

СООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА СУЛЬФИДОМ КАДМИЯ В ПРИСУТСТВИИ ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТА НАТРИЯ

А. МИЛЛЕР,

кандидат химических наук

Э. ИОХАННЕС

Сульфид кадмия является хорошим коллектором для концентрирования микропримесей многих элементов. На основе этого свойства CdS в поисках рудных месторождений разработан и внедрен широко в практику метод химико-спектрального анализа — способ ВИТР-ЛТИ, позволяющий концентрировать и полуколичественно определять микропримеси Cu, Zn, Pb, Hg, V, W, Mo, Mn, Sn, Ag, Ga, Ge и др. в природных водах [1, 2, 3].

При pH 6—7 сульфид кадмия в присутствии малого количества хлорного железа соосаждает большинство указанных элементов до 80—100%. Однако не все элементы, образующие труднорастворимые сульфиды или гидроокиси, могут быть концентрированы одним коллектором при определенных условиях с достаточной полнотой. В этом и заключается трудность группового концентрирования микропримесей. Из интересующих нас элементов это относится, прежде всего, к никелю и кобальту, плохо соосаждаемым с CdS при pH 6—7 (Co около 60%, Ni 10—30% [1]), и еще хуже соосаждаемым в кислой среде.

Повышение степени соосаждения Ni и Co с целью концентрирования их вместе с другими указанными элементами представляет интерес не только для анализа природных вод, но и для анализа горных пород, в частности эстонских горючих сланцев. Метод группового концентрирования микропримесей соосаждением с CdS в принципе применим и для последних. Однако относительно высокое содержание железа в горючих сланцах (~ 5% Fe₂O₃ в золе) заставляет работать при pH около 3 во избежание осаждения FeS, т. е. в условиях, очень неблагоприятных для соосаждения Ni и Co.

Нами было изучено влияние ДДТК-Na* на соосаждение Ni и Co с CdS. Этот реактив ценен тем, что образует труднорастворимые в воде карбаматы никеля и кобальта при pH от 1,5 до 8—9 [4], в то время как другие широко применяемые органические реактивы на Ni и Co (диметилглиоксим, α-нитрозо-β-нафтол, рубановодородная кислота и др.) дают осадки только в нейтральной или щелочной среде. Хотя применению ДДТК-Na в качестве реактива для отделения, определения и экстракционного концентрирования элементов посвящено много работ, в литературе имеется мало сведений о его использовании в сочетании с неорганическими коллекторами для более полного выделения микропримесей. В. Т. Чуйко и А. У. Маменко [5] концентрировали следы

* Диэтилдитиокарбамат натрия.

меди из растворов солей кадмия и свинца с применением ДДТК-Na. Г. А. Певцов и Т. Г. Манова [6] соосаждали Bi, Sn, Cd и Pb из растворов NaCl и KCl сульфидом меди в присутствии ДДТК-Na. Последний применялся для достижения полноты соосаждения микропримесей. Насколько улучшалось соосаждение от прибавления ДДТК-Na, в статье не указано.

Известно, что железо обладает способностью давать труднорастворимый карбамат при pH ниже 5. В то же время содержание железа в природных водах и горючих сланцах весьма различно. В силу этого опыты ставились для двух случаев:

1) железа в исследуемом растворе мало (природные воды) и оно вводится дополнительно, как предложено в предыдущих работах [2, 3];

2) в растворе присутствуют значительные количества железа (кислотные вытяжки из золы горючих сланцев).

Условием применения ДДТК-Na является предотвращение осаждения железа в количестве, осложняющем спектральный анализ концентрата. В первом случае это достигается введением определенного количества хлорного железа, а во втором — определенного количества ДДТК-Na и регулированием pH раствора.

Первый случай. Опыты проводились с эталонными растворами никеля и кобальта, введенными в определенных количествах в 500 мл дважды дистиллированной воды с соблюдением условий методики ВИТР-ЛТИ. Порядок введения реактивов* в раствор следующий: 1) 2 мл FeCl_3 ** (содержащего 5 мг Fe^{3+}); 2) установка pH на 6—7; 3) 2 мл $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, 0,4 N; 4) 2 мл ДДТК-Na, 2%-ного раствора; 5) 3 мл $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$; 6) 10 мл Na_2S , 0,4 N; 7) 6 мл $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. После прибавления каждого реактива раствор тщательно перемешивали. При введении последней порции $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ в растворе создался некоторый избыток Cd^{2+} , вызвавший быструю коагуляцию осадка. Вес концентрата — 300 мг.

Осадки сульфида кадмия обрабатывали 20 мл царской водки при одновременном нагревании, выпаривали до влажных солей, прибавляли 5 мл концентрированной HCl и снова выпаривали. Соли растворяли в 10—15 мл воды. Содержание Ni и Co определяли колориметрически [7]. Ni — диметилглиоксимом с предварительной экстракцией хлороформом; Co — нитрозо-Р-солью.

Эталоны готовили осаждением сульфида кадмия по данной методике, но без никеля или кобальта. Последние прибавляли к осадку перед обработкой царской водкой, чем достигалось сходство оттенков окраски эталонов и проб.

Для выяснения оптимальных условий концентрирования в присутствии ДДТК-Na изучалась зависимость соосаждения от количества коллектора и pH раствора при разных содержаниях никеля и кобальта. При этом соответственно с изменением количества коллектора изменились кроме FeCl_3 и ДДТК-Na и количества реактивов.

Результаты для никеля приведены в табл. 1.

Соосаждение никеля при pH 6—7 с коллектором в количестве 60 мг сильно понижено. Это объясняется образованием карбамата или гидроокиси железа в зависимости от кислотности раствора. При pH ниже 5 железо осаждается в виде карбамата, а последний является

* Очистка реактивов см. в [9].

** FeCl_3 очищен путем экстракции эфиром из солянокислого раствора с последующей реэкстракцией водой.

Таблица 1

Содержание Ni в растворе, мкг	Соосаждено Ni, %		
	Количество коллектора CdS, мг		
	300 и 150 рН 6—7	60 рН 6—7	60 рН 4
0	0	0	0
5	80	60	80
10	90	60	80—90
50	80—100	—	80—100
100	80—100	—	80—100

лучшим коллектором для никеля, чем гидроокись железа или сульфид кадмия в присутствии ДДТК-На. Для достижения такой же полноты соосаждения при рН 6—7 необходимо работать большими количествами коллектора (150—300 мг).

Отдельной серией опытов было показано, что изменение последовательности введения реактивов в раствор не влияет на результаты анализа.

Поведение кобальта при указанных условиях опыта не отличается от поведения никеля как по качественным, так и по количественным характеристикам (табл. 2).

Концентраты подвергались и спектральному анализу по методике [3]. С применением ДДТК-На чувствительность определения повысилась почти на целый порядок, составляя теперь 1—3 мкг/л.

Второй случай. Относительно высокое содержание железа в кислотных вытяжках золы горючих сланцев и образование карбамата железа при рН ниже 5 требует точного учета количества ДДТК-На. Оно должно удовлетворять следующим двум требованиям: осаждать минимальное количество карбамата железа и в то же время обеспечить максимальное соосаждение никеля и кобальта. Кроме того, следует учитывать, что при рН 3, наиболее подходящем для концентрирования ряда элементов группы сероводорода и сульфида аммония, раствор ДДТК-На неустойчив. По данным Х. Бодэ [8], полупериод его разложения при рН 3 равен 3 сек.

Последнее обстоятельство заставило изучать вопрос о целесообразности введения реактива в раствор в виде ДДТК-На или в виде готового осадка карбамата железа. Также подвергалась изучению зависимость степени соосаждения Ni и Co от количества ДДТК-На.

Соосаждение проводилось из 150 мл дважды дистиллированной воды, содержащей определенные количества никеля или кобальта, а также 50 мг железа в виде FeCl₂ (свободного от Ni и Co). FeCl₃ непригоден ввиду того, что Fe³⁺ окисляет H₂S с обильным выделением S, мешающим проведению опыта. По той же причине в вытяжках из проб горючих сланцев необходимо содержащееся в них Fe³⁺ восстанавливать до Fe²⁺.

Последовательность отдельных операций следующая: 1) установка рН 3; 2) введение соответствующего количества 1%-ного раствора

Таблица 2

Содержание Co в растворе, мкг	Соосаждено Co, % (количество коллектора 60 мг, рН 4)
0	0
3	80
10	80—85
30	80—100
100	80—85

ДДТК-На или готового осадка $\text{Fe}(\text{ДДТК})_2$, приготовленного при pH 5 в 50 мл воды; 3) введение 2 мл $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (соответствует 60 мг CdS); 4) пропускание быстрого тока H_2S (около 150 пузырьков в минуту) через раствор при комнатной температуре в течение 5 мин; 5) отстаивание осадка в течение часа. Содержание никеля и кобальта определялось так же, как и в первом случае.

Результаты по сосаждению 10 мкг Ni с CdS в зависимости от разного количества ДДТК-На приведены в табл. 3.

Таблица 3

Количество ДДТК-На, мл	Соосаждено Ni, %
2,5	85—90
1,5	80—85
1,0	80—85
0,5	50—55

1,0—1,5 мл 1%-ного раствора ДДТК-На является оптимальным, так как дальнейшее увеличение количества реактива существенного повышения сосаждаемости не дает. Количество Fe^{2+} , осаждаемое с 1 мл ДДТК-На, равно 1 мг. Оно определялось в концентрате колориметрически по желтому комплексу железа с сульфосалициловой кислотой.

Опыты, поставленные для выяснения целесообразности применения ДДТК-На или готового осадка карбамата железа для сосаждения Ni, дали совпадающие результаты. Это показывает, что разложение ДДТК-На не влияет на результаты, а также позволяет предполагать, что в механизме сосаждения преобладающими являются процессы, протекающие на поверхности осадка карбамата железа.

Отдельной серией опытов установлено, что степень сосаждения не зависит от того, вводится ли ДДТК-На в раствор до или после осаждения CdS. Также не зависит степень сосаждения от продолжительности отстаивания осадка карбамата железа в течение 2, 15, 30 или 60 мин до введения $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и пропускания H_2S . Образующийся при этом CdS является весьма неактивной составной частью коллектора при сосаждении Ni и Co в кислой среде. Опыты, проведенные с сульфидом кадмия в количестве 150, 60, 30 и 15 мг при постоянстве остальных условий, дают одинаковые результаты.

Серией опытов по сосаждению Ni при оптимальных условиях (60 мг CdS, 1,5 мл ДДТК-На, отделение осадка через 1 час*) установлено, что в пределах содержания никеля от 5 до 100 мкг в 150 мл раствора степень сосаждения существенно не изменяется. Это иллюстрируется данными табл. 4.

Поведение кобальта при вышеописанных условиях опыта не отличается от поведения никеля. Результаты по сосаждению Co при оптимальных условиях, установленных для Ni, совпадают с результатами в табл. 2.

Концентраты, полученные при оптимальных условиях сосаждения, подвергались спектральному анализу по методу ослабления интенсивности линий на три порядка [9]. Условия анализа: спектрограф ИСП-22; дуга переменного тока, величина тока — 15 а; экспозиция — 2,5 мин;

* В случае концентрирования только Ni и Co осадок можно отделить уже через 5—10 мин. Но отделение осадка через час необходимо для того, чтобы провести сосаждение Ni и Co в условиях, соответствующих наиболее полному выделению микропримесей большой группы элементов совместно с CdS.

Таблица 4

Содержание Ni в растворе, мкг	Соосаждено Ni, %
0	0
5	80—90
10	80—90
50	80—85
100	80—85

предварительный прогрев пробы в кратере электрода — 10 сек при 2 а; кратер электрода на 20 мг — $2,5 \times 6$ мм, тонкостенный, пропитанный для стабилизации горения дуги раствором лимоннокислого лития; щель — 0,01 мм; освещение щели через трехлинзовый конденсор; пластинки диапозитивные, чувствительность — 0,7 ед. по ГОСТу; проявитель — стандартный. На сжигание бралась $\frac{1}{3}$ концентрата, т. е. 20 мг. Чувствительность (мкг элемента в электроде) для никеля (3050, 8 Å) 1 мкг, для кобальта (3453, 5 Å) 0,3 мкг. Без применения ДДТК-На никель и кобальт в концентрате не обнаружены.

Выводы

1. Выявлена возможность применения ДДТК-На для повышения степени соосаждения никеля и кобальта с CdS при pH 6—7 и 3 в присутствии разного количества 2 и 3-валентного железа.

2. Установлено, что при условиях данной методики основным соосаждителем Ni и Co является карбамат железа. Для достижения степени соосаждения до 80% и выше необходимо осаждать не менее 1 мг железа в виде карбамата.

3. Степень соосаждения не зависит от количества CdS при кислотности раствора (pH ниже 5), благоприятной для образования карбамата железа. При pH выше 5 следует осаждать увеличенные количества CdS (150—300 мг).

4. Степень соосаждения не зависит ни от порядка прибавления осаждающих реагентов, ни от того, вводится ли в раствор ДДТК-На или готовый осадок карбамата железа.

5. В результате применения ДДТК-На имеется возможность концентрировать Ni и Co с CdS вместе с другими элементами группы сероводорода и сульфида аммония с достаточной полнотой как в нейтральной, так и в кислой среде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дегтяренко А. П., Либина Р. И., Миллер А. Д., Гидрохимические материалы, т. 29. Изд. АН СССР, 1959.
2. Миллер А. Д., Степанов А. П., ВИТР, Обмен опытом, вып. 17, 1959.
3. Методическое руководство по определению микрокомпонентов в природных водах при поисках рудных месторождений. Госгеолтехиздат, М., 1961, стр. 225.
4. Черников Ю. А., Добкина Б. М., Зав. лаб., 15, № 10, 1143 (1949).
5. Чуйко В. Т., Маменко А. У., Ж. анал. хим., 11, № 3, 332 (1956).
6. Певцов Г. А., Манова Т. Г., Ж. анал. хим., 16, № 6, 720 (1961).
7. Сендэл Е. Б., Колориметрическое определение следов металлов, Госхимиздат, М., 1949, стр. 271, 354.
8. Vode H., Z. anal. Chem., 142, Н. 6, 414 (1954).

9. Клер М. М. и др., Приближенный количественный спектральный анализ минерального сырья, основанный на ослаблении интенсивности спектральных линий на три порядка, Госгеолтехиздат, М., 1959.

*Институт геологии
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
25 XI 1963

NIKLI JA KOOBALTI KAASASADESTAMINE KAADMIUMSULFIIDIGA NAATRIUM-DIETÜÜLDITIOKARBAMAADI JUURESOLEKUL

A. Miller, E. Johannes

Resümee

Paljude elementide mikrohulkade grupiviisilisel rikastamisel kaadmiumsulfiidiga on Ni ja Co rikastusaste neutraalses ja happelises keskkonnas väike. Na-dietüülditiokarbaamadi kasutamisega on võimalik Ni ja Co kaasasadestumist suurendada 80—100%-ni. Artiklis esitatud meetodika on rakendatav Ni ja Co mikrohulkade keemilis-spektraalseks määramiseks looduslikes vetes ja põlevkivis.

*Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Geoloogia Instituut*

Saabus toimetusse
25. XI 1963

COSEPARATION OF NICKEL AND COBALT WITH CADMIUM SULPHIDE IN THE PRESENCE OF SODIUM DIETHYLDITHIOCARBAMATE

A. Miller, E. Johannes

Summary

At an enrichment, groupwise, of microamounts of many elements with cadmium sulphide, the degree of enrichment of Ni and Co in neutral and acid media is but inconsiderable. With an application of sodium diethyldithiocarbamate it is possible to increase the coseparation of Ni and Co as much as 80—100%. The method proposed in the article is applicable for a chemical-spectral determination of microamounts of Ni and Co in natural waters and oil shale.

*Academy of Sciences of the Estonian S.S.R.,
Institute of Geology*

Received
Nov. 25th, 1963