

Instytut Chemii UMCS
Zakład Chemii Fizycznej
Kierownik: prof. dr Andrzej Waksmundzki

Andrzej WAKSMUNDZKI, Zbigniew HUBICKI

Wyznaczanie współczynników podziału Co, Ni, Cu, Zn i Fe w układzie kationit Zerolit 225×8 — rozpuszczalnik mieszany DMSO—H₂O—4%NH₄SCN

Определение коэффициентов разделения Co, Ni, Cu, Zn, Fe в системе катионит Zerolit 225×8 — смешанный растворитель DMSO—H₂O—4%NH₄SCN

Determination of Separation Factors in the System:
Zerolite 225×8 — Mixed Solvent DMSO—H₂O—4%NH₄SCN

Parker [1, 2] zwrócił uwagę, że wśród rozpuszczalników aprotycznych (protonoakceptorowych) wyróżnia się nieliczna zresztą dotąd grupa rozpuszczalników o wysokiej stałej dielektrycznej ($D > 15$) i dużym momencie dipolowym, o szczególnych właściwościach. Parker nazwał je rozpuszczalnikami dipolowymi aprotycznymi. Głównymi przedstawicielami tej grupy rozpuszczalników są: N,N-dwumetyloformamid (DMF), dwumetylosulfotlenek (DMSO), czterometylosulfolan (TMS), węgiel etylenoglikolu (CEG), sześciometylofosforotriamid (HMPT).

Z grupy dipolowych rozpuszczalników aprotycznych najlepiej jest zbadany DMSO, który, jak na to wskazują zmiany współczynnika załamania światła, gęstości, lepkości i ciepła właściwego, ma strukturę uporządkowaną, ulegającą zmianom w temp. 40—60°C. Schläfer i Schaffernicht [3] sugerują dla DMSO strukturę łańcuchową, wywołaną wiązaniami wodorowymi między polarnym tlenem i wodorem z grupy metylowej. Ponadto Parker [2] zakłada możliwość powstawania struktury łańcucha zamkniętego, spowodowaną wiązaniami między atomami siarki i tlenu.

Cząsteczka DMSO zbudowana jest tetraedrycznie, a długości wiązań i kąty wartościowości wynoszą odpowiednio: C-H 1,08 Å, C-S 1,82 Å, S-O 1,47 Å, \sphericalangle C-S-C 100°, \sphericalangle C-S-O 107°.

Wiązanie między siarką i tlenem uważane jest za wiązanie semipolarne [3]. Badaniem połączeń kompleksowych soli nieorganicznych z DMSO zajmują się Cotton [4, 5] i Schläfer [6, 7], którzy na przykładzie 34 kompleksów wykazali, że jedynie w kompleksie PdCl_2 możliwa jest koordynacja przez siarkę, natomiast w większości kompleksów DMSO koordynuje przez tlen. Spostrzeżenia swoje autorzy oparli na widmach w zakresie światła widzialnego i w podczerwieni, a również na pomiarach rezonansu magnetycznego. DMSO ze względu na swoje interesujące własności: dużą stałą dielektryczną ($D = 48,9$) i duży moment dipolowy ($\mu = 4,3$), został zastosowany do wyznaczania współczynników podziału kationów: kobaltu, niklu, miedzi, cynku i żelaza trójwartościowego w układzie $\text{DMSO}-\text{H}_2\text{O}-4\%\text{NH}_4\text{SCN}$ — Zerolit 225×8 .

Wymiana jonowa w DMSO lub w jego mieszaninach z innymi rozpuszczalnikami jest stosunkowo mało zbadana w porównaniu z wymianą jonową w metanolu, acetonie i dioksanie, albo w ich wodnych roztworach [8, 9].

Zmiany współczynników podziału takich kationów, jak: bizmut, kadm, miedź, ołów, srebro, cynk i cyna, w układzie $\text{DMSO}-\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$ — kationit Bio-Rad $\text{AG}-50\text{W} \times 8$ przebadła Birze i współprac. [10], zmiany współczynników podziału berylu, kobaltu, niklu, palladu, glinu i bizmutu w układzie $\text{DMSO}-\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$ — kationit Dowex $50\text{W} \times 8$ przebadał Janauer i współprac. [11].

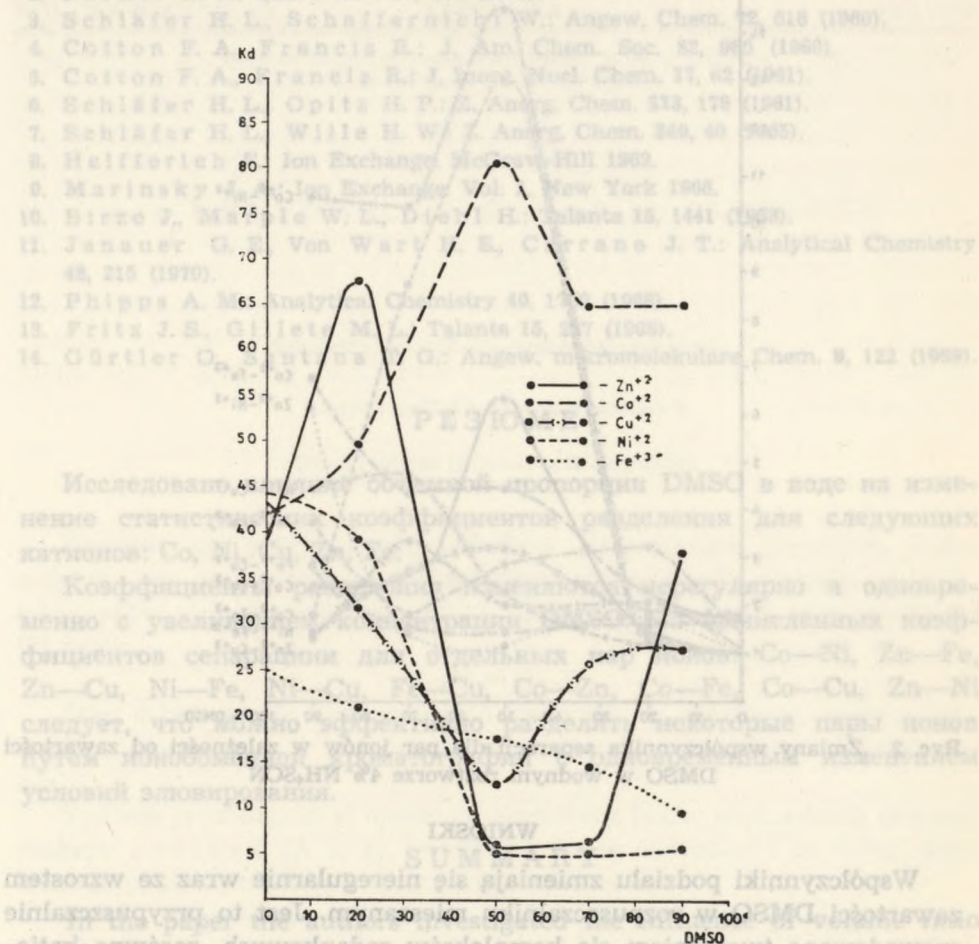
Wymianą anionową w DMSO zajmowali się Phipps [12], Fritz [13] i Gürtler [14].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do wyznaczania współczynników podziału zastosowano metodę statyczną. Tok postępowania był następujący: do kolbek miarowych odważano we wszystkich przypadkach Zerolit 225×8 w formie amonowej, który uprzednio był suszony w temp. 100°C celem usunięcia zeń wody. Ilość kationitu była stała i wynosiła we wszystkich przypadkach 1 g. Następnie do każdej kolbki dolewano stałą objętość rozpuszczalnika mieszanego — $4\%\text{NH}_4\text{SCN}$ oraz wprowadzano stałe odważki badanych soli. Szczelnie zamknięte kolbki co pewien czas wstrząsano, a po trzech dobach pobierano z kolbek roztwór znad jonitu i oznaczano poszczególne kationy kompleksometrycznie.

Wykresy współczynników podziału są przedstawione na ryc. 1. W oparciu o wyznaczone doświadczalnie współczynniki podziału w układzie rozpuszczalnik mieszany — $4\%\text{NH}_4\text{SCN}$ o różnych stosunkach objętościo-

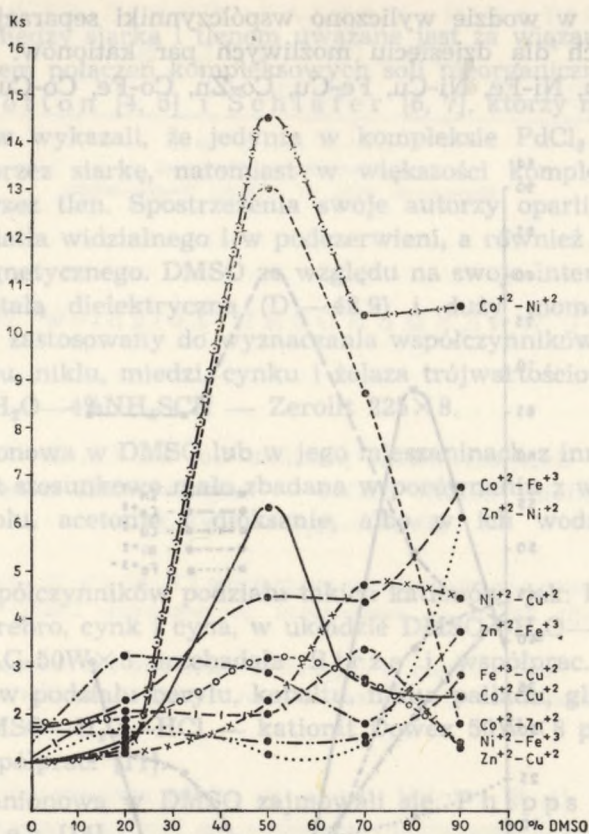
wych DMSO w wodzie wyliczono współczynniki separacji w przebadanych układach dla dziesięciu możliwych par kationów: Co-Ni, Zn-Fe, Zn-Ni, Zn-Cu, Ni-Fe, Ni-Cu, Fe-Cu, Co-Zn, Co-Fe, Co-Cu.



Ryc. 1. Zmiany współczynnika podziału w zależności od stężenia DMSO w wodnym roztworze 4% NH_4SCN

Znajomość współczynników separacji pozwoliła na przedstawienie graficzne wpływu wzrastającego stężenia DMSO w badanych układach na zmiany wartości współczynników separacji. Z wartości współczynników separacji można wyciągnąć wnioski odnośnie stopnia rozdzielania i doboru optymalnych warunków do elucji poszczególnych par kationów.

Zmiany współczynników separacji od zawartości DMSO w rozpuszczalniku mieszanym są przedstawione na ryc. 2.



Ryc. 2. Zmiany współczynnika separacji dla par jonów w zależności od zawartości DMSO w wodnym roztworze 4% NH_4SCN

WNIOSKI

Współczynniki podziału zmieniają się nieregularnie wraz ze wzrostem zawartości DMSO w rozpuszczalniku mieszanym. Jest to przypuszczalnie spowodowane tworzeniem się kompleksów rodankowych, zarówno kationowych, jak i anionowych, w zależności od wzrostu stężenia DMSO w rozpuszczalniku mieszanym — 4% NH_4SCN . Najwyraźniej daje się to zaobserwować w przypadku kompleksów rodankowych kobaltu i niklu w DMSO. Kobalt tworzy kompleksy rodankowe z DMSO, zarówno kationowe, jak i kationowo-anionowe ($\text{Co}(\text{DMSO})_6$) ($\text{Co}(\text{NCS})_4$), natomiast nikiel daje tylko anionowe kompleksy rodankowe z DMSO.

Z wyliczonych współczynników separacji dla poszczególnych par jonów: Co-Ni, Zn-Fe, Zn-Ni, Zn-Cu, Ni-Fe, Ni-Cu, Fe-Cu, Co-Zn, Co-Fe i Co-Cu wynika, że można z powodzeniem rozdzielać poszczególne pary na drodze chromatografii jonowymiennej, zmieniając odpowiednio warunki elucji.

PIŚMIENNICTWO

1. Miller J., Parker A. J.: *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 117 (1961).
2. Parker A. J.: *Quart. Rev.* **16**, 163 (1962).
3. Schläfer H. L., Schaffernicht W.: *Angew. Chem.* **72**, 618 (1960).
4. Cotton F. A., Francis R.: *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 986 (1960).
5. Cotton F. A., Francis R.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **17**, 62 (1961).
6. Schläfer H. L., Opitz H. P.: *Z. Anorg. Chem.* **313**, 178 (1961).
7. Schläfer H. L., Wille H. W.: *Z. Anorg. Chem.* **340**, 40 (1965).
8. Helfferich F.: *Ion Exchange*. McGraw-Hill 1962.
9. Marinsky J. A.: *Ion Exchange*. Vol. **1**, New York 1966.
10. Birze J., Marple W. L., Diehl H.: *Talanta* **15**, 1441 (1968).
11. Janauer G. E., Von Wart H. E., Carrano J. T.: *Analytical Chemistry* **42**, 215 (1970).
12. Phipps A. M.: *Analytical Chemistry* **40**, 1769 (1968).
13. Fritz J. S., Gillete M. L.: *Talanta* **15**, 287 (1968).
14. Gürtler O., Santana T. G.: *Angew. mikromolekulare Chem.* **9**, 122 (1969).

РЕЗЮМЕ

Исследовано влияние объемной пропорции DMSO в воде на изменение статистических коэффициентов разделения для следующих катионов: Co, Ni, Cu, Zn, Fe.

Коэффициенты разделения изменяются нерегулярно и одновременно с увеличением концентрации DMSO. Из вычисленных коэффициентов сепарации для отдельных пар ионов: Co—Ni, Zn—Fe, Zn—Cu, Ni—Fe, Ni—Cu, Fe—Cu, Co—Zn, Co—Fe, Co—Cu, Zn—Ni следует, что можно эффективно разделять некоторые пары ионов путем ионообменной хроматографии с одновременным изменением условий элюирования.

SUMMARY

In the paper the authors investigated the influence of volume ratio of DMSO in water on the change of static separation factors of the following cations: Ni, Co, Zn, Cu and Fe. It was found that the values of separation factors changed in an irregular way with an increase in DMSO concentration. From the calculated separation factors it results that the pairs of cations: Co-Ni, Zn-Cu, Ni-Fe, Ni-Cu, Fe-Cu, Co-Zn, Co-Fe, Co-Cu and Zn-Ni can be easily separated by means of the ion exchange chromatography under suitable elution conditions.

