УДК 543+553.277

ЦЗЯН СЯО ХУН (КИТАЙ), Ю. А. ПРОЛЕСКОВСКИЙ

ОСАЖДЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ ИЗ ПРИРОДНЫХ РАССОЛОВ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

In this paper possibilities and optimal conditions of effective isolation of magnesium and calcium from natural brines in the form of their complex salts have been studied. Perspectives of practical utilization of obtained complex compounds have been discussed.

В связи с острым дефицитом в республике природных ресурсов актуальна проблема поиска новых нетрадиционных видов минерального сырья, одним из которых могут быть природные рассолы. Рассолы Припятской впадины характеризуются высоким содержанием хлоридов магния, кальция, брома, йода, аммония, множества ценных редких и рассеянных элементов. Уникальный поликомпонентный состав белорусских рассолов позволяет рассматривать их в качестве ценного перспективного промышленного сырья для получения карбонатов магния, кальция, стронция, хлорида натрия, борной кислоты, бромистого натрия, кристаллического йода, лития, рубидия, цезия и др.

Перспективным направлением использования рассолов в химпроизводстве является изучение возможностей выделения магния и кальция, содержание которых в рассолах колеблется в пределах 1020 – 21 745 и 7330 – 116 900 мг/л соответственно [1]. Для выделения указанных щелочноземельных металлов представляет практический интерес метод частичной или полной разгрузки высокоминерализованных природных вод от кальция и магния [2,3]. Установлено, что магний и кальций в растворах можно количественно разделить в форме гидроксидов путем варьирования значения pH среды в узких, неперекрывающихся пределах. Выделяемые гидроксиды после очистки могут быть использованы для получения дефицитных соединений магния и кальция высокой чистоты.

Цель данной работы – изучение возможностей эффективного выделения магния и кальция из высокоминерализованных рассолов в форме комплексных солей и перспектив их практического использования.

Полученные комплексные соли магния и кальция могут быть использованы в качестве модифицированных сорбентов для анализа природных вод [4], очистки почв, донных отложений, растительных объектов от тяжелых металлов, радионуклидов цезия и стронция. Двойной фосфат магния-аммония является ценным минеральным удобрением и может быть рекомендован для химического известкования кислых почв. Как полупродук рассолы с повышенным содержанием кальция и магния используются в качестве минеральной подкормки для сельскохозяйственных животных и средства защиты от радионуклидов. Актуальность данной работы состоит в том, что в масштабах Республики Беларусь вопросы использования природных рассолов как химического сырья мало изучены и практически не решены.

Материал и методика

Одной из достаточно сложных задач в этом плане является количественное определение смеси магния и кальция при их совместном присутствии в природных объектах сложного химического состава. Она может быть успешно решена фотометрическими методами. Одним из удобных и достаточно точных считается метод определения кальция и магния в природных водах, разработанный Анисимовой и Умаровой [5]. Недостатками данной методики является то, что определение кальция и магния проводилось на ФЭК-56М при грубом учете длин волн, соответствующих максимумам светопоглощения комплексов. Нами была модернизирована и усовершенствована методика количественного определения магния и кальция с использованием спектрофотометра Specord (Германия); рассчитаны молярные коэффициенты поглощения комплексов кальция и магния с индикатором эриохромом черным-Т(ЭХЧ–Т) при длинах волн 490 и 540 нм: уточнены

This document has been edited with Infix PDF Editor - free for non-commercial use.

To remove this notice, visit: www.iceni.com/unlock.htm

расчетные формулы для определения концентраций кальция и магния и проведено определение этих катионов в природных водах различного типа.

Для определения концентрации кальция и магния в природных водах взятую пробу разбавляют и переносят в мерную колбу объемом 50 мл, доводят pH до ~ 11 - децинормальным раствором гидроксида натрия и прибавляют три капли 2%-го раствора ЭХЧ–Т. Измеряют оптическую плотность растворов при длинах волн 490 и 540 нм и определяют концентрацию кальция и магния по расчетным формулам:

$$C_1 = \frac{\varepsilon_{1(\lambda_2)} \frac{D_{(\lambda_1)}}{l} - \varepsilon_{1(\lambda_1)} \frac{D_{(\lambda_2)}}{l}}{\varepsilon_{2(\lambda_1)} \cdot \varepsilon_{1(\lambda_2)} - \varepsilon_{2(\lambda_2)} \cdot \varepsilon_{1(\lambda_1)}},$$

$$C_2 = \frac{\varepsilon_{2(\lambda_2)} \frac{D_{(\lambda_1)}}{l} - \varepsilon_{2(\lambda_1)} \frac{D_{(\lambda_2)}}{l}}{\varepsilon_{1(\lambda_1)} \cdot \varepsilon_{2(\lambda_2)} - \varepsilon_{1(\lambda_2)} \cdot \varepsilon_{2(\lambda_1)}},$$

где C_1 и C_2 – концентрации кальция и магния (в моль/л) соответственно; $\varepsilon_{(\lambda_1)}$ и $\varepsilon_{(\lambda_2)}$ – молярные коэффициенты поглощения комплексов; D – оптическая плотность растворов.

Полученные данные свидетельствуют о том, что оптическая плотность исследуемых растворов находилась в пределах 0,70 – 1,31, а концентрация кальция и магния соответственно – 1,49 – 5440 мг/л и 0,21 – 2569 мг/л. Ошибка спектрофотометрического определения колебалась от 3,20 до 4,84%. Результаты спектрофотометрического определения состава рассолов удовлетворительно согласуются с данными методов пламенной фотометрии и титриметрического анализа [6].

Предложенную методику можно использовать для определения кальция и магния при их совместном присутствии в пресных, маломинерализованных водах и концентрированных природных рассолах (с учетом разведения в зависимости от общей минерализации рассола).

Результаты и их обсуждение

Как показали исследования, метод дробного осаждения не дает полного количественного разделения магния и кальция. Поэтому для решения поставленной задачи было проведено осаждение магния в виде двойной соли магний-аммонийного фосфата раствором гидрофосфата натрия:

$$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_4OH \rightarrow MgNH_4PO_4 \downarrow + H_2O\,.$$

С целью получения качественного крупнокристаллического осадка магний-аммонийного фосфата изучены оптимальные условия проведения реакций осаждения. Установлено, что при оптимальных условиях (pH=9, температура 20°С, время перемешивания 3 мин., время отстаивания осадка 60 мин.) магний может быть эффективно осажден из рассолов с практическим выходом от 90 до 99% в виде двойной соли магний-аммонийного фосфата.

Для очистки осадка двойной соли его растворяли в соляной кислоте, медленно переосаждали, прибавляя аммиак до щелочной реакции и оставляли на 12 ч. Кристаллы промывали дистиллированной водой и высушивали 6 ч при температуре 40°С. При указанной температуре двойная соль магний-аммонийного фосфата имеет постоянный состав, отвечающий формуле $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$.

Осаждение кальция и выделение его в виде осадка из минерализованных растворов проводили, используя химическую реакцию:

$$Ca^{2+} + K^+ + NH_4^+ + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow CaKNH_4[Fe(CN)_6]\downarrow$$

Удовлетворительные результаты получения кальций-аммонийного гексацианоферрата (II) указывают на необходимость соблюдения последователь-

This document has been edited with Infix PDF Editor - free for non-commercial use.
To remove this notice, visit: www.iceni.com/unlock.htm

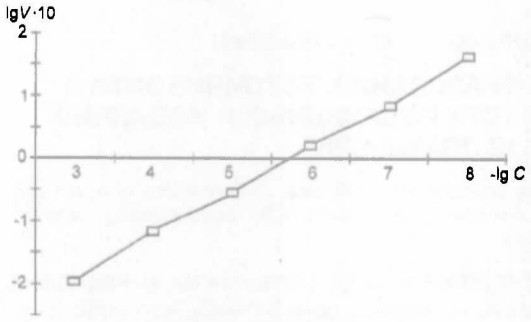
ных операций: буферным аммонийно-аммиачным раствором создают в исследуемом образце pH 9, смесь нагревают до 60°С и осаждают равным объемом насыщенного раствора гексацианоферрата калия, созревание осадка происходит за 6 ч на водяной бане. Процесс созревания ускоряется при добавлении к полученной гетерогенной системе нескольких капель этилового спирта или ацетона. Для получения белого кристаллического осадка комплексной соли кальция органические вещества предварительно удаляют.

Использование данной химической реакции позволяет отделить кальций от некоторых сопутствующих катионов. Магний и стронций с гексацианоферратом (II) калия не образуют осадков. Целый ряд элементов (Ba^{2+}, Zn^{2+}. Ni^{2+}. Cu^{2+} и др.) также могут осаждаться гексацианоферратом, однако в природных рассолах концентрации этих элементов недостаточны для достижения произведения растворимости образующихся комплексных солей.

В качестве примера аналитического использования синтезированных комплексных солей как модифицированных поверхностных сорбентов на оксиде алюминия приведены результаты сорбционно-колористического определения серебра в концентрированных природных рассолах Припятской впадины. Предварительные исследования проводились на модельных растворах с концентрациями нитрата серебра в пределах 10^{-2} –10^{-6} моль/л. Обнаружена определенная количественная связь между объемом раствора, пропущенным через хроматографическую колонку, и концентрацией сорбируемого элемента. На основе экспериментальных данных построен график для сорбционно-колористического определения серебра (рисунок). Градуировочные графики в логарифмической форме обычно прямолинейны и отвечают уравнению:

$$\lg V = \lg V_0 - n\lg C_M,$$

где C_M – концентрация определяемого металла; V – объем прошедшего через датчик раствора до появления окрашенной зоны; V_0 и n – константы.



Зависимость логарифма объема фильтруемого раствора от обратного логарифма концентраций сорбируемого элемента

Как показали исследования [9], важнейшими факторами, влияющими на градуировочные функции, являются pH среды и присутствие комплексообразующих веществ, а также ионная сила раствора при вьюоких ее значениях (>2). Авторами цитируемой работы установлено, что датчики на основе изученных сорбентов дают практически постоянные показания в интервале pH 4 – 10. При более низких и более высоких значениях pH наблюдаются отклонения в сторону более низких значений V.

Значения pH изучаемых нами природных рассолов колебались от 4,44 до 7,06, что не выходит за рамки указанного интервала. При анализе концентрированных рассолов, отличающихся сложным химическим составом, также необходимо учитывать и контролировать ионную силу раствора.

Результаты сорбционно-колористического определения серебра приведены в таблице. Для сравнительной оценки представлены также результа-

Результаты сорбционно-колористического, фотометрического и титриметрического определения серебра в природных рассолах (активный компонент магний-аммонийный фосфат, n=3, p=0,95)

Наименование и номер скважины	pH	Содержание серебра, мг/л					
		1		2		3	
Вишанская, БКНС	7,06	76,4	2,3	75,0	4,5	74,4	5,5
Боровская, 1	5,80	55,2	3,1	58,4	3,6	59,4	2,6
Чкаловская, 9	4,57	47,0	2,6	49,3	3,1	56,0	2,7
Ю-Оземлинская, 5	4,44	25,4	1,4	23,8	1,5	28,7	1,3

Примечание: 1 – сорбционно-колористический метод; 2 – фотометрический метод; 3 – титриметрический метод с роданидом калия

This document has been edited with Infix PDF Editor - free for non-commercial use.
To remove this notice, visit: www.iceni.com/unlock.htm

ты фотометрического и титриметрического определения серебра в анализируемых рассолах с использованием роданида калия [7,8].

Удовлетворительная воспроизводимость результатов определения серебра и сходимость с данными фотометрического и титриметрического анализа служат основанием для более широкого сорбционно-колористического метода в химико-аналитическом контроле микроэлементного состава природных рассолов.

1. Пролесковский Ю. А., Свириденко В. Г., Альтшулер П. Г. и др. // Проблемы экологии и природопользования в Гомельском регионе: Сб. ст. / Под ред. В. В. Валетова. Мн., 1996. С. 192.

2. Ходжамамедов А. М., Аманов К. Б., Овезова О. и др. // Изв. АН ТССР. 1978. № 20. С. 115.

3. Цзян Сяо Хун, Пролесковский Ю. А. Оценка возможностей извлечения магния и кальция из природных рассолов Припятской впадины: Тез. докл. I Междунар. науч.-практ. конф. Гомель, 1998. Т. 1. Ч 2. С. 68.

4. Мечковский С. А., Абугоффа А. А., Муравская Н. В. //Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1993. № 1. С. 25.

5. Анисимова Л. Г., Умарова Н. Ф. // Физико-химические методы анализа и контроля производства. Махачкала, 1976. Вып. 2. С. 12.

6. Пролесковский Ю. А., Цзян Сяо Хун, Свириденко В.Г. и др. // Влияние комплексных микроудобрений на накопление щелочноземельных элементов в растениях при техногенной нагрузке: Тез. докл. XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. М., 1998. С. 214.

7. Пятницкий Н.В., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра М., 1975.

8. Свириденко В. Г., Пролесковский Ю. А., Мечковский С. А. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1997. № 1. С. 7.

9. Мечковский С. А., Неокладнова Л. Н., Заневская Ю. В. и др. // Национальная политика в области здорового питания в Республике Беларусь: Мат. междунар. конф. Мн., 1997. С.164.

Поступила в редакцию 15.04.99.

УДК 542.61

Е.М. РАХМАНЬКО, Т. М. ЯКИМЕНКО, М. Я. ТАРАЗЕВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ, УСТОЙЧИВОСТИ И ЭКСТРАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ РОДАНИДНЫХ И ИОДИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(IV)

The conditions of formation, stability in aqua solutions with difference concentrations of ligand and extraction ability of thiocyanate and iodide complexes of platinum (IV) corresponding salts of trinonyloctadetsylammonum have been investigated.

Многие металлы хорошо экстрагируются в виде роданидных и иодидных комплексов растворами четвертичных аммонийных солей (ЧАС), что используется в аналитической химии для их экстракционно-фотометрического определения. Известна хорошая экстрагируемость роданидных комплексов кобальта и цинка состава $Me(CNS)_4^{2-}$[1], иодидных комплексов висмута (BiI_4^-), кадмия (CdI_4^{2-}), свинца и ртути состава MeI_3^-[2]. Из металлов платиновой группы в виде роданидов экстрагируют палладий и родий [3].

В данной работе изучены условия образования, устойчивости и возможности экстракции роданидных и иодидных комплексов Pt(IV). В научной литературе практически отсутствуют сведения по анионообменной экстракции роданидных и иодидных комплексов Pt(IV).

Авторами были использованы роданид калия, иодид калия, растворы платинохлористоводородной кислоты, толуол, хлороформ, хлоридные, роданидные и иодидные соли тринонилоктодециламмония (ТНОДА).

В литературе описан комплекс платины(IV) с роданид-ионами состава $[Pt(CNS)_6]^{2-}$ красно-оранжевого цвета, образующийся при действии KCNS на $H_2[PtCl_6]$ [4].

Для изучения условий образования данного комплекса было исследовано 10 систем с различным соотношением исходных веществ: $H_2[PtCl_6]$ на фоне соляной кислоты и раствора KCNS. Контроль состояния систем осуществлялся

This document has been edited with Infix PDF Editor - free for non-commercial use.

To remove this notice, visit: www.iceni.com/unlock.htm