

А. Л. ГУЛЕВИЧ, Г. И. ГОРБАЦЕВИЧ, Е. Е. ТРОФИМЕНКО

АНИОНООБМЕННАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ТИОЦИАНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ЦИНКА ВЫСШИМИ ЧАС

Исследована анионообменная экстракция тиоцианатных комплексов металлов группы цинка (Zn, Cd, Hg) растворами высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС) в различных органических растворителях. Установлено, что высшими ЧАС металлы экстрагируются в виде двухзарядных тиоцианатных комплексов $\text{Me}(\text{SCN})_4^{2-}$. С использованием прямой и обращенной экстракционных схем экспериментально определены условные константы обмена двухзарядных тиоцианатных комплексов на пикрат-анионы и установлена функциональная зависимость их логарифмов от $p\text{SCN}$. С использованием СКМ Mathematica учтено мешающее влияние тиоцианат-анионов и рассчитаны концентрационные константы обмена. Ряд экстрагируемости имеет вид: $\text{Zn}(\text{SCN})_4^{2-} > \text{Cd}(\text{SCN})_4^{2-} > \text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ и не коррелирует с устойчивостью металлокомплексов. Исследовано влияние природы органического растворителя на экстрагируемость металлокомплексов. Установлено, что наибольшими дифференцирующими свойствами обладают предельные углеводороды (гексан).

Ключевые слова: анионообменная экстракция; высшая четвертичная аммониевая соль; тиоцианатные комплексы; цинк; кадмий; ртуть.

Anion-exchange extraction of thiocyanate complexes of zinc group metals (Zn, Cd, Hg) using solutions of higher quaternary ammonium salts (QAS) in different organic solvents has been investigated. It is found that metals are extracted in the form of doubly charged thiocyanate complexes $\text{Me}(\text{SCN})_4^{2-}$ by higher QAS. Conventional exchange constants of doubly charged thiocyanate complexes on the picrate anions was experimentally determined using the direct and inverse extraction schemes and functional dependence of their logarithms and $p\text{SCN}$ was established. The interference of thiocyanate anions was taken into account by SCM Mathematica and concentration exchange constants were calculated. The extraction series has a form: $\text{Zn}(\text{SCN})_4^{2-} > \text{Cd}(\text{SCN})_4^{2-} > \text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$; and it doesn't correlate with the stability of metal complexes. The influence of the nature of an organic solvent on the extraction ability of metal complexes was investigated. It is found, that saturated hydrocarbons (hexane) have the greatest differential properties.

Key words: anion-exchange extraction; higher quaternary ammonium salt; metal-complex anions; thiocyanate complexes; zinc; cadmium; mercury.

Одной из областей применения анионообменной экстракции растворами высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС) является экстракционное извлечение и экстракционно-фотометрическое определение металлов в форме ацидокомплексных анионов [1]. Особый интерес представляют Me-SCN комплексы. В зависимости от природы металла они могут быть либо тиоцианатными (связь металл-сер), либо изотиоцианатными (связь металл-азот) и очень сильно различаться по экстрагируемости [2]. Результаты многочисленных исследований Me-SCN комплексообразования в водных и неводных растворах, приведенные в обзоре [3], касаются исключительно определения констант устойчивости некоторых термодинамических характеристик комплексообразования и не затрагивают вопросы их экстракционного извлечения.

Для большинства металлов такие количественные характеристики экстракционного процесса, как константы обмена и коэффициенты распределения, в справочной и научной литературе практически отсутствуют. Не исследовано также влияние природы органического растворителя на анионообменную экстракцию большинства металлокомплексов, что ограничивает разработку новых более селективных методик извлечения и аналитического определения металлов в виде их анионных комплексов.

Целью данной работы является всестороннее исследование закономерностей анионообменной экстракции тиоцианатных комплексов металлов подгруппы цинка (Zn, Cd, Hg) растворами пикрата тринилоктадециламмония (ТНОДА) в различных органических растворителях.

Экспериментальная часть

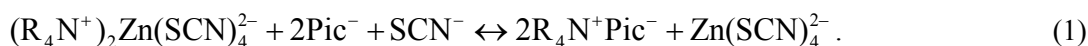
В качестве анионообменника был использован иодид тринилоктадециламмония $(\text{C}_9\text{H}_{19})_3\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}^+\text{I}^-$, синтезированный на кафедре аналитической химии БГУ. Перевод исходной иодидной ЧАС в требуемую анионную форму (пикратную, цинктиоцианатную) проводили методом жидкостной экстракции с фотометрическим контролем полноты перевода.

Толуол ч. д. а. и гексан ч. д. а. дополнительно очищали от серосодержащих примесей обработкой 70 % серной кислотой. Хлороформ ч. д. а. перед использованием отмывали от примесей стабилизаторов дистиллированной водой. Октанол-1 ч. д. а. дополнительно перегоняли под вакуумом над щелочью.

Исходные водные растворы солей $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ и $\text{Hg}(\text{II})$ готовили из сульфатных и нитратных солей марок ч. д. а. Точную концентрацию $\text{Hg}(\text{II})$ и $\text{Zn}(\text{II})$ устанавливали методом комплексонометрического титрования.

Измерения оптической плотности и снятие спектров поглощения проводили на спектрофотометре Solar PV 1251.

Экстракцию высокоэкстрагируемых тиоцианатных комплексов Zn(II) исследовали при помощи обращенной экстракционной схемы на фоне тиоцианат-анионов:



Анионообменник в форме $Zn(SCN)_4^{2-}$ получали из пикратной формы ТНОДА методом многократной экстракции до полного вытеснения пикрат-анионов с фотометрическим контролем полноты экстракции.

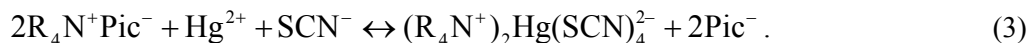
Условную константу обмена рассчитывали по уравнению

$$\tilde{K}_{2Pic^-}^{Zn(SCN)_4^{2-}} = \frac{[(R_4N^+)_2Zn(SCN)_4^{2-}] \cdot [Pic^-]^2}{[R_4N^+Pic^-]^2 \cdot [C_{Zn}]_B} = \frac{(C_{0,ЧАС} - 0,5 \cdot [R_4N^+Pic^-]) \cdot (C_{0,Pic} - [R_4N^+Pic^-])^2}{0,5 \cdot [R_4N^+Pic^-]^3}, \quad (2)$$

где $[C_{Zn}]_B$ – суммарная равновесная концентрация всех Zn-частиц в водной фазе, $C_{0,ЧАС}$ – исходная концентрация ЧАС в органической фазе, $C_{0,Pic}$ – исходная концентрация пикрат-анионов в водной фазе, $[R_4N^+Pic^-]$ – равновесная концентрация пикрата в органической фазе.

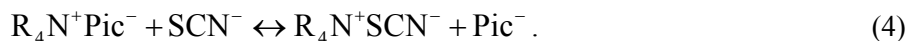
Фоновые тиоцианат-анионы вследствие низких значений констант обмена на пикрат-анион ($K_{Pic^-}^{SCN^-} = 10^{-4} - 10^{-3}$) практически не смещают анионообменное равновесие (1) и не оказывают влияния на значения условных констант обмена $\tilde{K}_{2Pic^-}^{Zn(SCN)_4^{2-}}$.

Экстракцию более гидрофильных тиоцианатных комплексов Cd(II) и Hg(II) исследовали традиционным методом – по прямой схеме с использованием пикратной ЧАС:



Концентрация ЧАС во всех экспериментах превышала исходную концентрацию металла и составляла $1 \cdot 10^{-3}$ М. Концентрация тиоцианат-анионов превышала концентрацию катионов металла и достигала 1,0 М.

В этом случае фоновые тиоцианат-анионы могут вносить существенный вклад в равновесную концентрацию пикрат-анионов вследствие протекания конкурирующей реакции:



Проведенные расчеты показали, что доля пикрат-анионов, вытесненных по реакции (4), в общем количестве пикрат-анионов при протекании основной анионообменной реакции (3) весьма значительна и для 1,0 М растворов KSCN достигает 77 % отн.

Очевидно, что расчет условных констант обмена тиоцианатных комплексов Hg(II) и Cd(II) по равновесным концентрациям пикрат-анионов в водной фазе некорректен. В этом случае возможен расчет концентрационных констант обмена по описанному в работе [4] алгоритму с последующим пересчетом на условные константы обмена по уравнению

$$\tilde{K}_{2Pic^-}^{Me(SCN)_4^{2-}} = K_{2Pic^-}^{Me(SCN)_4^{2-}} \cdot \alpha_{Me(SCN)_4^{2-}}, \quad (5)$$

где $\alpha_{Me(SCN)_4^{2-}}$ – мольная доля экстрагируемого тиоцианатного комплекса.

Результаты и их обсуждение

Катионы металлов подгруппы цинка с тиоцианат-анионами образуют ряд комплексов $Me(SCN)_i^{2-i}$, где Me – Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , $i = 1 \div 4$. Мольные доли (функции распределения) металлокомплексов определяются соответствующими константами устойчивости β_i и равновесной концентрацией тиоцианат-анионов в водном растворе. Ранее в работе [2] было установлено, что эти металлы экстрагируются растворами amino-ЧАС и ЧАС исключительно в виде двухзарядных анионных комплексов $Me(SCN)_4^{2-}$. Так как двухзарядные комплексы являются наиболее насыщенными по лиганду, то их мольная доля должна увеличиваться с ростом концентрации тиоцианат-анионов. Соответственно и условные константы обмена должны подчиняться этой закономерности. Как видно из рис. 1, это подтверждается на практике – для всех исследованных тиоцианатных металлокомплексов условные константы обмена возрастают при увеличении концентрации тиоцианат-анионов.

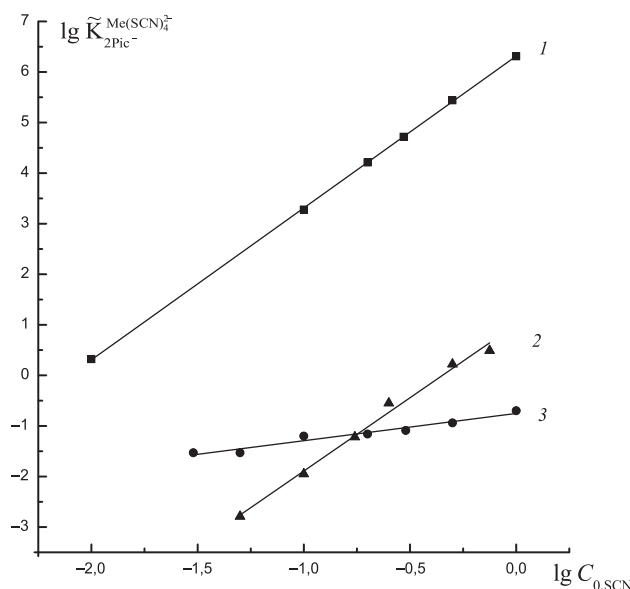


Рис. 1. Зависимость условных констант обмена тиоцианатных комплексов металлов от концентрации тиоцианат-анионов в водной фазе. Металлы: 1 – Zn, 2 – Cd, 3 – Hg

Так как все исследованные металлы экстрагируются в виде двухзарядных металлокомплексных анионов $Me(SCN)_4^{2-}$, то для сравнения экстрагируемости этих металлов удобно использовать концентрационные константы обмена (таблица).

Концентрационные константы обмена тиоцианатных комплексов Zn(II), Cd(II) и Hg(II) на пикрат-анионы и значения логарифмов полных констант устойчивости комплексов $Me(SCN)_4^{2-}$

Катион	$K_{2Pic}^{Me(SCN)_4^{2-}}$	$lg K_{2Pic}^{Me(SCN)_4^{2-}}$	$lg \beta_4$
Zn ²⁺	$(2,5 \pm 0,3) \cdot 10^6$	6,40	3,02
Cd ²⁺	$2,1 \pm 0,1$	0,32	2,91
Hg ²⁺	$0,16 \pm 0,02$	-0,81	21,2

Как видно из таблицы, для исследованных металлов подгруппы цинка корреляция «устойчивость – экстрагируемость» практически отсутствует. Наиболее устойчивые тиоцианатные комплексы Hg(II) экстрагируются хуже всего. И наоборот, неустойчивые тиоцианатные комплексы Zn(II) обладают очень высокой экстрагируемостью и по этой причине используются в мембранах высокоселективных $Zn(SCN)_4^{2-}$ электродов [5]. Этот факт объясняется, по всей видимости, строением тиоцианатных комплексов. Цинк координируется через атом азота, а ртуть и кадмий – через атом серы тиоцианат-аниона [3].

Важным фактором, влияющим на экстрагируемость металлокомплексов, является растворитель ЧАС. Установлено, что добавки гексана к толуольному раствору пикрата ТНОДА для всех металлов приводят к возрастанию экстрагируемости их тиоцианатных комплексов. В качестве примера на рис. 2 приведены зависимости $lg \tilde{K}_{2Pic}^{Zn(SCN)_4^{2-}} - lg C_{0,S}$ для тиоцианатных комплексов цинка. При использовании 90 % об. гексана в смеси с толуолом условные константы обмена увеличиваются для цинка на 0,5 порядка, для кадмия и ртути – на порядок. Таким образом, увеличение доли гексана приводит к дифференциации обменных свойств исследованных металлокомплексов и пикрат-анионов.

Добавки «кислых» органических растворителей – хлороформа и октанола во всех случаях приводят к уменьшению экстрагируемости тиоцианатных комплексов. Содержание октилового спирта было пересчитано на мономерную форму, что в большей мере соответствует реальной экстракционной системе.

Такое изменение экстрагируемости определяется, по всей видимости, характером распределения отрицательного заряда на поверхностях металлокомплексных и пикрат-анионов. У металлокомплексных анионов электронная плотность ниже и при разбавлении толуола гексаном сольватация пикрат-анионов будет уменьшаться в большей степени, что и приводит к увеличению экстрагируемости металлокомплексных анионов.

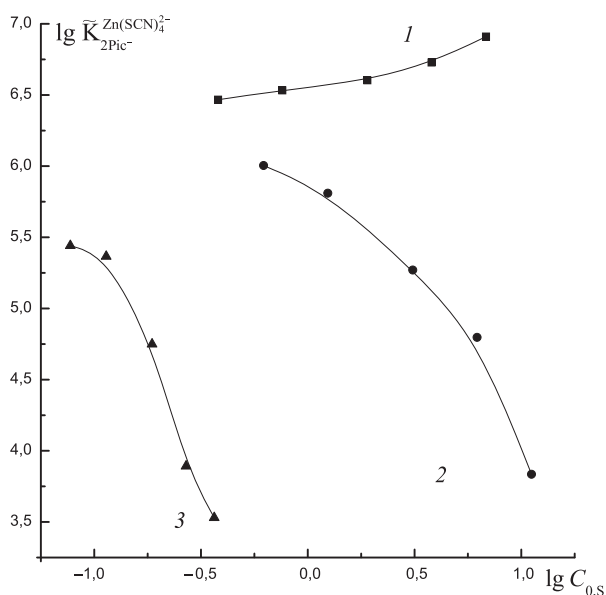


Рис. 2. Влияние добавок гексана (1), хлороформа (2) и *n*-октанола (3) на экстрагируемость тиоцианатных комплексов цинка толуольными растворами пикрата ТНОДА

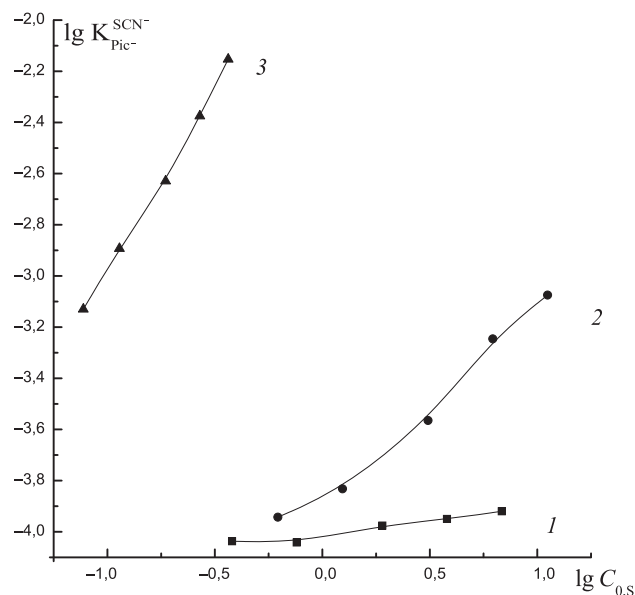


Рис. 3. Влияние добавок гексана (1), хлороформа (2) и *n*-октанола (3) на экстрагируемость тиоцианат-анионов толуольными растворами пикрата ТНОДА

Для тиоцианат-анионов, как видно из рис. 3, наблюдаются обратные эффекты: добавление «кислых» растворителей резко увеличивает экстрагируемость тиоцианат-анионов пикратом ТНОДА. Добавки гексана мало влияют на экстрагируемость тиоцианат-анионов. Такой ход зависимостей объясняется также характером распределения электронной плотности на тиоцианат-анионе. Это амбидентный анион, отрицательный заряд которого распределен на атомах серы и азота. Квантово-химические расчеты показывают, что на азоте плотность заряда несколько выше и по этой причине образуются изотиоцианатные комплексы кадмия и цинка. По сравнению с объемным пикрат-анионом плотность заряда на атоме азота тиоцианата значительно выше и добавки «кислых» растворителей увеличивают экстрагируемость тиоцианат-анионов.

Таким образом, оптимальным растворителем для экстракционного извлечения тиоцианатных комплексов металлов подгруппы цинка является гексан и аналогичные предельные углеводороды. Именно при использовании таких растворителей наблюдается максимальная дифференциация обменных свойств в тройной системе: $\text{Me}(\text{SCN})_4^{2-} - \text{SCN}^- - \text{Pic}^-$. «Кислые» растворители – хлороформ и высшие спирты не только понижают сродство тиоцианатных комплексов кобальта и кадмия к пикрату ТНОДА, но одновременно резко усиливают конкурирующую реакцию экстракции фоновых тиоцианат-анионов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Rakhman'ko E. M., Starobinets G. L., Yegorov V. V., Gulevich A. L. Analytical application of high molecular quaternary ammonium salts // *Frezenius J. Anal. Chem.* 1989. Vol. 335. № 1. P. 104–110.
2. Качанович И. В., Тью Ван Биен, Рахманько Е. М. Анионообменная экстракция тиоцианатных комплексов некоторых металлов солями дидециламиноэтил- β -тридециламмония из нейтральных сред // *Журн. неорг. химии.* 1994. Т. 39. № 2. С. 347–352.
3. Abraha Banta, Gordon A. Parker, Dennis G. Tuck. Critical survey of stability constants of complexes of thiocyanate ion // *IUPAC Pure & Appl. Chem.* 1997. Vol. 69. № 7. P. 1489–1548.
4. Гулевич А. Л., Трофименко Е. Е. Анионообменная экстракция кадмия // *Вестн. БГУ. Сер. 2.* 2013. № 1. С. 40–43.
5. Рахманько Е. М., Матвейчук Ю. В., Ясинецкий В. В., Станишевский Л. С. $\text{Zn}(\text{SCN})_4^{2-}$ – селективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС) // *Журн. аналит. химии.* 2013. Т. 68. № 4. С. 355–362.

Поступила в редакцию 25.06.13.

Александр Львович Гулевич – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии.

Глеб Иванович Горбацевич – аспирант кафедры неорганической химии. Научный руководитель – доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии Н. В. Логинова.

Елена Евгеньевна Трофименко – аспирант кафедры аналитической химии. Научный руководитель – А. Л. Гулевич.