

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **64, №1, 2011** Химический журнал Армении

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.61 + 546.48 + 549.6

**О ХИМИЗМЕ ЭКСТРАКЦИИ КАДМИЯ ОСНОВНЫМИ
ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ**

Ж. М. АРСТАМЯН и С. В. МКРТЧЯН

Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул. А.Манукяна, 1
e-mail: jularm07@yandex.ru

Поступило 5 XI 2010

Изучено взаимодействие йодидного анионного комплекса кадмия с красителями трифенилметанового ряда. Исследовано влияние природы растворителя и других факторов на экстракцию кадмия в присутствии малахитового зеленого. Кадмий извлекается в виде координационно-ненасыщенного комплекса, сольватированного молекулой растворителя.

Табл. 1, библиографических ссылок 13.

Известно, что основные красители с координационно-насыщенными по отношению к галогенид-ионам металлсодержащими анионными комплексами образуют ионные ассоциаты, которые экстрагируются неполярными инертными растворителями (ИР)¹ [1]. Для улучшения экстракции к таким растворителям иногда добавляют активные растворители (АР)² с более высокой диэлектрической проницаемостью (ДП). Экстракция тем больше, чем выше ДП растворителя [2]. В случае извлечения смесями ИР с АР в качестве АР используют растворитель с высокой ДП и малой сольватирующей способностью [3].

Ранее нами были разработаны экстракционно - абсорбциометрические (ЭА) методы определения кадмия с трифенилметановыми (ТФМ)

¹ ИР - не образует сольватов с исследуемым веществом, не экстрагирует или плохо экстрагирует данное вещество. ИР применяют как добавку для улучшения свойств АР [13].

² АР- образует сольваты с экстрагируемым объектом, хорошо извлекает его [13].

красителями: фуксином (Ф) [4], кристаллическим фиолетовым (КФ) [5], бриллиантовым зеленым (БЗ) [6], метиловым зеленым (МЗ) [7].

Показано, что кадмий (II), в отличие от других металлов, входит в состав ионного ассоциата (ИА) в виде координационно-ненасыщенного анионного комплекса CdI_3^- . Об экстракции ИА, включающих такие анионы металлов, данных мало. Показано, что они не извлекаются ИР, а в присутствии донорно-активных растворителей экстракция улучшается [8].

В настоящей работе исследовано влияние природы растворителя и других факторов на экстракцию йодидного анионного комплекса кадмия в присутствии красителя ТФМ ряда – малахитового зеленого (МЗ), т.е. выяснен механизм экстракции кадмия.

Экспериментальная часть

Раствор кадмия готовили растворением $CdCl_2$ в дистиллированной воде. Титр раствора устанавливали комплексонометрическим методом [9]. Рабочие растворы получали разбавлением запасного раствора водой. Навеску красителя (марки “ч.д.а.”) растворяли в дистиллированной воде и отфильтровывали. Раствор йодида калия готовили растворением навески KI (марки “ч.д.а.”) в воде. Оптическую плотность (ОП) окрашенных растворов измеряли на спектрофотометре “СФ-4А”, а спектры поглощения – на “СФ-42”. pH растворов измеряли на потенциометре со стеклянным электродом.

Оптимальные условия экстракции. Для установления оптимальных условий экстракции кадмия (II) опыты проводились в зависимости от основных факторов. Так, в качестве растворителей испытаны как ИР (бензол и его гомологи, CCl_4) АР (эфир уксусной кислоты, условно также дихлорэтан), а также их бинарные смеси. Опыты показали, что ИА йодкадмиата МЗ не извлекается ИР, индивидуальные АР также малопригодны, т. к. сильно извлекают краситель в виде простой соли. Эфиры с разветвленными радикалами экстрагируют хуже, чем их нормальные аналоги. Из АР дихлорэтан (ДП=10.3) извлекает и ИА, и краситель в виде простой соли, т.е. ОП холостого опыта увеличивается, а ОП ИА – уменьшается. Для подавления значения ОП холостого опыта испытаны бинарные смеси дихлорэтана с толуолом, CCl_4 и др. Лучшим растворителем оказалась смесь дихлорэтана с толуолом (1:3), при которой ОП ИА проявляет высокое значение, а реагент извлекается незначительно. Максимум поглощения экстрактов ИА наблюдается при $\lambda=630-634$ нм. Далее измерения проводили при $\lambda=632$ нм.

Изучена зависимость ОП экстрактов ИА от кислотности водной фазы в интервале pH от 0.5 до 7.0 н H_2SO_4 . Оптимальным является интер-

вал от 2.0 до 3.5 н H₂SO₄. Максимальное и постоянное значение ОП ИА получается в присутствии от $5.48 \cdot 10^{-4}$ до $8.22 \cdot 10^{-4}$ моль/л красителя.

Исследовано также влияние концентрации йодид-иона. Опыты показали, что с увеличением концентрации йодид-ионов экстракция кадмия растет, ОП принимает значения от $4 \cdot 10^{-2}$ до $6 \cdot 10^{-2}$ л/л KI. Дальнейшее увеличение концентрации йодид-ионов приводит к уменьшению экстракции кадмия, что связано с образованием координационно-насыщенного комплекса с более высоким зарядом CdI₄²⁻, не экстрагируемого основными красителями.

Методами Асмуса и сдвига равновесия показано, что мольное отношение катиона красителя к аниону йодкадмиата равно 1:1, т.е. в состав ИА кадмий входит в виде координационно-ненасыщенного комплекса CdI₃⁻.

Методом повторной экстракции определен фактор извлечения R=0.97. Кадмий (II) практически полностью извлекается однократной экстракцией. Экстракционное равновесие устанавливается за 0.5-1.0 мин. Окраска экстрактов ИА сохраняется постоянной в течение 34 ч. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается в интервале концентраций кадмия 0.625-10 мкг/мл. Молярный коэффициент погашения $\varepsilon_{632} = 98600 \pm 300$ л·моль⁻¹·см⁻¹. Определению кадмия мешают Co, Cu, Fe.

О химизме экстракции кадмия ТФМ красителями. Основные оптимальные условия экстракции кадмия ТФМ красителями приведены в таблице.

Таблица

Экстракция йодидного комплекса кадмия с основными красителями

Краситель	Растворитель	Кислотность	[KI], М	$\varepsilon \cdot 10^4$
КФ	дихлорэтан-толуол (1:2)	pH 1 (по H ₂ SO ₄)	$3 \cdot 10^{-2} - 7 \cdot 10^{-2}$	9.71
МЗ	дихлорэтан-толуол (1:3)	2-3.5 н H ₂ SO ₄	$4 \cdot 10^{-2} - 6 \cdot 10^{-2}$	9.86
БЗ	дихлорэтан-толуол (1:4)	2 н H ₂ SO ₄	$4 \cdot 10^{-2} - 6 \cdot 10^{-2}$	10.10
МеЗ	бутилацетат	pH 1 (по H ₂ SO ₄)	$3 \cdot 10^{-2} - 7 \cdot 10^{-2}$	9.48
Ф	бутилацетат	pH 2 (по H ₂ SO ₄)	$4 \cdot 10^{-2} - 7 \cdot 10^{-2}$	9.24

Согласно работе [10], экстракция координационно-ненасыщенного комплекса кадмия протекает по сольватному механизму. Координационная сфера металла может дополняться молекулами воды, образуется

[CdI₃·H₂O], который не извлекается в присутствии основного красителя инертными растворителями. Добавление к ним донорно-активного растворителя вытесняет (или блокирует) молекулы воды из внутренней координационной сферы металла и повышает его экстракцию [11].

Среди ионных ассоциатов особое место занимает оксониевые соединения, где молекула растворителя участвует в образовании экстрагируемых комплексов. Кислородсодержащие органические растворители являются более эффективными вследствие основного характера атома кислорода. Основность определяется пространственным расположением электронов у атома кислорода или электронной плотностью. Благодаря этому появляется возможность включить молекулу растворителя в координационную сферу иона металла, обладающего кислотными свойствами, и образовать ИА. Ионы металла по размерам значительно больше, чем протоны, потому при рассмотрении координации стерические факторы особенно важны.

Существует корреляция между основностью АР и экстрагирующей способностью, т.е. чем больше основность АР, тем лучше он экстрагирует.

При выборе АР считают, что важную роль играет их координационная способность, в меньшей степени – ДП. Так, лучшей добавкой к ИР бензолу считают трибутилфосфат (ТБФ), который обладает сильными основными свойствами. Однако опыты проводили при низкой кислотности водной фазы (рН 1-7 по H₂SO₄), где красители проявляют низкую чувствительность ($\varepsilon = 3 \cdot 10^{-4} - 7 \cdot 10^{-4}$) [12].

Из таблицы следует, что ИА кадмия (II) с MeЗ и Ф извлекается только бутилацетатом при рН 1-2 (по H₂SO₄). Это – растворитель III класса³, содержащий полярный атом кислорода, что, как указано выше, способствует улучшению экстракции [11].

В отличие от ТБФ дихлорэтан не проявляет сильные основные свойства, обладает высокой ДП (10.3) и малой сольватирующей способностью [3]. Дихлорэтан хорошо экстрагирует как ИА кадмия с красителем, так и краситель в виде простой соли. Добавка ИР толуола улучшает свойства дихлорэтана, способствует подавлению ОП холостого опыта и повышению ОП ионного ассоциата. По-видимому, это можно объяснить значительной электростатической сольватацией, которая должна увеличить экстракцию как координационно-насыщенных, так и промежуточных анионных комплексов. Однако влияние ИР толуола и состав смеси растворителей зависят также от кислотности водной фазы. Так, из таблицы следует, что ИА кадмия с КФ извлекается смесью 1:2 дихлорэтана с толуолом при рН 1, с БЗ и МЗ – при более высокой кислотности: БЗ

³ Одна из классификаций растворителей основана на способности их молекул образовывать водородные связи. Различают 5 классов растворителей.

– 2.0 *н* H₂SO₄, МЗ – 2.0-3.5 *н* H₂SO₄, смесью дихлорэтана и толуола 1:4 (БЗ), 1:3 (МЗ). Возможно, конкурентная способность воды снижается при использовании высокой концентрации кислоты. При этом экстракция улучшается благодаря сильному уменьшению активности воды и из-за уменьшения ДП, что способствует образованию ионных пар.

С другой стороны, согласно [13], дихлорэтан является растворителем IV класса, который содержит активные атомы водорода. Возможно, смесь дихлорэтана с толуолом блокирует молекулы воды за счет водородной связи.

Таким образом, кадмий извлекается изученными ТФМ красителями в виде координационно-ненасыщенного йодидного комплекса, сольватированного молекулой растворителя. Состав экстрагируемых соединений – B[CdI₃.S], где B – катион красителя, S – AP или вода. Полученные нами результаты позволяют понять природу влияния AP на экстракцию ИА, включая также промежуточные анионные комплексы. ОП экстрактов и степень извлечения кадмия сильно зависят от природы красителя, AP, ИР, а также их способности к координации и от величины ДП.

ՀԻՄՆԱՅԻՆ ԵՌՖԵՆԻԼՄԵԹԱՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹԵՐՈՎ ԿԱԴՄԻՈՒՄԻ ԼՈՒՍԱՀԱՆՄԱՆ ՔԻՄԻՋՄԸ

Ժ. Մ. ԱՌՏԱՄՅԱՆ և Ս. Վ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ

Հետազոտված է կադմիումի յոդիդային անիոնային կոմպլեքսի փոխազդեցությունը եռֆենիլմեթանային շարքի ներկանյութերի հետ: Ուսումնասիրվել է լուծիչի, միջավայրի թթվայնության, յոդիդի կոնցենտրացիայի և այլ գործոնների ազդեցությունը դահանակե կանաչի ներկայությամբ կադմիումի լուծահանման վրա: Կադմիումը լուծահանվում է կոորդինացիոն-չհագեցած կոմպլեքսի ձևով՝ սովատացված լուծիչի (S) մոլեկուլով [CdI₃(S)]:

Ցույց է տրվել, որ կադմիումի լուծահանումը կախված է ներկանյութի, իներտ և դոնորաակտիվ լուծիչների բնույթից, նրանց կոորդինացման ընդունակությունից:

THE CHEMISM OF SOLVENT EXTRACTION OF CADMIUM WITH BASIC TRIPHENYLMETHANE DYES

Zh.M. ARSTAMYAN and S.V. MKRTCHYAN

Yerevan State University
1 A.Manoukian Str., Yerevan, 0025, Armenia
e-mail: jularm07@yandex.ru

The interaction of iodide complex of cadmium with basic triphenylmethane dyes have been investigated. The effects of nature of solvents, acidity, concentration of iodide and other factors on the solvent extraction of cadmium with malachite green have been examined. Cadmium is extracted with the dyes as coordinatively unsaturated iodide complex solvated with solvent (S) molecule [CdI₃.S].

In the extraction of such an ion associate the coordination power of the solvent (depending on its basicity, less extent, dielectric constant) plays an important role.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Блюм И.А.* Экстракционно-фотометрические методы анализа. М., Наука, 1970.
- [2] *Киш П.П., Онищенко Ю.К.* // ЖАХ, 1974, т. 29, №1, с.102.
- [3] *Золотов Ю.А., Киш П.П., Багреев В.В., Погойда И.И.* // ЖАХ, 1974, т.29, №2, с.221.
- [4] *Арстамян Ж.М., Мкртчян С.В.* // Информационные технологии и управление, 2007, №6, с.146.
- [5] *Арстамян Ж.М., Мкртчян С.В.* // Ученые записки ЕГУ, 2009, №1, с.29.
- [6] *Арстамян Ж.М., Мкртчян С.В.* // Хим. ж. Армении, 2010, т.63, №2, с. 220
- [7] *Мкртчян С.В., Арстамян Ж.М.* // Ученые записки ЕГУ, 2010, №3, с.19
- [8] *Спиваков Б.Я., Стоянов Е.С., Золотов Ю.А.* // ДАН СССР, 1975, т.220, №2, с.392.
- [9] *Щербов Д.П., Матвеев М.А.* Аналитическая химия кадмия, М., Наука, 1973, с.162.
- [10] *Киш П.П., Зимомря И.И.* // Зав. лаб., 1969, т.35, №5, с.541.
- [11] *Котелянская Л.И., Киш П.П.* // ЖАХ, 1974, т.29, №12, с.1999.
- [12] *Киш П.П., Балог И.И., Спиваков Б.Я., Золотов Ю.А.* // ЖАХ, 1976, т.31, №6, с.1114.
- [13] *Коренман И.М.* Экстракция органических веществ. Горький, 1970, с.62.