

Studium der Chelate des Nickel(II) und Kadmium(II) mit Salizylaldehydthiosemikarbazon mittels Extraktion

L. SMIRNOVÁ und M. ŠPANKOVÁ

*Lehrstuhl für Analytische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Komenský-Universität, 816 50 Bratislava*

Eingegangen am 8. Januar 1980

Zur Publikation angenommen am 16. Juli 1980

Es wurde die Bildung von Chelaten des Ni(II) und Cd(II) mit Salizylaldehydthiosemikarbazon im System 0,1 M-NaClO₄—Zylohexanon mittels Extraktion photometrisch und durch Atom-Absorptions-Spektrophotometrie studiert. Es wurde der Verteilungskoeffizient des Reagens bestimmt. Für die Chelate des Ni(II) und Cd(II) mit Salizylaldehydthiosemikarbazon wurden der Bereich der optimalen Extraktion und die Extraktionskonstanten bestimmt. Aus den experimentell ermittelten Werten wurden die Stabilitätskonstante der Metallchelate und das Verhältnis der reagierenden Bestandteile errechnet.

The formation of Ni(II) and Cd(II) chelates with salicylaldehydethiosemicarbazone in 0.1 M-NaClO₄—cyclohexanone has been studied by extraction photometry and atomic absorption spectrophotometry. The distribution coefficient of the reagent has been determined. For Ni(II) and Cd(II) chelates with salicylaldehydethiosemicarbazone the region of optimum extraction and extraction constants have been determined. From the experimental data the stability constants for metal chelates and the ratio of reacting components have been calculated.

Образование хелатов Ni(II) и Cd(II) с салицилальдегидтисемикарбазоном в системе 0,1 M-NaClO₄—циклогексанон было изучено фотометрическим методом и методом атомной абсорбционной спектрофотометрии. Был определен коэффициент распределения реагента. Была определена область оптимальной экстракции и константы экстракции указанных хелатов. По экспериментальным данным были рассчитаны константа устойчивости хелатов металлов и стехиометрия их образования.

Das zur Isolierung von Metallsalzen (Cu(II), Cd(II), Pb(II), Co(III), Tl(I), Ag(I), Ni(II)) [1, 2] benutzte organische Reagens Salizylaldehydthiosemikarbazon (SATSK) bildet asymmetrische bityklische Chelate, die in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, Hexan [3] löslich

sind. Die Arbeit setzte es sich zum Ziele, die Verteilung des Ni(II) und Cd(II) zwischen Lösungen des SATSK in Zyklohexanon und NaClO₄ mit $I = 0,1$ zu untersuchen. Da der Verteilungskoeffizient des SATSK im geprüften Medium nicht bekannt ist, wurde auch der Wert dieser Konstante bestimmt.

Experimenteller Teil

Geräte, Einrichtungen, Arbeitsbedingungen

Die pH-Werte der wäßrigen Phase wurden mit dem pH-Meter PMH 64 (Radiometer, Kopenhagen) unter Verwendung der Glaselektrode G 202 B und der Kalomelektrode K 401 gemessen. Das Gerät wurde mit Standardpufferlösungen von pH 7,00 (Phosphatpuffer) und pH 4,01 (Kaliumhydrogenphthalat) kalibriert.

Die Extraktionen wurden in Scheidetrichtern mit einem Fassungsvermögen von 50 ml in einer mechanischen Schüttelmaschine vom Typ T 22 (Autozentrum, Prag) durchgeführt. Die Volumen der organischen und wäßrigen Phase waren immer gleich (10 ml). Es wurde bei Raumtemperatur extrahiert. Durch Vorversuche wurde festgestellt, daß für die quantitative Extraktion des SATSK, des Ni(II)—SATSK und Cd(II)—SATSK in Zyklohexanon drei Stunden zur Erreichung des Gleichgewichtes ausreichen.

Die Gleichgewichtskonzentration des SATSK wurde nach der Extraktion spektrophotometrisch am Specord UV VIS (Zeiss, Jena) unter Verwendung von Quarzküvetten mit $d = 0,997$ cm bestimmt.

Die Gleichgewichtskonzentrationen der Metalle wurden nach der Extraktion der Metallchelate Ni(II)—SATSK und Cd(II)—SATSK mit dem Gerät AAS der Firma Perkin—Elmer Modell 306 mit einer Luft—Azetylen-Flamme gemessen. Als Lichtquellen wurden die entsprechenden Kathodenlampen benutzt, die übrige Einstellung des Gerätes [4]:

Metall		Ni	Cd
Wellenlänge	nm	232,0	228,8
Spaltbreite	nm	0,2	0,7
Lampenstrom	mA	25	8

Chemikalien und Lösungen

SATSK wurde an unserem Institut synthetisiert [5] und zweimal aus 50%igem Äthanol umkristallisiert.

Für SATSK (268,97) berechnet: 35,70% C, 3,75% H, 20,83% N, 21,82% Ni; gefunden: 35,37% C, 3,76% H, 20,92% N, 21,70% Ni.

Für die Einstellung des pH-Wertes der Lösungen wurden Britton—Robinson-Puffergemische benutzt, die Ionenstärke der wäßrigen Phase wurde mit 1 M-NaClO₄ auf den Wert $I = 0,1$ eingestellt. Die Standardlösungen für die Kalibrierung wurden aus spektral

reinen Metallen hergestellt. Die Lösungen des Ni(II) und Cd(II) für das Studium der Chelatbildung wurden aus den analytisch reinen Metallnitraten hergestellt. Zur Herstellung wurde redestilliertes Wasser benutzt. Das Zylohexanon wurde durch Destillation gereinigt, es wurde die Fraktion in der Destillationsspanne von 155—156°C entnommen. Die übrigen benutzten Chemikalien waren p. a.

Charakterisierung der Systeme Ni(II), Cd(II)—SATSK—0,1 M-NaClO₄—Zylohexanon

Experimentell wurden folgende Abhängigkeiten untersucht:

1. der Verteilungskoeffizient des Reagens SATSK K_D im System 0,1 M-NaClO₄—Zylohexanon,
2. das Verteilungsverhältnis der Chelate des Ni(II) und Cd(II) als $\log D = f(pA)$,
3. die Wirksamkeit der Extraktion % $E = f(pH)$,
4. die Extraktionskonstante K_{ext} ,
5. die stöchiometrische Zusammensetzung der extrahierten Teilchen,
6. die Stabilitätskonstante β_n der neutralen Chelate.

Arbeitsvorschriften

Bestimmung des Verteilungskoeffizienten des Reagens SATSK im System 0,1 M-NaClO₄—Zylohexanon

10 ml der $1 \cdot 10^{-3}$ M Lösung des SATSK wurden drei Stunden lang mit 10 ml einer Britton—Robinson-Pufferlösung unterschiedlichen pH-Wertes und von konstanter Ionenstärke $I = 0,1$ geschüttelt. Nach Einstellung des Gleichgewichtes wurde der pH-Wert der wäßrigen Phase gemessen.

Die Gleichgewichtskonzentration des SATSK in der wäßrigen Phase wurde spektrophotometrisch bei $\lambda = 367$ nm gegen mit Zylohexanon gesättigtes Wasser bestimmt. Die Absorptionsbande war undeutlich. Die Konzentration des SATSK in der wäßrigen Phase wurde aus der Differenz nach Bestimmung der Abnahme der ursprünglichen Konzentration des SATSK in der organischen Phase errechnet.

Die Gleichgewichtskonzentration des SATSK in der organischen Phase wurde bei $\lambda = 334$ nm nach zwanzigfacher Verdünnung mit destilliertem Äthanol gegen eine Blindlösung (5% Zylohexanon in Äthanol) ermittelt.

Die analytische Kurve für die zwanzigfach verdünnte organische Phase mit einer Konzentration von $1—5 \cdot 10^{-5}$ M-SATSK in Zylohexanon wurde aus geeigneten Verhältnissen von $1 \cdot 10^{-3}$ M-SATSK in Zylohexanon, Zylohexanon und Äthanol hergestellt. Aus der analytischen Kurve wurde die Konzentration des Reagens in der organischen Phase und indirekt die Konzentration des SATSK in der wäßrigen Phase festgestellt.

Extraktion der Metallchelate des Ni(II) und Cd(II) mit SATSK

10 ml der $1 \cdot 10^{-3}$ M Lösung des SATSK wurden durch dreistündiges Schütteln mit 10 ml der wäßrigen Lösung ($c_{Ni} = 1 \cdot 10^{-4}$ M, $c_{Cd} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ M) von unterschiedlichem pH bei

$I = 0,1$ konstant gehalten. Nach Trennung der Phasen wurde der pH-Wert der wäßrigen Phase gemessen. Die Abnahme der Metallkonzentration in der wäßrigen Phase wurde mittels Flammen-Atom-Absorptions-Spektroskopie bei einer geeigneten Wellenlänge $\lambda_{\text{Ni}} = 232 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Cd}} = 228,8 \text{ nm}$ bestimmt. Für die Auswertung wurde eine durch geeignete Verdünnung der standardisierten Vorratslösung mit einer Konzentration von $1000 \mu\text{g/ml Ni}$ bzw. $1000 \mu\text{g/ml Cd}$ hergestellte analytische Kurve benutzt. Mit Hinblick darauf, daß Spuren von Zyklohexanon das Signal des Gerätes erhöhen [6], wurden die jeweiligen Standardlösungen durch Schütteln mit Zyklohexanon gesättigt.

Ergebnisse und Diskussion

Verteilungskoeffizient des Reagens SATSK K_D

SATSK verhält sich wie eine dreisättige Säure in wäßriger Lösung mit minimaler Methanolkonzentration [7]. Die Dissoziationskonstanten der SATSK sind:

$$\text{p}K_1 = 3,27 \pm 0,08 \quad \text{p}K_2 = 9,27 \pm 0,03 \quad \text{p}K_3 \sim 13$$

Die Beziehung zwischen dem Verteilungskoeffizienten K_D und Verteilungsverhältnis D des Reagens SATSK ist:

$$\log D = \log K_D - \log [1 + K_1^{-1}(\text{H}^+)_w + K_2(\text{H}^+)_w^{-1} + K_2K_3(\text{H}^+)_w^{-2}] \quad (1)$$

Angaben über die Ausrechnung des Verteilungskoeffizienten befinden sich in Tabelle 1. Aus der Abhängigkeit $\log D = f(\text{pH})$ wurde für SATSK im System $0,1 \text{ M-NaClO}_4$ —Zyklohexanon der Wert $\log K_D = 1,12$, $K_D = 13,18$ ermittelt (Abb. 1).

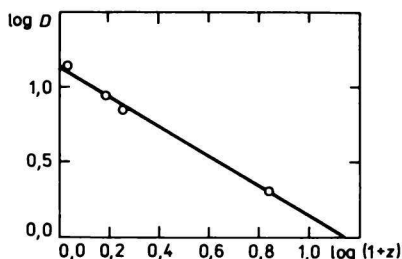


Abb. 1. Bestimmung des Verteilungskoeffizienten des SATSK im System $0,1 \text{ M-NaClO}_4$ —Zyklohexanon.

$$\lambda_{\text{opt}} = 334 \text{ nm}, I = 0,1, \text{pH} = 2,5-9,0.$$

$$\epsilon_{334} = (1,135 \pm 0,011) \text{ l Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

$$\epsilon_{\text{SATSK}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1} \text{ (Anfangs-)}.$$

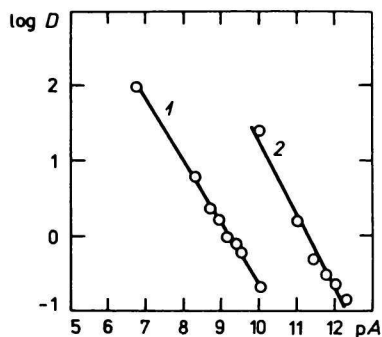


Abb. 2. Abhängigkeit des Logarithmus des Verteilungsverhältnisses des Nickels und Cadmiums vom pA bei der Extraktion mit einer $0,1 \text{ M-NaClO}_4$ —Zyklohexanon-Lösung des SATSK.
1. Cd(II); 2. Ni(II).

Tabelle 1

Experimentelle Angaben für die Ausrechnung des Verteilungskoeffizienten des SATSK K_D

$(H^+)_w$	$(H_2A)_0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$(H_2A)_w \cdot 10^{-3} \text{ M}$	D	$\log D$	$\log(1+z)$
$3,16 \cdot 10^{-3}$	0,93	0,07	2,0876	0,3198	0,8379
$4,27 \cdot 10^{-4}$	0,93	0,07	7,4011	0,8693	0,2541
$6,31 \cdot 10^{-9}$	0,938	0,062	13,9425	1,1443	0,0355
$9,91 \cdot 10^{-10}$	0,92	0,08	8,6159	0,9353	0,1881

$$\text{wo } 1+z = 1 + K_1^{-1}(H^+)_w + K_2(H^+)_w^{-1} + K_2K_3(H^+)_w^{-2}$$

Tabelle 2

Experimentelle Angaben für die Ausrechnung des Verteilungsverhältnisses der Chelate des Ni(II) und der Stabilitätskonstante des Ni(II)—SATSK

pH	$c_{Ni}/\mu\text{g ml}^{-1}$	D	$\log D$	pA	% E	A	$\log F_0$
4,4	4,35	0,15	-0,826	12,312	12,99	$4,88 \cdot 10^{-13}$	-11,486
4,6	4,05	0,24	-0,630	12,038	19,00	$9,16 \cdot 10^{-13}$	-11,408
5,0	3,90	0,28	-0,550	11,688	21,99	$2,05 \cdot 10^{-12}$	-11,138
5,2	3,45	0,45	-0,348	11,425	30,90	$3,76 \cdot 10^{-12}$	-11,077
5,6	2,45	1,04	0,017	11,078	50,99	$8,36 \cdot 10^{-12}$	-11,095
6,6	0,20	24,00	1,380	10,015	96,00	$9,66 \cdot 10^{-11}$	-11,316

*Verteilungsverhältnis der Chelate des Ni(II) und Cd(II) bei der Extraktion
mit SATSK im System 0,1 M-NaClO₄—Zyklohexanon*

Der Einfluß des pH auf die Extraktion des Ni(II) ist aus den Abb. 2 und 3 ersichtlich

$$pA = pK_a + \log K_D - pH - \log (H_2A)_0 \quad (2)$$

Aus Beziehung % E = f(pH) (Abb. 3) konnte der Bereich der optimalen Extraktion des Ni(II) und der Wert $pH_{1/2} = 5,65$ ermittelt werden.

Die Extraktionskonstante wurde nach (3) errechnet

$$1/2 pK_{\text{ext}} = pH_{1/2} + \log (H_2A)_0 \quad (3)$$

$$pK_{\text{ext}} = 5,3 \quad K_{\text{ext}} = 5,012 \cdot 10^{-6}$$

Mit der Methode der kleinsten Quadrate wurde aus der Abhängigkeit $\log D = f(pA)$ die stöchiometrische Zusammensetzung des Chelates Ni(II)—SATSK bestimmt. Der Richtungskoeffizient der Geraden hatte den Wert $b = -0,9621$,

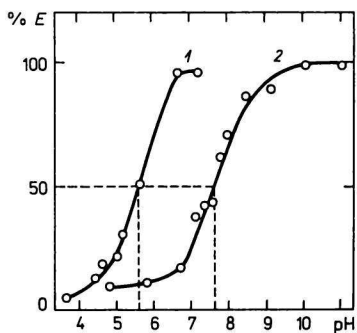


Abb. 3. Einfluß des pH auf die Extraktion des Ni(II) (1) und des Cd(II) (2) mit SATSK in Zyklohexanon.

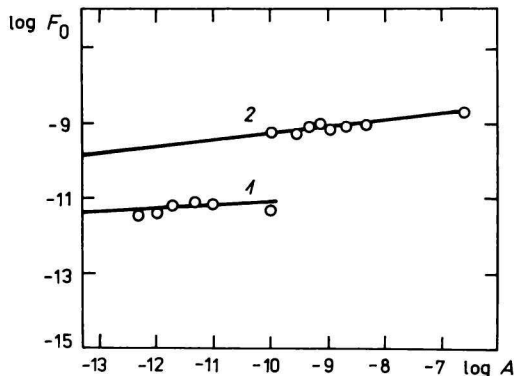


Abb. 4. Graphische Analyse für die Bestimmung der Stabilitätskonstanten der Chelate. 1. Ni(II)—SATSK; 2. Cd(II)—SATSK.

was von einem Verhältnis der reagierenden Bestandteile im Ni(II)—SATSK-Komplex von 1:1 zeugt. Die Stabilitätskonstante des Ni(II)—SATSK-Komplexes wurde nach Ledén [8] direkt aus den Extraktionsergebnissen bestimmt. Aus der graphischen Abhängigkeit $\log F_0 = f(\log A)$ folgt, daß $\beta_n = 1,05 \cdot 10^{10} \text{ l Mol}^{-1}$ (Abb. 4, Tabelle 2).

Der Einfluß des pH-Wertes auf die Extraktion des Cd(II) ist auf den Abb. 2 und 3 veranschaulicht. Angaben für die Ausrechnung befinden sich in Tabelle 3

$$\text{pH}_{1/2} = 7,6 \quad \text{p}K_{\text{ext}} = 9,2 \quad K_{\text{ext}} = 6,31 \cdot 10^{-10}$$

Das Verhältnis der reagierenden Bestandteile wurde aus der Beziehung $\log D = f(\text{p}A)$ bestimmt, der Richtungskoeffizient der Geraden $b = -0,8119$, Cd(II):SATSK = 1:1; $\beta_n = 6,81 \cdot 10^7 \text{ l Mol}^{-1}$ (Abb. 4).

Tabelle 3

Experimentelle Angaben für die Ausrechnung des Verteilungsverhältnisses der Chelate des Cd(II) und der Stabilitätskonstante des Cd(II)—SATSK

pH	$c_{\text{Cd}}/\mu\text{g ml}^{-1}$	D	$\log D$	pA	% E	A	$\log F_0$
6,7	1,65	0,21	-0,673	9,95	17,50	$1,12 \cdot 10^{-10}$	-9,272
7,1	1,24	0,61	-0,212	9,53	38,00	$2,95 \cdot 10^{-10}$	-9,315
7,4	1,15	0,74	-0,131	9,36	42,50	$5,50 \cdot 10^{-10}$	-9,129
7,55	1,12	0,79	-0,105	9,11	44,00	$7,87 \cdot 10^{-10}$	-9,001
7,7	0,75	1,66	0,222	8,94	62,50	$1,15 \cdot 10^{-9}$	-9,161
7,9	0,58	2,45	0,388	8,71	71,00	$1,95 \cdot 10^{-9}$	-9,097
8,4	0,27	6,41	0,806	8,27	86,50	$5,25 \cdot 10^{-9}$	-9,076
10,0	0,02	99,00	1,996	6,66	99,00	$2,19 \cdot 10^{-7}$	-8,660

Schlußfolgerung

Aus den experimentellen Ergebnissen geht hervor, daß SATSK mit Ni(II) und Cd(II) stabile Chelate bildet, für welche die Charakteristiken des Extraktionsgleichgewichtes bestimmt wurden. Das Studium ermöglichte die Applikation des Extraktionssystems SATSK—Zyklohexanon z. B. bei der Erhöhung der Empfindlichkeit der Bestimmung des Cd mittels Atom-Absorptions-Spektroskopie durch Atomisierung des Cd aus dem Medium des Zyklohexanons. Dieses Verfahren wurde bei der Spurenanalyse des Cd in Messing [9] appliziert. Der Vorteil des SATSK gegenüber anderen Reagenzien besteht in der Bildung stabiler Chelate des Ni und Cd, die in ein gemeinsames Lösungsmittel extrahierbar sind.

Literatur

1. Hovorka, V., Holzbecher, Z., Vláčil, F., Zátka, V. und Morávek, J., *Chem. Listy* 46, 656 (1952).
2. Hovorka, V. und Holzbecher, Z., *Chem. Listy* 45, 2 (1951).
3. Vláčil, F., *Collect. Czech. Chem. Commun.* 33, 1522 (1968).
4. *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry*. Perkin—Elmer, Norwalk, Connecticut, USA, 1971.
5. Španková, M., *Diplomarbeit*. Naturwissenschaftliche Fakultät der Komenský-Universität, Bratislava 1977.
6. Welz, B., *Atom-Absorptions-Spektroskopie*. Verlag Chemie, Weinheim 1975.
7. Vláčil, F., *Collect. Czech. Chem. Commun.* 32, 3133 (1967).
8. Šůcha, L., *Chem. Listy* 54, 1019 (1960).
9. Smirnová, L. und Španková, M., *Hutn. Listy* 35, 508 (1980).

Übersetzt von A. Muchová