

ON ACTIVITY OF VANADIUM CATALYSTS FIXED ON SILICOPHOSPHATE SUPPORTS IN SULFUR DIOXIDE OXIDATION REACTION

K. K. TAGMAZIAN, V. V. KOSTYUCHENKO, S. V. LIPOCHKIN,
N. S. TOROCHESNIKOV, A. Yu. KAZANSKII and I. V. GALCHENKOVA

It has been determined an activity as well as mechanical strength and specific surface of vanadium catalyst for sulfur dioxide oxidation fixed on combined supports; silicophosphate (white soot of BS-30 brand, modified by phosphorus pentoxide) — white soot of BS-30 brand.

It has been established that optimum content of phosphorus compounds additives in catalyst corresponds to 1,5% of P_2O_5 by weight.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Илларионов В. В. — В сб. «Ванадиевые катализаторы для контактного производства серной кислоты». М., Госхимиздат, 1963, с. 10.
2. Костюченко В. В., Тагмазян К. К., Торочешников Н. С. — В сб. тезисов докладов научно-технической конференции. М., НИУИФ, 1986, с. 63.
3. Костюченко В. В., Липочкин С. В., Салтанова В. П., Аль-Асаад Х., Торочешников Н. С. — Мянвуз. сб. научн. тр. «Катализ и катализаторы», Л., Изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1963, с. 101.
4. Голышко-Вольфсон С. П., Сычев С. М., Судаков Л. Г., Скобло Л. И. — Химические основы технологии и применения фосфорных связок и покрытий. Л., Химия, 1968, с. 40.
5. Lelong B. — App. Chim., 1964, vol. 9, p. 229.
6. Костюченко В. В., Тагмазян К. К., Липочкин С. В., Галченкова И. В., Торочешников Н. С., Бровкин А. Ю. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 1, с. 26.

Армянский химический журнал, т. 40, № 11, стр. 690—695 (1987 г.)

УДК 546.92 : 546.681

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БРОМОПЛАТИНАТА С МЕТИЛОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Е. Н. ОВСЕПЯН, Дж. А. МИКАЕЛЯН и ТЬЕН ЧАН КИМ

Ереванский государственный университет

Поступило 14 XI 1984

Для экстрагирования бромоплатината метилового зеленого (МЗ) из сернокислых сред эффективными экстрагентами являются смеси дихлорэтана (ДХЭ) с четыреххлористым углеродом ($\mathcal{E}_I$; $V_1:V_2=1,0:5,7$) или гексаном ($\mathcal{E}_{II}$; $V_1:V_2=1:3$). Экстракты интенсивно окрашены: $\bar{\epsilon}_I = (1,73 \pm 0,09) \cdot 10^5$ и $\bar{\epsilon}_{II} = (1,66 \pm 0,09) \cdot 10^5$. Градуировочный график включает концентрации платины (IV) в интервалах $0,16 \div 5,8$ ($\mathcal{E}_I$) и $0,04 \div 2,5$ мкг/мл ($\mathcal{E}_{II}$). Соотношение Pt (IV) и МЗ в экстрагируемом ионном ассоциате равно 1:2. Разработан экстракционно-фотометрический метод определения платины в катализаторах и рудах.

Рис. 5, табл. 3, библиограф. ссылок 3.

Ранее нами было изучено взаимодействие хлоридного ацидокомплекса платины (IV) с метиловым зеленым [1].

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия бромидного ацидокомплекса платины (IV) с МЗ с целью повышения чувствительности экстракционно-фотометрического определения платины.

Экспериментальная часть

Стандартный раствор платины готовили растворением точной навески металлической платины (99,99%) в смеси HBr и HNO₃ с последующей денитрацией разбавленной HBr. Раствор МЗ готовили растворением навески препарата марки Reanal (С. J. 42590) в дистиллированной воде. Значения равновесного pH водной фазы контролировали потенциометром ЛПУ—01 со стеклянным электродом, оптическую плотность (ОП) измеряли спектрофотометром СФ-4А.

Результаты и их обсуждение

Для извлечения бромоплатината МЗ использовали различные чистые растворители и их бинарные смеси. Четыреххлористый углерод, бензол, толуол, м-ксилол, изоамилацетат, гексан не экстрагирует ни простую соль МЗ, ни его соединение с бромидным ацидокомплексом платины (IV). Этилацетат в значительной мере экстрагирует простую соль, но не экстрагирует бромоплатинат МЗ. Дихлорэтан (ДХЭ) экстрагирует как простую соль красителя, так и его соединение с бромидным ацидокомплексом платины (IV).

Экстракция простой соли красителя подавляется при замене ДХЭ бинарными смесями ДХЭ-четыреххлористый углерод и ДХЭ-гексан.

Как видно из данных табл. 1, наибольшее извлечение бромоплатината МЗ наблюдается в случае использования бинарных смесей ДХЭ-четыреххлористый углерод и ДХЭ-гексан с объемными соотношениями 1,0 : 5,7 и 1 : 3, соответственно, которые и использовали далее. Для стабилизации экстрактов во времени после разделения фаз к ним добавляли равный объем ацетона [2]. Извлечение бромоплатиновой кислоты в отсутствие МЗ выбранными экстрагентами незначительно (5%).

Максимальное светопоглощение экстрактов исследуемого соединения и водных растворов МЗ наблюдается при одной и той же длине волны—630 нм (рис. 1), характерной для двухзарядной катионной формы МЗ. Следовательно, в образовании ионного ассоциата участвует двухзарядный катион МЗ.

Исследовали влияние кислотности, концентраций бромид-иона и МЗ на полноту извлечения бромоплатината МЗ. Максимальное значение ОП исследуемых экстрактов наблюдается при pH 1,1 ÷ 1,2 по H₂SO₄ (рис. 2) и $(0,1 \div 5,0) \cdot 10^{-3}$ М бромид-иона, независимо от природы экстрагента, а также при $(1,0 \div 1,5) \cdot 10^{-4}$ или $(0,8 \div 1,5) \cdot 10^{-4}$ М МЗ для Э_I и Э_{II}, соответственно. В указанных оптимальных условиях ОП „холостых“ экстрактов не превышает значения 0,12 ($V = 10$ мл, $I = 1,0$ см).

Практически полное извлечение бромоплатината МЗ достигается однократной экстракцией при 1—2-минутном встряхивании. Фактор извлечения бромоплатината МЗ, определенный методом повторной экстракции, равен 89,5% (Σ_1) и 85% (Σ_{II}). ОП экстрактов после введения ацетона стабильна в течение 6 суток.

Таблица 1

Зависимость значений ОП исследуемых и холостых экстрактов от состава экстрагента.

$$C_{Pt} = 5 \cdot 10^{-6}, C_{M3} = 1 \cdot 10^{-4}, C_{Br} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

Объемы компонентов экстрагента, мл	ДХЭ- CCl_4		ДХЭ- C_6H_{14}	
	$A_{хол}$	ΔA	$A_{хол}$	ΔA
1,0:9,0	0,09	0,58	0,08	0,08
1,5:8,5	0,13	0,87	0,09	0,48
2,5:7,5	0,23	0,97	0,13	0,80
3,0:7,0	0,54	0,87	0,23	0,94
5,0:5,0	0,83	0,67	0,84	0,75

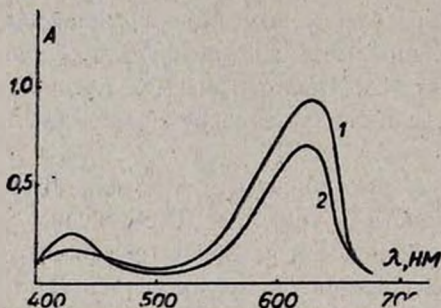


Рис. 1. Спектры поглощения экстрактов бромоплатината МЗ. Экстрагент 1— Σ_1 , 2— Σ_{II} . $C_{Pt} = 5 \cdot 10^{-6}$, $C_{M3} = 1,0 \cdot 10^{-4}$, $C_{Br} = 10^{-3} \text{ М}$, $l = 1 \text{ см}$.

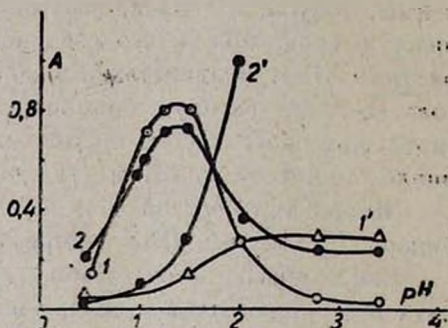


Рис. 2. Зависимость ОП экстрактов бромоплатината МЗ (1, 2) и „холостых“ экстрактов (1', 2') от кислотности водной фазы: 1, 1'— Σ_1 , 2, 2'— Σ_{II} . $C_{Pt} = 5 \cdot 10^{-6}$, $C_{Br} = 10^{-4} \text{ М}$, $l = 1 \text{ см}$.

В оптимальных условиях экстрагирования была исследована зависимость $A = f [Pt]$ и установлено, что она прямолинейна до концентрации платины 5, 8 и 2,5 $\mu\text{кг Pt/мл}$. Нижняя граница определяемых содержаний равна 0,16 и 0,04 $\mu\text{кг Pt/мл}$, соответственно. Средние значения кажущегося коэффициента молярного поглощения экстрактов исследуемого соединения при 630 нм , рассчитанные по градуировочным графикам, равны $(1,73 \pm 0,09) \cdot 10^5$ и $(1,66 \pm 0,9) \cdot 10^5$, соответственно. Молярное соотношение анионного комплекса платины (IV) и катиона МЗ в экстрагируемом соединении, установленное методами прямой линии Асмуса (рис. 3), изомолярных серий (рис. 4) и сдвига равновесия (рис. 5), равно 1 : 2. Установлено также, что в ионном ассоциате соотношение Pt и Br равно 1 : 6, т. е. реакционноспособной формой является

анион $[PtBr_6]^{2-}$ [3]. Несмотря на то, что катион МЗ двухзаряден, соотношение 1:2 показывает, что МЗ проявляет свойства однозарядного катиона. Это можно объяснить тем, что второй атом азота, несущий заряд +1, экранирован группой C_2H_5 . На наш взгляд, реакционноспособную форму катиона МЗ правильнее было бы представить следующим образом:

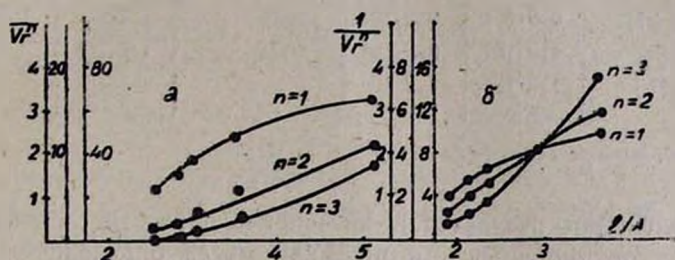
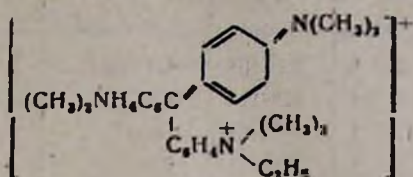


Рис. 3. Графическое определение стехиометрического коэффициента методом прямой линии Асмуса. $C_{Pt} = 5 \cdot 10^{-6}$, $C_{Br} = 10^{-3}$ М, рН 1,1. а — Δ_1 , б — Δ_{II} . При $n=2$ функция прямолинейна.

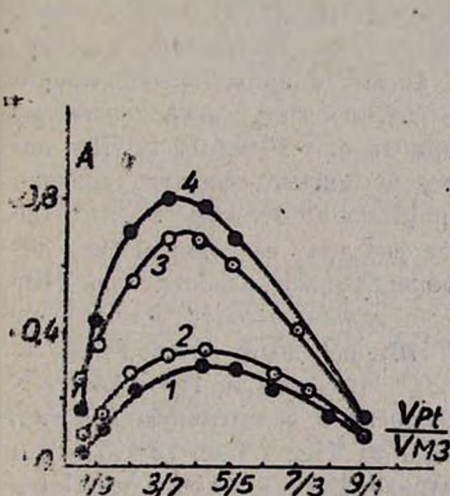


Рис. 4. Кривые состав—оптическая плотность системы бромоплатинат—МЗ. 1, 3 — Δ_{II} . 2, 4 — Δ_1 . $\sum C_{Pt} + C_{M3} \cdot 10^4$ М: 1, 2 — 0,5, 3, 4 — 1,0.

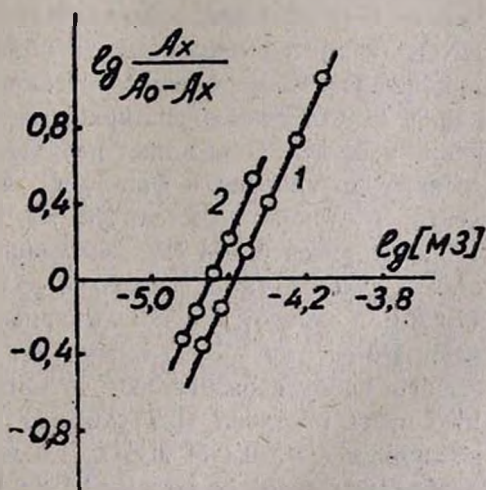


Рис. 5. Определение соотношения Pt:MZ методом сдвига равновесия. рН 1,1; $C_{Pt} = 5 \cdot 10^{-6}$, $C_{Br} = 1 \cdot 10^{-6}$ М.

В оптимальных условиях извлечения бромоплатината МЗ изучена избирательность определения платины. Данные сведены в табл. 2.

Допустимые молярные отношения ионов при экстракционно-фотометрическом определении 10 мкг Pt (IV).

$$C_{\text{Бг}} = 1 \cdot 10^{-3}, C_{\text{МЗ}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ М; pH } 1,0 (\text{Э}_I) \text{ и } 1,3 (\text{Э}_{II})$$

Ион элемента (Эл)	Эл/Pt		Ион элемента (Эл)	Эл/Pt	
	Э _I	Э _{II}		Э _I	Э _{II}
Cd	$1,8 \cdot 10^4$	$3,6 \cdot 10^4$	Os (VIII)	$5,8 \cdot 10^3$	$5,8 \cdot 10^3$
Zn	$1,5 \cdot 10^4$	$3,1 \cdot 10^4$	Ce (IV)	$2,8 \cdot 10^3$	$5,7 \cdot 10^3$
Co	$1,7 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^4$	Rh (III)	$9,7 \cdot 10$	$9,7 \cdot 10$
Al	$1,1 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^4$	Cr (VI)	10	20
Fe (III)	$5,4 \cdot 10^3$	$5,4 \cdot 10^3$	Mn (VII)	5	5
Mn (II)	$4,6 \cdot 10^3$	$9,2 \cdot 10^3$	NO ₃ ⁻	50	$2,5 \cdot 10^3$
Ni	$4,3 \cdot 10^3$	$8,6 \cdot 10^3$	Cl ⁻	$1,6 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^5$
Cu (II)	$1,3 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^3$			

Мешают равные количества Au (III) и Pd (II).

На основании результатов вышеприведенных исследований разработан экстракционно-фотометрический метод определения платины, который апробирован анализом катализаторов и полиметаллической руды.

Выполнение определения. Навеску тонкоизмельченного образца руды или катализатора (1,0 г) переносят в 100 мл коническую колбу, смачивают 2—3 мл воды, добавляют 10 мл конц. HBr («ч.»), 1—2 мл конц. HNO₃ («ч.») и выпаривают до объема 2—3 мл. Охлаждают раствор, прибавляют новые порции указанных кислот и продолжают выпаривание. Эту операцию повторяют 5—6 раз, а затем выпаривают до влажных солей. Охлаждают раствор, прибавляют 20 мл 0,2 М HBr, нагревают до кипения и фильтруют через бумажный фильтр (красная лента) в стакан емкостью 250 мл. Промывают остаток на фильтре 100 мл горячей 0,2 М HBr, выпаривают фильтрат на водяной бане досуха и сухой остаток несколько раз обрабатывают разбавленной HBr (1:20), в каждом случае выпаривая до влажных солей. Растворяют влажный остаток в 5 мл горячей 0,1 М HBr, переносят раствор в 25 мл мерную колбу и разбавляют до метки 0,1 М раствором HBr. Аликвотную часть раствора (0,5—2,0 мл) переносят в делительную воронку, добавляют 6 мл 0,1 М H₂SO₄, 1,0 мл 0,01 М KBr, 1,5 мл 10⁻³ М МЗ и разбавляют водой до объема 10 мл. Встряхивают с 5 мл ЭI или ЭII 1—2 мин. После расслаивания отделяют органическую фазу в пробирку, добавляют 5 мл ацетона и хорошо перемешивают. Через 10—15 мин измеряют ОП экстрактов при 630 нм. Содержание платины (IV) определяют по градуировочному графику.

Результаты определения приведены в табл. 3.

Разработанная методика по чувствительности и диапазону определяемых концентраций превышает аналогичную для солянокислой среды [1].

Результаты определения платины в катализаторах и полиметаллической руде.

 $m = 1,0 \text{ г.}, n = 6, \alpha = 0,95, t_{\alpha} = 2,45$

Образец	% Pt в образце	$\bar{C} \pm \frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n}}, \%$	Sr	
			Ξ_I	Ξ_{II}
Катализатор № I	0,10	$0,103 \pm 0,005$ $0,103 \pm 0,004$	0,046	0,038
Катализатор № II	0,20	$0,189 \pm 0,008$ $0,198 \pm 0,008$	0,043	0,040
Полиметаллическая руда	0,39	$0,408 \pm 0,004$ $0,385 \pm 0,016$	0,009	0,042
Дунит				

ՄԵԹԻԼԱՅԻՆ ԿԱՆԱԶԻ ՀԵՏ ԲՐՈՄՊԼԱՏԻՆԱՏԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ
ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ԿՈՐԶՄԱՆ-ՖՈՏՈՄԵՏՐԻԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Ե. Ն. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Զ. Ա. ՄԻԿԱԵԼՅԱՆ և ՏՅԵՆ ՉԱՆ ԿԻՄ

Ցույց է տրված, որ ժժմբաթթվական միջավայրից մեթիլային կանաչի բրոմպլատինատի կորզման համար արդյունավետ կորզիչներ են հանդիսանում դիքլորէթանի և ածխածնի տետրաքլորիդի խառնուրդները: Կորզվածքները ինտենսիվորեն գունավորված են $\epsilon_I = (1,73 \pm 0,09) \cdot 10^5$ և $\epsilon_{II} = (1,66 \pm 0,09) \cdot 10^5$: Պլատինի (IV) և մեթիլային կանաչի հարաբերությունը կորզվող իոնային ասոցիատում կազմում է 1 : 2: Մշակված է կատալիզատորներում և հանքերում պլատինի որոշման կորզման-ֆոտոմետրիական եղանակ:

AN INVESTIGATION OF INTERACTION OF BROMOPLATINATE,
WITH METHYLENE GREEN BY EXTRACTION-PHOTOMETRIC
METHOD

E. N. HOVSEPIAN, J. A. MIKAELEIAN and TIEN CHAN KIM

It has been found that the mixture of dichloroethane with tetrachlorocarbon or hexane in a ratio of 1.3 is the effective extractant of bromoplatinate of methylene green from sulfuric media. The extraction-photometric method for platinum determination in catalysts and ores has been elaborated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Овсепян Е. Н.; Микаелян Дж. А., Тьен Чан Ким.—ЖАХ, 1983, т. 37, № 7, стр. 1277.
2. Блюм И. А.—Экстракционно-фотометрические методы анализа. М., Наука, 1970.
3. Овсепян Е. Н., Микаелян Дж. А., Тьен Чан Ким.—Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 2, с. 86.