

О ХИМИЗМЕ ЭКСТРАКЦИИ СУРЬМЫ ОСНОВНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

В. М. ТАРАЯН и Ж. М. АРСТАМЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 12 VII 1972

Изучено взаимодействие хлоридного анионного комплекса сурьмы (V) с катионом основного красителя—метилового зеленого из сернокислых растворов. Найдены оптимальные условия экстракции сурьмы (V) с применением в качестве экстрагента бензола в интервале кислотности 0,3—1,0 н H_2SO_4 , концентрации хлорида натрия (1,7М), красителя ($2,5 \cdot 10^{-3}$ М). Кажущийся мольный коэффициент погашения 110000 ± 9000 , отношение компонентов в экстрагируемом соединении 1:1.

Исследован состав извлекаемого в органическую фазу анионного комплекса сурьмы (V) в присутствии метилового зеленого и метиленового голубого. Показано, что даже при 9 н по H_2SO_4 водной фазе извлекаемый красителем в органическую фазу хлоридный анионный комплекс сурьмы (V) не является гексахлорантимонат ионом $[SbCl_6]^-$.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылки 3.

Ранее нами был исследован состав извлекаемого в органическую фазу хлоридного анионного комплекса сурьмы (V) в зависимости от кислотности водной фазы, т. е. механизм экстракции сурьмы (V) из сернокислых растворов в присутствии основных красителей трифенилметанового ряда: метилового зеленого, кристаллического фиолетового, бриллиантового зеленого [1,2]. Было показано, что в широком интервале кислотности водной фазы извлекаемый красителем в органическую фазу анионный комплекс сурьмы (V) является гидрокомплексом $[SbCl_{6-x}(OH)_x]^-$.

Настоящая работа посвящена исследованию механизма экстракции сурьмы (V) из сернокислых растворов в присутствии различных основных красителей: трифенилметанового ряда—метилового зеленого (МЗ) и тиазинового ряда—метиленового голубого (МГ).

Экспериментальная часть

Запасной раствор сурьмы готовили растворением пятихлористой сурьмы в 9 н HCl. При дальнейшем разбавлении использовали 18 н H_2SO_4 . Растворы красителей готовили по навеске метилового зеленого и метиленового голубого марки «для микроскопии».

Из испытанных органических растворителей для извлечения ассоциата МЗ наиболее пригодным оказался бензол. Последний практически

полностью экстрагировал образующийся ассоциат в интервале кислотности 0,3—1,0 н H_2SO_4 (рис. 1, кр. 1).

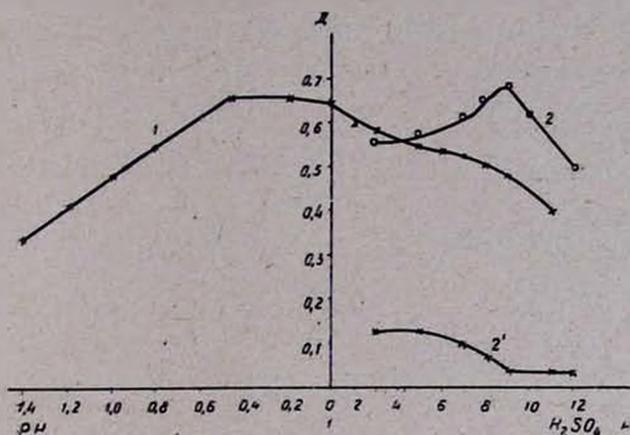


Рис. 1. Зависимость оптической плотности экстрактов от кислотности водной среды $[Sb(V)] = 8,2 \cdot 10^{-6}$ М. 1 — ассоциата МЗ (при 640 нм); 2 — ассоциата МГ (при 630 нм); 2' — простой соли МГ.

Оптимальные концентрации хлорида натрия* и красителя в конечном объеме водной фазы равны соответственно 1,7 и $2,5 \cdot 10^{-3}$ М. Максимальное светопоглощение экстракта наблюдается в области спектра 645 нм (рис. 2).

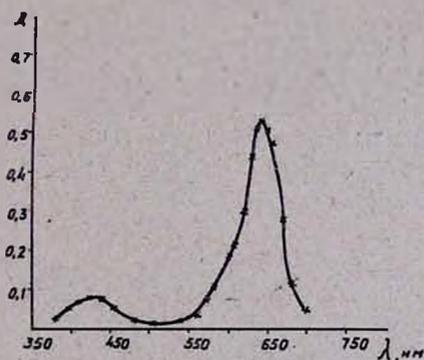


Рис. 2. Спектр поглощения экстрактов ионного ассоциата сурьмы с МЗ. $[Sb(V)] = 8,2 \cdot 10^{-6}$ М, 0,3 н H_2SO_4 .

При изобъемном отношении фаз равновесие в исследуемой двухфазной системе достигается в течение 3 мин., а полнота извлечения—

* Дальнейшее увеличение концентрации хлорида натрия в водном растворе приводит к увеличению оптической плотности «холостого» раствора. В отсутствии хлорида натрия сурьма (V) не экстрагируется

двукратной экстракцией. Оптическая плотность экстракта «холодого» незначительна.

Оптическая плотность экстрактов сохраняется без изменения несколько часов. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается в интервале концентрации 0,2—3,5 мг Sb/мл. Среднее значение кажущегося коэффициента мольного погашения экстракта $\bar{\Sigma} = 110000 \pm \pm 9000$.

Мольное отношение катиона красителя к анионному комплексу сурьмы (V) в экстрагируемом ассоциате равно 1:1, что было установлено двумя фотометрическими методами: изомольных серий (рис. 3) и прямой линии (рис. 4).

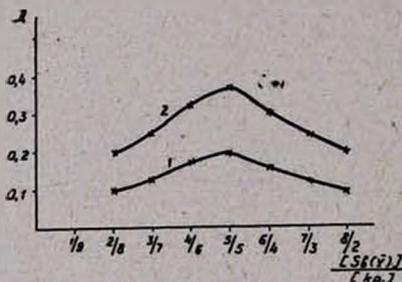


Рис. 3. Определение мольного отношения хлоридного анионного комплекса сурьмы и катиона МЗ в ассоциате методом изомольных серий. Общая мольная концентрация: 1 — $4,1 \cdot 10^{-4}$ М; 2 — $8,2 \cdot 10^{-4}$ М, 0,3 н H_2SO_4 , $b = 10$ мм.

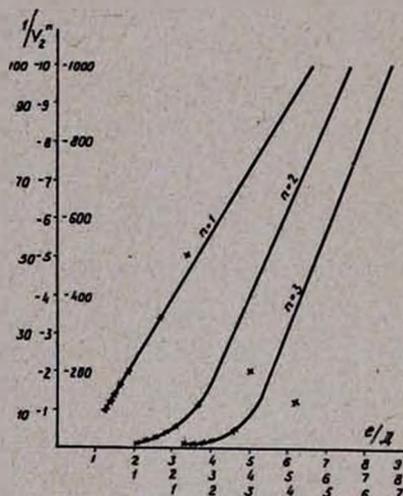


Рис. 4. Определение мольного отношения хлоридного анионного комплекса сурьмы и катиона МЗ в ассоциате методом прямой линии (при $n=1$ функция прямолинейна). $[Sb(V)] = 1,23 \cdot 10^{-6}$ М, 0,3 н H_2SO_4 .

В установленных нами оптимальных условиях экстракции сурьмы (V) исследовали состав анионного комплекса. В бензольном экстракте определяли мольное отношение компонентов в хлоридном анионном комплексе сурьмы (V). Опыты проводили по ранее описанной методике [1]. Результаты приведены в таблице.

Далее исследовался механизм экстракции сурьмы (V) в присутствии красителя—метиленового голубого. В качестве экстрагента применили изобъемную смесь бензола с дихлорэтаном [3]. Предварительными опытами установлено, что указанная смесь не экстрагирует хлор-ион. Проверена воспроизводимость оптической плотности экстрактов сурьмы (V) указанным реактивом.

Согласно литературным данным, экстракция сурьмы (V) МГ осуществляется при довольно высокой кислотности водной фазы [3]. Для изучения влияния кислотности водной фазы на экстракцию сурьмы опыты проводили в широком интервале кислотности: 2,0—12 н H₂SO₄.

Таблица

Влияние кислотности водной фазы на состав извлекаемого в органическую фазу анионного комплекса сурьмы

Кратитель	H ₂ SO ₄ , н	Содержание сурьмы в экстракте, г-ион · 10 ⁻⁶	Содержание хлор-иона в экстракте, г-ион · 10 ⁻⁶	Отношение Sb(V) : Cl ⁻	В органическую фазу извлекается преимущественно гидроксо-комплекс сурьмы состава:
Метилловый зеленый	0,3	0,98	1,00	1:1,02	[Sb(OH) ₅ Cl] ⁻
		0,98	1,00	1:1,02	
		1,23	1,16	1:0,94	
		1,23	1,30	1:1,05	
	0,49	0,98	0,98	1:1,00	[Sb(OH) ₅ Cl] ⁻
		0,98	1,10	1:1,12	
		1,23	1,20	1:1,00	
		1,23	1,32	1:1,07	
	1,0	0,49	1,00	1:2,04	[Sb(OH) ₄ Cl ₂] ⁻
		0,98	2,10	1:2,14	
		0,98	2,10	1:2,14	
		1,23	2,40	1:1,95	
Метилевый голубой	5,0	0,41	1,63	1:4,10	[Sb(OH) ₂ Cl ₄] ⁻
		0,61	2,53	1:4,14	
		0,93	3,90	1:4,19	
		1,01	4,14	1:4,10	
	7,0	0,47	1,90	1:4,04	[Sb(OH) ₂ Cl ₄] ⁻
		0,65	2,57	1:3,93	
		0,70	2,90	1:4,14	
		0,86	3,52	1:4,10	
	9,0	0,25	1,23	1:4,92	[Sb(OH)Cl ₅] ⁻
		0,49	2,42	1:4,94	
		0,49	2,42	1:4,94	
		0,74	3,63	1:4,90	

Результаты, приведенные в таблице, вполне согласуются с данными, полученными в солянокислой среде [1].

Как видно из рис. 1 (кр. 2, 2') с повышением кислотности водной фазы, оптическая плотность экстракта постепенно возрастает и достигает максимального значения при 9,0 н по H₂SO₄ кислотности, а оптическая плотность «холостого» раствора уменьшается и при указанной кислотности приобретает минимальное значение (D=0,03). Экстракционное равновесие устанавливается в течение минуты. Сурьма (V) практически полностью извлекается в органическую фазу однократной экстракцией.

Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается при концентрации 0,5—3,5 мкг Sb/мл.

Определение мольного отношения хлор-иона к сурьме проводили по методике [1], из 5,0*, 7,0* и 9,0 м по H_2SO_4 растворов. Результаты приведены в таблице.

Как видно из таблицы, даже при 9,0 м по H_2SO_4 водной фазе, извлекаемый красителем МГ в органическую фазу хлоридный анионный комплекс сурьмы (V) не является гексахлорантимонат ионом $[SbCl_6]^-$.

Таким образом, извлекаемые из сернокислой среды ионные ассоциаты двух различных основных красителей (МЗ и МГ) в обоих случаях содержат гидроксокомплексы сурьмы, состав которых несколько меняется в зависимости от исходной кислотности водной фазы.

ՀԻՄՆԱՑԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹԵՐՈՎ ԱՆՏԻՄՈՆԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻԱՅԻ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ և Ժ. Մ. ԱՌՍԱՄՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է անտիմոնի (V) քլորիդային անիոնային կոմպլեքսի փոխազդումը հիմնային ներկանյութ մեթիլային կանաչ կատիոնի հետ՝ ծծրմբաթթվական միջավայրից:

Առաջացած ասոցիատը միանվագ էքստրակտվում է բենզոլով (0,3—1,0 և թթվայնության տիրույթում):

Որոշվել են անտիմոնի (V) էքստրակտման օպտիմալ պայմանները, նատրիումի քլորիդի կոնցենտրացիան (1,7 Մ), մարման մոլային թվացող գործակիցը (11000 ± 9000) և բաղադրիչների հարաբերությունը էքստրակտվող միացության մեջ (1:1):

Հետազոտվել է օրգանական ֆազ անցնող անտիմոնի (V) անիոնային կոմպլեքսի բաղադրությունը ծծմբաթթվական լուծույթներից՝ մեթիլային կանաչի և մեթիլենային կապույտի ներկայությամբ:

Ցույց է տրվել, որ նույնիսկ 9 և ըստ ծծմբական թթվի ջրային ֆազում բենզոլով էքստրակտվող անիոնային կոմպլեքսը հեքսաքլորանտիմոնատ իոն $[SbCl_6]^-$ չէ:

EXTRACTION OF ANTIMONY BY BASIC DYES

V. M. TARAYAN and G. M. ARSTAMIAN

The extraction of chloride complex of antimony(V) from sulfuric acid solution by methyl green and methylene blue has been studied, and the optimum conditions are given. It has been established, that antimony(V) is extracted as a hydroxyl-complex: $[Sb(OH)_xCl_{6-x}]^-$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, Докл., АН Арм. ССР, 53, 231 (1971).
2. В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, Л. А. Манучарян, ЖАХ (в печати).
3. П. П. Киш, Ю. П. Онищенко, ЖАХ, 23, 1681 (1968).

* Количество сурьмы, извлекаемой в органическую фазу, рассчитано по калибровочному графику.