5-диметилпіразолкарбамінат, що утворився в процесі синтезу (схема 1) хелатується до Cu(II) двома атомами азоту: піразолатним та карбамінатним. Чотири атоми азоту від двох аніонів ліганду координуються навколо атома міді утворюючи плосковадратну структуру CuN₄. При цьому вони розташовані у транс-положенні один по відношенню до іншого. Атоми кисню O(1) і O(2) карбамінової групи не беруть участі у зв'язуванні атомів Cu(II). Відстані Cu – N (карбамінат) дорівнюють 1,923(9) та 1,931(10) Å і є значно коротшими відстаней Cu – N (піразол) (1,998(7) та 2,002(5) Å). Хелатні кути зменшені до 81,31(9)°.

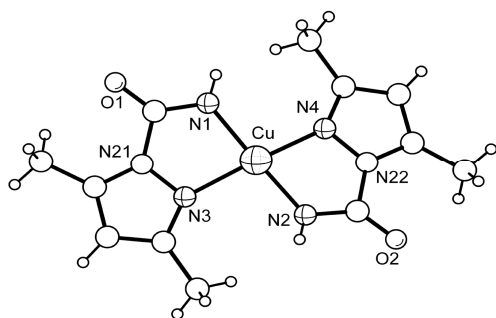


Рис. Молекулярна будова комплексу Cu(DMPZCA)₂

Кристалографічні дані та геометричні параметри структури подано в таблиці.

Висновки. Методом прямого синтезу одержано моноядерний комплекс міді з продуктом приєднання ціанат-іону до 3,5-диметил-1H-піразолу, запропоновано схему утворення комплексу. За допомогою мас-спектрометрії (MALDI) та (LDI) у диметилформамідному розчині зафіксовано наявність фрагменту отриманого комплексу. На підставі ІЧ-, електронної спектроскопії та за даними комплексонометричного титрування було зроблено висновки про склад одержаної сполуки, методом РСТА встановлено її молекулярну будову.

УДК 546.15:543.3.21

А. Трохименко, асп., О. Запорожець, д-р хім. наук, О. Голуб, д-р хім. наук

СОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ ПІНОПОЛІУРЕТАНАМИ ЙОДУ З ВИСОКОМІНЕРАЛІЗОВАНИХ ГЕОТЕРМАЛЬНИХ ВОД КРИМСЬКОГО ПІВОСТРОВА

Описано сорбційне вилучення йоду пінополіуретанами на основі етерів, естерів та їх кополімерів з високомінералізованих геотермальних вод Кримського півострова.

The sorbtiv exception of iodine is described of polyurethan foams on the basis of ethers, esters and them copolymers from high mineral geothermal waters of the Crimean peninsula.

Вступ. Головним джерелом промислового добування йоду є природні мінеральні води, супутні нафтовим і газовим родовищам [2]. Вміст йоду, зокрема, у підземних геотермальних водах Кримського півострова складає 10–120 мг/л, причому у формі йодиду >90–95% [1]. Методи добування йоду залежно від форми, у якій його вилучають з вод, поділяють на дві групи – методи вилучення йодид-іону і методи вилучення елементного йоду. До першої групи методів належать методи добування йоду без зміни його ступеню окиснення, тобто методи вилучення йодиду, наприклад, у формі малорозчинних йодидів купруму, аргентуму і меркурію [4]. З маломінералізованих вод йодид виділяють також за допомогою іонооб-

Таблиця
Кристалографічні дані довжини зв'язків та валентні кути для Cu(DMPZCA)₂

Кристалографічні дані	
Молекулярна маса	405.78
Кристалічна решітка	Триклінна
Просторова група	група P 2 ₁ /c.
a, Å	8,3508(9)
b, Å	8,6604(8)
c, Å	10,6739(13)
α, °	68.43(1)
β, °	69.26(1)
γ, °	77.49(1)
Z	2
Довжини зв'язків (Å) та валентні кути (°)	
Cu—N2	1.923(9)
Cu—N1	1.931(10)
Cu—N4	1.998(7)
Cu—N3	2.002(5)
N2—Cu—N1	165.12(8)
N2—Cu—N4	81.31(9)
N1—Cu—N4	102.06(8)
N2—Cu—N3	100.29(9)
N1—Cu—N3	81.93(9)
N4—Cu—N3	158.57(8)

1. Голуб А.М., Келер Х., Скопенко В.В. Химия псевдогалогенидов. – Киев: Вища школа, 1981. – 360 с. 2. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – Москва: Мир, 1991. 3. Пришл П. Комплексоны в химическом анализе. – М.: Иностранная литература, 1960. – 580 с. 4. Скопенко В.В., Козкоз В.Н., Гарновський Д.А. Прямой синтез координационных соединений. – Киев: Вентури, 1997. – 175с. 5. Kramer R. Bioinorganic models for the catalytic cooperation of metal ions and functional groups in nucleas and peptidase // Coord. Chem.Rev. – 1999. – Vol.182, №2. – P. 243-261. 6. Meyer F., Ruschewitz U., Schober P. et al. A novel one-dimensional nickel(II) alternating chain from discrete pyrazolate-based dinuclear complexes // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1998. – P. 1181-1186. 7. Sheldrick G.M. SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution. – Göttingen, Germany, 1997. 8. Sheldrick G.M. SHELXS-97, Program for Crystal Structure Refinement. – Göttingen, Germany, 1997. 9. Valach F., Kohout J., Dunaj-Jurco M., et al. Formation of a New Ligand by Addition of 3,5-Dimethylpyrazole to the Cyanate Group in a Copper(II) Complex: Crystal and Molecular Structure of a-Bis(1-carbamoyl-3,5-dimethylpyrazolato)copper(II) and the Physical Properties of Two Isomeric Forms // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1979. – P. 1867-1871. 10. Williams H.E. Cyanogen Compounds. 2nd Ed. London, 1948.

Надійшла до редколегії 20.04.09

мінних смол [5]. Друга група методів включає обов'язкову стадію окиснення йодид-іону до молекулярного йоду, зокрема газуватим хлором після підкислення води. Вилучення молекулярного йоду здійснюють методами адсорбції активованим вугіллям та методом газової екстракції струменем повітря з наступним поглинанням розчиненого сульфату натрію у абсорберах.

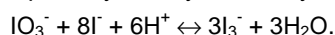
Недоліком використання активованого вугілля, серед інших, є швидке зниження його адсорбційної ємності при регенерації, а також великі втрати вугілля на стадіях адсорбції, відмивання і виділення йоду через крихкість вугілля [4]. Альтернативою активованому вугіллю можуть бути пінополіуретани (ППУ). Автором [9] показано, що

© Трохименко А., Запорожець О., Голуб О., 2010

існує дві групи речовин, які ефективно вилучаються ППУ: речовини, які у водних розчинах існують у формі вільних молекул (йод, ароматичні сполуки, дитизонати металів) та однозарядні аніони зі здатністю до поляризації. ППУ на основі етерів ефективно вилучають речовини, що добре екстрагуються діетиловим етером, зокрема, і молекулярний йод [10]. Проте, практичного застосування вилучення йоду ППУ не знайшло. Не описано також і кількісних характеристик згаданого сорбційного процесу.

Мета роботи – розробити методику сорбційного вилучення з високомінералізованих вод йоду пінополіуретанами на основі етерів, естерів та їх кополімерів.

Об'єкти та методи дослідження. Об'єктом дослідження були геотермальні води зі свердловин Кримського півострова з загальною мінералізацією 30-40 г/дм³ та вмістом йодиду 10–30 мг/л. Як сорбент використано ППУ на основі етерів (ППУ-1), кополімерів етерів та естерів (ППУ-2) і естерів (ППУ-3). Підготовку сорбентів до роботи здійснювали відповідно до [7]. Стандартний 7,9·10⁻⁴ моль/л (100 мкг/мл) розчин йодату, а також вихідні 1,0 моль/л розчин калію хлориду і 0,2 моль/л розчин калію йодиду, броміду, сульфату і гідрогенкарбонату готували розчиненням відповідних наважок KIO₃, KCl, KI, KBr, K₂SO₄ і KHCO₃ у дистильованій воді. Робочі розчини одержували розбавленням вихідних. Водні розчини крохмалю (0,1%-вий), сірчаної кислоти (0,5 моль/л) та калію йодиду (0,03 моль/л) готували за загальноприйнятими методиками [6]. Всі реагенти були марок х.ч. або ч.д.а. Внаслідок того, що в розбавлених нейтральних розчинах йод частково гідролізує [4] модельні водні розчини молекулярного йоду (у формі трийодиду) готували додаванням до кислого розчину йодату надлишку йодиду:

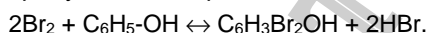


При видобуванні йоду з природних вод для окиснення йодиду до молекулярного йоду використовують відносно дешевий газуватий хлор.

Втім в лабораторних умовах застосування Cl₂ є незручним. З огляду на це для перетворення йодиду у молекулярний йод проби природних вод послідовно обробляють спочатку надміром бромом для окиснення до IO₃⁻:



Надмір бромом видаляли фенолом:



До отриманого розчину йодату добавляли надлишок йодиду як відновник.

Методика експерименту. Відомо [11], що сорбційні процеси за участю ППУ вивчають у статичному, динамічному та плюмжерному, тобто періодичним натисканням на шматочок сорбенту, режимах. Відзначимо, що у разі динамічного режиму не завжди досягається сорбційна рівновага, а застосування статичного режиму з інтенсивним перемішуванням розчинів у відкритих стаканчиках, наприклад, магнітною мішалкою, сприяє суттєвому підвищенню леткості йоду. З огляду на це, в даній роботі вивчення перебігу сорбції йоду здійснено наступним чином. В мірні колби ємністю 25 мл додавали розчин йодату, 1,0 мл 0,5 моль/л розчину сірчаної кислоти і, за необхідності, розчини солей аніонів. Далі додавали ППУ, 0,5 мл 0,03 моль/л розчину йодиду і воду до мітки. Колби негайно закривали і перемішували впродовж необхідного часу, перевертаючи їх згори вниз і знову вгору з періодичністю 3 сек за допомогою електромеханічного пристрою. Далі у кожен колбу вводили по 1,0 мл 1%-вого розчину крохмалю і вимірювали оптичну густину розчинів над сорбентом при 590 нм з товщиною поглинаючого шару 10 мм. Концентрацію йоду

в розчинах, що контактували з сорбентом, визначали через певні проміжки часу.

Світлопоглинання розчинів вимірювали спектрофотометром СФ-26, рН розчинів контролювали скляним електродом за допомогою іоніміру ЭВ-74.

Результати та їх обговорення. З огляду на те, що у нейтральному і слабкокислому розчинах молекулярний йод піддається диспропорціонуванню за рівнянням



нами вивчено вплив рН на ступінь його вилучення. За йод-крохмальною реакцією встановлено, що при поступовому підвищенні рН розчинів від 2 до 7 ступінь гідролізу йоду зростає і за рН 7 становить 40 %. Ступінь сорбції йоду за цих умов не перевищує 40 %. При рН 2,5 йод на ППУ сорбується практично кількісно, сорбційна рівновага в досліджуваних умовах за кімнатної температури досягається за 4, 8 та 10 хв у разі ППУ-1, ППУ-2 та ППУ-3, що корелює з відповідним зменшенням гідрофобності сорбентів. Зниження рН для сорбції йоду є нераціональним, оскільки призводить лише до додаткових витрат реактивів та збільшення мінералізації зразків вод. Максимальне вилучення йоду спостерігали при співвідношенні мас фаз ≤2500 (ППУ-1) і ≤1300 (ППУ-2 та ППУ-3). Коефіцієнти концентрування при цьому відповідно досягають значень 2,5·10³ і 1,3·10³. Підвищення температури водних розчинів вище кімнатної призводить до втрат через збільшення леткості йоду, а зниження її до 5 °С не справляє суттєвого впливу на ступінь вилучення йоду.

Ізотемі сорбції йоду наведено на рис. Видно, що спорідненість до йоду збільшується у ряду ППУ-3 > ППУ-2 > ППУ-1 (максимальна ємність a_{max}, моль I₂/г: 1,09·10⁻⁵; 1,8·10⁻⁵; ~10,2·10⁻⁵ відповідно). Збільшення спорідненості до йоду сорбенту ППУ на основі поліетерів порівняно із ППУ на основі поліестерів через кополімер обумовлено вірогідно зростанням донорної здатності активних груп поверхні. Відомо [4], що етери мають формально незв'язану пару електронів і є σ-донорами. Молекули галогенів є акцепторами електронів і утворюють з такими сполуками комплекси з переносом заряду.

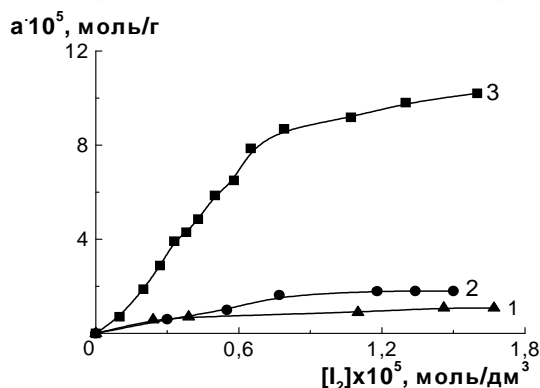


Рис. Ізотемі сорбції йоду на пінополіуретанах різних типів: 1 – ППУ-1; 2 – ППУ-2; 3 – ППУ-3

Беручи до уваги, що геотермальні води є високомінералізованими і містять у своєму складі до, г/л (моль/л): хлоридів – 20 (0,56), бромідів – 0,1 (1,25·10⁻³), гідрогенкарбонатів – 0,4 (6,55·10⁻³), сульфатів – 0,6 (6,25·10⁻³) [2], нами досліджено вплив концентрації цих аніонів на сорбцію йоду з модельних розчинів. Встановлено, що вказані кількості калієвих солей згаданих аніонів практично не впливають на ступінь вилучення йоду. Проте, у разі максимальних кількостей хлориду дещо (на 2–3 хв) збільшується час встановлення сорбційної рівноваги,

ймовірно, внаслідок можливості утворення комплексних аніонів, наприклад, складу Cl_2^- [4].

Методика сорбції йоду на ППУ з природних геотермальних вод. В стаканчик на 50 мл вносили пробу природної геотермальної води об'ємом 20 мл, що містить 20–100 мг/л загального йоду. З метою переведення усіх форм йоду у йодат до проби додавали 1,0 мл 0,5 моль/л сірчаної кислоти і кілька краплин бромної води до забарвлення проби в коричнево-червоний колір, і залишали на 10 хв в темному місці. Далі вміст стаканчиків нагрівали на водяній бані до забарвлення проб в світло-солом'яний колір і для видалення залишку броду додавали кілька краплин 10%-вого водного розчину фенолу до знебарвлення розчинів. Далі розчини кількісно переносили в колби на 25 мл, додавали нава-

жку ППУ, яку розраховували, виходячи з максимальної ємності сорбентів, відновник (у разі моделювання процесу сорбції, наприклад, 1,0 мл 0,3 моль/л розчину йодиду) і дистильовану воду до мітки. Спостерігали забарвлення розчинів у коричневий колір. Для запобігання леткості молекулярного йоду, що виділювався, колби негайно закривали і перемішували впродовж 10 хв., як описано вище. При цьому відбувалося швидке знебарвлення розчину та відповідне забарвлення сорбенту в коричневий колір. В розчинах над сорбентом визначали залишкову концентрацію йоду спектрофотометричним йод-крохмальним методом. Встановлено, що у кожному разі ступінь вилучення йоду з досліджених типів геотермальних вод (таблиця) був однаковим в межах похибки експерименту і становив ~98%.

Таблиця

Умови сорбції на ППУ йоду з геотермальних вод Кримського півострова (об'єм проб 20 мл, pH=2,0; 20 °C)

Свердловина	Вміст йодиду, мг/л (моль/л)	Вміст молекулярного йоду у пробі після перебігу ампліфікаційної реакції, моль/л	Необхідна наважка ППУ-1; ППУ-2; ППУ-3, г
Медведівка № 4	24,5±1,2 (1.93·10 ⁻⁴)	5,79·10 ⁻⁴	0,114; 0,644; 1,064
Медведівка № 2	19,2±0,9 (1.51·10 ⁻⁴)	4,53·10 ⁻⁴	0,089; 0,506; 0,835
Північно-Сивашська № 36	16,9±0,8 (1.33·10 ⁻⁴)	3,99·10 ⁻⁴	0,078; 0,444; 0,734

Отже, на відміну від іонообмінних сорбентів [8] кооперативного впливу складу високомінералізованих вод на ступінь сорбції йоду не спостерігається. Найефективнішим сорбентом за ємністю та часом встановлення сорбційної рівноваги виявився ППУ-1.

З табл. видно (третьої стовпчик), що методика сорбції йоду на ППУ з природних геотермальних вод з використанням запропонованої схеми переведення йодиду у молекулярний йод може бути складовою сорбційно-спектроскопічної методики визначення йоду у високомінералізованих водах. Застосування ампліфікаційної реакції у поєднанні з високим коефіцієнтом концентрування сприятиме підвищенню чутливості методики.

Таким чином, з огляду на одержані дані та дані літератури [3] технологічна схема видобутку йоду-сирцю з високомінералізованих геотермальних вод методом адсорбції на пінополіуретанах мусить складатися з наступних стадій:

- ◆ підкислення води до pH ~2-2,5;
- ◆ окиснення йодиду до молекулярного йоду хлором, озonom, гіпохлоритом, нітритом;
- ◆ вилучення йоду пінополіуретаном;
- ◆ десорбція йоду з сорбенту лугом;
- ◆ виділення його з концентратів кислотою та окисником.

УДК 543.2, 542.61, 611.185.1

Найбільш технологічним у цьому разі є плюмжерний варіант покращення контакту між сорбентом та сорбатом [11].

1. Ананьєва В., Трохименко О., Хворов М. та інш. Визначення різних форм йоду у високомінералізованих геотермальних водах Кримського півострова // Вісн. київськ. ун-ту ім. Т. Шевченка. Хімія. – 2007. – Т. 44. – С. 10–12. 2. Басков Е.А., Суриков С.Н. Гидротермы Земли. – Л.: Недра. 1989. – 245с. 3. Губанова Л.С., Кириллова Т.Я., Толмачева З.И. Исследования в области технологии и производства йода. – М.: НИИТЗХИМ 1975, – 45с. 4. Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Химия и технология брома, йода и их соединений. – М.: Химия, 1995. – 432с. 5. Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С., Ходжамамедов А. Применение ионитов для извлечения брома и йода из природных рассолов. В: Ионный обмен. – М.: Наука, 1981. – С. 201–214. 6. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М.: Наука, 1964. – С. 252–279. 7. Сухан В.В., Набиванець Б.И., Лисенко О.М. и др. Сорбционно-десорбционно-фотометрическое определение микропримеси железа в тиоцианатах натрия, калия и аммония с использованием пенополиуретана // Журнал аналит. химии. – 2001. – Т.56, №9. – С. 929–932. 8. Трохименко О.М., Ананьєва В.В., Зайцев В.Н. и др. Извлечение йодида из геотермальных вод кремнеземом с привитыми алкиламмониевыми группами // Прикладная химия. – 2008. – Т.81, №3. – С. 416–419. 9. Bowen H.J.M. Absorption by polyurethane foams; new method of separation // J. Chem. Soc. A. – 1970. – №7. – P. 1082–1085. 10. Braun T.J., Farag A.B. Reversed-phase foam chromatography // Anal. Chim. Acta. – 1972. – Vol.61, №7. – P. 265–268. 11. Braun T. J., Navratil Y. D., Farag A.B. Polyurethane Foam Sorbents in Separation Science. Boca Raton. CRC Press. 1985. №7. – 219 p.

Надійшла до редколегії 31.03.08

Г. Шевченко, канд. хім. наук, С. Куліченко, канд. хім. наук

ВПЛИВ НПАР-СТАБІЛІЗОВАНИХ ЕМУЛЬСІЙ НА УТВОРЕННЯ ТА СТІЙКІСТЬ АСОЦІАТИВ БРОМФЕНОЛОВОГО СИНЬОГО З КАТІОНАМИ ПАР

Досліджено вплив НПАР-стабілізованих емульсій на світлопоглинання та стійкість асоціатів бромфенолового синього з катіонними поверхнево-активними речовинами.

The influence of emulsions stabilized by non-ionic surfactants onto the formation and stability of associates of bromophenol blue with cationic surfactants was investigated.

Вступ. Утворення іонних асоціатів (ІА) аналітичних реагентів кислотної природи з катіонами поверхнево-активних речовин (ПАР) у водних розчинах та у водно-міцелярних системах неіонних та іонних ПАР широко відоме та вивчене у багатьох роботах [2-9]. Зокрема показано, що введення неіонних ПАР (НПАР) у розчини

асоціатів реагентів з катіонними ПАР (КПАР) суттєво впливає на їх розчинність, світлопоглинання та стійкість. У цьому зв'язку виявилось цікавим дослідити вплив НПАР-стабілізованих емульсійних систем на світлопоглинання та стійкість асоціатів аніонів реагентів з катіонними ПАР.

© Шевченко Г., Куліченко С., 2010