

M-69

19/15-71

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

P 12-5602

1234/2-71



М.Х. Михайлов, В.Ц. Михайлова, В.А. Халкин

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

ОБ АДСОРБЦИИ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ  
НА АНИОНООБМЕННЫХ СМОЛАХ

Анализ графиков коэффициентов распределения. II

Система хелатообразующая смола Дауэкс А-1-  
кобальт- тиоцианат- соляная кислота

1971

**P 12-5602**

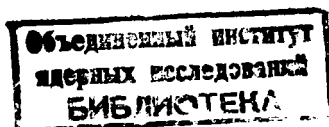
**М.Х. Михайлов, В.Ц. Михайлова, В.А. Халкин**

**ОБ АДСОРБЦИИ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ  
НА АНИОНООБМЕННЫХ СМОЛАХ**

**Анализ графиков коэффициентов распределения. II**

**Система хелатообразующая смола Дауэкс А-1-  
кобальт- тиоцианат- соляная кислота**

Направлено в "Journal of Chromatography"  
и в сборник трудов VI Международного симпозиума по  
хроматографии и электрофорезу, Брюссель, 1970



Адсорбция комплексов металлов из хлоридных сред на анионитах широко исследуется как с точки зрения разработки методов разделения<sup>/1/</sup>, так и с точки зрения определения параметров комплексообразования<sup>/2-5/</sup>. Анионный обмен в тиоцианатных растворах привлекает меньше внимания несмотря на то, что ион тиоцианата – обычный и широко используемый в аналитической практике комплексообразующий агент<sup>/6-10/</sup>. Очень мало сделано и по изучению анионного обмена в тиоцианатно-хлоридных средах, которые кажутся очень перспективными для проведения процессов разделения<sup>/11/</sup>.

Целью этой работы было 1) изучить сорбцию кобальта на хелатообразующей смоле Дауэкс А-1 из солянокислых растворов тиоцианата аммония; 2) проверить применимость метода анализа графиков коэффициентов распределения, развитого в работе<sup>/24/</sup> для систем со смешанными электролитами.

Система кобальт – тиоцианат – хлорид – Дауэкс А-1 была выбрана по ряду соображений:

1. Нет данных о комплексообразовании в растворах, содержащих  $\text{Co-NH}_4\text{CNS-HCl}$ .

2. Хелатообразующая смола Дауэкс А-1 – новый ионит амфотерного характера. Возможности его применения для проведения процессов разделения исследованы далеко не полностью. Немного известно и о его анионообменных свойствах<sup>/12-15/</sup>.

3. Исследование микроколичеств кобальта, меченного  $^{60}\text{Co}$ , позволяет легко и точно исследовать процесс распределения.

### Экспериментальная часть

#### Материалы

Использовалась смола Дауэкс А-1, 50-100 меш производства "Дау Кемикэл" США. От нее отделялись мелкие частицы, и затем она насыпалась в стеклянную колонку и кондиционировалась повторяющимся несколько раз промыванием 2М HCl ; 2М NaOH ;  $\text{H}_2\text{O}$  . Окончательно смола переводилась в Cl-форму 2М HCl , промывалась водой, высушивалась на воздухе и в таком виде хранилась. Ее влагосодержание было определено высушиванием образцов смолы до постоянного веса при  $100^\circ\text{C}$ . Затем образцам предоставлялась возможность вновь перейти в равновесное состояние при хранении в условиях, в которых была смола, используемая для текущих экспериментов. Перед каждым опытом определялся вес контрольных образцов, что позволяло знать сухой вес взятого для опыта анионита.

Исходный раствор тиоцианата аммония (2,5 М) был приготовлен из аналитически чистых солей. Его концентрация определялась титрованием стандартным раствором нитрита серебра <sup>/16/</sup>. Чтобы предохранить раствор от разложения, его хранили в атмосфере азота <sup>/17/</sup>.

Исходный раствор кобальта ( $3,5 \cdot 10^{-2}$  М) был приготовлен из аналитически чистого  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Концентрация кобальта определялась гравиметрически, с  $\alpha$  - нитрозо -  $\beta$  - нафтолом в качестве осадителя. Осадок прокаливался до получения  $\text{Co}_3\text{O}_4$  <sup>/18/</sup>. В качестве радиоактивной метки использовался  $^{60}\text{Co}$  ( $T_{1/2} = 5,26$  г).

Соляная кислота была квалификации ч.д.а.

## Аппаратура и методика

Распределение кобальта между смолой и раствором определялось в статических условиях. Растворы для одной серии экспериментов (100 мл) готовились в мерных колбах, куда добавляли 1 мл исходного раствора  $\text{Co}$ , определенный объем  $\text{HCl}$ , чтобы обеспечить необходимую постоянную концентрацию  $\text{H}^+$  и различные объемы исходного раствора  $\text{NH}_4\text{CNS}$  в зависимости от необходимой концентрации  $\text{CNS}^-$ . Далее в каждую склянку добавляли воду до 100 мл. 15 мл раствора перемешивали на механическом смесителе в течение 15 часов с 300 мг смолы при  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , смола и раствор разделялись фильтрацией. pH исходного и равновесного растворов измеряли pH-метром фирмы "Пай" со стеклянным электродом.  $\gamma$  - радиоактивность 10 мл препарата определяли до и после установления равновесия с помощью счётчика Гейгера-Мюллера для жидкости, имевшего эффективный объем 12 мл.

В предварительных экспериментах было установлено, что эффективность счёта не зависит от концентрации соли и кислоты в растворе. Средняя статистическая ошибка счёта была 1%, что достигалось выбором времени измерения каждого образца. Коэффициент распределения рассчитывался следующим образом:

$$D = \frac{(\text{радиоактивность смолы}) \times (\text{объем раствора})}{(\text{радиоактивность раствора}) \times (\text{вес смолы})}$$

Радиоактивность смолы определялась по разнице между радиоактивностью раствора до и после установления равновесия. Каждое значение коэффициента распределения - результат 3-5 независимых измерений. Принимая во внимание ошибки в определении относительных количеств смолы и раствора, коэффициенты распределения в большинстве случаев мы приводим с ошибкой не более  $\pm 5\%$ . Исключением является ошибка для  $D < 10$ , которая составляет 5-20%.

Измерения набухаемости смолы проводились на сухом образце весом 1 г, который в течение суток был в растворе с заданными концентрациями HCl и NH<sub>4</sub>CNS. Набухшая смола тщательно переносилась в бюретку, в которой определялся ее объем.

### Результаты и обсуждение

Смола Дауэкс А-1 синтезирована на основе стиролдивинилбензола. Матрица смолы имеет на каждые 8 бензольных колец 5 групп аминокислотной кислоты в качестве функциональных групп<sup>/19/</sup>. Схематически структуру смолы можно представить следующей формулой:



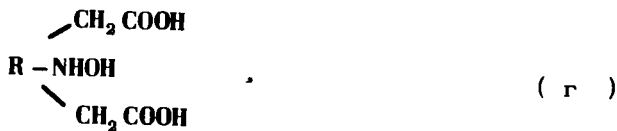
Смола имеет амфотерную природу и, следовательно, различно ведет себя в зависимости от pH окружающей среды. Шварц (цитируется по обзору Мархола<sup>/13/</sup>) сообщил, что при pH меньше 2,21 в нитратной среде смола существует в такой форме:



В растворах HCl образуется хлоридная форма<sup>/13/</sup>:



которая после тщательной промывки водой переходит в аквоформу:



В нашем случае после проведения цикла кондиционирования ионита мы, очевидно, имели смолу в аквоформе.

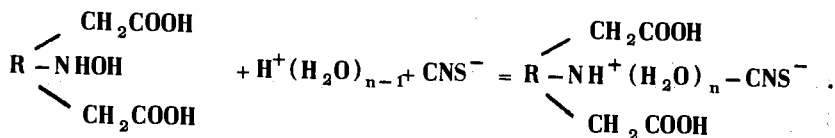
Все эксперименты в растворах  $\text{HCl} - \text{NH}_4\text{CNS}$  проводились нами при  $\text{pH} < 2$ . Смола в этих условиях должна работать как анионит благодаря протонированию атома азота.

Если исходить из порядка селективности к простым анионам анионитов обычного типа <sup>/20,21/</sup>, мы можем предположить, что смола будет присоединять  $\text{CNS}^-$  в качестве противоиона во всех растворах независимо от относительных концентраций  $\text{HCl}$  и  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . Набухание смолы нами определялось в растворах с различным отношением  $\text{HCl} - \text{NH}_4\text{CNS}$ . Полученные данные суммированы в табл. 1. Используемый метод, конечно, грубый, поскольку из общего объема, занимаемого смолой, не вычтен объем, свободный от зерен ионита. Этот объем увеличивается вместе с набуханием смолы. Тем не менее полученные результаты имеют практическую ценность и позволяют сделать некоторые выводы:

- 1) объем смолы определяется только концентрацией водородных ионов и резко растет при увеличении концентрации кислоты от 0 до 0,5 М, далее объем практически не увеличивается вплоть до 2М  $\text{HCl}$ ;
- 2) при данной концентрации  $\text{HCl}$  объем смолы практически не изменяется при изменении концентрации  $\text{NH}_4\text{CNS}$  от 0 до 1,5 М.

На основании сделанных наблюдений набухание смолы по мере увеличения концентрации  $\text{H}^+$ -ионов можно приписать протонированию атомов азота функциональных групп. В результате этого процесса

в матрицу входит сильно гидратированный протон, вызывая увеличение объема смолы. Процесс схематически можно записать следующим образом:



Подобной реакцией протонирования Россет<sup>/14/</sup> объяснял необычную изотерму адсорбции водородных ионов на Дауэкс А-1.

Таким образом, вполне логично предположить, что число протонированных функциональных групп смолы и увеличение ее емкости зависят от концентрации водородных ионов в окружающей среде.

В изучаемой системе  $\text{Co}-\text{NH}_4\text{CNS}-\text{HCl}$  - Дауэкс А-1 при заданной концентрации  $\text{HCl}$  независимо от концентрации  $\text{NH}_4\text{CNS}$  число протонированных функциональных групп, вероятно, остается величиной постоянной. Эта величина изменяется только с изменением концентрации  $\text{HCl}$ . Различие в емкости смолы заметно наиболее четко в области концентраций  $\text{HCl}$  от 0 до 0,5 М. Это означает, что когда Дауэкс А-1 работает как анионит, имеется случай "условной емкости" смолы, которая зависит от окружающей среды.

Коэффициенты распределения кобальта в системе Дауэкс А-1 - раствор  $\text{NH}_4\text{CNS}-\text{HCl}$

Изменения коэффициентов распределения  $D$  в зависимости от концентрации роданида аммония при постоянных концентрациях соляной кислоты показаны на рис. 1.

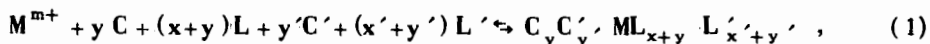
Растворы роданида аммония с концентрацией  $\text{HCl}$  выше 1М не использовались, поскольку они неустойчивы и полученные результаты оказываются ненадежными. Кривые на рис. 1, очевидно, можно разделить на две группы. К первой группе можно отнести кривые, полученные



в растворах 0,1; 0,2; 0,3 М по HCl . Они монотонно растут с увеличением концентрации NH<sub>4</sub>CNS , имеют сходное, слегка вогнутое, очертание. Три другие кривые, образующие вторую группу, получены при концентрациях HCl 0,4; 0,5; 1,0 М . Даже по внешнему виду они резко отличаются от первой группы. У них выгнутая резко восходящая начальная часть переходит затем в пологий спад. Мы сделали попытку объяснить эту разницу, с одной стороны, как результат различной емкости смолы при разных концентрациях HCl , а с другой стороны, как результат адсорбции различных форм из растворов различного состава.

Анализ графиков коэффициентов распределения

Для определения числа и состава соединений, сорбированных на смоле, мы использовали метод анализа графиков коэффициентов распределения, развитый в первой статье этой серии<sup>/24/</sup>. Метод рассматривает адсорбцию на анионообменной смоле моноядерных комплексов, образованных металлом M<sup>m+</sup> и лигандом L<sup>-</sup>, возникающим при диссоциации сильного электролита CL<sub>q</sub>. Система Дауэкс А-1 Со-NH<sub>4</sub>CNS-HCl значительно сложнее ранее рассматриваемых систем. Поэтому применение упомянутого выше метода анализа кривых требует учёта ряда ее особенностей<sup>/24/</sup>. В нашем случае в растворе металла присутствуют два одновалентных лиганда, L и L', которые образовались при диссоциации сильных электролитов CL и C'L' соответственно. При малых концентрациях металла, исключающих образование полиядерных комплексов, может образоваться несколько равновесных форм типа C<sub>y</sub>C'<sub>y'</sub>ML<sub>x+y</sub>L'<sub>x'+y'</sub>. Процесс образования комплекса можно записать следующим уравнением:



где M<sup>m+</sup> - металл, образующий комплекс; C и C', L и L' - соответственно одновалентные катионы и анионы, образующиеся при диссоциации

сильных электролитов  $CL$  и  $C'L'$ ;  $x+y$  и  $x'+y'$  - число ионов лигандов, участвующих в реакции;  $y$  и  $y'$  - число атомов  $C$  и  $C'$ , участвующих в реакции.

Здесь и далее символы зарядов для простоты не пишутся. Термодинамическая константа реакции (1) будет определяться следующим выражением:

$$\beta_z = \frac{(C_y C_{y'}^{y'} M L_{x+y} L_{x'+y}')}{(M)(C)^y (C')^{y'} (L)^{x+y} (L')^{x'+y'}} \cdot \frac{f_{C_y C_{y'}^{y'} M L_{x+y} L_{x'+y'}}}{f_M f_C^y f_{C'}^{y'} f_L^{x+y} f_{L'}^{x'+y'}} =$$

$$= \frac{(C_y C_{y'}^{y'} M L_{x+y} L_{x'+y}')}{(M)(C)^y (C')^{y'} (L)^{x+y} (L')^{x'+y'}} G_{C_y C_{y'}^{y'} M L_{x+y} L_{x'+y'}}^{-1}$$
(2)

где ( ) означают концентрацию,  $f$  - коэффициент активности,  $G$  - функция коэффициентов активности соединения  $z$ .

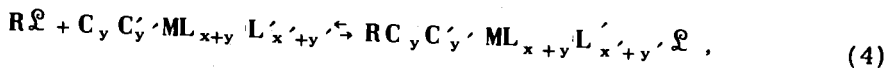
Если в растворе концентрация одного из электролитов, например  $(C'L')$ , - величина постоянная, то уравнение (2) принимает вид

$$\beta_z^* = \beta_z (C')^{y'} (L')^{x'+y'} = \beta_z \cdot \text{const} =$$

$$= \frac{(C_y C_{y'}^{y'} M L_{x+y} L_{x'+y}')}{(M)(C)^y (L)^{x+y}} G_z^{-1}$$
(3)

Рассмотрим взаимодействие анионита с этим раствором. При ограничении заполнения емкости смолы 1-2% мы можем считать постоянной концентрацию функциональных групп в смоле. Если мы предположим, что взаимодействие между смолой и металлом в растворе протекает в соот-

ветствии с адсорбционным уравнением так (по определению Гельфери-ха<sup>/22/</sup>), что в сорбционном процессе участвовало только одно соединение, то можно написать следующее уравнение:



где  $\mathcal{L}$  может быть  $L$  или  $L'$ .

Термодинамическая константа реакции (4) будет иметь следующий вид:

$$K_z^R = \frac{(RC_y C'_y \cdot ML_{x+y} L'_{x'+y} \mathcal{L})}{\beta_z^* (M)(C)^y (L)^{x+y} (R\mathcal{L})} G_{RZ}^{-1} \mathcal{L} \quad (5)$$

Если теперь записать коэффициент распределения металла между смолой и раствором, используя уравнение (5) и уравнения (11,12,14) предыдущей работы<sup>/24/</sup>, то получим:

$$D_z = \frac{K_z^R \beta_z^* (M)(C)^y (L)^{x+y} (R\mathcal{L}) G_{RZ} \mathcal{L}}{1 + \beta_1 (L) G_{ML} + \beta'_1 (L') G_{ML} + \beta_2 (L)^2 G_{ML_2} + \beta'_2 (L')^2 G_{ML'_2} + \dots} = \frac{B_z^* (C)^y (L)^{x+y}}{1 + \beta_1 (L) G_{ML} + \dots} = A_z a_z \quad (6)$$

где  $a_z$  - мольная доля соединения  $C_y C'_y \cdot ML_{x+y} L'_{x'+y}$  в растворе

$$B_z^* = K_z^R \beta_z^* (R\mathcal{L}) G_{RZ} \mathcal{L}$$

и

$$A_z = K_z^R (RL) \frac{f_{Rz}^R f_z}{f_{Rz}^L}$$

Если теперь отказаться от ограничения, согласно которому сорбируется только одно соединение, и принять те два упрощающих предложения, которые были сделаны в первой статье /24/, то можно записать:

$$D_{\text{общ.}} = [V_{ML_m} (L)^m + V_{ML'_m} (L')^m + \dots + V_z (C)^y (L)^{x+y}] e^{-b(L)} \quad (7)$$

или

$$D_{\text{общ.}} = A_{ML_m} a_{ML_m} + A_{ML'_m} a_{ML'_m} + \dots + A_z a_z \quad (8)$$

где  $V_z = V_z^* Q^{-1}$  и  $A_z$  - константы.

Уравнения (7) и (8) были использованы для анализа графиков коэффициентов распределения, показанных на рис. 1.

На рис. 2 представлены проанализированные кривые коэффициентов распределения, полученные при постоянных концентрациях  $HCl$ : 0,1; 0,2; 0,3 М. Экспериментальные значения  $D$  показаны кружками. Сплошными линиями даны кривые  $D_{\text{общ.}}$ , рассчитанные по уравнению (7), которое в данном случае принимает вид

$$D_{\text{общ.}} = V_z (CNS^-)^2 e^{-b(CNS^-)}$$

и очень хорошо совпадает с экспериментальными результатами.

Следовательно, мы приходим к заключению, что только один комплекс адсорбируется на смоле при этих условиях и его можно было бы представить следующей формулой:  $(NH_4)_y H_y \cdot Co(CNS)_x Cl_{x+y+y}$ .

В табл. 2 даны соответствующие параметры  $B$  и  $b$ . Видно, что  $B_2$  для первых трех кривых возрастает с ростом концентрации  $HCl$ :  $B_2=58$ ,  $B_2=207$  и  $B_2=607$  в  $0,1M$ ;  $0,2M$ ;  $0,3M HCl$  соответственно. Причиной увеличения значений  $B_2$  могут, вероятно, быть два фактора:

1. Повышение концентрации функциональных групп смолы с повышением концентрации  $HCl$ . Такое соображение согласуется с представлением о протонизации азота функциональных групп смолы, которое рассматривалось выше.

2. Повышение мольной доли данного соединения в растворе.

Для того чтобы увидеть, в какой степени каждый из этих факторов влияет на адсорбционный процесс, мы определили  $D$  в зависимости от концентрации  $NH_4CNS$ , используя смесь  $0,1M HCl$  и  $0,9M NH_4Cl$ ;  $(Cl^-)=1,0M$ . Полученная кривая показана на рис. 3, где соответствующие кривые  $D$  при  $0,1M$  и  $1,0M HCl$  даны для сравнения. Подобие этой кривой и полученной с  $0,1M HCl$  показывает, что в данных условиях основным фактором, влияющим на адсорбцию, является концентрация водородных ионов. Для того чтобы решить, сорбируется ли на смоле комплекс типа  $(NH_4)_y N_y \cdot Co(CNS)_x Cl_{x'+y'+y}$  или просто  $Co(CNS)_2$ , мы провели эксперимент, в котором вместо  $HCl$  использовали  $HClO_4$ . Последняя хорошо известна как не образующий комплексов агент. Результаты, полученные с  $0,1$  и  $0,2M HClO_4$ , показаны на рис. 4. Здесь же для сравнения приведены кривые для  $0,1$  и  $0,2M HCl$ .

Удовлетворительное совпадение соответствующих кривых показывает, что в этих условиях, скорее всего, сорбируется  $Co(CNS)_2$ , а не комплекс типа  $(NH_4)_y N_y \cdot Co(CNS)_x Cl_{x'+y'+y}$ .

Возвращаясь к данным табл. 2, мы видим, что параметр  $b$  для кривых, полученных при использовании  $0,1$ ;  $0,2$  и  $0,3M HCl$ , возрастает с ростом концентрации кислоты. По определению (см. предположение II в первой статье<sup>/24/</sup>),  $b$  является постоянной, которая описывает

процесс комплексообразования в водных растворах. То, что  $b$  растёт с повышением концентрации  $\text{HCl}$ , означает, что в этом случае  $\text{HCl}$  действует как электролит, способствующий комплексообразованию роданидных соединений. Подобное влияние электролита на образование роданидных комплексов таллия описывается в работе /23/.

Анализ кривых распределения кобальта в зависимости от концентрации  $\text{NH}_4\text{CNS}$  в 0,4 и 1,0 М  $\text{HCl}$  показан на рис. 5 и 6. Рассчитанная кривая  $D_{\text{общ.}}$  (сплошная линия) является двухкомпонентной. Ее аналитическая форма в соответствии с уравнением (7) будет иметь вид

$$D_{\text{общ.}} [B_1(\text{CNS}^-) + B_2(\text{CNS}^-)^2] e^{-b(\text{CNS}^-)}$$

Таким образом, в адсорбционном процессе участвуют два соединения. Одно из них  $\text{Co}(\text{CNS})_2$ -соединение, которое сорбируется из растворов с малым содержанием  $\text{HCl}$ . Второе соединение содержит в молекуле только одну роданидную группу.

Соединение с одной роданидной группой не может быть только тиоцианатным комплексом, так как в данном случае оно было бы катионом и не сорбировалось бы анионитом. Следовательно, формально мы должны записать состав соединения следующим образом:



Чтобы решить, действительно ли  $\text{H}^+$  входит в состав соединения, сорбируемого смолой, мы должны рассмотреть положение максимумов на кривых распределения (рис. 5 и 6) и соответствующие  $b$  и  $B$  параметры в табл. 2. Напомним, что согласно уравнению (25) первой статьи /24/  $L^{\text{max}}$  — это концентрация лиганда, при которой достигается максимальная сорбция данного соединения. Этот максимум совпадает с концентрацией лиганда, при которой данное соединение достигает своей максимальной мольной доли в растворе. Тогда, допуская, что сорбируется соединение  $\text{H}_y \cdot \text{Co}(\text{CNS})\text{Cl}_{x+y}$ , мы вынуждены сделать заключение,

что образование ионного ассоциата сложного состава более вероятно, чем образование просто  $\text{Co}(\text{CNS})_2$ , потому что его  $L^{\text{max}}$  меньше  $L^{\text{max}}$  для  $\text{Co}(\text{CNS})_2$ . Поскольку такое утверждение не согласуется с общими соображениями о процессе образования ионных пар, мы исключаем участие иона  $\text{H}^+$  в образовании соединения типа  $\text{H}_y \text{Co}(\text{CNS})\text{Cl}_{x+y}$ . Тогда существует только одна возможность: соединение, которое содержит одну  $\text{CNS}^-$  группу в молекуле и имеет максимальный коэффициент распределения при концентрации  $(\text{CNS}^-) \approx 1\text{M}$  должно иметь формулу  $\text{Co}(\text{CNS})\text{Cl}$ .

### Л и т е р а т у р а

1. K.A. Kraus and F.Nelson. Proc.Intern.Conf. Peaceful Uses of At. Energy, Geneva, 1955; 7, 113, 131 (1956).
2. R.A. Horne. J. Phys.Chem., 61, 1651 (1957).
3. R.A. Horne, R.H. Holm and M.D. Meyers. J. Phys.Chem., 61, 1655 (1957).
4. Y. Marcus. Bull.Res.Coun.Israel, A8, 17 (1959).
5. J. Eliezer and Y. Marcus. J.Inorg.& Nucl.Chem., 25, 1465(1963).
6. J.B. Turner, R.H. Philp and R.A. Day. Anal.Chim.Acta, 26, 94 (1962).
7. J.P. Surls and G.R. Choppin. J. Inorg. & Nucl.Chem., 4, 62 (1957).
8. Н.А. Лебедев, Т.А. Яковлев. Радиохимия, 4, 304 (1962).
9. J.S. Coleman, L.B. Asprey and R.C. Chisholm. J. Inorg. & Nucl. Chem., 31, 1167 (1969).

10. G. Alexandrides and C. Cummiskey. J. Inorg. & Nucl. Chem., 28, 2025 (1966).
11. H. Hamaguchi, K. Ishida and R. Kuroda. Anal. Chim. Acta., 23 33, 91 (1965).
12. M. Marhol. At. Energy Review, 4, No3, 63 (1966).
13. J.A. Marinsky and J. Krasner. In "Radioisotopes in the Phys. Sci. and Industry", Vienna, IAEA, 3, 503 (1962).
14. R. Rosset. Bull. Soc. Chim. France, p1845 (1964).
15. D.G. Birney, W.E. Blake, P.R. Meldrum and M.E. Peach Talanta, 15, 557 (1968).
16. В.Н. Алексеев. Кол. анализ. Госхимиздат, 1963, стр. 446.
17. M.W. Listner and D.E. Rivington. Canad. J. Chem., 33, 1572 (1955).
18. И.М. Кольтхоф, Е.Б. Снедель. Колич. анализ, Госхимиздат, 1948, стр. 82.
19. H. Loewenschuss and G. Schmuckler. Talanta, 11, 1399 (1964).
20. R. Kurin and F.X. McGarvey. Ind. Engng. Chem., 41, 1265 (1949).
21. Л.С. Александрова, Р.Б. Гапон, К.В. Чмутов. Теория и практика применения ионообменных материалов. Изд. АН СССР, Москва, 1955.
22. Ф. Гельферих. Иониты. ИЛ., Москва, 1962, стр. 208.
23. Я. Кульба, В.Е. Миронов. Химия таллия. Госхимиздат, 1963, стр. 72.
24. М.Х. Михайлов, В.Ц. Михайлова и В.А. Халкин. Препринт ОИЯИ, P12-5600, Дубна, 1971.

Рукопись поступила в издательский отдел  
4 февраля 1971 года.



Таблица 1

Набухаемость смолы Дауэкс А-1 в растворе (мл/гр-смолы)  
как функция отношения  $\text{HCl}/\text{NH}_4\text{CNS}$

HCl	Объем (мл/г)							
	M $\text{NH}_4\text{CNS}$							
	0	0,1	0,2	0,3	0,5	0,8	1,0	1,5
0	2,00							
0,1	2,05							
0,2	2,15	2,10	2,20	2,20	2,20	2,20	2,25	2,20
0,3	2,78							
0,4	3,60							
0,5	3,95	3,55	3,60	3,60	3,55	3,50	3,55	3,45
0,8	4,25							
1,0	4,35							
1,5	4,25	3,70	3,75		3,65	3,65	3,65	3,70
2,0	4,20							

Таблица 2  
 Параметры слагаемых D - функции

Кислота	Концентрация кислоты	$\beta$	Комплексы					
			$Co(CNS)_2$			$Co(CNS)Ce$		
			$B$	$L_{max}$	$D_{max}$	$B$	$L_{max}$	$D_{max}$
$HCE$	0,1	0,46	58	4,35	148			
— " —	0,2	0,65	207	3,08	265			
— " —	0,3	1,33	607	1,50	186			
— " —	0,4	1,85	986	1,08	156	262	0,54	52
— " —	1,0	1,95	761	1,03	108	287	0,51	54
$HCEO_4$	0,1	0,43	66	4,65				
— " —	0,2	0,60	175	3,33				

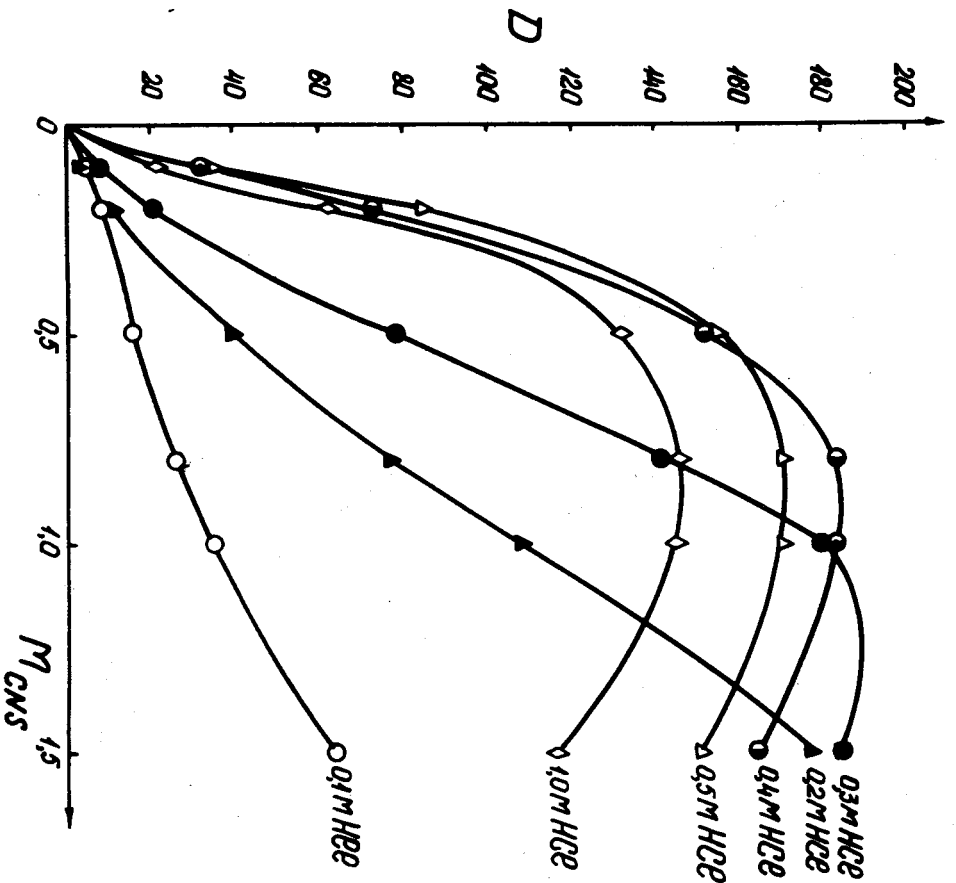


Рис. 1. Коэффициенты распределения кобальта между Давэкс А-1 и растворами  $NH_4CNS$  при постоянных концентрациях  $HCl$  :  
 ○ - 0,1 M ; ▲ - 0,2 M ; ● - 0,3 M ; ○ - 0,4 M ; △ - 0,5 M ;  
 ◊ - 1,0 M.

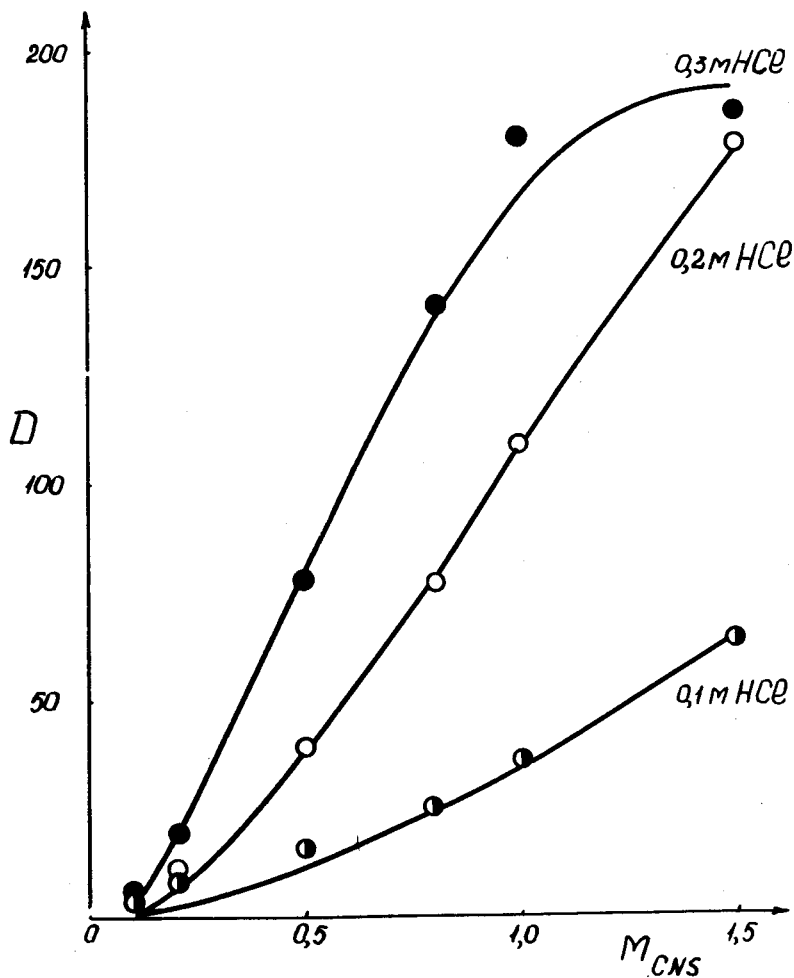


Рис. 2. Коэффициенты распределения кобальта между Дауэкс А-1 и  $NH_4CNS$  при постоянных концентрациях  $HCl$ . Кривые рассчитаны по уравнению (7). Кружками обозначены экспериментальные результаты:  $\bullet$  -  $HCl = 0,1 M$ ;  $\circ$  -  $HCl = 0,2 M$ ;  $\bullet$  -  $HCl = 0,3 M$ ;  $D_{общ.} = B_2 (CNS^-)^2 e^{-\gamma(CNS^-)}$ .

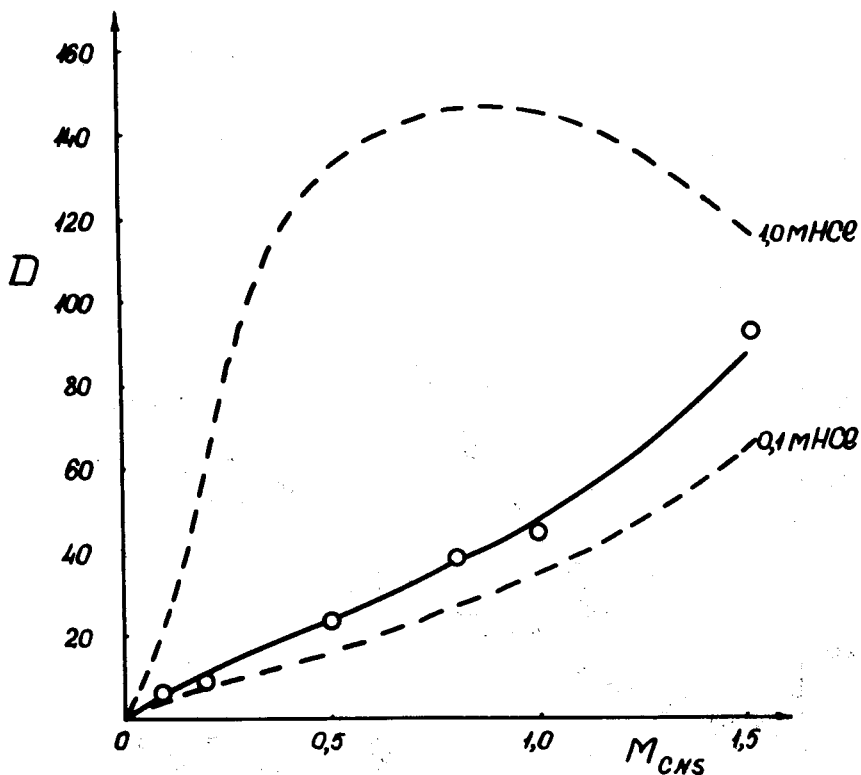


Рис. 3. Коэффициенты распределения кобальта между Дауэкс А-1 и растворами  $NH_4CNS$  при концентрации  $(Cl^-) = 1M$  (0,1M - HCl - 0,9M -  $NH_4Cl$ ); штриховыми линиями показаны для сравнения коэффициенты распределения в 0,1M HCl и 1,0M HCl.

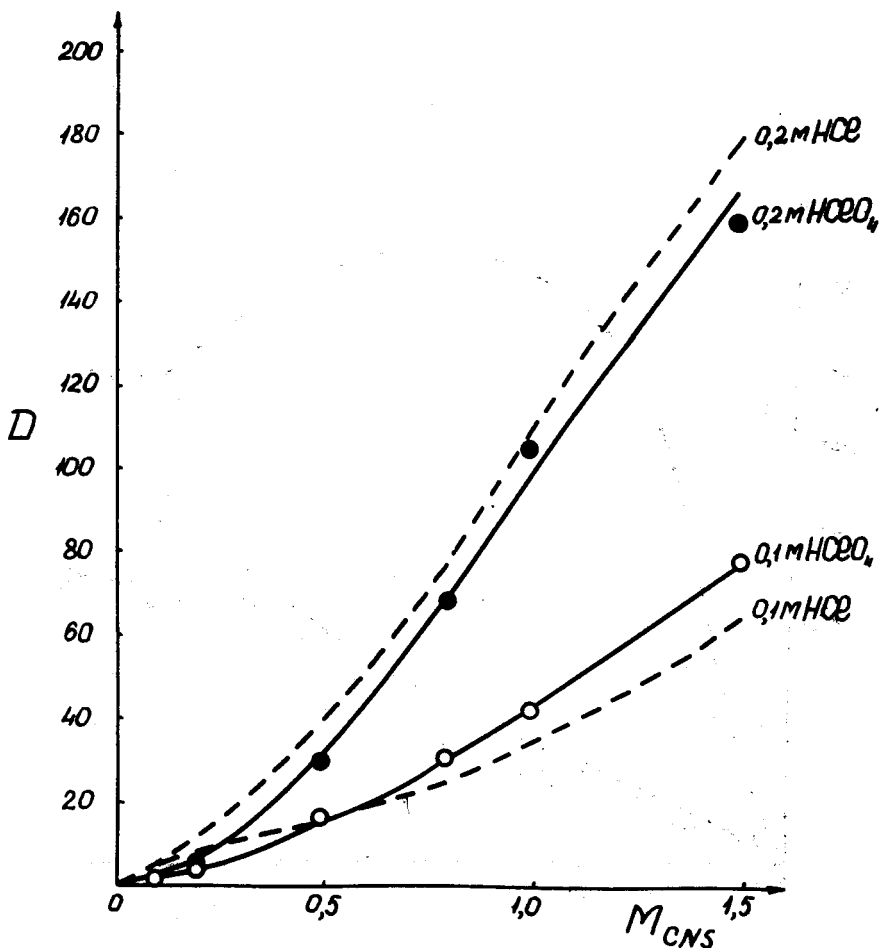


Рис. 4. Коэффициенты распределения кобальта между Даужекс А-1 и растворами  $\text{NH}_4\text{CNS}$   $0,1\text{M HClO}_4$  и  $0,2\text{M HClO}_4$ . Штриховые кривые, соответствуют значениям коэффициентов распределения, полученным в растворах  $0,1\text{M HCl}$   $0,2\text{M HCl}$ , и даны для сравнения.

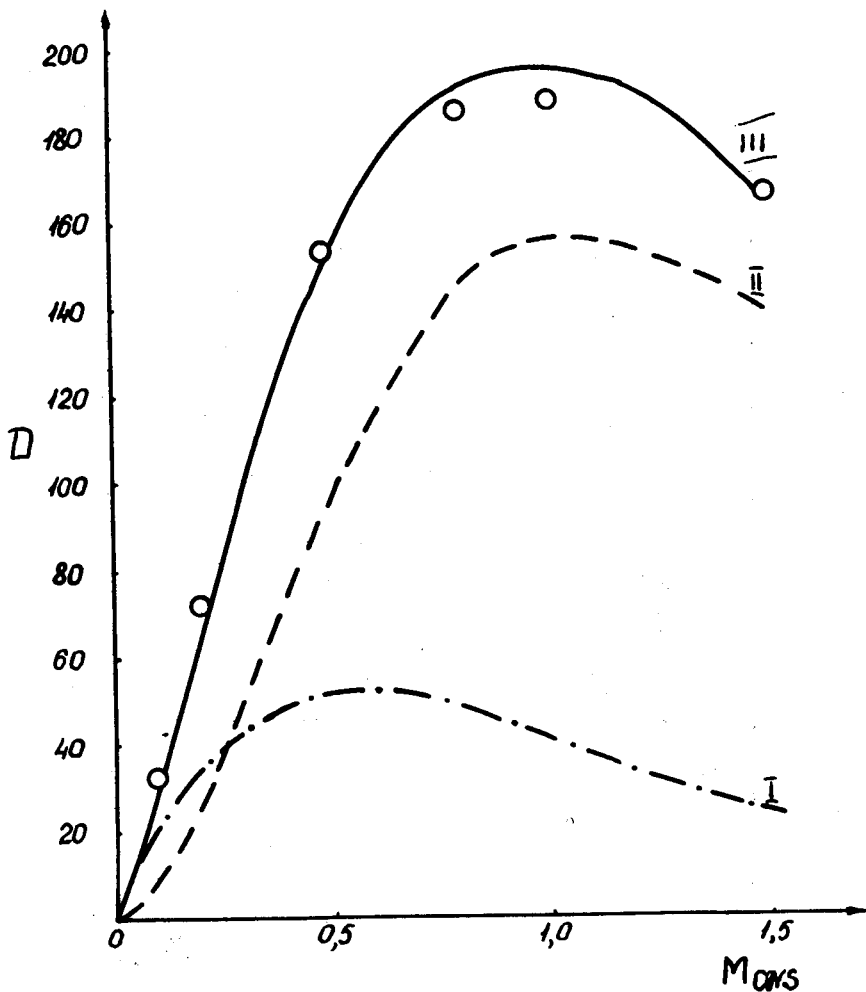


Рис. 5. Расчётная кривая для коэффициентов распределения кобальта между Дауэкс А-1 и растворами  $\text{NH}_4\text{CNS}$  0,4М по  $\text{HCl}$ . Кружками обозначены экспериментальные данные.  $D_{\text{общ.}} = [\text{V}_1(\text{CNS}^-) + \text{V}_2(\text{CNS}^-)^2] e^{-\gamma(\text{CNS}^-)}$ . Кривые I, II, III относятся к  $D_{\text{Co}(\text{CNS})\text{Cl}}$ ;  $D_{\text{Co}(\text{CNS})_2}$ ;  $D_{\text{общ.}}$  соответственно.

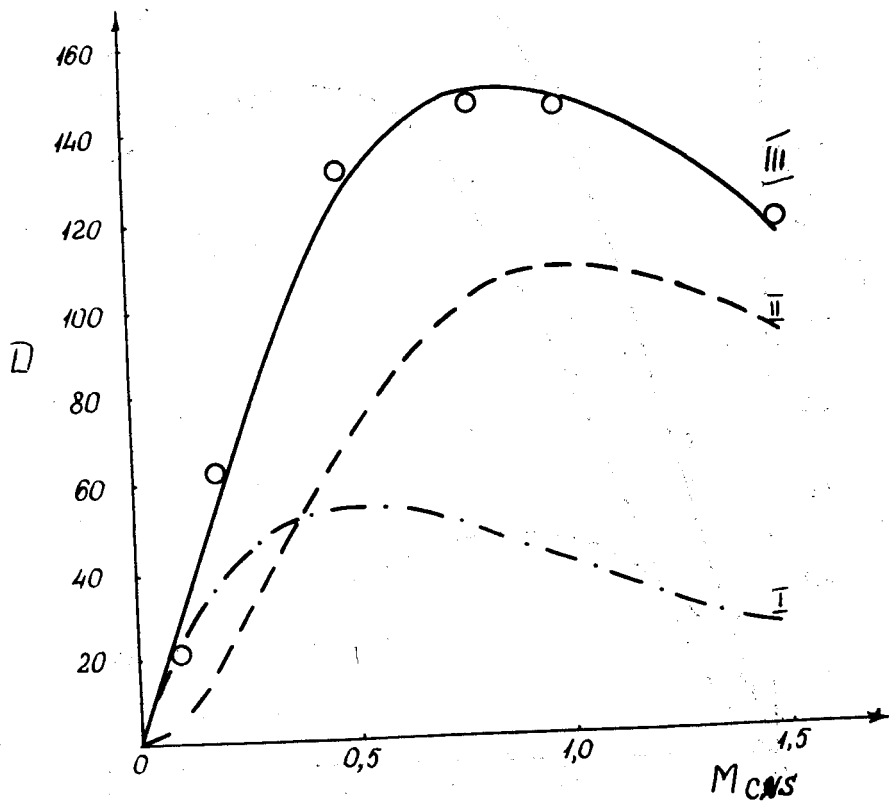


Рис. 6. Рассчитанные по уравнению (7) коэффициенты распределения кобальта между Дауэкс А-1 и растворами  $NH_4CNS$  0,1M по  $HCl$ . Кривые I, II, III, относятся к  $D_{Co(CNS)Cl}$ ;  $D_{Co(CNS)_2}$ ;  $D_{общ.}$  соответственно.