

ВЛИЯНИЕ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ЭКСТРАКЦИЮ СЕРЕБРА ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ В РАСПЛАВЕ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ

К.С. Тосмаганбетова, С.С. Досмагамбетова, А.К. Ташенов

Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, г. Астана, Казахстан

E-mail: guldi69@mail.ru

Изучено влияние ряда факторов на степень экстракции катионов меди (II), цинка (II), свинца (II), сопутствующих катиону серебра (I) в полиметаллических рудах, тиосемикарбазидом в расплаве стеариновой кислоты. Определены оптимальные условия их количественного извлечения. Для отделения катионов указанных металлов от катиона серебра могут быть использованы различия в значениях рН растворов при оптимальных условиях экстракции. Результаты подтверждены анализами искусственных смесей.

Ключевые слова:

Серебро, медь, цинк, свинец, стеариновая кислота, тиосемикарбазид, экстракция, экстракт, степень экстракции, коэффициент распределения, селективность, спектр диффузного отражения.

Key words:

Silver, copper, zinc, lead, stearic acid, thiosemicarbazid, extraction, extract, extent extraction, distribution coefficient, selectivity, spectrums of diffusive reflection.

Экстракция легкоплавкими органическими веществами является одним из наиболее эффективных методов селективного извлечения катионов редких и благородных металлов. В настоящее время все более широкое применение находят смеси легкоплавких органических веществ с экстрагентами. Наибольший практический и теоретический интерес представляют S, O, N-содержащие органические экстрагенты [1–4], к числу которых относится тиосемикарбазид. Имея три координационно-активных центра, тиосемикарбазид обладает склонностью к образованию комплексных соединений с d-металлами. В внутренней сфере соединений, в зависимости от числа молекул лиганда, реализуются прочные пятичленные хелатные узлы $[\text{Me}(\text{NH}_2\text{CSNHNH}_2)]^{1+}$, $[\text{Me}(\text{NH}_2\text{CSNHNH}_2)_2]^{2+}$, и $[\text{Me}(\text{NH}_2\text{CSNHNH}_2)_3]^{3+}$, где бидентатные молекулы тиосемикарбазида связаны с катионом комплекссообразователя через атомы серы и азота.

В зависимости от характера координации лиганда к катиону комплекссообразователя соединения тиосемикарбазида можно разделить на две группы. К одной относятся соединения, в которых координационная емкость лиганда равна единице. К другой – соединения, дентатность лиганда в которых равна двум, причем тиосемикарбазид может выступать и как лиганд хелатного типа, и как бидентатно-мостиковый лиганд. Как монодентатный лиганд тиосемикарбазид координируется через атом серы в комплексных соединениях Cu(II), Ag(I), Hg(II), т. е. катионов металлов, имеющих 18-электронную конфигурацию предвнешнего уровня и характеризующихся высокой поляризующей способностью [5].

Целью работы являлось исследование возможности экстракционного отделения сопутствующих серебру в полиметаллических рудах катионов меди (II), цинка (II), свинца (II) экстракцией расплавом тиосемикарбазида в стеариновой кислоте.

Экспериментальная часть

Реагенты, аппаратура и техника эксперимента.

Стандартные растворы серебра (I), меди (II), цинка (II), свинца (II) готовили растворением нитратов металлов квалификации «ч.д.а.» в слегка подкисленной азотной кислотой деионизированной воде, которую получали на деионизаторе Аквилон-301 [4]. Рабочие растворы готовили разбавлением стандартных растворов деионизированной водой. Контроль степени экстракции катионов металлов проводили по его содержанию в водной фазе атомно-абсорбционным спектрометром «КВАНТ-Z.ЭТА» с электротермическим атомизатором. Для определения содержания серебра, меди, цинка, свинца использовали графитовые трубки «SGL Carbon» (Германия) и лампы с полым катодом («Кортек», Россия). В качестве защитного газа использовали аргон высокой чистоты. Графитовую кювету предварительно обжигали. Экстракцию проводили в термостатируемом стеклянном экстракционном сосуде. Температурный режим поддерживали термостатом У1-ТЖ-003.

Техника эксперимента заключалась в следующем: в экстракционный сосуд наливали водные растворы солей металлов с определенным значением рН, которое измеряли иономером Эксперт-001. После установления необходимой температуры в сосуд добавляли рассчитанное количество тиосемикарбазида и стеариновой кислоты. По достижении экстракционного равновесия смесь сливали в стакан. После охлаждения смеси застывший экстракт отделяли и измеряли равновесное значение рН водной фазы.

Опыты проводили при соотношении объемов органической и водной фаз 1:5 при температуре $(90 \pm 1)^\circ\text{C}$. Спектры диффузного отражения и поглощения получены с использованием спектрофотометра Cary 100 Scan UV-visible Spectrophotometer. После экстракции содержание катионов металла

в органической фазе определяли непосредственно в твердых экстрактах, а также по разности содержания катионов металла в водной фазе до и после экстракции.

Результаты и их обсуждение

Для определения оптимальных условий извлечения катионов меди (II), цинка (II), свинца (II) тиосемикарбазидом в расплаве стеариновой кислоты рассмотрено влияние ряда факторов на количественные характеристики экстракции: температуры, соотношения объемов и продолжительности контакта фаз, значения pH водного раствора, концентраций реагента, иона металла. Влияние температуры на экстракцию изучено в интервале 80...100 °С. Выбор нижнего предела температурного интервала связан с температурой плавления стеариновой кислоты (79 °С). В указанном интервале температур извлечение количественное и степень экстракции (*R*, %) составляет 99,7...99,9 %. Повышение температуры выше 90 °С нецелесообразно в связи с возможностью вскипания водного раствора. Поэтому оптимальным для экстракции тиосемикарбазидом в расплаве стеариновой кислоты является интервал температур 80...90 °С.

Влияние продолжительности контакта органической и водной фаз на экстракцию катионов меди (II), цинка (II), свинца (II) изучено для промежутка времени 1,0...5,0 мин. Во всех изученных системах экстракционное равновесие устанавливается в течение 1 мин.

Для определения возможности абсолютного концентрирования катионов металлов из водного раствора тиосемикарбазидом в расплаве стеариновой кислоты изучено влияние изменения соотношений объемов водной и органической фаз от 1:5 до 1:100 на степень экстракции. Объем органической фазы оставался постоянным (4 мл), объем водной фазы меняли от 20 до 400 мл. В изученном интервале соотношений объемов фаз степень экстракции оставалась неизменной и равна 99,89 %.

Влияние концентрации реагента в расплаве стеариновой кислоты на степень экстракции меди (II), цинка (II), свинца (II) исследовали в пределах концентраций 0,03...1,0 моль/л. Анализ зависимости степени экстракции катионов меди (II) от концентрации реагента (рисунок) показал, что в указанном интервале концентраций реагента степень экстракции постепенно увеличивается и при концентрации 0,1 моль/л достигает максимального значения. Из этого следует, что концентрация реагента в экстракционной системе должна быть не меньше 0,1 моль/л. Аналогичные данные получены и для катионов меди (II), цинка (II) и свинца (II).

Для установления интервала извлекаемых концентраций катионов меди (II), цинка (II), свинца (II) при экстракции тиосемикарбазидом в расплаве стеариновой кислоты изучено влияние их концентраций в водной фазе на степень экстракции. В изученном интервале концентраций ионов металлов 0,5...10 мг с изменением концентрации ионов металла оптимальное значение pH водного ра-

Таблица 1. Зависимость степени экстракции от pH водного раствора при экстракции меди (II), цинка (II), свинца (II) тиосемикарбазидом в расплаве стеариновой кислоты, температура 90 °С, время 3 мин., $V_0:V_в=1:4$

| pH _{равн} | C _{Ме} в 20 мл водной фазы после экстракции | | C _{Ме} в 4 мл органической фазы | | D | lgD | R, % | S | $\bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$ | |
|--------------------|--|--------|--|--------|--------|------|-------|------|-----------------------------------|--|
| | мкг | мкмоль | мкг | мкмоль | | | | | | |
| Медь | | | | | | | | | | |
| 1,08 | 428,60 | 6,70 | 571,40 | 8,93 | 1,33 | 0,12 | 57,15 | 0,09 | 57,15±0,14 | |
| 3,02 | 265,30 | 4,15 | 734,70 | 11,48 | 2,76 | 0,44 | 73,47 | 0,06 | 73,47±0,01 | |
| 3,63 | 259,50 | 4,06 | 740,50 | 11,57 | 2,85 | 0,45 | 74,05 | 0,12 | 74,05±0,19 | |
| 3,86 | 244,90 | 3,83 | 755,10 | 11,80 | 3,08 | 0,49 | 75,51 | 0,16 | 75,51±0,26 | |
| 4,12 | 61,20 | 0,96 | 938,80 | 14,70 | 15,34 | 1,19 | 93,88 | 0,14 | 93,88±0,22 | |
| 4,55 | 1,10 | 0,02 | 998,90 | 15,61 | 918,24 | 2,96 | 99,89 | 0,22 | 99,89±0,35 | |
| 5,84 | 1,80 | 0,03 | 998,20 | 15,60 | 8,67 | 0,94 | 99,82 | 0,24 | 99,82±0,38 | |
| Цинк | | | | | | | | | | |
| 2,94 | 457,40 | 7,04 | 542,60 | 8,35 | 1,19 | 0,07 | 54,26 | 0,06 | 54,26±0,01 | |
| 4,13 | 272,30 | 4,19 | 727,70 | 11,20 | 2,67 | 0,43 | 72,77 | 0,13 | 72,77±0,21 | |
| 4,22 | 195,45 | 3,01 | 804,55 | 12,38 | 4,12 | 0,61 | 80,46 | 0,14 | 80,46±0,22 | |
| 4,25 | 167,58 | 2,58 | 832,42 | 12,81 | 4,96 | 0,69 | 83,24 | 0,11 | 83,24±0,18 | |
| 4,29 | 1,04 | 0,02 | 998,96 | 15,37 | 960,56 | 2,98 | 99,90 | 0,12 | 99,90±0,19 | |
| 4,35 | 1,60 | 0,03 | 998,40 | 15,36 | 614,40 | 1,46 | 99,84 | 0,15 | 99,84±0,24 | |
| Свинец | | | | | | | | | | |
| 1,2 | 345,54 | 1,39 | 654,46 | 3,16 | 2,27 | 0,36 | 65,45 | 0,06 | 65,45±0,01 | |
| 2,6 | 294,56 | 1,42 | 705,44 | 3,41 | 2,40 | 0,38 | 70,54 | 0,13 | 70,54±0,21 | |
| 2,8 | 245,26 | 1,18 | 754,74 | 3,64 | 3,08 | 0,49 | 75,47 | 0,14 | 75,47±0,22 | |
| 3,5 | 47,62 | 0,23 | 952,38 | 4,60 | 20,00 | 1,30 | 95,24 | 0,11 | 95,24±0,18 | |
| 3,9 | 38,75 | 0,19 | 961,25 | 4,64 | 24,42 | 1,39 | 96,13 | 0,12 | 96,13±0,19 | |
| 4,35 | 14,38 | 0,06 | 985,62 | 4,76 | 79,33 | 1,90 | 98,56 | 0,15 | 98,56±0,24 | |
| 5,20 | 1,30 | 0,01 | 998,70 | 4,82 | 803,33 | 2,90 | 99,87 | 0,12 | 99,87±0,19 | |
| 5,30 | 2,50 | 0,01 | 997,50 | 4,81 | 400,83 | 2,60 | 99,75 | 0,11 | 99,75±0,18 | |

створа их количественной экстракции не изменяется, т. е. кривые экстракции не сдвигаются, что свидетельствует об отсутствии полимеризации экстрагирующихся соединений.

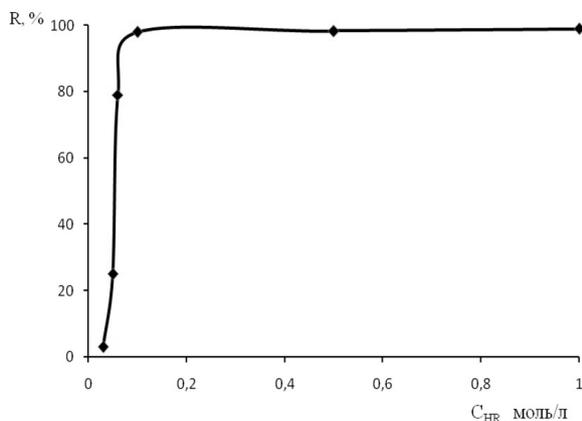


Рисунок. Зависимость степени извлечения R меди (II) тиосемикарбазидом в расплаве стеариновой кислоты от концентрации реагента $C_{нр}$ при оптимальных значениях других факторов, температура $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, время 3 мин., $V_0:V_B=1:5$, $C_{Me}=1\text{ мг}/20\text{ мл}$ водной фазы

Влияние кислотности водной фазы на экстракцию исследовали в интервале pH 1...8. Содержание ионов металлов в водной фазе после экстракции определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии, для чего предварительно были установлены аналитические условия измерений и температурный режим атомизации. При экстракции масса стеариновой кислоты составляла 3,388 г, масса тиосемикарбазидом 0,364 г. Полученные данные представлены в табл. 1.

По полученным данным построены кривые зависимости степени экстракции ионов металлов от pH водного раствора и на их основе определены оптимальные значения pH экстракции ионов меди (II), цинка (II), свинца (II). В табл. 2 сводные данные по оптимальным значениям pH экстракции сравниваются с ранее полученными результатами

по экстракции серебра (I) в зависимости от pH водного раствора [5].

Таблица 2. Сводные данные по оптимальным значениям pH экстракции меди (II), цинка (II), свинца (II), серебра (I), ($n=10$, $p=0,95$)

| Элемент | Медь | Цинк | Свинец | Серебро |
|---------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| pH _{равн.} | 4,55±0,02 | 4,29±0,01 | 3,90±0,02 | 6,25±0,02 |

Из данных табл. 2 следует, что, меняя значения pH, можно создать условия для селективной количественной экстракции серебра при наличии сопутствующих элементов. Результаты экспериментов подтверждены данными экстракции катионов меди (II), цинка (II), свинца (II) из модельных смесей, содержащих ионы серебра (I) и сопутствующих элементов в соотношении 1:1...1:10. Результаты определения атомно-абсорбционным методом содержания металлов в водной фазе после экстракции и анализ спектров диффузного отражения твердых экстрактов показали, что в оптимальных условиях экстракции серебра (I) достигается количественное отделение меди (II), цинка (II), свинца (II).

Выводы

Показана возможность использования тиосемикарбазидом в расплаве стеариновой кислоты для селективной экстракции из водных растворов двухвалентных катионов меди, цинка и свинца, сопутствующим катиону серебра в полиметаллических рудах. Изучено влияние температуры, соотношения объемов и продолжительности контакта фаз, значения pH водного раствора, концентраций реагента, иона металла на степень экстракции ионов меди (II), цинка (II), свинца (II) и на основе полученных результатов определены оптимальные условия их количественного извлечения.

Аналитически с использованием модельных смесей подтверждена эффективность селективной экстракции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жидкова Т.И. Экстракция палладия, платины и серебра некоторыми N-, S-содержащими экстрагентами // Известия СО РАН. – 1998. – Т. 21. – № 2. – С. 124–128.
2. Тосмаганбетова К.С., Досмагамбетова С.С., Ташенов А.К. Теоретические основы выбора экстрагентов серебра (I) в системах с легкоплавкими органическими веществами // Вестник Казахского национального университета. Сер. Химия. – 2010. – № 3 (59). – С. 357–363.
3. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. – 341 с.

4. Тосмаганбетова К.С., Досмагамбетова С.С., Ташенов А.К. Экстракция серебра (I) расплавом смеси тиосемикарбазидом и стеариновой кислоты // Вестник Карагандинского государственного университета. Сер. Химия. – 2009. – № 1 (53). – С. 83–89.
5. Ташенов А.К. Координационные соединения неорганических кислот с гидразидами и биуретом: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Алма-Ата, 1994. – 38 с.

Поступила 05.07.2011 г.