

Член-корреспондент АН СССР Ю. А. ЗОЛОТОВ, И. В. СЕРЯКОВА,
Г. А. ВОРОБЬЕВА, А. В. ГЛЕМБОЦКИЙ

ОБ ЭКСТРАКЦИИ МЕТАЛЛОВ НЕЙТРАЛЬНЫМИ СЕРУСОДЕРЖАЩИМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ

Из растворов, содержащих галогенид-ионы или другие неорганические анионы, металлы извлекаются нейтральными экстрагентами в виде анионных металлосодержащих комплексов, нейтральных координационно-сольватированных (смешанных) соединений и координационно-несольватированных нейтральных комплексов ковалентной природы. С точки зрения избирательности извлечения наибольший интерес представляют комплексы последнего типа, однако они немногочисленны. Из соединений первых двух групп с этой точки зрения более важны нейтральные координационно-сольватированные соединения. И анионные, и смешанные комплексы экстрагируются только в присутствии органических соединений, имеющих донорные атомы, однако функции этих атомов различны. Ацидокомплексы извлекаются в основном за счет способности экстрагента к протонизации. При экстракции же координационно-сольватированных комплексов необходимо, чтобы донорный атом экстрагента давал прочную связь с металлом и мог конкурировать с неорганическим лигандом (например, галогенидом) за место в координационной сфере металла. Если такой экстрагент практически не протонируется, то избирательность экстракции нейтральных смешанных комплексов может быть очень высокой. По этой причине особо интересно использование серусодержащих соединений для извлечения халькофильных металлов (металлов класса б по классификации Арланда — Чатта).

Реакция



где M^{m+} — ион металла, X^- — анион минеральной кислоты, а S — серусодержащее соединение; для металлов, образующих прочные связи с серой, например Ag, Au, Pd, Hg, Cu, может сдвигаться вправо, в то время как для большинства других металлов, например Fe или Co, эта реакция сдвинута влево. Поскольку многие нейтральные серусодержащие соединения протонируются с большим трудом (¹), инертные органические разбавители могут экстрагировать только нейтральные комплексы со смешанной координационной сферой (или в некоторых случаях ассоциаты типа $[MS_q]^{m+mX^-}$). Сдвиг реакции в ту или другую сторону, а следовательно, и избирательность экстракционного извлечения, зависит в первую очередь от прочности связей $M-S$ и $M-X$ и от совместимости X и S в координационной сфере. По-видимому, в образовании комплексов со смешанной координационной сферой металла могут принимать участие такие лиганды, которые дают однородные комплексы с данным металлом. Согласно представлениям (^{2, 3}), устойчивость смешанных комплексов значительно повышается, если оба лиганда участвуют в образовании дативных π -связей с атомом металла.

Состав и свойства смешанных соединений могут существенно различаться и в зависимости от условий образования. Интервал концентраций X и S , в котором могут образоваться координационно-сольватированные соединения, вероятно, в первом приближении определяется прочностью

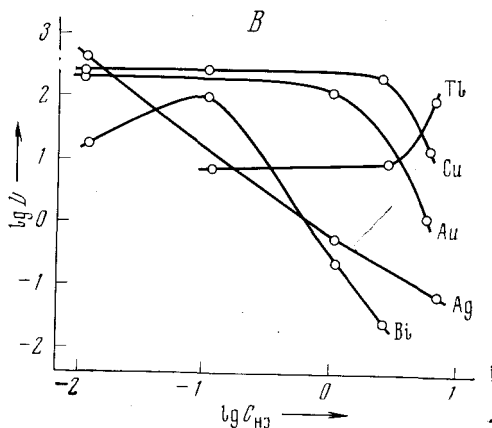
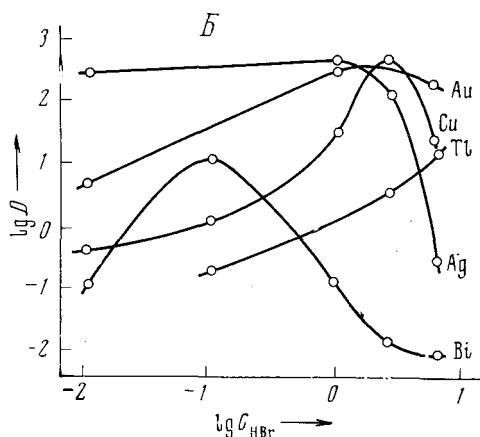
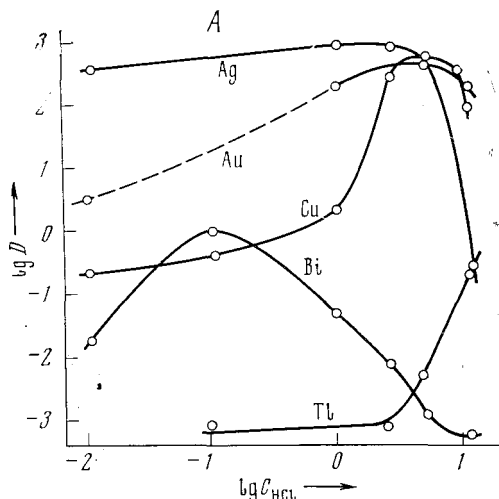
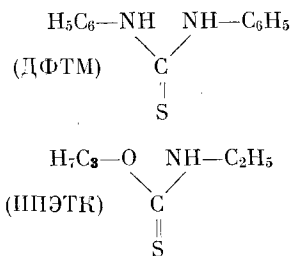


Рис. 1. Экстракция металлов 0,05 M раствором ДФТМ в CHCl_3 в зависимости от $[\text{HCl}]$ (А), от $[\text{HBr}]$ (Б) и от $[\text{HI}]$ (В)

ность извлечения. В присутствии ДФТМ из растворов галогеноводородных кислот хорошо экстрагируются те металлы, которые образуют прочные галогенидные комплексы — Au, Ag, Hg, Tl, Bi, Cu. На рис. 1А показана зависимость коэффициентов распределения этих металлов от концентрации соляной кислоты. Хорошо экстрагируются Ag, Au,

соответствующих однородных комплексов. Поэтому оптимальные условия экстракции для разных металлов будут разными.

Мы изучили экстракцию большого числа металлов из растворов, содержащих различные неорганические лиганды, в присутствии дифенилтиомочевинны (ДФТМ) и О-изопропил - N - этилтионокарбамата (ИПЭТК) (⁴, ⁵), нашедших применение как флотационные реагенты-собиратели. В кислой среде эти реагенты находятся в тионной форме.



Как показывают литературные данные, для большинства металлов комплексообразование с тиомочевинной и ее производными осуществляется за счет донорно-акцепторных свойств атома серы.

Систематически исследована экстракция Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Tl, In, Bi, Mo, W, Fe, Co, Ni 0,05 M растворами ДФТМ и ИПЭТК в хлороформе из растворов HCl , HBr , HI , HNO_3 , H_2SO_4 и HClO_4 . Найдена зависимость коэффициента распределения (D) металлов от концентрации этих кислот в широком интервале. Использовали растворы солей металлов, меченных радиоактивными изотопами, с концентрацией 10^{-5} — 10^{-6} г-ион/л.

Результаты показывают, что природа и концентрация аниона X^- оказывают большое влияние на эффективность и избиратель-

Cu и Hg (кривая для Hg практически совпадает с кривой экстракции Ag), причем извлечение Ag и Hg количественное из 0,01–10 М HCl, а Au* и Cu полностью переходят в органическую фазу только при высоких концентрациях HCl. Их экстракция почти не снижается и при использовании концентрированной HCl, тогда как Ag и Hg в этих условиях экстрагируются уже плохо. Из растворов бромистоводородной кислоты (рис. 1Б) Hg, Ag и Au хорошо экстрагируются в достаточно широком интервале концентрации кислоты; экстракция Cu и Bi проходит через максимум. На рис. 1В

Таблица 1

Экстракция металлов 0,05 М ДФТМ в CHCl₃

Кислота	Концентрация кислоты, мол/л	Хорошо экстрагируются ($D > 10$)*	Плохо экстрагируются ($D < 0,1$)*
HNO ₃	0,1–2,5	Ag; Hg	Zn, Cd, In, Tl, Bi, Mo, W, Fe, Co
H ₂ SO ₄	0,1–5	Ag	{ Zn, Cd, In, Tl, Mo, W, Fe, Co
	0,1–7,5	Hg	
HClO ₄	0,1–10	Ag; Hg	{ Zn, Cd, In, Tl, Mo, W, Fe, Co
	2–6	Cu	
	2,5–10	Bi	

* Частично экстрагируются ($D = 0,5–2$): Cu (5 М H₂SO₄ и 0,1–2,5 М HNO₃); Bi (7,5 М H₂SO₄).

Таблица 2

Экстракция металлов 0,05 М ИПЭТК в CHCl₃

Неорганический лиганд	Хорошо экстрагируются ($D > 10$)	Концентрация лиганда, г-ион/л
Хлорид (KCl + 2,5 М H ₂ SO ₄) Бромид (KBr + 2,5 М H ₂ SO ₄)	Ag	0,1–2,6
	Hg	0,1–2,6
	Ag	0,1–4
	Hg	0,1–0,4
	Au	1–3,3
	Tl	0,1–1
Иодид (KI + 2,5 М H ₂ SO ₄)	Tl	0,1–2
	Au	0,1–2
	Cu	0,1–3,3
	Ag	0,1–2,8
Перхлорат (NaClO ₄ + 2,5 М H ₂ SO ₄) Нитрат (HNO ₃) Сульфат (H ₂ SO ₄)	Hg	0,1–2,8
	Ag	0,1–5
	Hg	0,1–5
	Ag	0,1–20
	Hg	0,1–15

приведены коэффициенты распределения тех же металлов в зависимости от концентрации иодистоводородной кислоты. Хорошо экстрагируются (в широком интервале концентрации HI) медь, золото и таллий.

При экстракции Tl и Bi коэффициенты распределения увеличиваются в ряду HCl < HBr < HI, т. е. симбатно прочности галогенидных комплексов этих металлов. Серебро и ртуть, наоборот, из иодидных растворов экстрагируются хуже, чем из хлоридных и бромидных. Это, очевидно, связано с образованием прочных анионных иодидных комплексов, не экстрагирующихся хлороформом. В этой связи интересно поведение Tl(III), хорошо извлекающегося даже из раствора, содержащего 9 М LiI, хотя высокая

* При экстракции Au из растворов HCl с концентрацией ниже 1 мол/л наблюдается плохой материальный баланс. На рис. 1 эта часть кривой обозначена пунктиром.

прочность его анионного иодидного комплекса хорошо известна. Из растворов с высокой концентрацией иодида таллий экстрагируется очень избирательно. Даже медь, которая также очень хорошо экстрагируется из растворов HI , при этой концентрации I -иона обнаруживает тенденцию к понижению коэффициента распределения.

Очень большая избирательность достигается при экстракции из растворов азотной и серной кислот (табл. 1). Количественно извлекаются только Ag и Hg , причем в достаточно широком интервале концентрации кислот, особенно серной (до $5\text{--}7,5\text{ M}$). Уменьшение коэффициентов распределения при использовании азотнокислых растворов выше 3 M , очевидно, связано с окислением дифенилтиомочевина или с нитрованием аминогрупп реагента. Другие металлы из растворов серной и азотной кислот экстрагируются плохо.

Из перхлоратных растворов экстрагируются Ag , Hg , Bi и Cu . Серебро и ртуть извлекаются количественно в широком интервале концентрации хлорной кислоты. Коэффициент распределения висмута с ростом концентрации HClO_4 резко увеличивается, тогда как экстракция меди проходит через максимум ($2\text{--}6\text{ M HClO}_4$).

Следует подчеркнуть, что при всех исследованных условиях совсем не экстрагируются Fe , Co , Ni и Zn , поэтому они могут быть легко отделены от Ag , Au и ряда других металлов.

При экстракции в присутствии ИПЭТК наблюдается примерно такая же картина (табл. 2). Хорошо экстрагируются Ag , Hg , Tl , Au и Cu . Однако конкурентное влияние галогенидных лигандов, особенно иодида, здесь проявлено сильнее. Так, из иодидных растворов Hg и Ag не экстрагируются, а в присутствии бромидов (начиная уже с $1\text{--}1,5\text{ M KBr}$) эти металлы извлекаются плохо. С меньшими коэффициентами распределения по сравнению с ДФТМ из иодидных растворов экстрагируются Tl и Au .

На основании полученных результатов нами предложен способ избирательной экстракции серебра с помощью ДФТМ из сернокислых растворов (⁶).

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
23 X 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. М. Арнетт, В кн.: Современные проблемы физической органической химии, М., 1967, стр. 195. ² I. Chatt, L. A. Duncanson, L. M. Venazi, J. Chem. Soc., 1955, 4456. ³ S. Kida, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 962 (1961). ⁴ А. В. Глембоцкий, Кандидатская диссертация, М., 1968. ⁵ H. Harris, U.S. Pat., № 269, 635, 1956. ⁶ И. В. Серякова, Г. А. Воробьева, Ю. А. Золотов, ЖАХ, 27, 1840 (1972).