

EXTRACTION OF IONS OF Zn AND Cd FROM THIOCYANATE SOLUTIONS BY MELTS OF MIXTURES OF DIANTIPIRILMETHANE AND BENZOIC ACID

E. Alikina, Candidate of Chemistry, Associate Professor
M. Degtev, Doctor of Chemistry, Full Professor, Head of a Chair
Perm State University, Russia

The extraction of ions of Zn and Cd from acid thiocyanate solutions by melts of mixtures of diantipirilmethane and benzoic acid is studied. Optimal conditions of delamination and formation of liquids as well as extractions of metal ions are determined. The possibility of the quantitative extraction of ions of Zn and Cd from thiocyanate solutions by diantipirilalcanes is presented. The composition of extractable complex compounds is set and the mechanism of extraction is offered.

Keywords: extraction by melts, diantipirilmethane, thiocyanate solutions, benzoic acid.

Conference participants,
National championship in scientific analytics

Введение

В семидесятые годы прошлого столетия отмечалось, что ионы металлов легко извлекаются при повышенной температуре из водных растворов расплавами органических соединений [1-4]. При этом не требуется применения жидкого органического растворителя. При температуре, не превышающей температуру кипения воды, твердый экстрагент образует вторую жидкую (органическую) фазу, т.е. осуществляется вариант обычной жидкофазной экстракции. Использование таких систем позволяет избежать основного недостатка жидкостной экстракции – необходимости применения токсичных, пожароопасных органических растворителей. Кроме того, после экстракции и охлаждения органическая фаза затвердевает и превращается в компактную массу – расплав, позволяющий легко разделять твердую органическую и жидкую водную фазы.

В качестве легкоплавких органических реагентов широко используются органические основания и кислоты. Из оснований чаще других применяли антипирин, пиразолон, дифенилгуанидин, амины; а в качестве кислот – резорцин, пирокатехин, нафталин-сульфокислоту, салициловую, монохлоруксусную кислоты и др. [5-9]. Известно, что антипирин и его производные обладают высокой экстракционной способностью по отношению к ионам металлов из различных по составу водных растворов. Однако сведения по их применению для экстракции неорганических ионов расплавами отсутствуют.

В работах [10] приведены сведения об экстракции ионов металлов из тиоцианатных растворов в хлороформ в присутствии диантипирилметана (ДАМ) и его гомологов. Можно считать, что тиоцианатная система является универсальной, поскольку в ней извлекается более 40 ионов металлов. В связи с этим составлен ряд экстрагируемости ионов металлов из тиоцианатных растворов: $\text{Sn(II)} > \text{Sn(IV)} > \text{Zn}$ ($E = 99,9\%$, ≈ 1 моль/л NH_4SCN , 1 моль/л H_2SO_4) $> \text{Co} > \text{Mo} > \text{W} > \text{Ga} > \text{Fe(III)} > \text{In} > \text{Hg(II)} > \text{Sc} > \text{V(IV)} > \text{Cd}$ ($E = 60,0\%$, ≈ 1 моль/л NH_4SCN , 1 моль/л H_2SO_4) $> \text{Mn(II)}$ [11].

ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ Zn И Cd ИЗ ТИОЦИАНАТНЫХ РАСТВОРОВ РАСПЛАВАМИ СМЕСЕЙ ДИАТИПИРИЛМЕТАНА И БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Аликина Е.Н., канд. хим. наук, доцент
Дегтев М.И., д-р хим. наук, проф., зав. кафедрой
Пермский государственный университет, Россия

Изучена экстракция ионов цинка и кадмия расплавами смесей диантипирилметана и бензойной кислоты из кислых тиоцианатных растворов. Определены оптимальные условия расслаивания и образования расплава, а также экстракции ионов металлов. Показана возможность количественной экстракции ионов цинка и кадмия из тиоцианатных растворов диантипирилалканами. Установлен состав извлекаемых комплексных соединений, предложен механизм экстракции.

Ключевые слова: экстракция расплавами, диантипирилметан, тиоцианатные растворы, бензойная кислота.

Участники конференции,
Национального первенства по научной аналитике

Из представленного ряда очевидно, что степень экстрагируемости Zn и Cd заметно различается.

В данном сообщении приведены сведения об экстракции ионов Zn(II) и Cd(II) расплавами смесей ДАМ и бензойной кислоты (БК) в присутствии тиоцианат-ионов.

Экспериментальная часть

В качестве экстрагента применяли смесь БК «чда» и ДАМ, который синтезировали по методу [11]. Стандартные растворы сульфатов цинка и кадмия (0,1 моль/л) готовили растворением навесок $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде. Концентрацию ионов металлов определяли комплексонометрически, используя аммиачный буферный раствор с $\text{pH} = 9$ и индикатор ЭХЧ ЕТ-00. Стандартные растворы тиоцианат-ионов (2,0 моль/л) готовили растворением навески NH_4SCN «хч» в дистиллированной воде. Концентрацию тиоцианат-ионов определяли потенциометрическим титрованием.

Влияние различных факторов на образование расплава, а также распределение ионов Zn и Cd между фазами изучали в градуированных пробирках с притертыми стеклянными пробками при нагревании до 80°C в течение 10 минут, периодически перемешивая.

Необходимую концентрацию ионов водорода создавали введением соответствующей неорганической кислоты HX (HCl , H_2SO_4 или H_3PO_4), а концентрацию тиоцианат-ионов – введением 2 моль/л раствора NH_4SCN .

После достижения экстракционного равновесия (10 мин) пробирки охлаждали до комнатной температуры, а застывший экстракт отделяли от водной фазы механически.

Органическую фазу (расплав) вследствие высокой ее вязкости растворяли в этиловом, изоамиловом спиртах или ацетоне, и проводили определение ионов Zn и Cd титриметрически. Контроль за содержанием последних осуществляли также по водной фазе.

Состав экстрагируемых комплексов устанавливали билогарифмическим методом и по результатам химического анализа экстракта-расплава на все компоненты. В последнем случае в аликвотных частях спиртового экстракта

определяли концентрацию ионов металла по выше предложенному методу, концентрацию ионов водорода – алкалиметрически с индикатором бромкрезоловым зеленым, концентрацию ДАМ – по методу [11], а содержание тиоцианат-ионов – аргентометрически. Концентрацию всех компонентов рассчитывали с учетом значений контрольного опыта.

Результаты и их обсуждение

При нагревании до 80°C в исследуемых системах ДАМ – БК – NH₄SCN – НХ – H₂O происходит расслаивание водной фазы при концентрации ионов водорода от 0,01 до 8,0 моль/л. Соотношение V_в:V_о достигает значения 80-100 и появляется возможность абсолютного концентрирования микроколичеств ионов металлов.

Влияние кислотности водной фазы на область расслаивания, и, соответственно, на степень извлечения ионов свидетельствует о том, что расслаивание существует в широком интервале концентрации HCl или H₂SO₄ (табл. 1).

При этом нижняя органическая фаза объемом 0,8 – 1,4 мл содержит весь ДАМ в виде тиоцианатной соли и соли с

БК. Такая «микрофаза» как жидкий ионит способна взаимодействовать с металлокомплексными анионами и, как следствие, экстрагировать их. При охлаждении до комнатной температуры микрофаза застывает. Увеличение объема водной фазы от 20 до 100 мл не влияет на образование микрофазы и на ее объем.

В присутствии H₃PO₄ объем расплава меньше, чем, например, в присутствии HCl или H₂SO₄.

Таким образом, оптимальными условиями образования расплава (объемом ≈ 1 мл, что необходимо для аналитических целей) будут: n_{ДАМ}:n_{БК} = 1:1, Σn = 4·10⁻³ моль, [H⁺] = 0,01 – 8,0 моль/л, [SCN⁻] = 0,1 – 0,3 моль/л, V_{общ} = 100 мл.

Исследование влияния концентрации неорганической кислоты НХ на экстракцию ионов Cd и Zn показало, что Cd извлекается более, чем на 90 % в интервале 0,1 – 0,6 моль/л H₂SO₄. В присутствии H₃PO₄ интервал концентрации ионов водорода расширяется до 1,0 моль/л, а в присутствии HCl кадмий извлекается на 92 % при ее концентрации 0,2 моль/л (рис. 1).

Таблица 1.

Влияние концентрации неорганической кислоты на объем расплава
(n_{ДАМ}:n_{БК} = 1:1, Σn = 0,004 моль, C_{SCN⁻} = 0,25 моль/л)

Концентрация кислоты, моль/л	V расплава, мл		
	HCl	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄
0,01	0,5	1,1	0,8
0,1	1,0	1,1	0,9
0,25	1,1	1,2	1,0
0,5	1,2	1,2	0,9
1,0	1,2	1,3	0,9
2,0	1,2	1,2	0,9
4,0	1,2	1,2	0,9

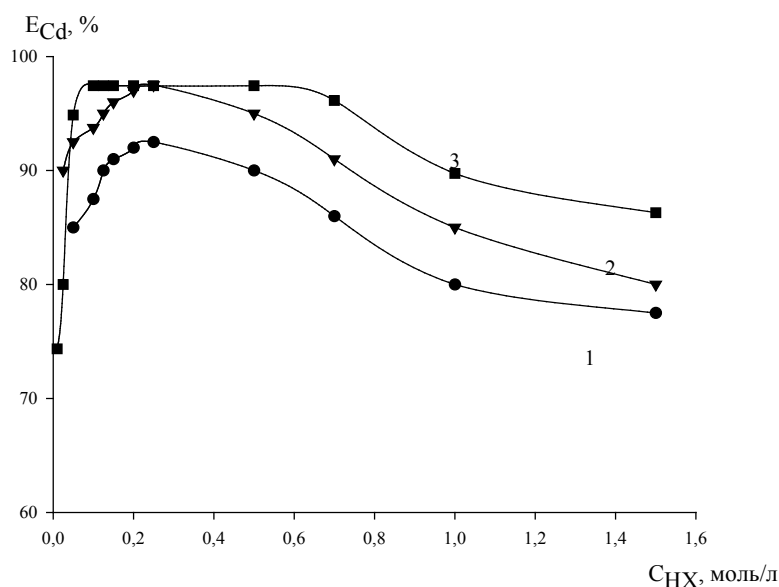


Рис. 1. Зависимость степени извлечения ионов кадмия в системе ДАМ – БК – NH₄SCN – НХ – вода. 1 – HCl; 2 – H₂SO₄; 3 – H₃PO₄
(n_{ДАМ} = n_{БК} = 0,002 моль, C_{SCN⁻} = 0,25 моль/л, C_{Cd} = 0,01 моль/л, V_{общ} = 20 мл)

Извлечение цинка эффективнее извлечения кадмия и составляет 98% в интервале 0,1 – 0,8 моль/л H_2SO_4 , 0,25 – 0,75 моль/л H_3PO_4 . В присутствии HCl цинк извлекается на 94% (0,1 моль/л HCl). Полученные данные о различиях в экстракции Zn и Cd согласуются с константами устойчивости их тиоцианатных комплексов ($pK_{уст.}[Zn(SCN)_4]^{2-} = 3,02$; $pK_{уст.}[Cd(SCN)_4]^{2-} = 2,91$) [12].

Исследование экстракция Zn и Cd в зависимости от концентрации тиоцианат-ионов свидетельствует о том, что с ростом концентрации последних увеличивается степень экстракции обоих катионов, т.е. экстракционная способность системы ДАМ – БК – НХ – H_2O повышается. Так, для количественной экстракции цинка необходим 12-кратный избыток тиоцианат-ионов, а для максимальной экстракции (> 97%) кадмия – 20-кратный избыток. Однако следует отметить, что при $[SCN^-] > 0,3$ моль/л расплав начинает кристаллизоваться, при этом степень экстракции ионов металлов снижается до 70-80%, что связано со сверхстехиометрической экстракцией тиоциановодородной кислоты $HSCN$, которая конкурирует с извлекаемыми катионами за реагент.

Состав извлекаемых комплексных соединений определяли биогарифмическим методом. Определены соотношения ДАМ: Me^{2+} и $SCN^-:Me^{2+}$, которые оказались равными соответственно 2:1 и 4:1. Таким образом, в расплав ионы Cd и Zn извлекаются в виде ацидокомплексов следующе-

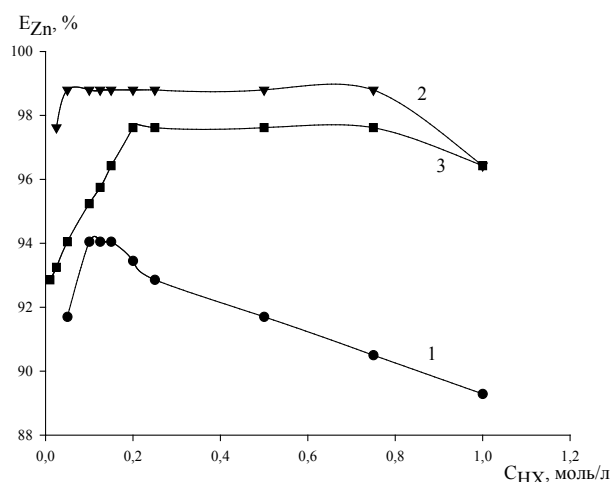


Рис. 2. Зависимость степени извлечения ионов цинка в системе ДАМ – БК – NH_4SCN – НХ – вода:
 1 – HCl ; 2 – H_2SO_4 ; 3 – H_3PO_4 ($n_{ДАМ} = n_{БК} = 0,002$ моль, $C_{SCN^-} = 0,25$ моль/л, $C_{Zn} = 0,01$ моль/л, $V_{общ} = 20$ мл)

го состава $(ДАМ \cdot H)_2[Cd(SCN)_4]$ и $(ДАМ \cdot H)_2[Zn(SCN)_4]$. Такой состав комплексов был подтвержден методом химического анализа экстракта, полученного в оптимальных условиях экстрагирования. Результаты химического анализа представлены в табл. 2.

Установленный состав извлекаемых комплексов позволяет предположить следующий механизм экстракции, учитывая, что экстрагентом является тиоцианатная соль ДАМ:



т.е. экстрагируется тиоцианатный комплекс ионов металлов, сольватированный бензоатной солью реагента.

Установление состава экстрагируемых комплексных соединений, с одной стороны, помогает определить химизм экстракционных процессов, а с другой – прогнозировать оптимальные условия для извлечения, разделения и концентрирования ионов металлов. При этом нельзя забывать и о возможности установления аналогии или различия между экстракцией в классических жидких двухфазных системах и системах без органического растворителя и, в частности, в случае экстракции расплавами.

Действительно, наблюдаются существенные различия в поведении тиоцианатных комплексов Cd и Zn при экстракции хлороформным раствором ДАМ и расплавом смеси ДАМ и БК. Появляется возможность количественно извлекать расплавами ионы металлов, которые невозможно было извлекать в случае жидкофазной экстракции, не меняя природу реагента и условия экстрагирования. Экстракция расплавами дает возможность создать высокую концентрацию реагента и повысить вероятность образования малоустойчивых комплексов. При повышенной температуре и высокой концентрации реагента увеличивается скорость экстракции, что существенно при извлечении кинетически инертных комплексов.

References:

1. Umland, F. Über die Verteilung von Metall-8-hydroxychinolinverbindungen zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln. VII. Mitteilung. Übersicht über die pH-Bereiche der Verteilung der bekannten Metall-oxinverbindungen zwischen Wasser und Chloroform. Mitl. Textabbildung / F. Umland, K. Adam, H. Baden, G.H. Gudmundsson, R. Haar, W. Rachwitz, D. Schünemann, V. Shah, D. Thierig, R. Werrmann // Z. Analyt. Chem. – 1962. – В. 190. – Н.1. – P. 186 – 202.

Таблица 2.

Анализ органической фазы после экстракции ионов кадмия и цинка ДАМ из тиоцианатных растворов ($V_{общ} = 20$ мл)

Определяемый компонент	Введено, $n \cdot 10^{-4}$ моль		Найдено, $n \cdot 10^{-4}$ моль	
	Cd	Zn	Cd	Zn
ДАМ	8,0	10,0	7,7	10,2
H^+	10,0	10,0	7,8	10,0
Me^{2+}	4,0	5,0	3,8	5,0
SCN^-	40,0	30,0	15,1	19,8

2. Umland, F. Über Additionsverbindungen des Tris-(8-hydroxychinolino)-chrom (III) mit Alkoholen, Äthern und Aminen // F. Umland, K. Adam // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1965. – В.341. – Н.5-6. – P. 308–323.

3. Fujinaga, T. Analysis of metals by solid-liquid separation after liquid-liquid extraction. Spectrophotometric determination of palladium (II) by extraction of palladium dimethylglyoximate with melted naphthalene / T. Fujinaga, H. Satake, T. Yonekubo // Talanta. – 1972. – V.19. – №5. – p. 689 – 692.

4. Лобанов, Ф.И. Экстракция неорганических соединений расплавами органических веществ: в сборнике «Итоги науки и техники. Сер. Неорганическая химия». Т.7. М., 1980. – 84 с.

5. Петров, Б.И. Об устранении основного недостатка процессов жидкостной экстракции неорганических соединений / Б.И. Петров, Г.Ю. Афендикова // Журн. прикл. химии. – 1985. – Т.58. – №10. – С. 2194–2199.

6. Петров, Б.И. Об использовании расслаивающихся систем с пограничной тройной системой антипирин - монохлоруксусная кислота – вода для экстракции элементов / Б.И. Петров, С.И. Рогожников, Т.П. Яковлева // Журн. прикл. химии. – 1992. – Т.65. – №5. – С. 1000–1007.

7. Петров, Б.И. Применение водной расслаивающейся

системы, содержащей диантипирилметан и нафталин-2-сульфокислоту для экстракции ионов некоторых металлов / Б.И. Петров, С.А. Денисова, Т.П. Яковлева, А.Е. Леснов // Журн. аналит. химии. – 1998. – Т.53. – №3. – С. 287–290.

8. Петров, Б.И. Межфазные равновесия и распределение комплексов металлов в системе вода – диантипирилгептан – нафталин-2-сульфокислота // Б.И. Петров, С.А. Денисова, А.Е. Леснов // Журн. неорг. химии. – 1999. – Т.44. – №1. – С. 141–143.

9. Денисова, С.А. Фазовые равновесия и распределение ионов металлов в системе вода – диантипирилметан – нафталин-2-сульфокислота – хлороводород / С.А. Денисова, А.Е. Леснов, Б.И. Петров // Журн. неорг. химии. – 2003. – Т.48. – №8. – С. 1381–1385.

10. Петров, Б.И. Диантипирилметаны как экстракционные реагенты / Б.И. Петров // Журн. аналит. химии. – 1983. – Т.38. – №11. – С. 2051–2077.

11. Живописцев, В.П. Методы получения и свойства реагентов группы диантипирилметана / В.П. Живописцев, Б.И. Петров // Ученые записки Пермского ун-та. Пермь: Перм. ун-т. – 1974. – №324. – С. 252–269.

12. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – 3-е изд., стереотипное. – М.: Химия, 1967. – 390 с.

