

Химия

Ж. М. АРСТАМЯН

О ХИМИЗМЕ ЭКСТРАКЦИИ СУРЬМЫ (V) ОСНОВНЫМИ
КРАСИТЕЛЯМИ

Исследован состав извлекаемого в органическую фазу анионного комплекса сурьмы (V) в зависимости от кислотности водной фазы, т. е. химизм экстракции сурьмы (V) из сернокислых растворов в присутствии основных красителей кристаллического фиолетового и метиленового голубого.

Установлены оптимальные условия экстракции сурьмы: кислотность, концентрация бромидов калия, реагентов-красителей. Определены границы подчиняемости основному закону фотометрии. Установлено также, что извлекаемый в органическую фазу анионный комплекс сурьмы (V) не является гексабромантимонат-ионом $[SbBr_6]^-$. Так, при $pH=0,9$ и $0,3N H_2SO_4$ извлекается $[Sb(OH)_5Br]^-$ -анион: $1,0$ и $2,0 N$ $-[Sb(OH)_4Br_2]^-$ $3,0 N$ $-[Sb(OH)_3Br_3]^-$.

Ранее нами был исследован химизм экстракции сурьмы (V) из солянокислых и сернокислых (в присутствии $NaCl$) растворов в присутствии основных красителей трифенилметанового, тиазинового, оксазинового и ксантенового рядов [1—3].

Настоящее сообщение посвящено исследованию состава бромидно-анионного комплекса сурьмы (V), экстрагируемого из сернокислых растворов в присутствии бромистого калия и основных красителей: кристаллического фиолетового (КФ) и метиленового голубого (МГ).

Возможности экстрагирования бромидного анионного комплекса сурьмы (V) с указанными красителями в литературе отсутствуют. Поэтому было необходимо исследовать также оптимальные условия экстракции сурьмы (V).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Раствор сурьмы (V) готовили разбавлением запасного раствора пятихлористой сурьмы в $9N$ HCl . Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре СФ-4А, а значения pH водной фазы—на потенциометре ЛПУ-01 стеклянным электродом.

Из примененных растворителей наиболее подходящими экстрагентами оказались бензол (КФ) и смесь бензола с дихлорэтаном (3:2) (МГ).

Для определения оптимальной кислотности среды экстракцию сурьмы (V) проводили из сернокислых растворов $pH=0,3-1,0$ и $0,3-7,0$ н.

Опыты показали, что сурьма (V) практически полностью экстрагируется из сернокислых растворов с $pH=0,5-0,75$, $0,3-2,0$ и (КФ)

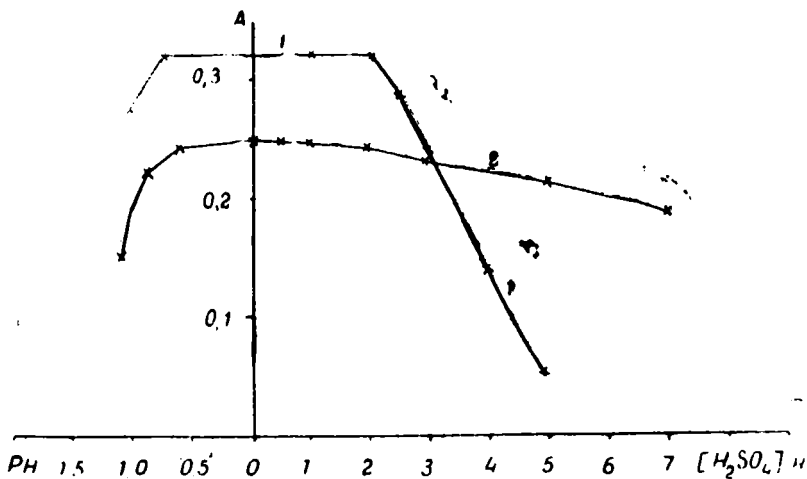


Рис. 1. Зависимость оптической плотности экстрактов бромантимоната от кислотности водной среды:

1, КФ, $[Sb(V)]=2,12 \cdot 10^{-5}$ М; 2, МГ, $[Sb(V)]=4,6 \cdot 10^{-5}$ М; $b=0,5$ см.

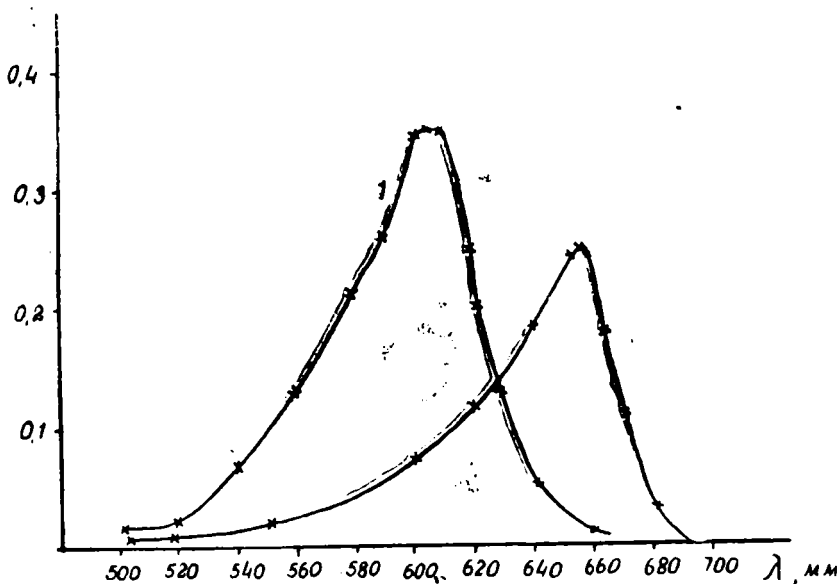


Рис. 2. Спектр поглощения экстрактов ионного ассоциата сурьмы (v):

1, с КФ, 2, с МГ, ν 0,63н H_2SO_4 .

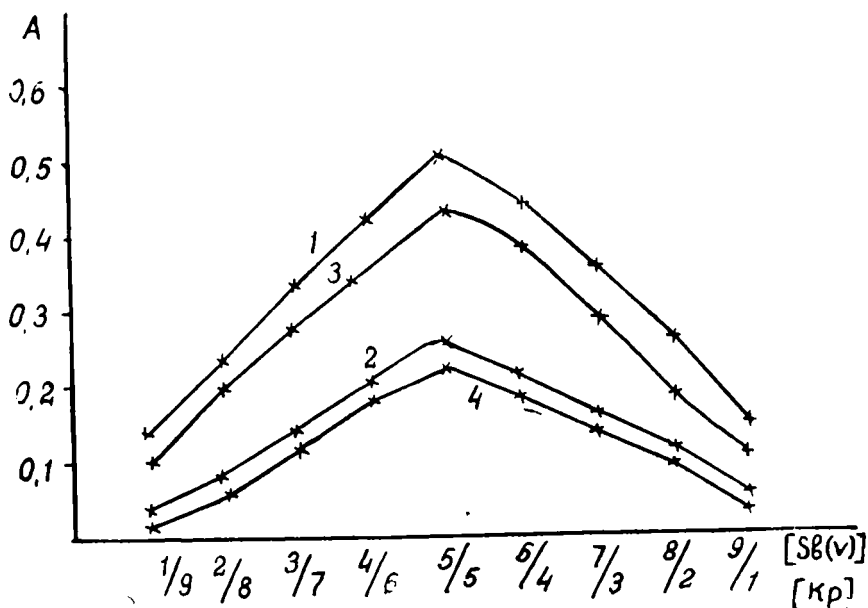


Рис. 3. Определение мольного отношения бромидного анионного комплекса сурьмы (v) и катиона красителя в ионном ассоциате методом изомольных серий. Общая мольная концентрация:

2,4 — $0,5 \cdot 10^{-3}$ М; 1,3 — $1,0 \cdot 10^{-3}$ М;

1,2 — КФ; 3,4 — МГ; $b=0,1$ см.

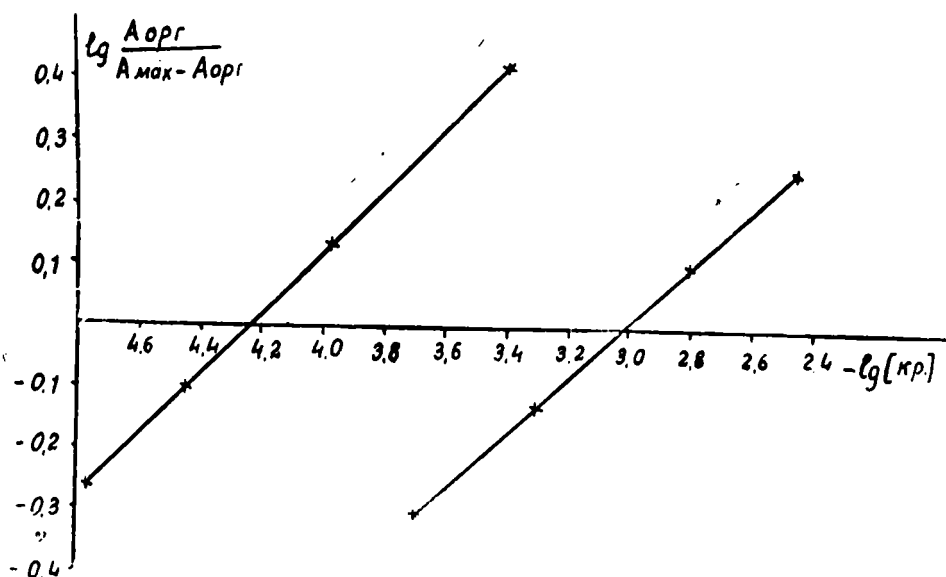


Рис. 4. Определение мольного отношения бромидного анионного комплекса сурьмы (v) и катиона красителя в ионном ассоциате методом сдвига равновесия:

1—КФ, 2—МГ.

(рис. 1, кр. 1) и $\rho\text{H}=0,3-0,65, 0,3-2,5$ и (МГ) (рис. 1, кр. 2). Максимум светопоглощения экстрактов образующихся соединений наблюдается при длине волны $600-610$ нм (КФ) (рис. 2, кр. 1) и 660 нм (МГ) (рис. 2, кр. 2). Оптимальная концентрация бромида калия в конечном объеме водной фазы составляет $0,67-1,0$ М, а красителей— $1,05 \cdot 10^{-5}-2,8 \cdot 10^{-5}$ М (КФ) и $0,5 \cdot 10^{-4}-1,9 \cdot 10^{-4}$ М (МГ). Экстракционное равновесие устанавливается в течение $1-2$ мин, а полнота извлечения—однократной экстракцией. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается при концентрации $0,32-3,6$ мкг Sb/мл (КФ) и $0,5-6,0$ мкг Sb/мл (МГ). Кажущийся молярный коэффициент погашения экстрактов соединений равен $\bar{\Sigma}_{\lambda-605} = 4,1 \cdot 10^4 \pm 1 \cdot 10^3$ (КФ) и $\bar{\Sigma}_{\lambda-660} = 3,2 \cdot 10^4 \pm \pm 2,0 \cdot 10^3$ (МГ)*.

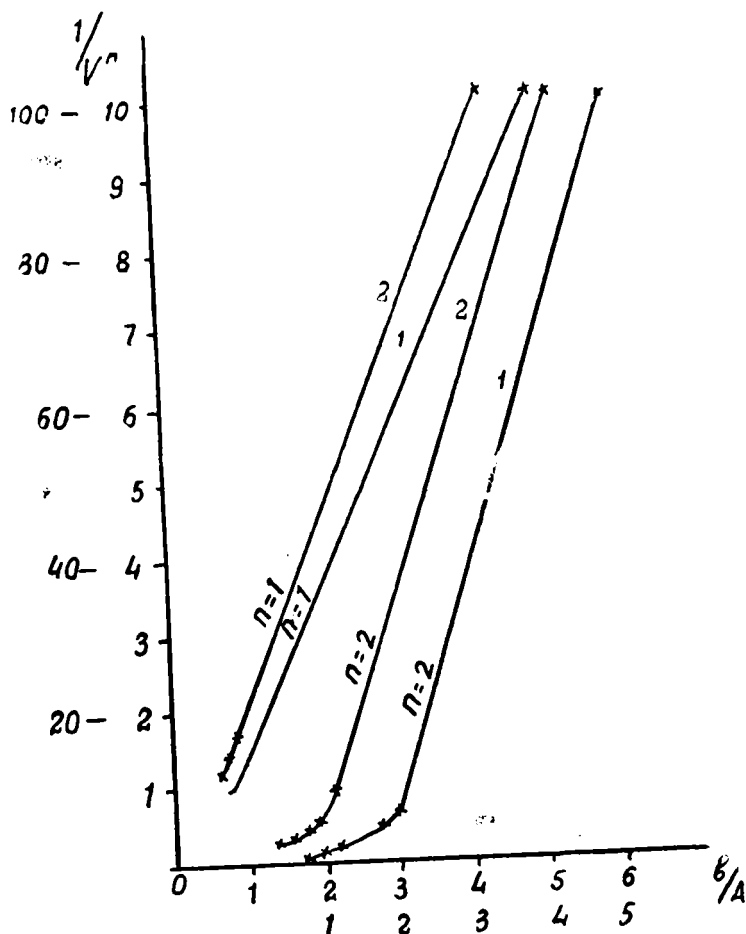


Рис. 5. Определение молярного отношения бромидного анионного комплекса сурьмы и катиона красителя в ионном ассоциате методом прямой линии: 1—КФ, 2—МГ.

* Опытами было установлено, что в присутствии бром-иона краситель меняет поведение, в результате чего несколько смещается спектр поглощения и понижается чувствительность определения.

Таблица 1

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

Кислотность водной фазы по H_2SO_4	Фактор извлечения		Содержание в экстракте z -ион, 10^{-6}				Усредненное отношение $Sb(v):Br-$	В органическую фазу преимущественно извлекается гидроксокомплекс сурьмы (V) состава
	КФ	МГ	КФ		МГ			
			Sb(v)	Br-	Sb(v)	Br-		
pH=0,9	85	80	0,42 0,42 0,56 0,69	0,46 0,46 0,59 0,74	0,76 0,76 1,18 1,18	0,70 0,83 1,15 1,08	1:1	$[Sb(OH)_3Br]^-$
0,3н	100	100	0,61 0,61 0,82 1,02 1,02	0,72 0,60 0,90 1,10 0,94	0,98 1,23 1,47 1,47	1,20 1,18 1,64 1,62	1:1	$[Sb(OH)_3Br]^-$
1,5н	100	100	0,61 0,61 0,82 0,82 1,02	1,12 1,34 1,56 1,50 2,20	0,98 0,98 1,23 1,47	1,80 1,86 2,44 2,88	1:2	$[Sb(OH)_4Br_2]^-$
2,0н	97	94	0,60 0,60 0,80 0,80 0,99	1,14 1,30 1,56 1,50 2,20	0,82 0,82 1,16 1,38 1,38	1,70 1,56 2,40 2,78 2,68	1:2	$[Sb(OH)_4Br_2]^-$
3,0н	88	91	0,72 0,72 0,89 0,89	2,35 2,30 2,57 2,66	0,55 0,55 0,88 0,88 1,11	1,50 1,56 2,60 2,68 3,24	1:3	$[Sb(OH)_3Br_3]^-$

Молярные отношения бромидного анионного комплекса и катиона красителя были установлены методами изомольных серий (рис. 3), сдвига равновесия (рис. 4) и прямой линии Асмуса (рис. 5). Результаты однозначны и свидетельствуют о том, что бромидный анионный комплекс сурьмы (V) взаимодействует с катионами красителей в отношении (1:1).

Далее исследовался состав извлекаемого в органическую фазу бромидного анионного комплекса сурьмы (V) в зависимости от кислотности водной фазы по ранее примененной методике [1]. Предварительными опытами установлено, что указанные растворители не экстрагируют бром-ион. Для уточнения количества перешедшей в органическую фазу сурьмы (V) методом многократной экстракции определяли фактор ее извлечения (см. табл.). Концентрацию бром-иона определяли амперометрическим титрованием—раствором нитрата серебра (см. табл.).

Таким образом, извлекаемый реагентами КФ и МГ в органическую фазу анионный комплекс сурьмы (V) не является гексабромантимонат-

ионом $[SbBr]_6^-$, что вполне согласуется с ранее полученными данными в солянокислой среде [2].

Кафедра аналитической химии

Поступила 9.01.1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Тараян В. М., Арстамян Ж. М., Уч. записки ЕГУ, 3, 88, 1974.
2. Тараян В. М., Арстамян Ж. М., Манучарян Л. А., Сб. Успехи аналит. химии, изд. «Наука», с. 188, М., 1974.
3. Арстамян Ж. М., Молодой науч. работник ЕГУ, № 2 (22), 110, 1975.

Ժ. Մ. ԱՌՍԱՄՅԱՆ

ՀԻՄՆԱՑԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹԵՐՈՎ ԱՆՏԻՄՈՆԻ ԼՈՒԾԱՀԱՆՄԱՆ ՔԻՄԻՉՄԸ

Ա մ փ ք ւ փ ք ւ մ

Հետազոտված է ծծմբաթթվային լուծույթներից անտիմոնի (V) լուծահանման մեխանիզմը բյուրեղային մանուշակագույնի և մեթիլենային կապույտի ներկայությամբ:

Հաստատված է, որ օրգանական ֆազ կորզվող անտիմոնի (V) անիոնային կոմպլեքսը չի հանդիսանում հեքսարոմանտիմոնատ իոն: Այսպես, pH=0,9 և 0,3 ն ըստ H_2SO_4 -ի լուծույթից անտիմոնը լուծահանվում է $[Sb(OH)_5Br]^-$, 1,0 և 2,0 ն՝ $[Sb(OH)_4Br_2]^-$, 3,0 ն՝ $[Sb(OH)_3Cl_3]^-$ անիոնների ձևով: