

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

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

ЭКСТРАКЦИЯ СЕРЕБРА (I) РАСПЛАВОМ СМЕСИ ГИДРОХЛОРИДА СЕМИКАРБАЗИДА И СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Күміс (I)-ді экстракциялауда семикарбазид гидрохлориді мен стеарин қышқылы қоспасының балқымасын қолдану оны бөліп алу мен шоғырландыру мүмкіндігін арттырады. Экстракция барысында қатты фаза сұйық фазадан анық бөлінеді. Алынған қатты экстрактілерді стандартты салыстыру үлгілері ретінде қолдануға болады.

The usage of the mixture of a stearic acid with a semicarbazide hydrochloride increases recovery degree and concentration of silver (I) on extraction. On the process of extraction distinctly separates solid phase from liquid phase. Curve extractions move into the area of a low pH meaning. Received solid extracts can be used as standard examples of comparison.

Экстракция ионов металлов легкоплавкими органическими веществами (ЛОВ) является более эффективным методом определения ионов благородных и редких металлов. В настоящее время все более широкое применение находят смеси ЛОВ с экстрагентом. Большой практический и теоретический интерес представляют некоторые S, O, N-содержащие органические экстрагенты [1, 2], одним из которых является гидрохлорид семикарбазида.

Имея три координационно-активных центра, семикарбазид обладает склонностью к образованию комплексных соединений с переходными металлами. В соединениях, в зависимости от числа молекул лиганда, реализуются прочные пятичленные хелатные узлы MeNO , MeN_2O_2 и MeN_3O_3 , где бидентатные молекулы семикарбазида связаны с ионом металла-комплексообразователя через атом кислорода карбонильной группы и терминальный атом азота. Весьма разнообразны области применения семикарбазида. Он широко используется для синтеза препаратов, обладающих противовирусной активностью, гербицидов, стимуляторов роста растений, аналитического реагента.

Как монодентатный лиганд семикарбазид координируется через атом серы в соединениях, образованных с ионами Cu(I) , Ag(I) , Hg(II) , т.е. ионами металлов, имеющих электронную конфигурацию d^{10} и характеризующихся большими размерами и легкой поляризуемостью [3].

Существует небольшое число комплексных соединений типа $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{NHCONH}_2)_2 \text{NaI}$ (NaI — галоген), для которых на основании их низкой растворимости предложена полимерная структура. Семикарбазид ведет себя в них как бидентатно-мостиковый лиганд [4].

Поскольку свободный семикарбазид неустойчив, применяют его в виде гидрохлорида.

Изучена экстракция ионов серебра (I) бинарными экстрагентами — солями аминов и органических кислот. Использование производных аминоксидов позволяет эффективно и селективно извлекать серебро (I) из кислых растворов [2].

Серебро количественно экстрагируется четыреххлористым углеродом в присутствии раствора NaDDC в интервале pH 4–11, а в интервале pH 4–7 экстрагируется избытком дитизона в четыреххлористом углероде [3]. Недостатком применения жидких органических растворителей является их высокая токсичность и летучесть.

Опубликовано много работ, посвященных спектрофотометрическим методам определения серебра, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки в отношении чувствительности, селективности и скорости определения [5–8].

Спектрофотометрические методы, используемые в анализе, часто бывают недостаточно селективными для определения серебра в объектах окружающей среды. Значительные достоинства экстракции серебра (I) расплавом смеси гидрохлорида семикарбазида и стеариновой кислоты делают этот метод предпочтительным.

В настоящей работе исследованы количественные характеристики экстракции серебра (I) расплавом смеси гидрохлорида семикарбазида и стеариновой кислоты.

Экспериментальная часть

Реагенты, аппаратура и техника эксперимента. Стандартный раствор серебра (I) готовили растворением навески нитрата серебра (I) квалификации (ч.д.а.) в слегка подкисленной азотной ки-

слотой деионизованной воде. Рабочие растворы готовили разбавлением стандартного раствора серебра (I) деионизованной водой, которую получали на Деионизаторе-301 Аквилон.

Контроль степени экстракции серебра (I) проводили по водной фазе на атомно-абсорбционном спектрофотометре «КВАНТ-Z.ЭТА» с электротермическим атомизатором. Использовали графитовые трубки «SGL Carbon» (Германия), лампу с полым катодом на серебро («Кортек», Россия). В качестве защитного газа использовали аргон высокой чистоты. Графитовую кювету предварительно обжигали.

Экстракция проходила в термостатируемом стеклянном экстракционном сосуде. Температурный режим варьировали с помощью термостата марки У1-ТЖ-0-03. Техника эксперимента заключалась в следующем: в сосуд наливали водный раствор серебра (I) с определенным значением pH, который измеряли иономером Эксперт-001. После установления соответствующей температуры в сосуд добавляли рассчитанное количество смеси хлорида семикарбазида и стеариновой кислоты. По достижении равновесия смесь сливали в стакан. Твердый экстракт отделяли декантацией водой, в водной фазе после экстракции определяли pH раствора. Опыты проводили при соотношении объемов органической и водной фазы 1:5 и температуре $(80 \pm 1)^\circ\text{C}$. Спектры диффузионного отражения снимали на спектрофотометре Cary 100 Scan UV-visible Spectrophotometer.

После экстракции количество металла в органической фазе определяли непосредственно в твердых экстрактах, а также по разности между начальной концентрацией серебра (I) и его концентрацией в водной фазе.

Результаты и их обсуждение

Исследованы количественные характеристики экстрагирования серебра (I) расплавом смеси гидрохлорида семикарбазида и стеариновой кислоты и на основе изучения влияния различных факторов на количественные характеристики определены оптимальные условия количественного извлечения серебра (I). Контроль экстракции осуществляли методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Для проведения атомно-абсорбционных определений предварительно были установлены аналитические условия измерений и определен температурный режим, которые были приведены ранее в [9].

Для построения градуировочного графика в атомизатор вводили раствор одинакового объема, но с разным содержанием серебра. Абсорбцию растворов снимали в вышеуказанных аналитических условиях измерений.

По результатам анализа был построен градуировочный график (рис. 1.). Угол наклона данного графика полностью совпадает с графиком, приведенным в программе спектрометра, что указывает на правильность приготовления стандартных растворов.

Влияние pH водного раствора проводилось при концентрации ионов серебра 1 мг/мл в интервале pH 1–8, время контакта фаз 3 минуты. Данные приведены в таблице 1. Построена кривая экстракции серебра (I), из которой следует, что при равновесном значении $\text{pH}=3,6$ степень экстракции достигает 98,26 %.

На основе данных кривой экстракции серебра построена зависимость коэффициента распределения от равновесного pH водного раствора (рис. 2). Тангенс угла наклона данной зависимости равен примерно 1. Это позволяет предположить, что в процессе экстракции выделяется один протон.

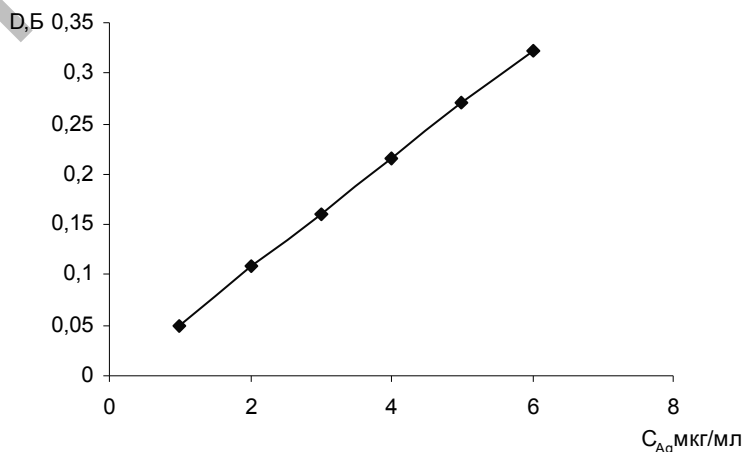


Рис. 1. Градуировочный график атомно-абсорбционного определения серебра (I)

Результаты экстракции серебра гидрохлоридом семикарбазида при различных значениях pH
 $m(\text{СК}) = 4,265 \text{ г}$, $V_{\text{в.ф.}} = 20 \text{ мл}$

pH	0,84	1,01	1,48	2,53	2,77	3,60
$C_{\text{водн.}}(\text{Ag})$, моль/л	$1,771 \cdot 10^{-4}$	$1,771 \cdot 10^{-4}$	$1,771 \cdot 10^{-4}$	$1,771 \cdot 10^{-5}$	$1,771 \cdot 10^{-5}$	$1,771 \cdot 10^{-6}$
$C_{\text{орг.}}(\text{Ag})$, моль/л	$2,907 \cdot 10^{-4}$	$2,963 \cdot 10^{-4}$	$3,307 \cdot 10^{-4}$	$4,417 \cdot 10^{-4}$	$4,491 \cdot 10^{-4}$	$4,592 \cdot 10^{-4}$
R , %	62,1000	63,4020	70,6740	94,5020	96,0700	98,2600
D	0,2143	0,2386	0,3839	1,2368	1,4000	1,9600

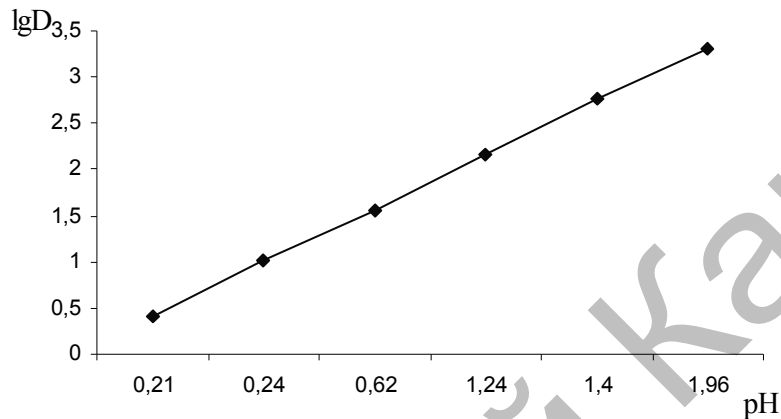
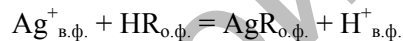


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения от равновесного pH водного раствора

Возможная схема экстракции следующая:



Исследование возможности сольватации молекул экстрагента проведено на основе изучения зависимости коэффициента распределения от концентрации реагента в расплаве стеариновой кислоты. Концентрация водного раствора серебра была постоянная — 1 мг/мл. Концентрация гидрохлорида семикарбазида менялась в интервале 0,03–1,0 М, кислотность ($\text{pH} = 7,01$) и температура ($90 \text{ }^\circ\text{C}$) водного раствора поддерживались постоянными. Получена кривая зависимости $\lg D = f(\lg C_{\text{HR}})$. Расчет показывает, что тангенс угла наклона зависимости $\lg D = f(\lg C_{\text{HR}})$ приближенно равен единице. Из анализа рисунка 3 следует вывод об отсутствии сольватации экстрагирующегося соединения.

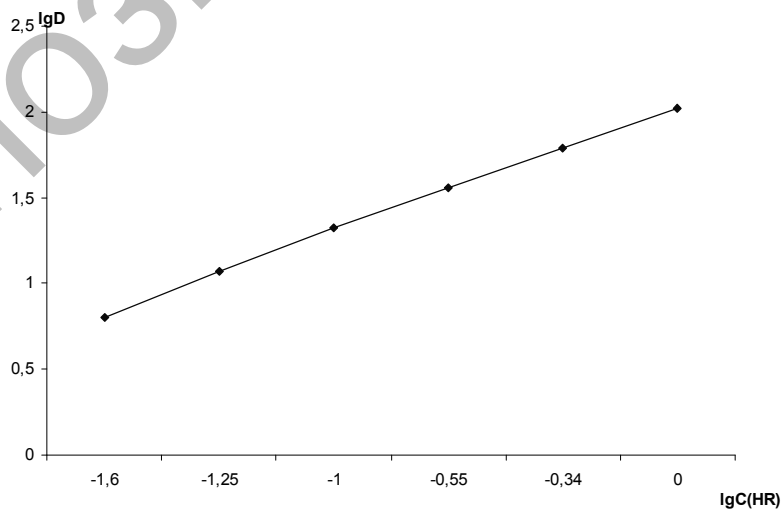


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения серебра от концентрации гидрохлорида семикарбазида

Сведения о влиянии температуры на экстракцию известны из литературных источников, в целях выяснения влияния этого фактора в рассматриваемой системе проводили эксперимент при постоянной концентрации серебра 1 мг/мл, соотношении объемов фаз 1:5 в интервале температур 70–90 °С. Данный интервал был выбран с учетом температуры плавления стеариновой кислоты ($T_{\text{пл}} = 80$ °С). Полученные результаты показали, что изменение температуры экстракции серебра в указанном интервале не влияет на степень извлечения. Независимо от температуры при оптимальных значениях концентрации ионов водорода извлечение серебра количественное и составляет 99,7–99,9 % (рис. 4). Поскольку нецелесообразно повышение температуры выше 90 °С в связи с возможностью потери экстрагента, оптимальной температурой экстракции серебра расплавом стеариновой кислоты и гидрохлорида семикарбазида является интервал 70–90 °С.

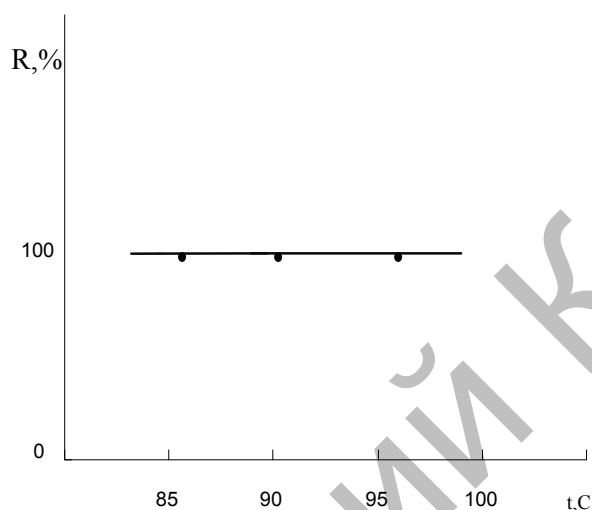


Рис. 4. Влияние температуры на степень экстракции серебра (I)

Для определения возможности абсолютного концентрирования серебра из водного раствора расплавом смеси стеариновой кислоты и гидрохлоридом семикарбазида изучено влияние на экстракцию объемных соотношений водной и органической фаз. Объемные соотношения водной и органической фазы меняли в пределах интервала от 1:5 до 1:100. Расплав органической фазы оставался постоянным (4 мл), а объем водной фазы меняли от 20 мл до 400 мл. В результате найдено, что в данном интервале соотношений объемов степень экстракции остается неизменной и равна 98,55 %.

Изучена экстракция в интервале контакта фаз 1,0–5,0 минут и установлено, что при продолжительности контакта фаз до 3 минут степень экстракции увеличивается, при дальнейшем увеличении времени контакта фаз — остается постоянной. Оптимальным временем количественной экстракции установлено 3 минуты.

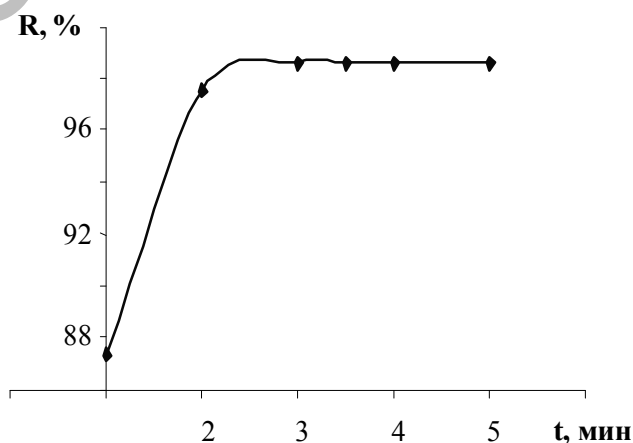


Рис. 5. Влияние времени контакта фаз на степень экстракции серебра

Для установления интервала извлекаемых концентраций серебра при экстракции расплавом смеси стеариновой кислоты с гидрохлоридом семикарбазида проведено изучение влияния концентраций иона металла в водной фазе на степень экстракции. Концентрацию водного раствора серебра меняли в пределах $1 \cdot 10^3$ – $6 \cdot 10^3$ мкг/мл. На рисунке 6 приведена зависимость степени экстракции серебра от концентрации его ионов в водной фазе.

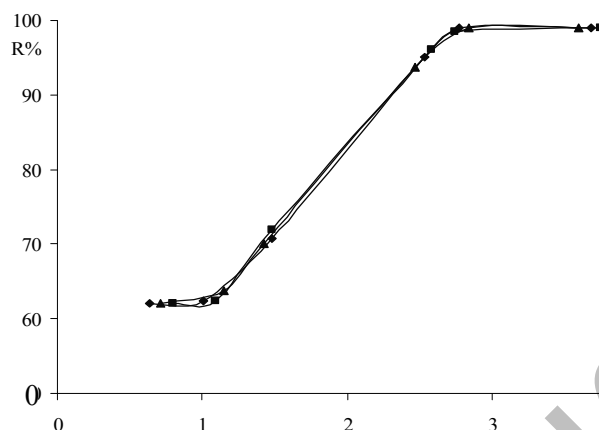


Рис. 6. Влияние концентрации металла на степень экстракции серебра (I): ▲ — $1 \cdot 10^3$ мкг/мл; ■ — $3 \cdot 10^3$ мкг/мл; ◆ — $6 \cdot 10^3$ мкг/мл

Из рисунка 6 видно, что в изученном интервале концентраций металла степень экстракции серебра остается максимальной и не происходит сдвига кривых экстракции, что свидетельствует об отсутствии полимеризации образующихся соединений.

Изучено влияние концентрации гидрохлорида семикарбазида на степень экстракции в пределах концентрации 0,03–1,0 моль/л, результаты эксперимента представлены на рисунке 7. Анализ кривой показывает, что в указанном интервале концентраций реагента экстракция серебра (I) постепенно увеличивается, и при концентрации 0,3 моль/л степень экстракции достигает максимального значения. Из этого следует, что концентрация гидрохлорида семикарбазида в экстракционной системе должна быть не меньше 0,3 моль/л.

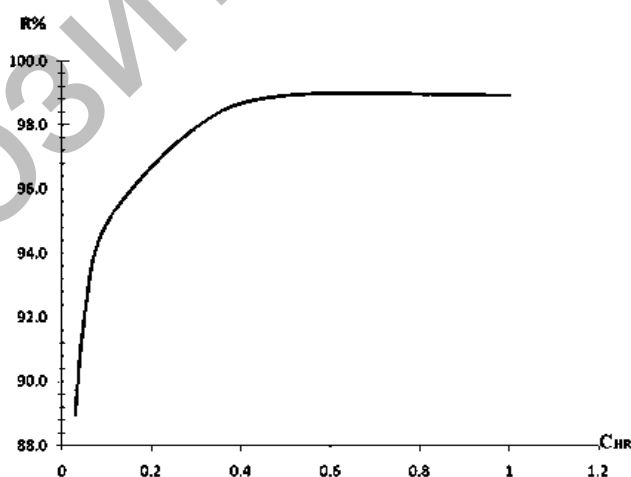


Рис. 7. Зависимость степени экстракции серебра (I) от концентрации реагента

Выводы

На основании систематических исследований экстракции серебра (I) показана возможность его количественного извлечения и 100-кратного концентрирования расплавом смеси гидрохлорида семикарбазида и стеариновой кислоты. Найдено, что оптимальными условиями экстракции являются: pH 7,01, температура 70–90 °С, время контакта фаз 3 минуты, соотношение объемов фаз 1:5–1:100, в

изученном интервале концентрации металла 300–3000 мкг экстракция серебра (I) количественная. Предложена схема экстракционного равновесия, сделан вывод об отсутствии сольватации, гидратации и полимеризации экстрагирующихся соединений.

Список литературы

1. *Ванифатова Н.Г., Золотов Ю.А., Медведь Т.Я.* Экстракция серебра и ртути нейтральными серу, фосфорсодержащими реагентами // Ж. неорг. химии. — 1977. — Т. 22. — № 11. — С. 3103–3105.
2. *Жидкова Т.И.* Экстракция палладия, платины и серебра некоторыми N,S-содержащими экстрагентами // Изв. Сиб. отд. РАН. — 1998. — Т. 21. — № 2. — С. 124–128.
3. *Стары И.* Экстракция хелатов. — М.: Мир, 1966. — 232 с.
4. *Ташенов А.К.* Координационные соединения неорганических кислот с гидразидами и биуретом: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. — Алматы: КазНУ им. аль-Фараби, 1994.
5. *Бургер К.* Органические реагенты в неорганическом анализе. — М.: Мир, 1975. — 272 с.
6. *Пятницкий И.В., Сухан В.В.* Аналитическая химия серебра. — М.: Наука, 1975. — 380 с.
7. *Берестецкий И.В., Тулюпа Ф.М.* Экстракция серебра тиомочевинной // Укр. хим. журнал. — 1988. — Т. 54. — № 12. — С. 1281–1284.
8. *Миронов И.В.* Комплексообразование серебра (I) с тиосульфат-ионом и тиомочевинной в водном растворе при 298,2 К // Ж. неорг. химии. — 1989. — Т. 34. — № 7. — С. 1769–1775.
9. *Тосмаганбетова К.С., Досмагамбетова С.С., Ташенов А.К.* Экстракция серебра (I) расплавом смеси тиосемикарбазида и стеариновой кислоты // Вестн. КарГУ. Сер. Химия. — 2009. — № 1(53). — С. 83–90.