

УДК 541.49:542.61:543.70

ХИМИЯ

Ю. А. ЗОЛОТОВ, В. И. ГОЛОВАНОВ

ПОДАВЛЕНИЕ ЭКСТРАКЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ КОМПЛЕКСНЫХ МЕТАЛЛОКИСЛОТ

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 4 VIII 1969)

Ранее ⁽¹⁾ было высказано предположение, что в определенных условиях при экстракции комплексных металлогалогенидных кислот может наблюдаться явление, обратное соэкстракции, а именно подавление экстракции извлекающихся микроэлементов экстрагирующимся макроэлементом. Условием подавления экстракции является диссоциация комплексных кислот в органической фазе. Кроме того, концентрация водородных ионов в органической фазе должна определяться в основном экстракцией и диссоциацией комплексной кислоты макроэлемента, а не галогеноводородной кислоты (НХ). В этом случае возможно смещение равновесия экстракции микроэлемента в сторону уменьшения его коэффициента распределения (*D*) вследствие эффекта общего иона (иона водорода).

Диссоциация имеет место при использовании растворителей со сравнительно высокой диэлектрической проницаемостью (д.п.) и значительной донорной способностью (кетоны, три-*n*-бутилфосфат, β, β' -дихлордиэтиловый эфир, спирты и т.п.). Д.п. растворителя не должна быть слишком высокой, в противном случае НХ и кислота макроэлемента не будут дифференцированы по своей силе, и эффект подавления нельзя будет обнаружить. Эффект подавления будет незначительным или вовсе должен отсутствовать и в тех системах (даже при условии, что НХ и кислота макроэлемента сильно различаются по силе), в которых концентрация НХ в органической фазе во много раз превосходит концентрацию макроэлемента; в этом случае концентрация водородных ионов в экстракте будет определяться концентрацией НХ.

Целью настоящей работы была проверка предположения о существовании подавления экстракции. При выборе систем, в которых ожидалось подавление экстракции, мы руководствовались указанными выше соображениями.

Изучалась экстракция микроколичеств Zn, Co(II), In, Tl(III) и Sb(V) в присутствии макроколичеств Fe(III) и Ga (а также в их отсутствие) в зависимости от равновесной концентрации HCl в водной фазе. В качестве растворителей выбраны β, β' -дихлордиэтиловый эфир (хлорекс), изоамиловый спирт, три-*n*-бутилфосфат (ТБФ), 25% раствор диизопропилового эфира в нитрометане и др.

Растворы хлоридов Fe(III) и Ga готовили растворением окиси железа и металлического галлия в HCl марки х.ч. Все опыты проводили при постоянной исходной концентрации макроэлемента, которая составляла 0,46 и 0,33 г-атом/л для Fe и Ga соответственно. Использовали радиоактивные индикаторы Co^{60} , Zn^{65} , In^{114m} , Tl^{204} , Sb^{125} в виде их растворов в HCl. Органические растворители, за исключением ТБФ, очищали и перегоняли согласно ⁽²⁾. ТБФ марки х.ч. промывали несколько раз раствором щелочи, водой, затем сушили над безводным Na_2SO_4 .

Методика работы заключалась в следующем. К раствору HCl или раствору макроэлемента в HCl прибавляли раствор микроэлемента с таким расчетом, чтобы его концентрация составила $\sim 10^{-4}$ — 10^{-5} г-атом/л. Экст-

ракцию проводили при встряхивании равных объемов органического растворителя и водного раствора при $25 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 20 мин. Объем каждой фазы был равен 4 мл. Для ускорения расслаивания применяли центрифугирование. Измерение γ -активности проводили при помощи сцинтилляционного счетчика, а измерения β -излучения Tl^{204} — на торцовом счетчике. Образцы для измерения скорости счета готовили по известным методикам (3). Равновесную кислотность водной фазы определяли титрованием раствором КОН с метиловым оранжевым. Железо предварительно связывали в комплекс прибавлением NaF. Абсолютная ошибка определения D в интервале 0,01 до 100 не превышала 10%, а при меньших или больших D не превышала 30%.

Было исследовано много различных экстракционных систем и в большинстве случаев обнаружено подавление экстракции микроэлементов.

Примером могут служить результаты экстракции цинка ТБФ из растворов HCl в присутствии Fe(III) и Ga. Из рис. 1 видно, что в присутствии макроэлементов значения D_{Zn} уменьшаются. Например, в 3 M HCl коэффициенты в присутствии Fe(III) уменьшаются более чем в 10 раз. Аналогичные результаты получены при извлечении индия тем же растворителем (рис. 1). Здесь падение экстракции при некоторых кислотностях даже выше. Так, при извлечении из 2 M HCl D_{In} в присутствии железа уменьшается в 100 раз. Эффект подавления наблюдался также при экстракции ТБФ кобальта (II) в присутствии тех же макроэлементов, но степень подавления в этом случае значительно меньшая.

Другим исследованным растворителем был хлорекс. Весьма значительное подавление обнаружено при экстракции индия. Если в отсутствие Fe(III) и Ga значения D_{In} при экстракции из 6—10 M HCl составляют величины >10 , то при введении указанных макроэлементов D_{In} уменьшаются настолько сильно, что их невозможно измерить; во всяком случае, они меньше 0,01. Некоторое уменьшение D в присутствии Fe(III) наблюдалось также для Sb(V) в широком интервале концентраций HCl. Значительное подавление наблюдалось при экстракции таллия (III). Так, при извлечении этого элемента из 9 M HCl D_{Tl} в присутствии Ga уменьшаются в 270 раз, а в присутствии Fe в 1200 раз (рис. 2).

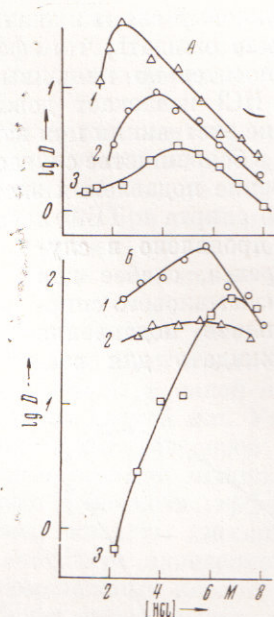


Рис. 1. Экстракция Zn (A) и In (B) трибутилфосфатом из растворов HCl в присутствии Ga и Fe(III). 1 — макроэлемент отсутствует; 2 — экстракция в присутствии Ga; 3 — экстракция в присутствии Fe(III)

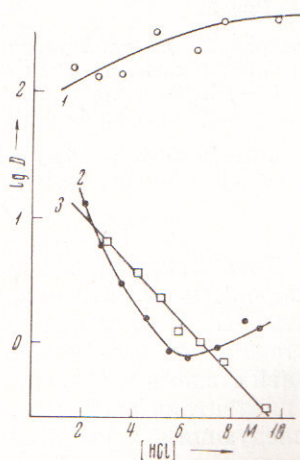


Рис. 2. Экстракция Tl(III) β, β' -дихлордиэтиловым эфиром из растворов HCl в присутствии Fe(III) и Ga

Изоамиловый спирт в значительной степени экстрагирует HCl, поэтому можно было ожидать, что эффект подавления экстракции в этом случае будет относительно меньшим (по сравнению, например, с хлорексом, который HCl извлекает довольно слабо). Как показали эксперименты, подавление экстракции при извлечении изоамиловым спиртом также имеет место, но в большинстве случаев невелико.

Сравнение подавления экстракции микроэлементов для хлорекса, изоамилового спирта и ТБФ показывает, что для всех элементов подавление сильнее проявлено в случае хлорекса, слабее для ТБФ и изоамилового спирта. Большое подавление можно ожидать для рас-

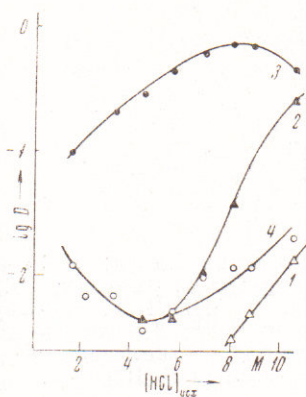


Рис. 3

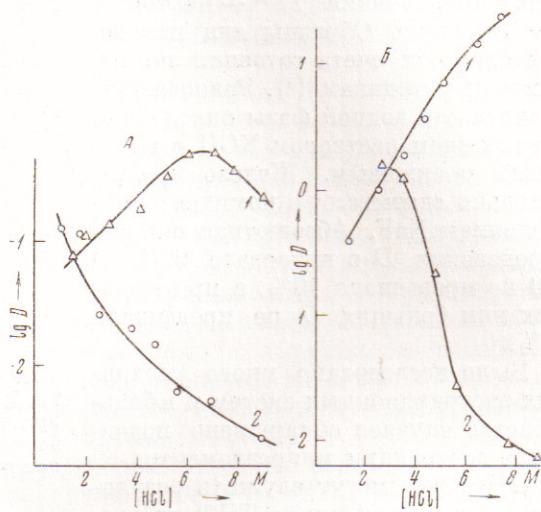


Рис. 4

Рис. 3. Экстракция Zn диизопропиловым эфиром (ДИПЭ) и 25% раствором ДИПЭ в нитрометане из растворов HCl в присутствии Fe(III). 1 — ДИПЭ, макроэлемент отсутствует; 2 — ДИПЭ, в присутствии Fe(III); 3 — ДИПЭ — нитрометан, макрокомпонент отсутствует; 4 — ДИПЭ — нитрометан, в присутствии Fe(III)

Рис. 4. Экстракция Zn 25% (А) и Tl(III) 5% (Б) растворами ТБФ в бензоле из растворов HCl в присутствии Fe(III). 1 — Fe(III) отсутствует; 2 — экстракция в присутствии железа

творителей с большей д.п. Кроме того, как уже говорилось, растворитель должен хорошо извлекать макроэлемент и в незначительной степени экстрагировать HCl. В этом смысле хлорекс является более «подходящим» растворителем, чем изоамиловый спирт и ТБФ. Он обладает большей д.п. и в меньшей степени извлекает HCl.

Роль диэлектрической проницаемости органической фазы была проверена следующим экспериментом. Диизопропиловый эфир — растворитель с относительно низкой д.п., он вызывает соэкстракцию (например, Zn соэкстрагируется с Fe). Мы сильно разбавили диизопропиловый эфир нитрометаном, в этом случае наблюдалось значительное подавление экстракции в присутствии железа (рис. 3).

Исследовалась также экстракция другими смесями растворителей. Так, было изучено извлечение Zn и Co(II) 25% растворами ТБФ в бензоле. Результаты для цинка представлены на рис. 4А. При относительно высоких концентрациях HCl присутствие железа вызывает подавление экстракции микроэлементов, причем в ряде случаев оно весьма значительно. Так, при извлечении цинка из 7 M HCl значения D_{Zn} в присутствии железа уменьшается в 100 раз. При низких концентрациях HCl эффект уменьшается, а иногда наблюдается даже соэкстракция. Изучалась также экстракция микроколичеств Tl(III) 5% раствором ТБФ в бензоле (рис. 4Б). При концентрации HCl выше 4 M подавление экстракции очень

резкое; например, в 7 М НСl D_{Tl} уменьшаются на фоне галлия в 1000 и более раз. Если в отсутствие других элементов Tl(III) извлекается, скажем, из 8 М НСl, практически полностью, то в присутствии Fe(III) он фактически не экстрагируется.

Сопоставление данных для растворов ТБФ в бензоле с данными для чистого ТБФ показывает, что для первых подавление экстракции больше. На первый взгляд это кажется неожиданным, ибо подавление должно зависеть от д.п. органической фазы, между тем как при разбавлении ТБФ бензолом д.п. уменьшается. Сходное с этим явление мы наблюдаем при экстракции микроколичества цинка растворами изоамилового спирта в бензоле.

Сам факт подавления экстракции при использовании растворов ТБФ и изоамилового спирта в бензоле говорит о том, что комплексные кислоты, будучи кислотами очень сильными, диссоциированы в какой-то степени даже в этих органических фазах с относительно низкой д.п. Увеличение эффекта подавления при использовании бензольных растворов активных растворителей по сравнению с чистыми растворителями можно, по-видимому, объяснить следующим образом. Как уже отмечалось, эффект подавления ожидается в системах, где комплексные кислоты диссоциированы и где концентрация водородных ионов в экстракте определяется главным образом экстракцией и диссоциацией комплексных кислот, а не НХ. При прочих равных условиях подавление будет иметь место, если НСl плохо экстрагируется и (или) слабо диссоциирует в органической фазе. Разбавление приводит к тому, что экстракция НСl уменьшается, а главное — комплексные кислоты и НСl больше дифференцируются по своей силе. НСl намного слабее комплексных кислот, и ее диссоциация подавляется при разбавлении в большей степени, чем диссоциация комплексных кислот. В результате доля водородных ионов в органической фазе, обязанных своим происхождением комплексной кислоте макрокомпонента (в нашем случае $HFeCl_4$ и $HGaCl_4$) относительно возрастает при разбавлении бензолом, что и приводит к увеличению эффекта подавления экстракции. Разумеется, абсолютная концентрация ионов водорода в экстракте, равно как и абсолютные значения коэффициентов распределения (во всяком случае для ТБФ) при разбавлении бензолом уменьшаются.

Приведенные данные позволяют считать, что существование подавления экстракции не вызывает сомнений. Теоретическое, а также прикладное значение этого явления достаточно очевидно. Правильность этих соображений подтверждается также тем, что подавление экстракции обнаружено и в тех системах, где его и можно было ожидать заранее, исходя из общих соображений (1).

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
25 VII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ю. А. Золотов, ДАН, 180, 1367 (1968). ² А. Вайсбергер и др., Органические растворители. Физические свойства и методы очистки, ИЛ, 1958. ³ А. Н. Несмеянов и др., Практическое руководство по радиохимии, М., 1956.