

УДК 546.8

С.А. Денисова, А.Е. Леснов, Б.И. Петров

**Экстракция тиоцианатных комплексов металлов
в расслаивающейся системе вода —
диантипирилметан — нафталин-2-сульфокислота**

S.A. Denisova, A.E. Lesnov, B.I. Petrov

**Extraction of Thiocyanate Complexes of Metals
in Stratified System Water —
Diantipyrylmethane — 2-Naphthalenesulfonic Acid**

Изучено межфазное распределение катионов цинка, кадмия, железа (III), кобальта (II) в системе вода — диантипирилметан — нафталин-2-сульфокислота — тиоцианат аммония. Экстракция тиоцианатных комплексов реализуется по анионообменному механизму. Разработана экстракционно-фотометрическая методика совместного определения железа (III) и кобальта (II). Закон Бера выполняется в интервале от 20 до 150 мкг для Co^{2+} и от 10 до 100 мкг для Fe^{3+} . Методика апробирована на стандартном образце никеля-91б.

Ключевые слова: экстракция диантипирилметанами, тиоцианатные комплексы ионов металлов.

Экстракционные методы извлечения, разделения и концентрирования широко применяются в практике аналитической химии. Однако они имеют ряд недостатков, основной из которых заключается в необходимости использования легколетучих, горючих и токсичных органических растворителей. Проблема повышения безопасности экстракционных процессов может решаться как традиционным путем — поиском малотоксичных экстракционных реагентов и разбавителей, так и более кардинальным образом — извлечением ионов металлов в системах без органического растворителя, с единственным жидким компонентом — водой [1]. Причиной расслаивания этих систем может быть высаливание или химическое взаимодействие между компонентами водного раствора, которое приводит к образованию нового соединения с ограниченной растворимостью в воде.

Среди систем, расслаивающихся в результате высаливания, следует отметить водные растворы полиэтиленгликоля (ПЭГ), которые при добавлении ряда неорганических солей расслаиваются на две жидкие фазы [2]. При использовании в качестве анионов-комплексобразователей тиоцианат-ионов наблюдается количественное извлечение Cu (II), Zn , Fe (II), Co (II), In , Sc , Mo (V) и др. [3; 4].

Аналогичными свойствами обладают водные растворы большинства промышленно выпускаемых по-

Interphase distribution of zinc (II), cadmium (II), iron (III), cobalt (II) cations in system water — diantipyrylmethane — 2-naphthalenesulfonic acid — ammonium thiocyanate is investigated. Extraction of thiocyanate complexes is realized by an anion exchange mechanism. Optimum conditions for extraction and extraction-photometric determination of iron (III) and cobalt (II) are found. The law of Ber is applied in an interval from 20 up to 150 mkg for Co^{2+} and from 10 up to 100 mkg for Fe^{3+} . The technique is developed on a standard sample of nickel-91b.

Key words: extraction by diantipyrylmethanes, thiocyanate complexes of metal cations.

верхностно-активных веществ (ПАВ). Из числа неионогенных ПАВ это синтаמיד-5 [5], синтанолы [6]; анионогенных ПАВ — оксифос Б [7], алкилсульфаты [8]; катионогенных — катамин АБ [9]. В частности, из растворов тиоцианата калия наблюдается количественное извлечение кобальта и цинка синтанолом АЛМ-10 [10].

Из систем, расслаивающихся за счет химического взаимодействия компонентов, наибольшее распространение получили системы с производными пирозолона — антипирином [11] и диантипирилалканами [12] в качестве оснований и твердыми при комнатной температуре органическими кислотами.

Сохранение расслаивания в присутствии различных анионов позволяет расширить круг извлекающихся ионов металлов. Например, в системе вода — антипирин — монохлоруксусная кислота — тиоцианат калия (аммония, натрия) в нижнюю фазу количественно переходит окрашенный в синий цвет тиоцианатный комплекс кобальта, тогда как в тройной системе ионы кобальта не извлекаются. Предложены методики совместного определения кобальта и железа в солях никеля [13]. Проблема устранения органического растворителя в этом случае решена, но такой процесс по-прежнему нельзя считать экологичным, так как монохлоруксусная кислота весьма токсична.

Тиоцианатные ацидокомплексы металлов экстрагируются по анионообменному механизму, для реализации которого наилучшими реагентами в ряду производных диантипирилметана являются гомологи с максимально длинной углеродной цепью алкильного радикала [14]. Это справедливо и для систем без органического растворителя. Изучены экстракционные возможности системы вода — диантипирилбутан — нафталин-2-сульфокислота, в том числе и на примере извлечения тиоцианатных комплексов меди (II), цинка, кадмия, олова (II), железа (III), кобальта. Разработана методика экстракционно-фотометрического определения кобальта [15]. В этой методике отсутствуют токсичные или опасные вещества, однако диантипирилбутан — малодоступный реагент. Исходя из этого изучена возможность экстракционно-фотометрического определения тиоцианатных комплексов ионов металлов в системе вода — диантипирилметан (ДАМ) — нафталин-2-сульфокислота (НСК).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

НСК очищали по методу [16], остальные реактивы квалификации «хч» и «чда». Неудобство работы с навесками ДАМ устраняли, используя гомогенный водный 0,2 моль/л раствор ДАМ на 0,8 моль/л водном растворе НСК.

Распределение ионов металлов изучали в делительных воронках, помещая в них растворы 0,2 моль/л ДАМ 0,8 моль/л НСК по 10 мл и соответствующее количество растворов тиоцианата аммония и соли элемента. Необходимое значение кислотности среды создавали введением в систему неорганических кислот, затем разбавляли водой до общего объема 20 мл и встряхивали в течение 2 мин. Распределение макроколичеств ($2 \cdot 10^{-4}$ моль) ионов металлов между фазами изучали комплексометрически [17]. Для этого после разделения фаз экстракт количественно переносили в колбу для титрования, добавляли 50–70 мл дистиллированной воды, вводили соответствующий буферный раствор и металлоиндикатор и титровали 0,025 моль/л раствором ЭДТА. Степень извлечения микроколичеств кобальта (II) и железа (III) определяли по величине оптической плотности экстракта при 615 и 485 нм соответственно относительно экстракта контрольного опыта в кювете толщиной 0,3 см. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ-26.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные по распределению ионов металлов в системе H_2O — ДАМ — НСК — H_2SO_4 (или HCl) при мольном соотношении ДАМ : НСК = 1 : 1,5 опубликованы нами ранее [18]. Однако при этом соотношении компонентов экстракт представляет собой достаточно вязкую жидкость, что не позволяет применять его для прямого фотометрирования. Прозрачный и менее вязкий экстракт можно получить, увеличив мольное соотношение ДАМ : НСК до 1 : 4. При этом соотношении компонентов ДАМ растворяется в водном

растворе НСК, что исключает использование навесок кристаллического ДАМ. При суммарном количестве твердых компонентов 0,005 моль и общем объеме системы 20 мл объем экстракта равен 0,4 мл. Введение в систему серной или хлороводородной кислот до концентрации 0,5 моль/л увеличивает объем экстракта до 1,3 мл. Дальнейший рост кислотности оказывает незначительное влияние на взаимную растворимость фаз. Область расслаивания в системе существует в широком интервале концентраций неорганических кислот (до 5 моль/л). Увеличение общего объема системы до 50 мл не сказывается на объеме экстракта.

Межфазное распределение ионов металлов в системе вода — ДАМ — НСК — тиоцианат аммония изучено на примере макроколичеств ионов цинка, кадмия, железа (III) и кобальта (II) (рис. 1). Введение тиоцианата аммония до концентрации 0,5 моль/л существенно увеличивает извлечение элементов, при этом экстракция железа (III) достигает >99%, кобальта (II) — 94%, цинка — 93%. Максимальная степень извлечения кадмия — 71%. При концентрации тиоцианат-ионов >1 моль/л наблюдалась кристаллизация компонентов экстракционной системы. В связи с этим дальнейшие исследования распределения макроколичеств элементов проводились при $C_{SCN^-} = 0,5$ моль/л.

На рисунках 2 и 3 представлены результаты изучения распределения ионов металлов в зависимости от концентраций серной или хлороводородной кислот.

При введении серной кислоты количественно экстрагируются железо (III), кобальт (II), цинк. Полнота извлечения кадмия достигает максимума (82%) при концентрации серной кислоты 2,0 моль/л. Дальнейшее увеличение концентрации кислоты приводит к образованию осадков. При экстракции из растворов хлороводородной кислоты характер кривых извлечения железа (III) и кобальта (II) сохраняется, цинк извлекается несколько хуже, чем из сернокислых растворов. На кривой извлечения кадмия наблюдается максимум при 1,0 моль/л концентрации хлороводородной кислоты, затем степень его извлечения падает. Это, по-видимому, можно объяснить относительно низкой устойчивостью тиоцианатного комплекса кадмия [19].

Поскольку кобальт и железо (III) количественно извлекаются в виде окрашенных тиоцианатных комплексов, представляло интерес изучить особенности экстракции их микроколичеств. Для увеличения объема экстракта до 2,4–2,6 мл суммарное количество ДАМ и НСК поддерживали равным 0,01 моль.

Из кислых растворов, содержащих тиоцианат-ионы, хлороформные растворы ДАМ извлекают кобальт (II) в виде соединения $(LH)_2 [Co (SCN)_4]$ синего цвета ($\lambda_{max} = 625$ нм, $\epsilon = 1900$). В случае железа (III) при pH 2 извлекается соединение $FeL_3 (SCN)_3$ ($\lambda_{max} = 455$ нм, $\epsilon = 1 \cdot 10^4$). Из 1 моль/л раствора HCl в присутствии избытка SCN^- экстрагируется комплекс $(LH)_3 Fe (SCN)_6$ ($\lambda_{max} = 475$ нм, $\epsilon = 3,5 \cdot 10^4$) [20].

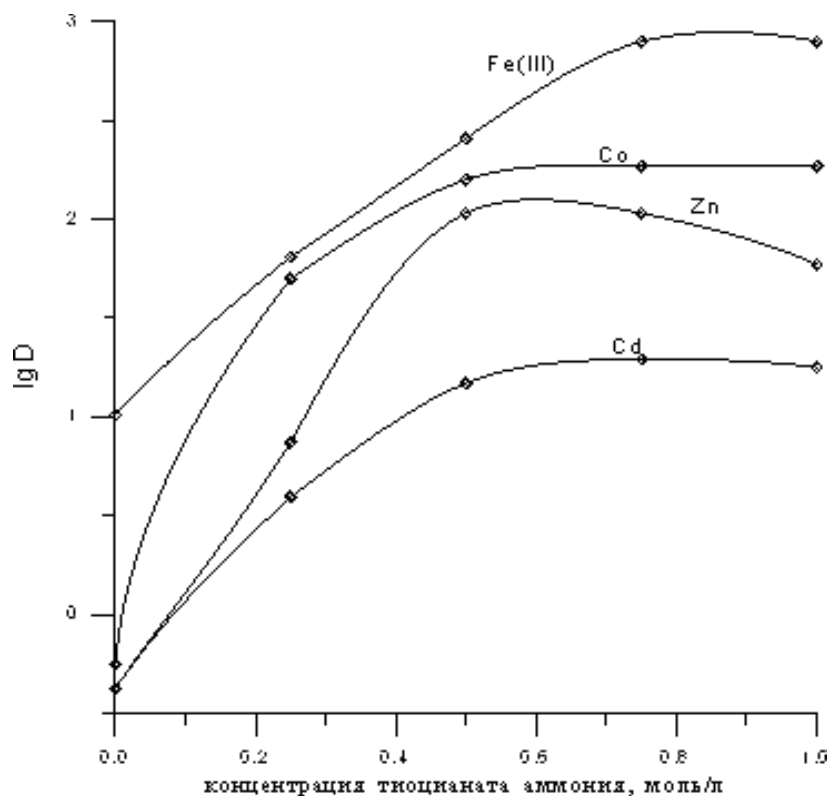


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения $2 \cdot 10^{-4}$ моль ионов железа (III), кобальта (II), цинка, кадмия от концентрации тиоцианат-ионов ($C_{H_2SO_4} = 0,5$ моль/л; $n_{ДАМ} = 0,001$ моль; $n_{НСК} = 0,004$ моль; $V_{общ} = 20$ мл)

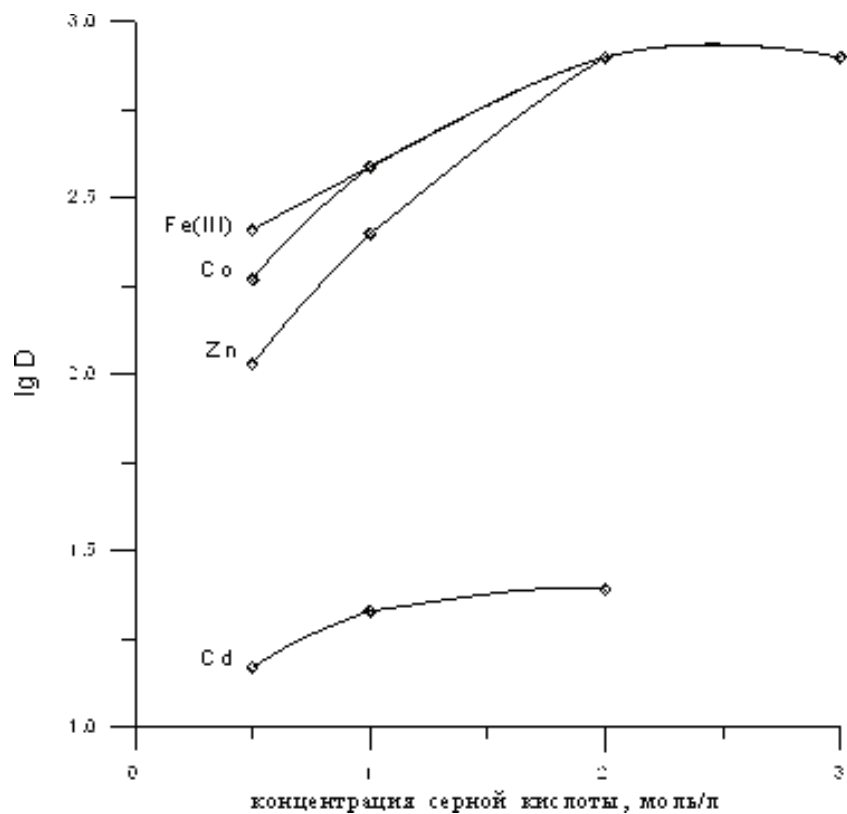


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л железа (III), кобальта, цинка, кадмия от концентрации серной кислоты ($C_{SCN^-} = 0,5$ моль/л; $n_{ДАМ} = 0,001$ моль; $n_{НСК} = 0,004$ моль; $V_{общ} = 20$ мл)

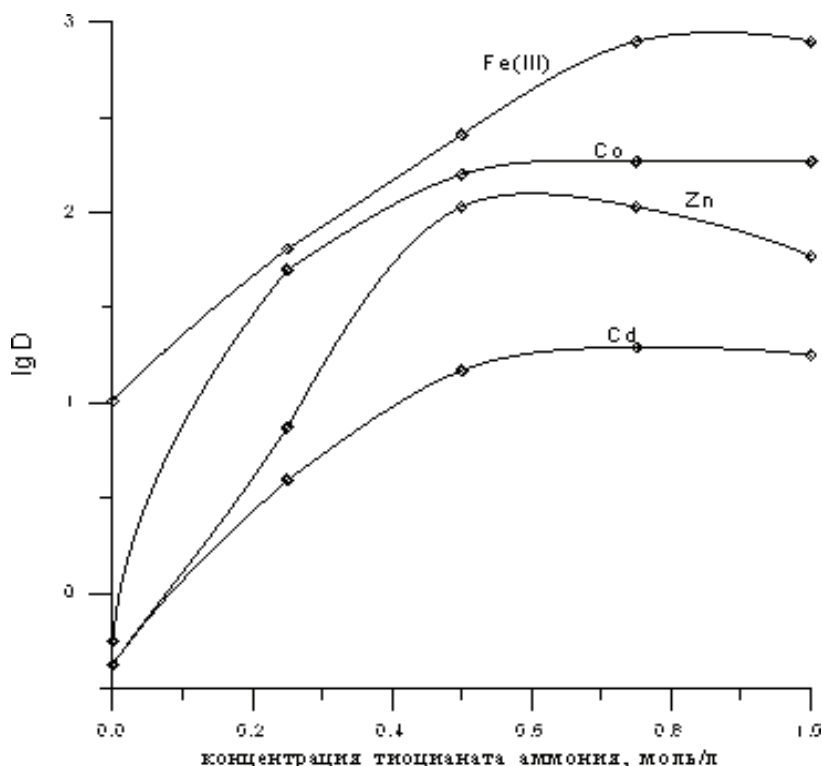


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения $2 \cdot 10^{-4}$ моль железа (III), кобальта, цинка, кадмия от концентрации хлороводородной кислоты ($C_{\text{SCN}^-} = 0,5$ моль/л; $n_{\text{ДАМ}} = 0,002$ моль; $n_{\text{НСК}} = 0,008$ моль; $V_{\text{общ}} = 20$ мл)

Изучена экстракция микроколичеств кобальта (II) в системе вода — ДАМ — НСК — тиоцианат аммония. Оптическая плотность экстракта достигает максимума при 0,20–0,25 моль/л концентрации тиоцианат-ионов. Дальнейшее увеличение концентрации NH_4SCN нежелательно ввиду выпадения кристаллических осадков. Экстракция кобальта (II) количественна в широком интервале кислотности — от 1 до 3 моль/л. Более высокая кислотность, особенно в случае серной кислоты, приводит с течением времени к частичному разложению тиоцианат-ионов.

В оптимальных условиях извлечения кобальта (II) и железа (III) ($C_{\text{SCN}^-} = 0,2$ моль/л, $C_{\text{НСК}} = 1$ моль/л) регистрировали спектры светопоглощения экстрактов. В случае кобальта ($\lambda_{\text{max}} = 615$ нм) отмечено совпадение спектральных характеристик с данными спектров поглощения ионного ассоциата тиоцианатного комплекса кобальта (II) с катионом диантипирилметания состава $(\text{LH})_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ [20]. Молярный коэффициент погашения извлекающегося соединения равен $2,9 \cdot 10^3$, что несколько выше, чем ϵ тиоцианатного комплекса кобальта (II) в традиционной системе с хлороформом ($\epsilon = 1,9 \cdot 10^3$) и экстракта расслаивающейся системы с Ант и МХУК ($\epsilon = 1,9 \cdot 10^3$ [4]). В случае железа (III) $\lambda_{\text{max}} = 485$ нм, $\epsilon = 1,5 \cdot 10^4$.

Сравнение кривых светопоглощения экстрактов, содержащих железо (III) и кобальт (II), показало, что $\Delta\lambda = 130$ нм. Если молярные соотношения железа

(III) и кобальта (II) в анализируемой пробе находятся в интервале 1 : 4–50, то возможно совместное определение обоих элементов фотометрированием экстракта при различных длинах волн. При большем содержании железа (III) требуется предварительное восстановление его аскорбиновой кислотой. Попытки восстановления железа (III) хлоридом олова (II) не дали удовлетворительных результатов из-за выделения осадка в присутствии значительных количеств олова (IV). Использование фторидов для маскирования железа (III) оказалось малоэффективным, при введении небольших количеств NH_4F , при увеличении количества фторида аммония образуется осадок.

Большинство ионов металлов не мешают определению кобальта (II) и железа (III). Ионы щелочных и щелочноземельных элементов, алюминия, никеля, хрома (III), железа (II), РЗЭ, индия не экстрагируются, другие также не образуют окрашенных комплексов, например, ионы циркония, тория, скандия, марганца (II). Ионы цинка, олова (II), кадмия не снижают точности определения, если их количества не превышают содержание кобальта (II) в 100 раз. Максимальное влияние на определение кобальта (II) оказывают более чем 0,5-кратные молярные избытки меди (II), образующие с тиоцианат-ионами и ДАМ яркоокрашенные соединения вишнево-красного цвета, но в присутствии аскорбиновой кислоты они легко восстанавливаются до меди (I), не вызывающей осложнений.

Методика экстракционно-фотометрического определения железа и кобальта в сплавах. В делительную воронку вводят 10 мл раствора 0,2 моль/л ДАМ и 0,8 моль/л НСК, хлороводородную кислоту до концентрации 2 моль/л, аликвотную часть анализируемого раствора. После этого добавляют 2 мл 2 моль/л раствора NH_4SCN , разбавляют дистиллированной водой до объема 20 мл и встряхивают 2 мин. После разделения фаз экстракт переносят в кювету с $l = 0,3$ см и измеряют оптическую плотность при 615 и 485 нм относительно экстракта контрольного опыта. В случае помутнения экстракта кювету перед фотометрированием выдерживают 1–2 мин на водяной бане при температуре 30–35 °С до получения прозрачного раствора. При 0,25-кратном превышении содержания железа (III) по отношению к кобальту экстракцию последнего проводят в присутствии аскорбиновой кислоты. В этом случае после добавления в делительную воронку анализируемого раствора вводят 3 мл 20%-ного раствора аскорбиновой кислоты и выдерживают 10 мин для восстановления железа (III). Затем поступают, как описано выше, и после разделения фаз фотометрируют экстракт при 615 нм. Содержание кобальта (II) и железа (III) находят по градуировочным графикам. В случае кобальта (II) график линеен при содержании 20,0–150,0 мкг элемента, ему соответствует уравнение прямой

$$A = 0,0047 \cdot x + 0,011 \quad (r = 0,9999),$$

где A — оптическая плотность; x — содержание кобальта в мкг.

Градуировочный график для определения железа (III) строили без добавления в систему аскорбиновой кислоты. График линеен при содержании 10,0–100,0 мкг железа, ему соответствует уравнение прямой

$$A = 0,019 \cdot x + 0,055 \quad (r = 0,9990),$$

где A — оптическая плотность; x — содержание железа в мкг.

Правильность методики подтверждена анализом стандартного образца никель-916. Навеску образца сплава растворяли в 5 моль/л растворе серной кислоты при умеренном нагревании. Затем по каплям добавляли концентрированную азотную кислоту для разложения карбидов металлов, кипятили раствор до удаления оксидов азота, переносили в мерную колбу и разбавляли до метки дистиллированной водой. Аттестованное содержание в образце, %: кобальта — $0,60 \pm 0,01$; железа — $1,02 \pm 0,03$. Найдено, %: кобальта — $0,60 \pm 0,02$ ($S_r = 0,03$; $n = 5$); железа — $1,02 \pm 0,04$ ($S_r = 0,03$; $n = 4$).

Содержание кобальта и железа, найденное по предлагаемой методике, согласуется с паспортными значениями. Данный метод позволяет достаточно быстро определять железо (III) и кобальт в сплавах, при этом исключается использование токсичных веществ и растворителей.

Библиографический список

1. Петров Б.И. Жидкость-жидкостная экстракция // Известия Алтайского государственного университета. — 2010. — №3/1.
2. Абельтсон П. О. Разделение клеточных частиц и макромолекул. — М., 1974.
3. Нифантьева Т.И., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я., Золотов Ю.А. Экстракция роданидных и галогенидных комплексов металлов в двухфазных водных системах полиэтиленгликоль — вода — соль // Журн. аналит. химии. — 1989. — Т. 44, №8.
4. Нифантьева Т.И., Беляева В.К., Гатинская Н.Г. Механизм экстракции меди (II) из водных сульфатно-роданидных растворов водным раствором полиэтиленгликоля // Журн. неорганической химии. — 1989. — Т. 34, №5.
5. Леснов А.Е., Кудряшова О.С., Денисова С.А., Чепкасова А.В. Фазовые и экстракционные равновесия в системе вода — хлорид аммония — синтавид-5 // Журн. физ. химии. — 2008. — Т. 82, №6.
6. Кудряшова О.С., Денисова С.А., Леснов А.Е., Попова М.А. Фазовые и экстракционные равновесия в системах вода — неорганический высаливатель — алкиловые эфиры полиэтиленгликоля // Журн. физ. химии. — 2008. — Т. 82, №4.
7. Кудряшова О.С., Мохнаткина Н.Н., Леснов А.Е., Денисова С.А. Фазовые равновесия в системах вода — сульфаты щелочных металлов или аммония — оксифос-Б // Журн. неорганической химии. — 2010. — Т. 55, №10.
8. Леснов А.Е., Кудряшова О.С., Денисова С.А. Фазовые и экстракционные равновесия в системах вода — алкилсульфонаты — неорганический высаливатель // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». — 2011. — Вып. 1(1).
9. Леснов А.Е., Денисова С.А., Кудряшова О.С., Чепкасова А.В., Катаева Е.Ю., Мохнаткина Н.Н. Применение расслаивающихся систем вода — поверхностно-активное вещество — высаливатель для целей экстракции // Журн. приклад. химии. — 2010. — Т. 83, №8.
10. Денисова С.А., Кудряшова О.С., Леснов А.Е., Попова М.А. Фазовые равновесия в системах вода — тиоцианат калия — синтанол ДС-10 или синтанол АЛМ-10 // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». — 2011. — Вып. 3(3).

11. Петров Б. И., Леснов А. Е., Денисова С. А. Фазовые равновесия и распределение элементов в системах вода — антипирин — органическая кислота // Известия Алтайского государственного университета. — 2003. — №3(29).
12. Петров Б. И., Леснов А. Е., Денисова С. А. Фазовые равновесия и распределение элементов в системах вода — диантипириметан или его производное — органическая кислота // Известия Алтайского государственного университета. — 2004. — №3(33).
13. Петров Б. И., Рогожников С. И., Тарасова Н. Н. Новый вариант роданидного метода определения кобальта // Заводская лаборатория. — 1984. — Т. 50, № 9.
14. Петров Б. И. Диантипириметаны как экстракционные реагенты // Журн. аналит. химии. — 1983. — Т. 38, №11.
15. Денисова С. А., Кудряшова О. С., Леснов А. Е. Фазовые и экстракционные равновесия в системе вода — диантипирилбутан — нафталин-2-сульфокислота // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». — 2011. — Вып. 1(1).
16. Петров Б. И., Леснов А. Е., Рогожников С. И., Афендикова Г. Ю. Экстракция скандия, циркония и тория из нафталинсульфонатных растворов диантипириметаном // Журн. неорган. химии. — 1984. — Т. 29, №1.
17. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. — М., 1970.
18. Петров Б. И., Денисова С. А., Леснов А. Е., Яковлева Т. П. Применение водной расслаивающейся системы диантипириметан — нафталин-2-сульфокислота для экстракции ионов некоторых металлов // Журн. аналит. химии. — 1998. — Т. 53, № 3.
19. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. — М., 1979.
20. Диантипириметан и его гомологи как аналитические реагенты / под ред. С. И. Гусева. — Пермь, 1974.