

Konrad OGIOŁDA, Tadeusz PUKAS
Instytut Chemii i Technologii
Nieorganicznej

EKSTRAKCJA ŚLADOWYCH ILOŚCI ANTYMONU, ARSENU I CYNKU
Z ROZTWORÓW SOLI CYNKU W POSTACI KOMPLEKSÓW
DWUETYLÓDWUTIOKARBAMINIANOWYCH

Streszczenie. Przeprowadzono badania ekstrakcji śladowych ilości As(III), Sb(III), Sn(IV) w postaci kompleksów dwuetylodwutiokarbaminianowych z roztworów soli cynku przy użyciu w charakterze ekstrahenta dwuetylodwutiokarbaminianu cynku w rozpuszczalnikach organicznych. Zbadano zależność współczynnika odzysku (R %) badanych jonów od stężenia ekstrahenta, kwasu solnego oraz cynku w fazie wodnej, jak również od rozpuszczalnika i anionu soli cynku.

Stwierdzono możliwość ilościowej ekstrakcji w postaci kompleksów dwuetylodwutiokarbaminianowych mikro ilości As(III) i Sb(III) z roztworów chlorku i siarczanu cynku oraz Sn(IV) z roztworów chlorku cynku.

Kwas dwuetylodwutiokarbaminowy (HDDTK) i jego sole, obok szeregu innych pochodnych kwasu dwutiokarbaminowego, tworzą z dużą grupą metali ciężkich trudnorozpuszczalne w wodzie związki wewnątrzkompleksowe dające się ekstrahować przy użyciu rozpuszczalników niepolarnych, takich jak chloroform, czterochlorek węgla, benzen i inne (1-3).

Związki te wykazują znaczne różnice trwałości, przy czym do stosunkowo najmniej trwałych kompleksów dwuetylodwutiokarbaminianowych zaliczany jest $Zn(DDTK)_2$ (4-7).

Trwałość DDTK antymonu (III), arsenu (III) i cyny (II, IV) w roztworach słabo kwaśnych (pH = 5) i alkalicznych (pH = 8,5,11) zbliżona jest do trwałości $Zn(DDTK)_2$ (4,5), natomiast w roztworach kwaśnych kompleksy DDTK As, Sb i Sn wykazują stosunkowo dużą trwałość w odróżnieniu od nietrwałego również i w tych warunkach $Zn(DDTK)_2$ (6).

W oparciu o różnice trwałości, jakie wykazują w roztworach kwaśnych kompleksy DDTK arsenu, antymonu i cyny w stosunku do $Zn(DDTK)_2$ podjęto badania ekstrakcji mikro ilości arsenu, antymonu i cyny z roztworów soli cynku przy użyciu w charakterze ekstrahenta roztworu $Zn(DDTK)_2$ w rozpuszczalnikach organicznych.

Odczynnik ten nie był dotychczas stosowany do ilościowego wydzielenia arsenu, antymonu i cyny z roztworów soli cynku.

Zagadnienie wydzielenia śladowych ilości arsenu, antymonu i cyny, ze stężonych roztworów soli cynku, wynikło w toku prac nad otrzymywaniem metalicznego cynku i niektórych związków cynku wysokiej czystości (8,9).

1. Część doświadczalna

a) Odczynniki, roztwory

Roztwory $ZnCl_2$, $ZnSO_4$, $Zn(NO_3)_2$ o stężeniu 200 g/dcm^3 - przygotowano przez rozтворzenie odpowiednich ilości ZnO spektr. cz. produkcji Zakładów Doświadczalnych Pol. Śl. w stechiometrycznych objętościach odpowiedniego kwasu solnego, kwasu siarkowego sp. cz. oraz kwasu azotowego spektr. cz. Kwas siarkowy sp. cz. - otrzymano z H_2SO_4 czda metodą destylacji próżniowej.

Kwas solny 6M sp. cz. - otrzymano z HCl czda metodą destylacji. Roztwór wzorcowy $As(III)$ o stężeniu 1 mg/cm^3 - otrzymano przez rozтворzenie $1,320 \text{ g } As_2O_3$ w 20 cm^3 2M roztworu $NaOH$, zakwaszenie 2M kwasem solnym i rozcieńczenie wodą do objętości 1 dcm^3 .

Roztwory robocze o stężeniu $10 \mu\text{g } As(III)/\text{cm}^3$ otrzymano przez rozcieńczenie roztworu podstawowego wodą.

Roztwór wzorcowy $Sb(III)$ o stężeniu 1 mg/cm^3 - otrzymano przez rozтворzenie $2,740 \text{ g } (SbO) KC_4H_6O_6 \cdot 1/2 H_2O$ w kwasie solnym 1:1 i rozcieńczenie roztworu tym kwasem do objętości 1 dcm^3 . Roztwory o stężeniu $10 \mu\text{g } Sb(III)/\text{cm}^3$ otrzymywano przez odpowiednie rozcieńczenie roztworu podstawowego kwasem solnym 1:1.

Roztwór wzorcowy cyny (IV) o stężeniu 1 mg/cm^3 otrzymano przez rozтворzenie $1,000 \text{ g } Sn \text{ met.}$ w 50 cm^3 stęż. H_2SO_4 i rozcieńczenie $0,5M H_2SO_4$ do objętości 1 dcm^3 . Roztwory o stężeniu $10 \mu\text{g } Sn(IV)/\text{cm}^3$ otrzymywano przez odpowiednie rozcieńczenie roztworu podstawowego $0,25 M$ kwasem siarkowym. Zestawy odczynników do oznaczania arsenu metodą błękitu molibdenowego, antymonu - rodaminą B, cyny - fenylfluoronem przygotowano wg $\% \text{ Marczenki (11)}$.

b) Aparatura

Spektrofotometr VSU-1 f-my Zeiss

Pehametr typ OP 401/2

W celu ustalenia optymalnych warunków ekstrakcji arsenu, antymonu i cyny z roztworów soli cynku przy użyciu w charakterze ekstrahenta $Zn(DDTK)_2$ w rozpuszczalnikach organicznych przebadano zależność współczynnika odzysku (R %) badanych jonów od następujących warunków ekstrakcji:

- stężenie ekstrahenta,
- " kwasu solnego w fazie wodnej,
- " cynku " "
- rozpuszczalnika,
- anionu soli cynku.

Przy prowadzeniu ekstrakcji badanych jonów przyjęto następujące warunki ekstrakcji:

- objętość fazy wodnej - 100 cm³ r-ru ZnCl₂
- stężenie cynku w fazie wodnej - 50 g Zn/dcm³
- stężenie badanych jonów - 0,2 μg/cm³
- stężenie roztworu ekstrahenta - Zn(DDTK)₂ w CHCl₃ - 10⁻²M
- objętość fazy organicznej - 15 cm³
- czas kontaktu faz - 10 min.

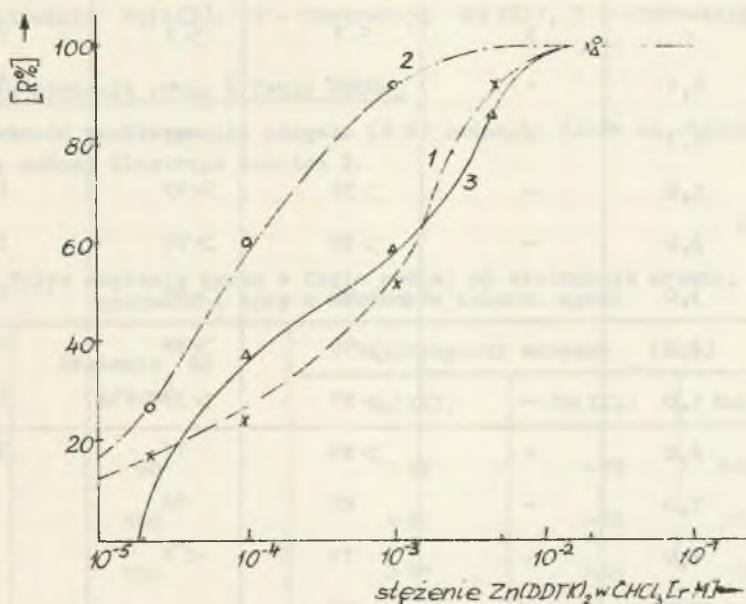
W kolejnych próbach poddawano ekstrakcji tylko jeden z badanych pierwiastków zmieniając kolejno wyszczególnione powyżej warunki.

Efekty ekstrakcji badano metodą spektrofotometryczną. Arsen oznaczano w fazie organicznej po oddestylowaniu rozpuszczalnika przy użyciu błękitu molibdenowego, antymon rodamina B, cynę - fenylofluoronem.

2. Zależność współczynnika odzysku (R %) od stężenia ekstrahenta

Wpływ stężenia ekstrahenta przebadano w zakresie stężeń 2·10⁻²-2·10⁻⁵M. Pierwsze stężenie graniczne odpowiada roztworowi nasycenemu w niektórych rozpuszczalnikach np. CCl₄, drugie roztworowi zawierającemu w podanej objętości minimalny nadmiar odczynnika w stosunku do ilości ekstrahowanych jonów.

Otrzymane wyniki ilustruje rys. 1.



Rys. 1. Zależność współczynnika odzysku [R %] As(III), Sb(III), Sn(IV) z roztworów ZnCl₂ od stężenia Zn(DDTK)₂ w CHCl₃
 1 - ekstrakcja As(III), 2 - ekstrakcja Sb(III), 3 - ekstrakcja Sn(IV)

Zgodnie z przewidywaniami zmniejszenie stężenia ekstrahenta w fazie organicznej powoduje obniżenie efektów ekstrakcji badanych jonów. Współczynnik odzysku (R %) przy stężeniu $2 \cdot 10^{-5}$ M wynosi dla As(III) - 15%, Sb(III) - 30%, Sn(IV) - 1%, podczas gdy przy stężeniu ekstrahenta - $2 \cdot 10^{-2}$ - 10^{-2} M ekstrakcja badanych jonów jest praktycznie całkowita.

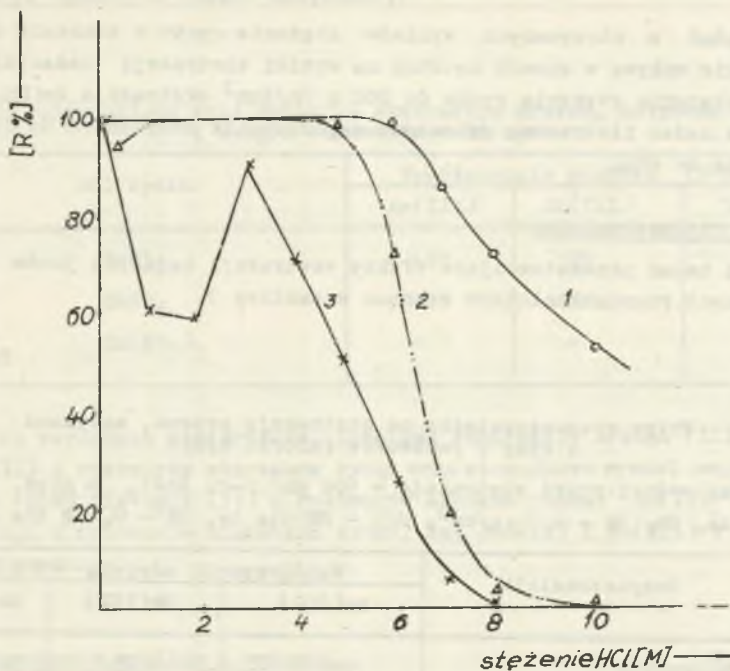
a. Wpływ stężenia kwasu solnego

Wyniki badań ilustrujących wpływ stężenia kwasu solnego na efekty ekstrakcji As(III), Sb(III) i Sn(IV) z roztworów chlorku cynku przedstawiono w tabelicy 1 oraz na rys. 2. Ilościowa ekstrakcja zachodzi jedynie w obecności kwasu solnego o odpowiednim stężeniu - 0,1 - 6M dla As(III), 1 - 5M dla Sb(III) i 0,1M, 3M dla Sn(IV).

Tabela 1

Wpływ kwasu solnego na ekstrakcję arsenu, antymonu i cyny z roztworów chlorku cynku

Ip.	Stężenie HCl M	pH r-ru	Współczynnik odzysku (R %)		
			As(III)	Sb(III)	Sn(IV)
1	-	5	< 1	< 1	< 1
2	-	3	< 1	< 1	70
3	0,1	-	> 99	-	> 99
4	0,3	-	-	95	-
5	1,0	-	> 99	> 99	60
6	2,0	-	> 99	> 99	58
7	3,0	-	> 99	> 99	90
8	4,0	-	> 99	> 99	70
9	5,0	-	> 99	> 99	50
10	6,0	-	> 99	71	25
11	7,0	-	85	18	-
12	8,0	-	71	< 1	-
13	10,0	-	52	-	-



Rys. 2. Wpływ stężenia kwasu solnego na ekstrakcję As(III), Sb(III), Sn(IV) z roztworów chlorku cynku

1 - ekstrakcja As(III), 2 - ekstrakcja Sb(III), 3 - ekstrakcja Sn(IV)

b. Wpływ stężenia cynku w fazie wodnej

Zależność współczynnika odzysku (R %) badanych jonów od stężenia cynku w fazie wodnej ilustruje tablica 2.

Tablica 2

Wpływ stężenia cynku w fazie wodnej na ekstrakcję arsenu, antymonu i cyny z roztworów chlorku cynku

Lp.	Stężenie Zn g/dcm ³	Współczynnik odzysku (R %)		
		As(III)	Sb(III)	Sn(IV)
1	50	>99	>99	>99
2	100	>99	>99	>99
3	150	>99	>99	>99
4	200	>99	>99	65

Jak widać z otrzymanych wyników stężenie cynku w zakresie 50-150^g Zn/dcm³ nie wpływa w sposób istotny na wyniki ekstrakcji badanych jonów. Przy zwiększeniu stężenia cynku do 200 g Zn/dcm³ ekstrakcja As(III), Sb(III) przebiega nadal ilościowo, natomiast współczynnik odzysku (R %) dla Sn(IV) obniża się do 65%.

c. Wpływ rozpuszczalnika

Wyniki badań przedstawiające efekty ekstrakcji badanych jonów przy użyciu innych rozpuszczalników zebrano w tablicy 3.

Tablica 3

Wpływ rozpuszczalnika na ekstrakcję arsenu, antymonu i cyny z roztworów chlorku cynku

Skład fazy wodnej przed ekstrakcją - 100 cm³ r-ru ZnCl₂ o stęż. Zn - 50 g/dcm³, As, Sb, Sn - 0,2 μg/cm³, HCl - 2M dla As, Sb - 0,1 M dla Sn.

Lp.	Rozpuszczalnik	Współczynnik odzysku (R %)		
		As(III)	Sb(III)	Sn(IV)
1	Chloroform	>99	>99	>99
2	Czterochlorek węgla	95	95	90
3	Benzen	85	-	-
4	Eter dwuetylowy	33	-	-
5	Alkohol izoamyłowy	28	-	-
6	Octan butylowy	21	-	-
7	Octan izoamyłowy	23	-	-

Z otrzymanych danych wynika, że efekty ekstrakcji As(III), Sb(III) i Sn(IV) z roztworów chlorku cynku, przy użyciu jako rozpuszczalnika czterochlorku węgla, są jedynie nieco gorsze aniżeli w przypadku ekstrakcji chloroformowym roztworem Zn(DDTK)₂. Przy zastosowaniu innych rozpuszczalników, jak to widać na przykładzie ekstrakcji As(III), współczynnik odzysku jest znacznie niższy.

d. Wpływ anionu soli cynku

W dalszych badaniach ekstrakcję As(III), Sb(III), Sn(IV) prowadzono z innych, poza ZnCl₂, roztworów soli cynku, a mianowicie z roztworów siarczanu i azotanu cynku w obecności odpowiedniego dla danego anionu kwasu o stężeniu 2N dla arsenu i antymonu, 0,1 N dla cyny.

Otrzymane wyniki zebrano w tablicy 4.

Tablica 4

Wpływ anionu soli cynku na ekstrakcję arsenu, antymonu i cyny z roztworów soli cynku

Ip.	Sól cynku	Współczynnik odzysku (R %)		
		As(III)	Sb(III)	Sn(IV)
1	ZnCl ₂	>99	>99	>99
2	ZnSO ₄	>99	>99	< 1
3	Zn(NO ₃) ₂	< 1	-	80

W tych warunkach stwierdzono ilościową ekstrakcję arsenu (III) i antymonu (III) z roztworów siarczynu cynku oraz stosunkowo wysoki współczynnik odzysku (80%) dla cyny (IV) z roztworów azotanu cynku. Sn(IV) nie ulega ekstrakcji z roztworów siarczynu cynku, zaś As(III) i Sb(III) z roztworów azotanu cynku.

3. Podsumowanie wyników i wnioski

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono możliwość ilościowej ekstrakcji w postaci kompleksów dwuetylodwutiokarbaminianowych mikro ilości arsenu (III) i antymonu (III) z stężonych roztworów chlorku i siarczynu cynku oraz cyny (IV) z roztworów chlorku cynku przy użyciu w charakterze ekstrahenta chloroformowego roztworu Zn(DDTK)₂. Ustalono zostały optymalne parametry ekstrakcji badanych jonów z roztworów soli cynku. Otrzymane wyniki wykorzystane zostały do wydzielenia arsenu, antymonu i cyny z roztworów chlorku cynku w opracowanej metodzie otrzymywania metalicznego cynku oraz w preparatyce związków cynku wysokiej czystości. Wyniki te wykorzystano również w analizie chemicznej preparatów cynku wysokiej czystości do wstępnego zagęszczania tych pierwiastków.

LITERATURA

- [1] Marzenko Z.: Odczynniki organiczne w analizie nieorganicznej, PWN, w-wa 1959.
- [2] Thorn G.D., Ludwig R.A.: The dithiocarbamates and related compounds, Elsevier, Amsterdam - New York 1962.
- [3] Stary J.: The solvent extraction of metal chelates, Pergamon Press, Oxford 1964.
- [4] Eckert G.: Z. anal. Chem. 198, 23 (157).
- [5] Bode H., Tusche K.: *ibid.*, 157, 414 (1957).
- [6] Bode H., Neumann F.: *ibid.*, 172, 1 (1960).

- [7] Milanicki A.: Zastosowanie dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego w analizie potencjometrycznej. Praca doktorska, Uniwersytet Warszawski 1961, str. 92.
- [8] Ogińska K.: Ekstrakcja śladowych ilości pierwiastków z roztworów soli cynku dwuetylodwutiokarbaminianem cynku w rozpuszczalnikach organicznych. Praca doktorska, Politechnika Śląska, 1966.
- [9] Ogińska K.: Zesz. Nauk. Pol. Śl., Chemia 50, 67 (1969).
- [10] Ogińska K.: Zesz. Nauk. Pol. Śl., Chemia 53, 71 (1970).
- [11] Marczenko Z.: Kolorymetryczne oznaczanie pierwiastków WNT, Warszawa 1968.

ЭКСТРАКЦИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ СУРЬМЫ, АРСЕНА И ОЛОВА ИЗ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ЦИНКА В ВИДЕ ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Р е з ю м е

Проведено исследование экстракции микроколичеств As(III), Sb(III), Sn(IV) в виде диэтилдитиокарбаматных комплексов из растворов солей цинка в органических растворителях с применением диэтилдитиокарбамата цинка в качестве экстрагента. Исследовано зависимость фактора извлечения (R%) исследованных ионов от концентрации экстрагента, соляной кислоты и цинка в водной фазе, а также от экстрагента и аниона соли цинка. Определено возможность количественной экстракции в виде диэтилдитиокарбаматных комплексов микроколичеств As(III) и Sb(III) из растворов хлорида и сульфата цинка, а также Sn(IV) из растворов хлорида цинка.

EXTRACTION OF TRACE AMOUNTS OF ANTIMONY, ARSENIC AND ZINC SALTS SOLUTIONS IN THE FORM OF DIETHYLDITHIOCARBAMATE COMPLEXES

S u m m a r y

There have been carried out the studies on the extraction of trace amounts of As(III), Sb(III), Sn(IV) in the form of diethyldithiocarbamate complexes, from zinc salts solutions, using zinc diethyldithiocarbamate in organic solvents as extraction solvent. The dependence of the recovery factor (R %) of the examined ions on the extraction solvent concentration, hydrochloric acid concentration and zinc concentration in the aqueous phase, as well as on the solvent and zinc salt anion has been investigated.

A possibility has been found of quantitative extraction, in the form of diethyldithiocarbamate complexes, of microamounts of As(III) and Sb(IV) from zinc chloride and zinc sulfate solutions as well as of Sn(IV) from zinc chloride solutions.