

УДК 542.61

Экстракция некоторых металлов переходной группы монодентантным катионообменным экстрагентом – 2-нафталинтиолом

В.И. Кузьмин*, Н.В. Гудкова

*Институт химии и химической технологии СО РАН,
Россия 660049, Красноярск, ул. К. Маркса, 42¹*

Received 4.06.2010, received in revised form 11.06.2010, accepted 18.06.2010

Исследованы закономерности экстракции некоторых металлов переходной группы 2-нафталинтиолом. Установлено, что изученные катионы не изменяют при экстракции валентного состояния и экстрагируются в органическую фазу в виде соли, сольватированной одной молекулой экстрагента и сольватирующего реагента $MA_2 \cdot HA \cdot L$. По результатам исследований установлен ряд экстрагируемости изученных катионов: $Cd^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$.

Ключевые слова: катионообменная экстракция, 2-нафталинтиол, металлы переходной группы.

Введение

В экстракционной практике значительное распространение получили катионообменные органические реагенты. По своей структуре практически все они являются полидентантными и хелатообразующими. И это не случайно – в 60-80-е гг. прошлого столетия, в период разработки промышленных экстрагентов, преобладало мнение о более высокой эффективности и селективности хелатообразующих реагентов.

Класс монодентантных катионообменных экстрагентов достаточно ограничен: фенолы, меркаптаны, тиофенолы. Тем не менее, до настоящего времени он остается слабо изученным. Основное количество публикаций посвящено исследованию экстракции щелочных и щелочно-земельных элементов фенолами различного строения. Результаты

работ обобщены в монографии А.И. Холькина с сотр. [1]. Экстракция меркаптанами исследована несоизмеримо меньше, чем фенолами, очевидно, из-за их исключительно неприятного запаха. Ю.М. Юхиным изучены закономерности извлечения висмута и сурьмы из кислых растворов алкилмеркаптанами [2, 3]. Показано, что экстракция протекает по катионообменному механизму с образованием $(RS)_3Bi$ и $(RS)_3Sb$. Что касается более кислых реагентов – ароматических тиолов (тиофенолов, нафталинтиолов), то их экстракционные свойства практически не изучены. Вместе с тем, монодентантные реагенты имеют свою особенность по сравнению с полидентантными реагентами – катионы металлов в экстрагируемых комплексах должны быть в большинстве случаев координационно не насыщены, что создает благоприятные условия

* Corresponding author E-mail address: kuzmin_vi@mail.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

для образования смешанных комплексов с нейтральными органическими лигандами. Это существенно расширяет возможности влияния на процесс экстракционного разделения металлов при использовании смесей нейтральных и катионообменных экстрагентов. В настоящей работе изучены закономерности экстракции катионов цинка, свинца, кадмия и некоторых других металлов представителем простейших ароматических тиолов – 2-нафталинтиолом.

Экспериментальная часть

2-нафталинтиол получен по известной методике [4] восстановлением нафталинсульфохлорида цинковой пылью в растворе соляной кислоты. Нафталинсульфохлорид в свою очередь получен хлорированием натриевой соли сульфокислоты PCl_5 [5]. Содержание основного вещества в продукте составляло около 80 %.

Экстракцию проводили путем механического перемешивания органической и водной фаз в делительных воронках при температуре 20 ± 2 °С. Время установления равновесия составляло 5-10 мин в зависимости от природы катиона и условий экстракции. В этой связи контактирование водного и органического растворов проводили в течение 15-30 мин, как правило, при равном отношении объемов фаз. После экстракции фазы разделяли, фильтровали, а затем анализировали. При определении содержания металлов в органической фазе экстракты обрабатывали 1М раствором соляной кислоты. Концентрацию катионов металлов в растворе определяли атомно-абсорбционным методом.

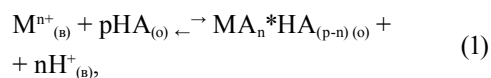
Обсуждение результатов

2-нафталинтиол хорошо растворим в ароматических растворителях – бензоле и толуоле. В то же время растворимость его в воде

мала и не превышает 4,2 мг/л, что, очевидно, обусловлено низкой полярностью реагента и слабой гидратацией функциональной группы -SH.

Исследована экстракция кадмия, свинца(II), цинка, а также кобальта и никеля в зависимости от pH растворов, концентрации экстрагента, присутствия сольватирующих реагентов.

Без учета процессов диссоциации и самоассоциации экстрагируемых соединений и в предположении о мономерности нафталинтиола в органической фазе процесс катионообменной экстракции катиона M^{n+} и выражение для соответствующей ему константы равновесия запишем в виде уравнений (1) и (2):



$$K_{(1)} = D_M \frac{C_{H^+}^n}{C_{\text{HA}(о)}^p} * \Pi\gamma_{\pm} \quad (2)$$

где символы $_{(о)}$ и $_{(в)}$ обозначают принадлежность компонентов к органическому или водному растворам, D_M – коэффициент распределения исследуемого металла ($D_M = C_{M(о)} / C_{M(в)}$), $\Pi\gamma_{\pm}$ – функция, учитывающая изменение коэффициентов активности компонентов растворов.

Для определения экстрагируемости катионов используем традиционный анализ зависимости коэффициентов распределения металлов от pH растворов (3), которая может быть получена из выражения константы равновесия (2):

$$\lg D_M = \lg(C_{\text{HA}(о)}^p / \Pi\gamma_{\pm}) + n \cdot \text{pH} \quad (3)$$

При малых концентрациях катионов в системе и при условии, что $C_{\text{HA}(о)} \gg C_{M^{n+}(о)}$, величину $\lg(C_{\text{HA}(о)}^p / \Pi\gamma_{\pm})$ можно принять постоянной. Соответственно, зависимость логарифма коэффициентов распределения от pH растворов становится линейной (4), а тангенс ее угла

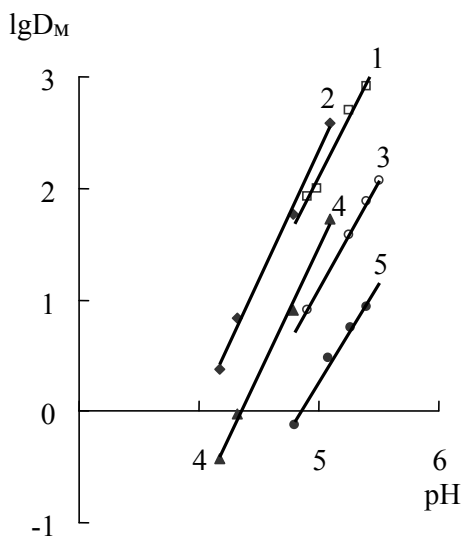


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения Cd(II), Pb(II), Zn(II) от pH при экстракции 0,05M раствором нафталинтиола в присутствии 30 % (об.) диалкилсульфида и 80 % ТБФ. 1-Cd(II)-ТБФ, 2-Cd(II)-R₂S, 3-Pb(II)-ТБФ, 4-Pb(II)-R₂S, 5-Zn(II)-ТБФ

наклона отражает количество катионов водорода, обменивающихся на катион металла.

$$\lg D_M = \text{const} + n \cdot \text{pH}. \quad (4)$$

На рис. 1 представлены такие зависимости для двухзарядных катионов кадмия, свинца и цинка 2-нафталинтиолом (НА) в присутствии диалкилсульфида (R₂S) и трибутилфосфата (ТБФ) в качестве сольватирующих реагентов. В отсутствие этих добавок в органической фазе наблюдается образование осадков.

Как видно из приведенных данных, все зависимости линейны, а тангенс их угла наклона близок к 2, в соответствии с зарядами экстрагируемых катионов. Постоянство тангенса наклона зависимостей при изменении концентрации катионов в органической фазе свидетельствует об отсутствии заметной ассоциации или диссоциации тионатов металлов в органической фазе в условиях эксперимента.

При экстракции меди в аналогичных условиях (в присутствии сольватирующих реагентов) происходит образование осадка

нафталинтиолат меди. Продукт не окрашен, что позволяет предполагать восстановление меди до одновалентного состояния тиолом. Этот процесс характерен для соединений меди с серосодержащими катионообменными экстрагентами, например для диалкилдитиофосфатов и диалкилдитиофосфинатов меди [6].

Кобальт и никель извлекаются значительно хуже, чем катионы цинка, кадмия и свинца. Процесс заметен при pH > 6. Для кобальта наблюдается постепенный рост коэффициентов распределения и образование трудно экстрагируемых кислотами соединений. Это весьма характерно для экстракции кобальта серосодержащими реагентами и связано с его окислением в органической фазе кислородом воздуха [7].

По экстрагируемости (pH_{1/2}) изученные двухзарядные катионы располагаются в ряду:



Для оценки степени сольватации экстрагируемых соединений избытком нафталин-

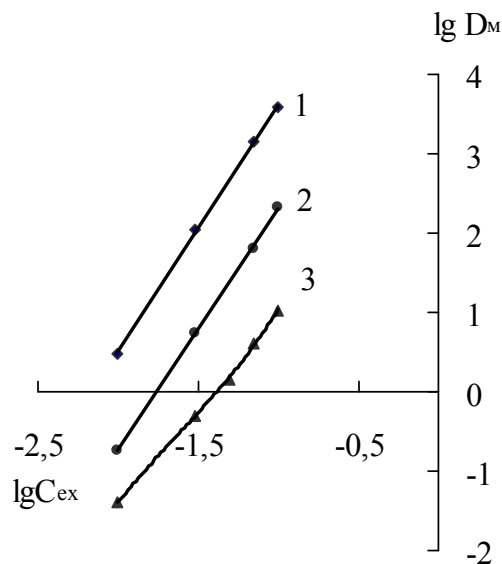


Рис. 2. Влияние концентрации нафталинтиола на коэффициент распределения Cd(II) (1), Pb(II) (2), Zn(II) (3). pH=5,1; $C_{Cd}=0,005$ моль/л, $C_{Zn}=0,005$ моль/л, $C_{Pb}=0,0005$ моль/л; 80 %ТБФ

тиола получены зависимости коэффициентов распределения тех же металлов от концентрации тиола. В этом случае из уравнения (2) можно получить соотношение линейного вида (5) при условии постоянства значений pH раствора и малых концентраций металлов в растворах ($C_{HA(0)} \gg C_{M^{n+}(0)}$):

$$\lg D_M = \text{const} + p \lg C_{HA} = \text{const} + (2+q) \lg C_{HA}, \quad (5)$$

где p – общее количество молекул тиола, участвующих в образовании комплекса, 2 – заряд экстрагируемого катиона и q – сольватное число.

На рис. 2 представлены экспериментальные данные в виде зависимостей $\lg D_M$ от $\lg C_{HA}$. В отличие от предыдущего случая, зависимости линейны для кадмия и свинца. Для этих элементов тангенс угла наклона прямых близок к 3, что соответствует образованию при экстракции комплексов, сольватированных одной молекулой нафталинтиола ($MA_2 \cdot HA$). В то же время для цинка тангенс угла наклона зависимости $\lg D_{Zn^{2+}}$ от $\lg C_{HA}$ снижается с 3

до 2,3-2,5 при снижении концентрации тиола с 0,1 М до 0,01-0,03 М.

Полученные данные подтверждают предположение о более высокой реакционной способности (в реакциях сольватации) экстрагируемых солей металлов с монодентатными органическими кислотами из-за их координационной ненасыщенности. Очевидно, в данном случае сольватация экстрагируемых солей осуществляется за счет образования дополнительной координационной связи $R(H)S \rightarrow MA_2$. Соответственно, для «мягких» катионов кадмия и свинца эта связь более устойчива, чем для катиона цинка. Для цинка в области малых концентраций тиола (0,01-0,03 М) доля несольватированных молекул достаточно высока, что приводит к снижению тангенса угла наклона зависимости. При совместной экстракции различия в сольватации кадмия и цинка приводят к значительному изменению коэффициентов разделения этой пары катионов и составляют для концентрации тиола 0,01 М около 70, а для 0,1 М - 360.

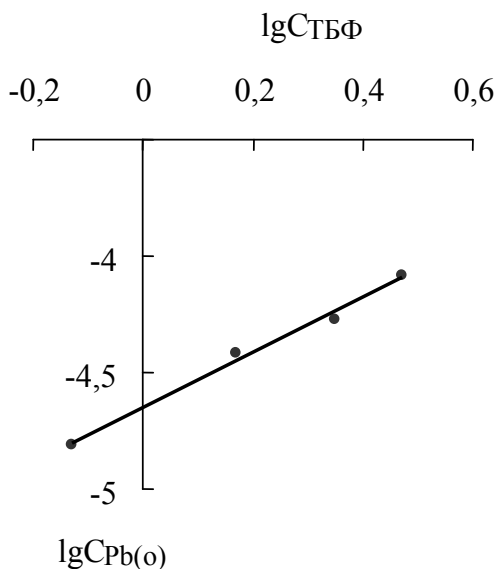
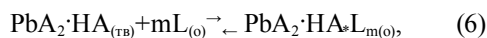


Рис. 3. Зависимость растворимости нафталинтиолатов свинца в толуоле от концентрации ТБФ

Как было отмечено, растворимость экстрагируемых соединений существенно возрастает в присутствии трибутилфосфата и диалкилсульфида, что свидетельствует о дополнительной сольватации солей этими реагентами. Данные растворимости комплекса свинца $PbA_2 \cdot HA$ в толуоле от концентрации трибутилфосфата в логарифмических координатах приведены на рис. 3. Полученная зависимость линейна, а тангенс ее угла наклона близок к 1. Нетрудно показать, что это значение соответствует сольватному числу тиолатов свинца по трибутилфосфату. Действительно, равновесие для системы с твердой фазой может быть записано в виде реакции (6) с константой равновесия (7). Соответственно, зависимость логарифма растворимости соли от логарифма концентрации сольватирующего реагента при постоянном сольватном числе должна быть линейной, а тангенс угла ее наклона – соответствовать величине сольватного числа. В рассмотренном случае эта величина близка к 1.

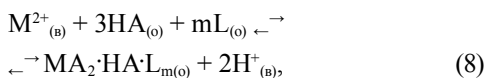


$$K_{(6)} = \frac{C_{Pb(o)}^*}{C_{L(o)}^m},$$

$$\lg C_{Pb(o)} = m \cdot \lg C_{L(o)}, \quad (7)$$

где $C_{Pb(o)}^*$ – растворимость нафталинтиолатов свинца в толуоле.

Сольватация нафталинтиолатов молекулами трибутилфосфата может быть оценена также по данным экстракционного распределения металлов. Без учета взаимодействия исходного нафталинтиола с молекулами сольватирующей добавки процесс может быть записан в виде реакции (8) с константой равновесия (9):



$$K_{(8)} = D_M \frac{C_{H^+}^2}{C_L^m C_{HA}^3}, \quad (9)$$

При условии постоянства pH раствора и концентрации нафталинтиола уравнение (9) можно преобразовать к линейному виду (10):

$$\lg D_M = \text{const} + m \cdot \lg C_L. \quad (10)$$

Соответствующие данные для кадмия, свинца и цинка приведены на рис. 4. Резуль-

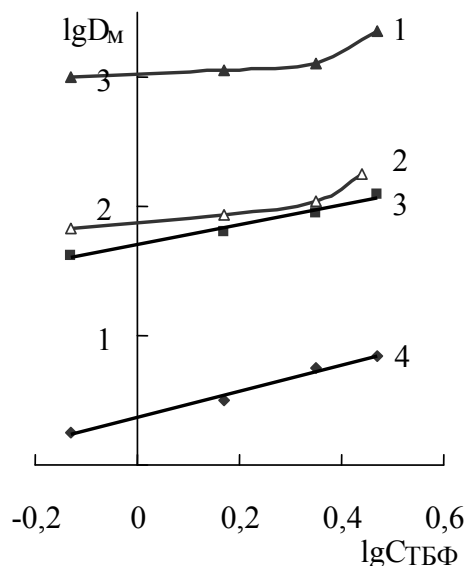
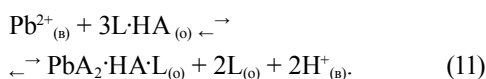


Рис. 4. Зависимость коэффициента распределения Cd(II) (1,2), Pb(II) (3), Zn(II) (4) от концентрации ТБФ при экстракции 0,05 М раствором нафталинтиола. pH=5,3 (1,3,4), pH=4,5 (2); C_{Cd}=0,005 моль/л, C_{Zn}=0,005 моль/л, C_{Pb}=0,0005 моль/л

таты показывают, что наиболее эффективно сольватируются трибутилфосфатом нафталинтиолат цинка и свинца – тангенсы угла наклона зависимостей близки к 1. Следует отметить, что для свинца совпадение тангенса угла наклона для зависимостей изменения растворимости его нафталинтиолата (соотношение 7) и коэффициентов распределения (соотношение 10) от концентрации трибутилфосфата свидетельствует о слабой ассоциации нафталинтиола и ТБФ. Так, процесс экстракции свинца моносолеватом 2-нафталинтиола следовало бы записать в виде уравнения



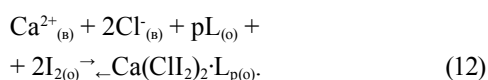
Для этого случая влияние трибутилфосфата было бы антагонистическим и рост его концентрации приводил бы к подавлению извлечения свинца.

При экстракции кадмия заметная сольватация экстрагируемого соединения наблюдается лишь при высоких концентрациях ТБФ (около 80 %), в то время как при более

низких ее значениях коэффициент распределения металла остается практически неизменным. Возможно, что незначительное изменение экстрагируемости кадмия связано не столько с его сольватацией ТБФ, сколько с изменением характеристик растворителя при переходе от толуольных растворов к трибутилфосфатным. Данные слабой сольватации кадмия ТБФ по сравнению с цинком вполне объяснимы, так как в отличие от сольватации серосодержащим лигандом, в качестве которого выступает сам нафталинтиол, трибутилфосфат предпочтительно сольватирует более «жесткий» катион цинка.

Полученные данные носят предварительный характер. Оценка состава и структуры нафталинтиолатов цветных металлов требуют дополнительных исследований, в том числе и с использованием физических методов изучения. Вместе с тем они убедительно свидетельствуют о высокой электроноакцепторной активности этих комплексов, обусловленной «монодентантностью» катионообменного экстрагента. Дополнительным

подтверждением этого заключения является заметная экстракция хлоридов металлов смесью нафталинтиолата кадмия и ТБФ. Так, при контакте 0,025 М раствора нафталинтиолата кадмия в 80 % трибутилфосфате с водным раствором, содержащим 2,7 М хлорида кальция, в органическую фазу извлекается около 0,01 М хлорида кальция. Эти данные сопоставимы с «акцепторной» экстракцией хлорида кальция смесью ТБФ с молекулярным йодом, протекающей по реакции



Высокое извлечение хлорида кальция достигается за счет электроноакцепторной способности молекулярного йода, приводящей к образованию гидрофобных комплексных анионов (ClI_2). Для нафталинтиолатов кадмия, видимо, извлечение хлорида кальция обусловлено образованием анионов типа ($\text{Cl} \cdot \text{CdA}_2$).

Работа выполнена при поддержке интеграционного проекта 5.5.4 (руководитель чл.-корр. РАН Г.Л. Пашков).

Список литературы

1. Холькин А.И., Гиндин Л.М., Маркова Л.С., Штильман С.И. Экстракция металлов фенолами. Новосибирск: Наука, 1976.
2. Маринкина Г.А., Юхин Ю.М., Левин И.С. // Журн. неорганической химии. 1984. Т. 29. №1. С.183.
3. Юхин Ю.М., Маринкина Г.А., Левин И.С. // Журн. неорганической химии. 1976. Т. 21. №8. С.2191.
4. Дональдсон Н. Химия и технология соединений нафталинового ряда. М: Госхимиздат, 1963. С. 166.
5. Губен-Вейль. Методы органической химии. М: Госхимиздат, 1963. С. 611.
6. Кузьмин В.И., Логутенко О.А., Холькин А.И. // Журн. неорганической химии. 1985. Т. 31. №1. С. 2613- 2616.
7. Кузьмин В.И., Логутенко О.А., Кузьмина В.Н. // Журн. неорганической химии. 1999. Т. 44. №7. С. 1223.

Выводы

Выполненные исследования показали возможность эффективного извлечения металлов переходной группы монодентантным катионообменным экстрагентом – 2-нафталинтиолом по катионообменному механизму. По экстрагируемости двухзарядные катионы металлов располагаются в ряду: $\text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Кобальт(II) в этих системах достаточно быстро окисляется до трехвалентного состояния с образованием инертных трудно экстрагируемых кислотами соединений.

Полученные данные подтвердили предположение о более высокой реакционной способности 2-нафталинтиолатов металлов в реакциях сольватации из-за координационной ненасыщенности экстрагируемых катионов металлов. Это проявилось в сольватации комплексов избытком экстрагента и соэкстракции хлорида кальция в системах с ТБФ.

Extraction of Certain Metals of Transient Group with Monodendant Cation-Exchange Extractant – 2-Thionaphthol.

Vladimir I. Kuzmin and Natalia V. Gudkova

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS

42 K. Marx st., Krasnoyarsk, 660049 Russia

The regularities of the extraction of some metals of transient group by 2-thionaphthol are investigated. It is established that studied cations do not change at the extraction a valence state and are extracted into the organic phase in the form of salt solvated by one molecule of extractant and solvating reagent $MA_2 \cdot HA \cdot L$. By results of researches a number of extractability of the studied cations is established: $Cd^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} >> Ni^{2+}$.

Keywords: cation-exchange extraction, 2-thionaphthol, metals of transient group.
