

Ю. А. ЗОЛотов, В. И. ГОЛОВАНОВ

О МЕХАНИЗМЕ ВЗАИМНОГО ВЛИЯНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ КОМПЛЕКСНЫХ МЕТАЛЛОКИСЛОТ

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 22 X 1969)

В ряде случаев при экстракции комплексных металлокислот наблюдается взаимное влияние элементов — соэкстракция и подавление экстракции одного элемента другим. Факты соэкстракции в этих системах наблюдались в работах (1-4) и были объяснены (5, 6) образованием смешанных ионных ассоциатов в органической фазе, что имеет место при использовании растворителей с относительно низкой диэлектрической проницаемостью и невысокой донорной способностью (большинство простых эфиров). Под смешанными ионными ассоциатами понимаются ассоциаты, включающие оба экстрагирующихся элемента, условно называемые далее микро- и макроэлементами; например, при извлечении микроколичеств In в присутствии макроколичеств Fe (III) диэтиловым эфиром из растворов HCl могут возникать ассоциаты типа $H^+FeCl_4^-H^+InCl_2^-$ и более сложные.

Существование явления подавления экстракции было предсказано (7) и недавно подтверждено экспериментально (8, 9). Это явление объясняется «эффектом общего иона» (иона водорода), что в свою очередь обусловлено диссоциацией экстрагирующихся комплексных кислот в органической фазе. Диссоциация возможна при использовании растворителей с относительно высокой диэлектрической проницаемостью (д.п.) и (или) высокой донорной способностью (три-*n*-бутилфосфат, β, β' -дихлордиэтиловый эфир, кетоны). Другим условием является не слишком сильная экстракция и диссоциация в органической фазе галоидоводородной кислоты.

Имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные согласуются с указанными представлениями о механизме явления соэкстракции и подавления экстракции. Более того, эти представления позволяют предсказывать, в каких системах будет наблюдаться взаимное влияние элементов, в каких нет (8, 9).

В настоящей работе высказывается и проверяется предположение о том, что зависимость коэффициентов распределения микроэлемента от концентрации макроэлемента должна быть аналогичной соответствующей зависимости для самого макроэлемента. Иначе говоря, экстрагирующийся микроэлемент должен как бы повторять поведение макроэлемента. Если коэффициенты распределения макрокомпонента растут с ростом его концентрации (как, например, при экстракции железа дибутиловым эфиром из растворов HCl), то коэффициенты распределения микроэлемента, например таллия (III), тоже должны увеличиваться с ростом концентрации железа. Наоборот, при уменьшении экстракции макрокомпонента с увеличением его концентрации экстракция микрокомпонента также должна уменьшаться. Это предположение вытекает из кратко рассмотренных выше механизмов соэкстракции и подавления экстракции и является следствием этих механизмов. Оно может быть аргументировано соответствующими уравнениями (это сделано в другом месте); его экспериментальное подтверждение служило бы одновременно и подтверждением цитировавшихся представлений о механизме. С другой стороны, однотипность поведения микро- и макроэлементов в указанном выше смысле имела бы практическое значение, ибо

позволяла бы оценивать поведение микроэлементов по имеющимся данным об экстракции макроэлементов. Все сказанное справедливо в отношении микроэлементов, хотя бы частично извлекающихся в органическую фазу и в отсутствие макрокомпонента.

В качестве примечания следует отметить, что причины изменения коэффициентов распределения индивидуального элемента при изменении его концентрации хорошо известны (см., например, (10)). Если в органической фазе образуются сложные ионные ассоциаты или полимеры, то экстракция

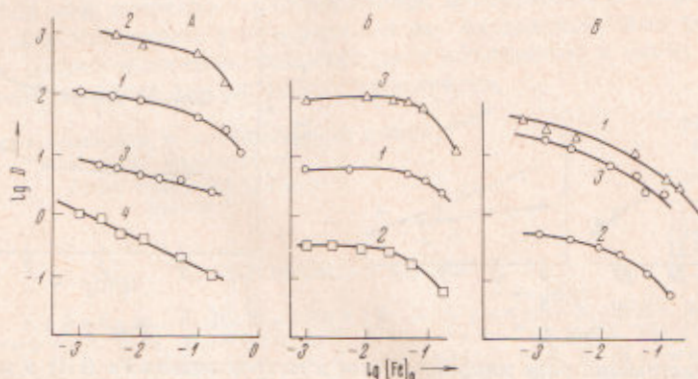


Рис. 1. Экстракция железа (III), таллия (III), сурьмы (V), и индия в зависимости от равновесной концентрации железа (III) в органической фазе. А — экстракция метилгексилкетонном из 4,6 *M* HCl; Б — экстракция 14% раствором метилгексилкетона в бензоле из 8 *M* HCl; В — экстракция 10% раствором дибутилового эфира в дихлорэтаноле из 10 *M* HCl. 1 — Fe (III); 2 — Tl (III); 3 — Sb (V); 4 — In

увеличивается с ростом концентрации металла в водной (а следовательно) и в органической фазах. Если же комплексная кислота диссоциирует в органической фазе, то коэффициенты распределения уменьшаются с увеличением концентрации металла. (Другая причина уменьшения коэффициентов — полимеризация металла в водной фазе, однако этот случай легко отличить от предыдущего, так как полимеризация, а соответственно и эффект уменьшения экстракции не должны сильно зависеть от природы органического растворителя.)

Экспериментально была изучена экстракция микроколичеств Tl (III), Sb (V) и In из растворов HCl в присутствии макроколичеств Fe (III). В качестве органических растворителей использовали метилгексилкетон, дибутиловый эфир, 10% раствор дибутилового эфира в 1,2-дихлорэтаноле, трибутилфосфат, β, β' -дихлорэтиловый эфир. Все растворители предварительно очищали и перегоняли (кроме ТБФ). Концентрация микроэлементов в исходных водных фазах была равна 10^{-4} — 10^{-5} *M*. Методика работы описана в (9).

Была исследована экстракция Tl(III), Sb(V) и In метилгексилкетонном из 4,6 *M* HCl в зависимости от равновесной концентрации Fe(III) в органической фазе. Полученные результаты приведены на рис. 1. Эти данные сравнивали с данными для самого железа, взятыми из работы (9). Как видно из рис. 1А, кривые для микро- и макроэлементов однотипны; в обоих случаях коэффициенты распределения уменьшаются с ростом концентрации железа. Метилгексилкетон — высокоосновной растворитель со значительной диэлектрической проницаемостью (10,7), в нем комплексные кислоты диссоциируют, что и приводит к указанной зависимости от концентрации железа.

При экстракции Tl(III) и Sb(V) 14% раствором метилгексилкетона в бензоле из 10 *M* HCl (рис. 1Б) коэффициенты распределения этих

микроэлементов не зависят от концентрации железа, когда концентрация его невелика; коэффициент распределения железа также не зависит от его концентрации⁽⁶⁾. При дальнейшем увеличении концентрации макроэлемента коэффициенты распределения и железа, и микроэлементов уменьшаются. Это можно объяснить тем, что при разбавлении бензолом способность комплексных кислот к диссоциации уменьшается, и при небольших концентрациях металла эффект общего иона не может проявиться (водородные ионы в основном обязаны своим происхождением соляной кислоте,

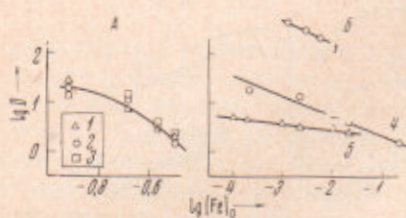


Рис. 2

Рис. 2. Экстракция ряда микроэлементов и макроэлемента Fe (III) в зависимости от равновесной концентрации железа (III) в органической фазе. А — экстракция трибутилфосфатом из 2,5 М НСl; Б — экстракция β,β' -дихлордиэтиловым эфиром из 6 М НСl. 1 — Fe (III); 2 — In; 3 — Zn; 4 — Tl (III), 5 — Sb (V)

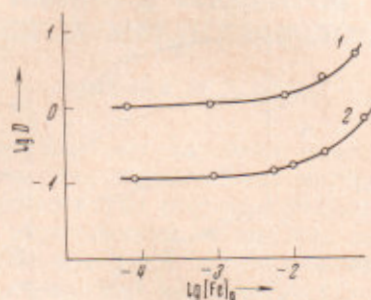


Рис. 3

Рис. 3. Экстракция таллия (III) и железа (III) дибутиловым эфиром из 8 М НСl в зависимости от концентрации железа (III) в органической фазе. 1 — Fe (III); 2 — Tl (III)

которая также экстрагируется органическим растворителем). С увеличением концентрации макроэлемента он становится основным поставщиком водородных ионов.

Аналогичные данные для 10% раствора дибутилового эфира в 1,2-дихлорэтане (экстракция из 10 М НСl) приведены на рис. 1В. Указанная смесь растворителей имеет д.п. 10,3 и комплексная кислота HFeCl_4 в ней диссоциирует⁽⁶⁾. В качестве микроэлементов в этом случае мы использовали Tl(III) и Sb(V); данные для Fe(III) — из работы⁽⁶⁾. Снова кривые для микроэлементов и макроэлемента однотипны.

Падение коэффициентов распределения In и Zn с ростом концентрации железа наблюдалось, кроме того, при экстракции три-*n*-бутилфосфатом (рис. 2А); по имеющимся данным⁽¹¹⁾, экстракция самого железа этим растворителем также уменьшается. Уменьшение экстракции Zn, Cu, Pb, Cd, Co и Ni трибутилфосфатом с ростом концентрации железа наблюдал Шнекер⁽¹²⁾. Коэффициент распределения железа уменьшается с ростом его концентрации в органической фазе, если железо экстрагировать β,β' -дихлордиэтиловым эфиром (д.п. 21,2) из 6 М НСl. Аналогично, с увеличением концентрации железа в системе уменьшаются, по нашим данным, и коэффициенты распределения микроэлементов — Tl(III) и Sb(V) (рис. 2Б).

Однотипность изменения коэффициентов распределения микро- и макроэлемента наблюдается и в системах, где возможна ассоциация в органической фазе (системы с соэкстракцией). На рис. 3 показаны данные для Tl(III) в присутствии Fe(III), полученные при использовании дибутилового эфира (д.п. 3,06). Экстракция проводилась из 8 М НСl. Кривые для обоих элементов подобны; и в том, и в другом случае коэффициенты распределения растут с ростом концентрации железа.

Таким образом, высказанные предположения подтверждаются экспериментально. При использовании растворителей, в которых имеет место дис-

социация комплексных кислот, коэффициенты распределения микроэлементов уменьшаются с ростом концентрации макроэлемента, если для макроэлемента существует подобная же зависимость от его собственной концентрации. Наоборот, коэффициент распределения микроэлемента увеличивается (если в растворителе происходит образование сложных ассоциатов), начиная с той концентрации макроэлемента, при которой наблюдается увеличение коэффициента распределения самого макроэлемента.

Следует отметить, что кривые распределения железа и изученных микроэлементов для некоторых растворителей изображаются параллельными линиями, для некоторых растворителей это сходящиеся или расходящиеся линии. Теория взаимного влияния дает объяснение и этому факту, который имеет значение для разделения элементов.

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

Поступило
13 X 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Карабаш, Л. И. Мосеев, В. А. Кузнецов, ЖНХ, 5, 1358 (1960).
² А. Б. Соколов, Л. И. Мосеев, А. Г. Карабаш, Там же, 6, 994 (1961). ³ Л. И. Мосеев, А. Г. Карабаш, Там же, 6, 1944 (1961). ⁴ Л. И. Мосеев, А. Г. Карабаш, Там же, 9, 1720 (1964). ⁵ И. П. Алимариц, Ю. А. Золотов, Н. В. Шахова, Тр. Комиссии по анал. хим. АН СССР, 14, 24 (1963). ⁶ А. Ф. Моргунов, В. В. Фомиц, ЖНХ, 8, 508 (1963). ⁷ Ю. А. Золотов, ДАН, 180, 1367 (1968).
⁸ Ю. А. Золотов, В. И. Голованов, В кн.: Конфер. по химии экстракции, М., 23—26 июня, 1969, Тез. докл. М., 1969, стр. 39. ⁹ Ю. А. Золотов, В. И. Голованов, ДАН, 191, 93 (1970). ¹⁰ Р. М. Даймонд, Д. К. Так, Экстракция неорганических соединений, М., 1962. ¹¹ О. Д. Лях, И. А. Щека, Л. И. Перфильев, ЖНХ, 39, 1799 (1969). ¹² H. Specker, R. Shirodker, Zs. anal. Chem., 214, 401 (1965).