

УДК 541.123.3 : 546.48.: 547.775

Б.И. Петров, С.В. Шуляк

Образование аддукта из комплексной и простой соли диантипирилметана при экстракции кадмия (II) из йодидных растворов

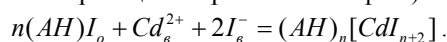
Диантипирилметан (ДАМ) является эффективным экстракционным реагентом. Его ≤ 10 -кратный по сравнению со стехиометрией избыток обычно обеспечивает количественное извлечение макроколичеств элементов в хлороформ, дихлорэтан, нитробензол [1, с. 2055–2066].

Если концентрация ДАМ близка к стехиометрической, то в случае хлороформа, реже дихлорэтана, возможно выделение комплекса в осадок. При использовании нитробензола экстракция протекает без осложнений. Выделение из экстракта осадка – довольно распространенное явление. Оно наблюдается при извлечении в хлороформ макроколичеств титана из нитратных [2, с. 71], титана, циркония, гафния гомологами ДАМ из хлоридных [3, 4], кадмия из йодидных, скандия, титана, циркония, гафния, тория и других элементов из роданидных растворов [6, с. 146; 7, с. 98].

Определение в условиях равновесия состава существующих в дихлорэтаноле, нитробензоле и выпавших из хлороформа соединений показало их идентичность [3–5]. Так, при экстракции Cd (II) из йодидных растворов в извлекающемся дихлорэтаном соединении соотношение А : Cd = 2 : 1, как в осадке из хлороформа. При увеличении концентрации ДАМ осадок растворяется, и Cd (II) количественно переходит в хлороформ [5]. Установить обычными методами (молярных отношений, изомолярных серий, сдвига равновесия и др.) состав находящегося в хлороформе комплекса на фоне большого избытка ДАМ не представляется возможным, поэтому мы провели анализ экстрактов, полученных при отсутствии Cd (II) в водной фазе (контрольный опыт) и при его введении (табл. 1).

В условиях холостого опыта (1 М H_2SO_4 + 5% KI) ДАМ полностью находится в хлороформе в виде соли – $(AH)I$. Извлечение одного эквивалента

Cd^{2+} ($3,0 \cdot 10^{-4}$ или $5,1 \cdot 10^{-4}$ г-ион) сопровождается увеличением в экстрактах содержания I^- на два эквивалента (соответственно на $5,9 \cdot 10^{-4}$ или $10,2 \cdot 10^{-4}$ г-ион); концентрации А и H^+ сохраняются постоянными. На основании результатов анализа процесс экстракции Cd^{2+} можно выразить общим уравнением (без учета полимеризации в органической фазе):



Экстракция ионных ассоциатов $(AH)[CdI_3]$ и $(AH)_3[CdI_3]$, а тем более высших ацидокомплексов Cd^{2+} маловероятна, так как первый образуется только при недостатке ДАМ [5], а в состав второго входит трехзарядный анион, экстракция которых ДАМ неизвестна. Остается сделать выбор в пользу $(AH)_2[CdI_4]$,

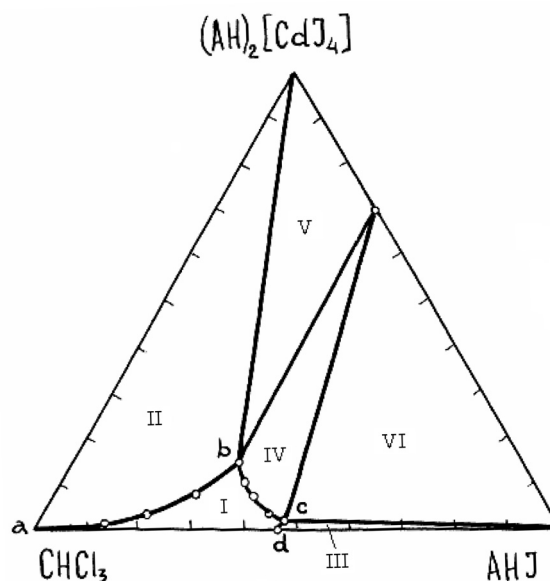


Рис. 1. Изотерма растворимости тройной системы $(AH)_2[CdI_4]$ – $(AH)I$ – хлороформ при 20 °C

Таблица 1

Изменение состава экстрактов при извлечении Cd (II) в хлороформ в условиях избытка ДАМ (1 М M_2SO_4 , 5% KI, объем фаз по 25 мл)

Содержание компонентов при экстракции, М		Найдено компонентов в экстракте, $M \cdot 10^{-2}$			
ДАМ	Cd^{2+}	ДАМ	Cd^{2+}	H^+	I^-
$1 \cdot 10^{-1}$	–	9,9	–	9,8	9,9
$1 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	9,8	1,2	9,7	12,2
$1 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	9,8	2,0	9,7	13,8

Сравнение отношения растворимости $(AH)_2[CdI_4]$ в водной и неводной фазах с коэффициентом распределения при экстракции

Растворитель	Растворимость, М	S_o/S_e	D
1 М. H_2SO_4 + 5% KI	$\approx 1 \cdot 10^{-5}$ М	—	—
$CHCl_3$	0,00044	44	146
$C_2H_4Cl_2$	0,0405	4050	34,5
$C_6H_5NO_2$	0,0734	7340	27,8

который по составу не отличается от осадка. Таким образом, остается открытым вопрос: почему не растворимый в хлороформе ионный ассоциат количественно извлекается при избытке йодида ДАМ? Для решения этого вопроса изучен ряд модельных тройных систем, состоящих из растворителя, комплексной и простой соли.

Исходные препараты и методика эксперимента.

Йодид диантипирилметания $(AH)I$ кристаллизуется при сливании равных объемов 5% раствора KI в 0,25 М. H_2SO_4 и 5% раствора ДАМ в уксусной кислоте (1:1). Выпавший осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают из этанола и сушат в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием. Йодид ДАМ выделяется и при высаливании из хлороформного экстракта петролевым эфиром. Для этого встряхивают равные объемы 10% раствора KI в 0,5 М H_2SO_4 с 5% раствором ДАМ в хлороформе. К профильтрованному через бумажный фильтр экстракту приливают петролевым эфиром и перемешивают до выделения твердого продукта. $(AH)I$ ($T_{пл}$ 219 °С с разложением) – желтоватое вещество, постепенно разлагающееся на воздухе.

Тетрайодокадмионат диантипирилметания $(AH)_2[CdI_4]$ ($T_{пл}$ 174 °С) белое кристаллическое вещество. Выделяется из хлороформной фазы, если при экстракции соотношение ДАМ : Cd \geq 2:1. Для его получения в делительную воронку вводят 20 мл 0,1 М раствора $CdSO_4$ с кислотностью 1 М по H_2SO_4 и 10% по KI и 20 мл 0,3 М раствора ДАМ в хлороформе. После встряхивания (1 мин.) быстро фильтруют экстракт в стакан. Выделяющиеся кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают хлороформом и высушивают на воздухе.

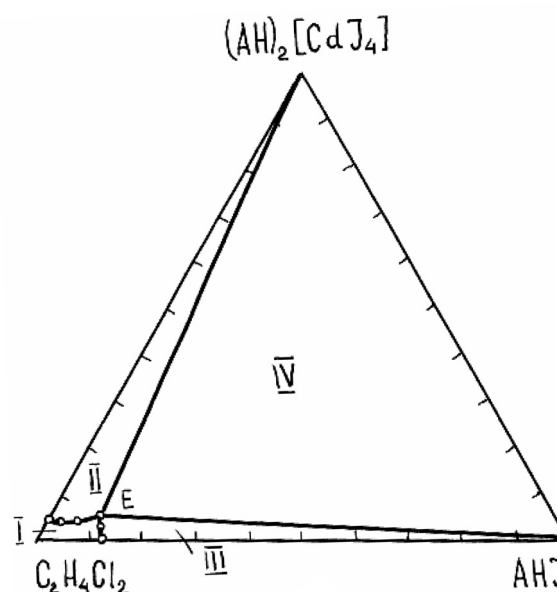
Комплексная и простая соли проанализированы на все компоненты (реагент, элемент, кислотность, йодид-ион). Содержание компонентов соответствует расчетным данным.

Вещество:	Найдено, %	Вычислено, %
$(AH)I$, М.м. – 516	A – 74,28; I – 24,87	A – 75,23; I – 24,57;
$(AH)_2[CdI_4]$, М.м. – 1399	A – 54,87; Cd – 7,95; I – 36,42;	A – 55,53; Cd – 8,03; I – 36,28.

Хлороформ, дихлорэтан и нитробензол очищали согласно [8]. В тройных системах границы областей кристаллизации определяли методами сечений [9] и Шрейнемаккера [10]. Измеряемое свойство – показатель преломления жидкой фазы.

Система $(AH)_2[CdI_4]$ – $(AH)I$ – $CHCl_3$. С образованием нового химического соединения на площади треугольника состава (рис. 1) выделены шесть полей: I – гомогенных ненасыщенных растворов, II – кристаллизации комплексной соли, III – кристаллизации йодида диантипирилметания, IV – кристаллизации аддукта, V – кристаллизации комплексной соли и аддукта, VI – кристаллизации аддукта и соли диантипирилметания. Изотерма растворимости системы при 20 °С состоит из трех ветвей, соответствующих выделению трех твердых фаз. Ветвь ab отвечает насыщенным растворам, из которых кристаллизуется комплексная соль. Ветвь bc соответствует кристаллизации соединения с соотношением комплексная : простая соль = 1 : 1. Ветвь cd отвечает выделению в твердую фазу йодида ДАМ.

Система $(AH)_2[CdI_4]$ – $(AH)I$ – $C_2H_4Cl_2$ эвтонического типа (рис. 2). На площади треугольника состава

Рис. 2. Изотерма растворимости тройной системы $(AH)_2[CdI_4]$ – $(AH)I$ – дихлорэтан при 20 °С

имеет четыре поля: I – гомогенных ненасыщенных растворов, II – кристаллизации комплексной соли, III – кристаллизации йодида диантипирилметания; IV – трехфазного равновесия (кристаллов комплексной, простой соли и жидкости эвтонического состава E). Область трехфазного равновесия ограничена предельными нодами $E-(AH)_2[CdI_4]$ и $E-(AH)I$.

Система $(AH)_2[CdI_4] - (AH)I - C_6H_5NO_2$ также является системой простого эвтонического типа (рис. 3).

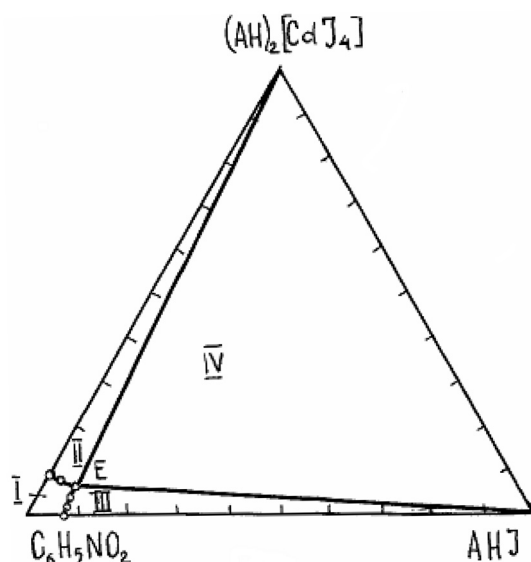


Рис. 3. Изотерма растворимости тройной системы $(AH)_2[CdI_4] - (AH)I - \text{нитробензол}$ при 20 °C

Изученные тройные системы делятся на два различных типа. Первый тип – система с хлороформом, второй – аналогичные системы с дихлорэтаном и нитробензолом. Растворимость ионного ассоциата $(AH)_2[CdI_4]$ в йодидных растворах ($H_2SO_4 + KI$) и хлороформе мала, поэтому при стехиометрическом отношении $A : Cd = 2 : 1$ коэффициент распределения элемента D определяется отношением растворимости ионного ассоциата в органической и водной фазах S_o и S_w (табл. 2). Растворимость $(AH)_2[CdI_4]$ значительно повышается в хлороформном растворе йодида диантипирилметания из-за образования аддукта.

Это обеспечивает количественную экстракцию Cd (II) в хлороформ при 8–10-кратном избытке ДАМ. Растворимость ионного ассоциата в дихлорэтане и нитробензоле велика по сравнению с водными растворами, что приводит к его извлечению в эти растворители.

В случае дихлорэтана и нитробензола не удастся связать отношение растворимости ионного ассоциата в органическом растворителе и водном растворе с коэффициентом распределения при экстракции, поскольку необходимое для этого условие $S \ll 1$ [11, с. 278] не выполняется.

Существование аддукта подтверждено определением электропроводности и вязкости изомолярных растворов $(AH)_2[CdI_4] + (AH)I$ в трех растворителях.

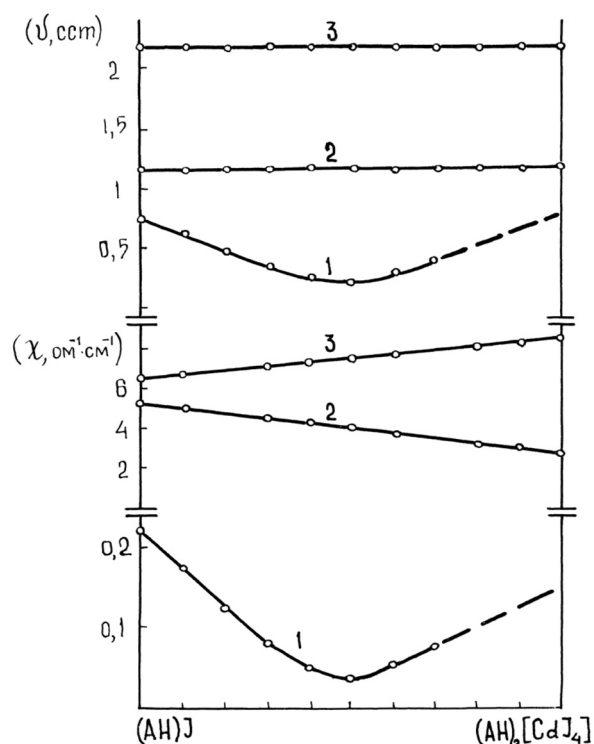


Рис. 4. Электропроводность, вязкость изомолярных растворов комплекса и простой соли в хлороформе (1), дихлорэтане (2), нитробензоле (3), $[(AH)_2[CdI_4] + (AH)I] = 1 \cdot 10^{-2}$ моля

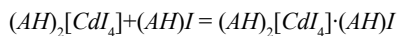
Таблица 3

Расчет константы образования аддукта $(AH)_2[CdI_4] - (AH)I$ в хлороформе

$[(AH)I]_{\text{исх.}}, M$	$[(AH)I]_{\text{равн.}}, M$	$[Cd^{2+}]_{\text{равн.}}, M$	$[Аддукт]_{\text{равн.}}, M$	K
0,0050	0,00317	0,00227	0,00188	0,58
0,0075	0,00474	0,00320	0,00276	0,58
0,010	0,00617	0,00427	0,00383	0,62
0,050	0,0292	0,0212	0,0208	0,71
0,100	0,0614	0,0390	0,0386	0,63
0,125	0,0804	0,0450	0,0446	0,55

$$K_{0,95} = 0,61 \pm 0,06$$

Из рисунка 4 видно, что в случае хлороформа имеются четкие максимумы на кривых состав – свойство при соотношении комплексная соль : простая соль = 1 : 1. Свойства изомольных растворов в дихлорэтаноле и нитробензоле аддитивны. По увеличению растворимости ионного ассоциата в хлороформных растворах йодида диантипирилметана рассчитана константа равновесия реакции образования аддукта



$$K_{р\text{акц.}} = \frac{C_{адд.}}{C_{(AH)I} \cdot C_{компл.}}$$

где $C_{адд.}$ – равновесная концентрация аддукта; C_{AH} – концентрация йодида диантипирилметана; $C_{компл.}$ – концентрация комплекса.

При расчете константы равновесия активность комплекса принята равной 1, поскольку он находится в термодинамически стандартном состоянии в виде чистого вещества:

$$K = 0,61 \pm 0,06 \text{ при } \alpha = 0,95.$$

Строение аддукта нельзя выразить формулой $(AH)_2[CdI_5]$, так как трехзарядные анионы не извлекаются диантипирилметанами. Следовательно, экстракция Cd (II) из йодидных растворов в хлороформ обусловлена образованием аддукта $(AH)_2[CdI_4] \cdot (AH)I$ в присутствии избытка йодидной соли ДАМ.

Библиографический список

1. Петров, Б.И. Диантипирилметаны как экстракционные реагенты / Б.И. Петров // Журнал аналитической химии. – 1983. – Т. 38. – №11.
2. Живописцев, В.П. Высокоселективный метод определения тория с применением метилдiantiпирилметана / В.П. Живописцев, Л.П. Пятосин // Журнал аналитической химии. – 1967. – Т. 22. – №1.
3. Петров, Б.И. Комплексные соединения циркония и гафния с диантипирилметанами и их использование в аналитической химии : дис. ... канд. хим. наук. – Пермь, 1967.
4. Петров, Б.И. Определение циркония с применением гексилдiantiпирилметана / Б.И. Петров, В.П. Живописцев, Ю.А. Махнев // Журнал аналитической химии. – 1973. – Т. 28. – №3.
5. Аитова, В.Х. Комплексные соединения цинка и кадмия с диантипирилметаном / В.Х. Аитова, В.П. Живописцев // Ученые записки Перм. ун-та. – 1964. – №111.
6. Живописцев, В.П. Химико-спектральный метод определения циркония и гафния в магнии и магниевых сплавах / В.П. Живописцев, Б.И. Петров, Н.Ф. Сибиряков // Ученые записки Перм. ун-та. – 1970. – №207.
7. Калмыкова, И.С. Скандий / И.С. Калмыкова // Диантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты : ученые записки Перм. ун-та. – 1974. – №324.
8. Мазуренко, Е.А. Справочник по экстракции / Е.А. Мазуренко. – Киев, 1972.
9. Никурашина, Н.И. Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем / Н.И. Никурашина, Р.В. Мерцлин. – Саратов, 1969.
10. Аносов, В.Я. Основы физико-химического анализа / В.Я. Аносов, М.И. Озеров, Ю.Я. Фиалков. – М., 1976.
11. Розен, А.М. Проблемы физической химии экстракции / А.М. Розен // Радиохимия. – 1968. – Т. 10. – №3.