

УДК 544.341.1+546.863

РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДА СУРЬМЫ (III) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ И ГИДРОКСИДОВ КАЛЬЦИЯ, БАРИЯ

Куркчи Э. У.¹, Федоренко А. М.², Куркчи У.М.³

Исследованы процессы растворения оксида сурьмы (III) в растворах гидроксидов кальция и бария в присутствии этиленгликоля, глицерина и ксилита. Выявлено, что гидроксид бария с многоатомными спиртами является перспективным электролитом в гидрометаллургии цветных металлов.

Ключевые слова: технология, растворимость, комплексы, сурьма

Известно, что водно-щелочные растворы комплексных соединений сурьмы (III) с многоатомными спиртами (МАС), получаемые растворением оксида сурьмы (III) в водных растворах этих спиртов в среде гидроксидов щелочных элементов (LiOH, NaOH, KOH) [1-3], используются в промышленности в технологических схемах производства чистой и особо чистой сурьмы в качестве электролитов на стадиях электролиза с нерастворимыми [4] и растворимыми сурьмяными анодами [5]. Однако, водные растворы МАС и гидроксидов щелочных металлов обладают относительно низкой селективностью к катионам As(III), Pb(II) и других примесных металлов [4]. По этой причине в процессе растворения загрязненного примесями оксида сурьмы (III) катионы указанных металлов переходят в раствор и, осаждаясь затем с катодной сурьмой на стадии электролиза, увеличивают число проходов расплавленных зон в конечной операции зонной плавки. Более того, по причине хемосорбции углекислого газа из воздуха концентрация сурьмы (III) в водно-щелочных растворах комплексных соединений сурьмы (III) с МАС медленно уменьшается, что обусловлено снижением концентрации OH⁻ ионов согласно реакциям $2\text{MeOH} + \text{CO}_2 = \text{Me}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, следовательно, к изменению pH среды до величин близких к pH = 6...12 гидратообразования, при которых начинается разложение сурьмяных комплексов. Это вызывает необходимость регенерации указанных растворов декарбонизацией гидроксидом кальция по реакциям $\text{Me}_2\text{CO}_3 + \text{Ca(OH)}_2 = 2\text{MeOH} + \text{CaCO}_3 \downarrow$ [4] с образованием OH⁻ ионов, израсходованных при хемосорбции углекислого газа, что осложняет аппаратно-технологическую схему производства чистой и особо чистой сурьмы и увеличивает себестоимость получаемых продукций. Как было установлено нами в результате предварительных исследований, процессы комплексообразования сурьмы (III) с МАС протекают не только в среде гидроксидов щелочных элементов, но и в щелочных растворах гидроксидов щелочно-земельных металлов. Замена гидроксидов щелочных элементов в водно-щелочных растворах комплексных соединений сурьмы (III) с МАС на гидроксиды щелочно-

¹ Кафедра "Технологии машиностроения", КГИПИ, ул. Севастопольская 21.

² Кафедра физической и аналитической химии, E-mail GRO@TNU.CRIMEA.UA

³ Кафедра химии, КАПКС, г. Симферополь, ул Киевская 181

земельных металлов устраняет вышеизложенные недостатки известных растворов за счет их декарбонизации и достижения попутной очистки от ионов примесных металлов [4] на стадии выщелачивания исходного сырья. В связи с этим в настоящей работе нами проведены систематические исследования по растворимости оксида сурьмы (III) в водно-щелочных растворах этиленгликоля, глицерина и ксилита в присутствии гидроксидов кальция и бария. Опыты проводили в полиэтиленовых или тефлоновых цилиндрах емкостью 100 мл с притертыми крышками в температурном интервале 0...90 °С. В цилиндры вводили избыток мелкодисперсного оксида сурьмы (III) марки "ч.д.а." в количестве до 10...15 г достаточном для протекания реакций комплексообразования сурьмы (III) при наличии избытка донной фазы и рассчитанные массы МАС и гидроксидов кальция или бария. Объем доводили до отметки дистиллированной водой. Затем реакционную смесь интенсивно встряхивали в термостате в течении 60...120 мин до достижения равновесия, отстаивали в течение суток, раствор над осадком осторожно декантировали и подвергали анализу на содержание сурьмы (III) и гидроксиды кальция или бария. Содержание сурьмы (III) в полученных водно-щелочных растворах комплексных соединений сурьмы (III) с МАС определяли броматометрическим методом [6], малые количества – иодид-карбамидным [7]. Определение общей и "свободной" щелочи в растворах осуществляли рН-метрическим титрованием на рН-метре марки рН-340 0.1 N раствором соляной кислоты по соответствующим точкам эквивалентности на кривых титрования [3]. Количество многоатомных спиртов, связанных в сурьмяные комплексы, определяли методом насыщения, а количества молей Ca^{2+} и Ba^{2+} , приходящихся на 1 моль сурьмы (III), вычисляли, используя функцию образования Бьеррума [8]. По данным растворимости (S , моль/дм³) обработка экспериментальных значений выполнена непосредственно по методу относительной растворимости с целью определения устойчивости комплексов сурьмы [9]. Устойчивость комплексов в системе $\text{Sb}_2\text{O}_3 \downarrow \text{---} \text{---} \text{L} \text{---} \text{H}_2\text{O}$ находится в зависимости от химического состава вводимого компонента (L) в раствор в такой последовательности: гидроксид калия < гидроксид лития < манит = ксилит < глицерин < этиленгликоль.

Анализ полученных данных показывает, что при температуре 25 °С с постоянными количествами оксида сурьмы (III) и кальция в растворах 0,5 и 1,0 моль/л – увеличение концентрации этиленгликоля и глицерина в них с 0,5 до 5,0 моль/л приводит к повышению концентрации сурьмы (III) до 0,15 и 0,45 моль/л соответственно. В этих опытах полное насыщение растворов сурьмой (III) не достигается. Растворимость оксида сурьмы (III) в ксилитовых растворах вначале резко возрастает с увеличением концентрации МАС с 0,4 до 2,0 моль/л, достигая максимума концентраций сурьмы (III) 0,48...0,5 моль/л в интервале $C_{\text{МАС}} = 2\text{--}3$ моль/л, а затем резко падает по мере дальнейшего повышения содержания в них ксилита до 5 моль/л. Это явление связано, по-видимому, с усилением адсорбции ксилита в условиях повышенного его содержания в растворах на поверхности твердой фазы оксида сурьмы (III) и снижением доступа к ней молекул воды, взаимодействующих с оксидом сурьмы (III) с образованием гидроксида сурьмы (III), являющегося промежуточным продуктом в реакциях комплексообразования сурьмы (III) с МАС [3]. Растворимость оксида сурьмы (III) в водных растворах МАС в присутствии гидроксида

кальция возрастает при переходе от этиленгликолевого к глицериновому, а затем к ксилитовому лигандам в ряду этиленгликоль < глицерин < ксилит. Во всех растворах, независимо от природы многоатомного спирта, количество молей Ca^{2+} , приходящийся на 1 моль сурьмы (III), установленное рН - метрическим титрованием, соответствует отношению 0,5 : 1.

Данные растворимости оксида сурьмы (III) в глицериновых и ксилитовых растворах от количества введенного в растворы CaO (MeO -- гравиметрическая форма) получены в температурном интервале 25...90 °С. При температуре 25 °С и постоянных количествах глицерина (1 моль) и ксилита (2 моль), а также оксида сурьмы (III) (0,5 моль) увеличение вносимого оксида кальция с 0,1 до 2,0 моль приводит к повышению концентрации в них сурьмы (III) соответственно с 0,11 до 0,15 моль/л в глицериновых растворах и с 0,18 до 0,57 моль/л в ксилитовых растворах. Дальнейшее увеличение количества оксида кальция в этих растворах с 1,0 до 3,0 моль/л существенно не влияет на растворимость Sb_2O_3 в исследованных растворах. Аналогичные закономерности были получены в опытах по растворимости Sb_2O_3 в растворах с различными концентрациями глицерина, равными 1,0; 2,0 и 3,0 моль/л. С увеличением температуры с 25 °С до 90 °С растворимость как оксида сурьмы (III), так и гидроксид-ионов в исследованных растворах резко снижается, что связано, по-видимому, с аналогичным уменьшением растворимости гидроксида кальция в чистой воде [10]. При этом устойчивость сурьмяных комплексов к температуре изменяется в ряду лигандов: этиленгликоль < глицерин < ксилит.

Таким образом, сопоставление проведенных исследований показывает, что из всех анализируемых растворов оксид сурьмы (III) лучше всего растворяется в системе Sb_2O_3 -- ксилит-- CaO -- H_2O при следующих соотношениях взаимодействующих веществ (моль/л): ксилита -- 2...3 моль/л; Sb_2O_3 -- 0,5...0,8 моль/дм³; CaO -- 1,0...1,5 моль/дм³.

В указанных условиях можно получить прозрачные растворы комплексных соединений сурьмы (III) с ксилитом, содержание сурьмы (III) в которых может колебаться в пределах 30...70 г/л. Данные по растворимости оксида сурьмы (III) в этиленгликоле (2 моль), глицериновом (2 моль) и ксилитовом (1 моль) растворах в присутствии различных количеств $\text{Ba}(\text{OH})_2$ показывают, что в системах Sb_2O_3 -- этиленгликоль-- BaO -- H_2O и Sb_2O_3 -- глицерин -- BaO -- H_2O наблюдается тенденция к насыщению исследуемых растворов сурьмой (III) при соотношениях этиленгликоль : сурьма (III) и глицерин : сурьма (III), равных соответственно 1:3 и 1:2. В системе Sb_2O_3 -- ксилит-- BaO -- H_2O соотношение ксилит : сурьма (III), равное 1:1, достигается при добавлении в раствор не менее 1,2 моль/дм³ оксида бария.

В системах Sb_2O_3 -- многоатомный спирт -- BaO -- H_2O при постоянном количестве оксида бария (0,5 моль/дм³), увеличение концентрации глицерина и ксилита от 1,0 до 4,25 моль/дм³ приводит к насыщению исследуемых растворов сурьмой (III) при соотношении BaO -- $\text{Sb}(\text{III})$, равного 0,5:1 в ксилитовых растворах, а в глицериновых растворах имеется тенденция к достижению аналогичного соотношения BaO - $\text{Sb}(\text{III})$ по мере увеличения концентрации глицерина в растворах. При одинаковых концентрациях ксилита (1 моль) и количествах оксида бария, равных 0,1, 0,2, 0,3 моль и 0,5 моль растворимость оксида сурьмы (III) заметно возрастает с увеличени-

ем температуры комплексообразования с 0 °С до 60 °С. Однако дальнейшее увеличение температуры до 90 °С вызывает кристаллизацию образуемых комплексных соединений сурьмы (III) из исследуемых растворов при их охлаждении. Растворимость оксида сурьмы (III) в системах Sb_2O_3 -- многоатомный спирт-- BaO -- H_2O , как и в системах Sb_2O_3 -- многоатомный спирт -- CaO -- H_2O возрастает по мере перехода от этиленгликолевого к глицериновому и далее к ксилитовому лигандам. Однако, комплексные соединения сурьмы (III) с МАС, образованные в среде гидроксида бария, более устойчивы к температурным воздействиям, чем аналогичные комплексы, присутствующие в растворах МАС и гидроксида кальция.

ВЫВОДЫ

Установлено, что водно--щелочные растворы комплексных соединений сурьмы (III) с МАС в среде гидроксида бария, являются весьма перспективными растворителями и электролитами в гидрометаллургии цветных металлов.

Список литературы

1. Зимакова Е. В., Талипов Ш. Т., Джиянбаева Р.Х. и др. Исследование растворимости трехокиси сурьмы в водной среде многоатомных спиртов и гидрата окиси калия. -- Деп. ВИНТИ, N7522--73.
2. Куркчи У.М., Зимакова Е.В., Талипов Ш.Т., и др. Исследование растворимости трехокиси сурьмы в водной среде многоатомных спиртов и гидрата окиси лития. -Деп. ВИНТИ, N2566-74.
3. Куркчи У.М. О механизме взаимодействия оксида сурьмы (III) с многоатомными спиртами в водных растворах гидрата окиси натрия. //Научные труды Средазнипроцветмет № 24, Ташкент,1980.-- С.158--166.
4. Сурьма. Под ред. Мельникова С. М. -М: Металлургия, 1977.--С. 400--401, 411-412.
5. Куркчи У.М. Совершенствование технологии получения сурьмы высокой чистоты. - Бюл. "Цветная металлургия", 1982, № 15. -- С. 22--23.
6. Алексеев В.И. Количественный анализ. -- М.: Химия, 1971.-- С.414.
7. Финкельштейн Д. И., Крючкова Г. Н.// Ж. Аналитическая химия.--1954.--№9. С. 3, 150.
8. Желиговская Н. Н., Черняев И.И. Химия комплексных соединений.--М.: "Высшая школа", 1966. -- С. 263.
9. Федоренко А.М. Метод относительной растворимости, теория и практика: Дис... док. хим. наук: 02.00.01. -- К., 1992. -- 415 с.
10. Курс химии. Том I.: Под ред. Дмитриева и др.-- М.: Высшая школа, 1971. -- С.185.

Анотація

Куркчи Э. У., Федоренко А. М., Куркчи У.М. Розчинність оксиду сурьми (III) в водних розчинах багатоатомних спиртів з гідроксидами кальцію та барію // Вчені записки ТНУ, 2000, 99, No.1,

Досліджені процеси розчинності сурьми (III) в розчинах гідроксидів кальцію та барію в присутні етиленгліколю, гліцерину та ксиліту. Виявлено, що гідроксид барію з багатоатомними спиртами має бути перспективним електролітом в гідрометалургії кольорових металів.

Summary

Kurkchi E.U., Fedorenko A.M. and Kurkchi U.M. Solubility of an Stibium oxide (III) in multinuclear spirit water solutions and Calcium and Barium hydroxide // Uchenye zapiski TNU, 2000, 99. No. 1,

The processes of dissolution of an Sb oxide (III) in Calcium and Barium hydroxide solutions with ethilenglicol, glicerin and xylitol are investigated. Is revealed, that hydroxide of barium with multinuclear spirits is a perspective electrolyte in hydrometallurgy of non-ferrous metals.