

Шабданова Э.А.

**ОРГАНИКАЛЫК ОКСИКИСЛОТАЛАРДЫ МЕТАЛЛАРДЫ ЭРИТҮҮ ЖАНА
АЛАРДЫН КОМПЛЕКСТИК БИРИКМЕЛЕРИН АЛУУ ПРОЦЕССИТЕРИНДЕ
КОЛДОНУУ**

Шабданова Э.А.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ОКСИКИСЛОТ В ПРОЦЕССАХ
ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ**

E.A. Shabdanova

**USE OF ORGANIC HYDROXY ACIDS AND LEACHING PROCESSES IN METAL
CHELATION**

УДК: 541.6(575.2)(04)

Макалада органикалык оксикислоталардын негизинде сурьма жана башка металлдарды эритүү, алардын комплекстик бирикмелерин алуунун физика-химиялык жана аналитикалык жолдорунун жалпы мазмундары берилди.

Негизги сөздөр: органикалык оксикислота, эритүү, комплекс пайда кылуу, сурьма, процесс.

В статье изложены физико-химические и аналитические основы использования органических оксикислот в процессах выщелачивания и комплексообразования сурьмы и других металлов.

Ключевые слова: органическая оксикислота, выщелачивание, комплексообразование, сурьма, процесс.

In a review article describes the physical, chemical and analytical foundations of the use of organic hydroxy acids in the processes of leaching and complex antimony and other metals.

Key words: organic hydroxy acid, leaching, complexation, antimony, process.

В настоящее время в аналитических целях часто применяют органические оксикислоты, поскольку отдельные их растворы с металлами обладают определенной устойчивостью, не подвергаются гидролизу при нагревании, и особенно при разбавлении [1-3].

В работе [1] проведены исследования по влиянию азотсодержащих веществ, как на растворимость сурьмы, так и на стабильность виннокислых растворов сурьмы, что и позволило выяснить причину образования метастабильного состояния виннокислого раствора, а также решить практические вопросы очистки сурьмы от микропримесей ионным обменом. Изучено влияние различных азотсодержащих веществ, прежде всего на стабильность виннокислых растворов сурьмы. Отмечено, что пятивалентная сурьма не растворима, либо очень мало растворяется в пищевых и органических кислотах. Трехвалентная сурьма легко растворяется при действии органических оксикислот, образуя комплексные соединения.

Отмечено, что основным растворителем для трехоксида сурьмы является минеральные кислоты, сульфиды щелочных металлов, растворы едкого

калия (натрия), а из органических соединений применяют винную кислоту. Однако использование винной кислоты в качестве основного растворителя при производстве сурьмы и ее соединений, носит чисто аналитический характер. Между тем, виннокислые растворы сурьмы более устойчивы, не подвергаются гидролизу при нагревании и, особенно при разбавлении водой. Поэтому, поиск возможных путей для использования винной кислоты в качестве растворителя при производстве металлической сурьмы и ее соединений имеет большое практическое значение. Проведено ряд исследований по изучению растворимости трехоксида сурьмы в винной кислоте при различных условиях [2].

При получении сурьмы и ее соединений методом ионного обмена существенную роль играет правильный подбор растворителя, в котором сурьма и ее примеси находятся в виде различных ионных форм. Отмечено, что отсутствуют данные о количественной растворимости трехоксида сурьмы и окислов-примесей металлов в оксикарбоновых кислотах. Соответственно, проводилось исследование по определению растворимости трехоксида сурьмы в оксикарбоновых кислотах в зависимости от концентрации и температуры. Для изучения растворимости трехоксида сурьмы приготовлялись 5, 10, 20, 30 и 50%-ные растворы лимонной, яблочной, гликолевой, молочной и янтарной кислот марки «чда» и «хч» [3].

Установлено, что при растворении оксидов и сульфидов сурьмы в растворах оксикислот устанавливается определенное равновесие между ними, тем самым меняется скорость растворения соединений. С учетом этих положений далее были рассмотрены аналитические, термодинамические, энергетические характеристики отдельных гетерогенных систем, а также химизмы комплексообразования в растворе [4-64].

В работе [4] исследованы ацетилдивисмутовый тартрат (I), изготовленная из него тетрависмутовинная кислота и аммонийные соли тартратов висмута.

Показано, что аморфная соль $CdC_4H_4O_6$ растворяется в $Na_2C_4H_4O_6$. Кристаллический тартрат

кадмия трудно растворяется в воде (произведение растворимости при 22°C равно $7.3 \cdot 10^{-7}$) и в $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$. При избытке тартрата натрия расход щелочи снижается. В растворе нормального тартрата кадмия в избытке тартрата натрия, нейтрализованного щелочью до pH~9 (по фенолфталеину), в равновесии с $\text{Na}_2\text{CdC}_4\text{H}_3\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (возможно, с $\text{Na}_2\text{CdONC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) находятся некоторые количества $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]$ и $\text{CdC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Из слабощелочных (pH 6,5-6,6) и слабощелочных (pH~9) растворов тартратов кадмия желтая кровавая соль и сероводород выделяют соответствующие осадки [5].

В работе [6] рассмотрены комплексные соединения железа с некоторыми оксикислотами. Изучалось светопоглощение растворов при постоянной концентрации железа и переменных концентрациях салициловой, сульфосалициловой и 2-окси-3-нафтойной кислот. Рассмотрен метод определения константы равновесия для реакции образования внутрикомплексного соединения иона $\text{Fe}(3+)$ с молекулой оксикислоты.

Отмечено, что метод определения оксида сурьмы в минералах, в частности в сенармоните основан на растворении последнего в винной кислоте и $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Растворение следует вести не более 2 часов, так как Sb_2S_3 может окисляться до Sb_2O_3 [7].

Внутрикомплексное соединение свинца с солями винной кислоты изучено в [8], где выделены продукты реакции $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с тартратом Na в меняющихся условиях кислотности среды, и предложены формулы полученных соединений. Установлено, что в процессе комплексообразования принимают участие как COOH- , и OH- группы винной кислоты. При избытке тартрата Na реакция протекает с образованием растворимого внутрикомплексного соединения состава $\text{NaPbC}_4\text{H}_3\text{O}_6$. В условиях нейтрализации раствора NaOH наблюдается частичное образование растворимого комплексного соединения состава $\text{NaPbC}_4\text{H}_3\text{O}_6$.

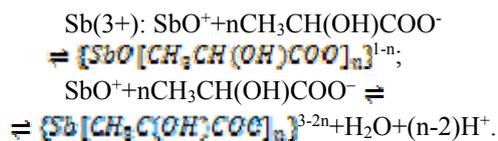
Изучение реакции солей таллия с солями винной кислоты для применения их в объемном анализе показало, что при реакции $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$ и TlCl_3 с тартратами K и Na образуется кислота в количестве, эквивалентом $\frac{3}{4}$ количества таллия [9]. На этом основании составлено уравнение реакции соли Tl с тартратом и предложена вероятная формула.

При объемном определении алюминия при помощи солей оксикислот установлено, что при действии некоторых солей на смесь Al-соли с тартратом щелочного металла кислотность этой смеси резко увеличивается и становится эквивалентной находящемуся в растворе количеству Al. Если тартрат заменить цитратом, то образующаяся кислотность эквивалентна $\frac{2}{3}$ Al. На указанных основаниях разработаны методы объемного определения Al [10].

Определение циркония ацидиметрическим путем при помощи оксисоединений основано на определении кислоты, выделяющийся при реакции соли Zr с виннокислым Na. Так как на практике приходится иметь дело с кислыми солями Zr, то дано также определение свободной кислоты [11].

Физико-химическое исследование двуокиси германия с винной кислотой свидетельствовало об образовании комплекса. Для определения состава комплекса построены диаграммы изменения электропроводности и величины pH в зависимости от соотношения $\text{GeO}_2:\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$. На диаграмме электропроводность - состав установлен максимум; на диаграмме pH - состав установлен минимум. Образовавшийся из 1 молекулы GeO_2 и 1 молекулы винной кислоты устойчивый комплекс обладает более сильными кислотными свойствами, чем вещества, его образующие [12].

Лактатный комплекс трехвалентной сурьмы получен в работе [13]. Из измерений растворимости Sb_2O_3 в растворах, содержащих различные количества молочной кислоты и лактата натрия, определены константы равновесия (K) реакций образования лактатного комплекса



Из опытов найдено, что $n=2$.

Так как в опытах $[\text{H}^+] \neq \text{const}$, то $K_1=K_2=5,24 \cdot 10^{-7}$, откуда $\Delta F^\circ=10,88$ ккал. Координационное число Sb в комплексе равно 4, структура комплекса аналогична оксалатному комплексу.

В работе [14] отмечено, что образование оксалатного комплекса в растворах, содержащих $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и Sb_2O_3 , происходит в результате реакции SbO^+ с биоксалат-ионом.

При реакции с ионом $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ константа равновесия (K) равна $1,3 \cdot 10^{-12}$. Растворимость Sb_2O_3 зависит от концентрации иона HC_2O_4 , она мала, так как $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ мала.

Для реакции $\text{SbO}^{+2} + 2\text{HC}_2\text{O}_4^- = \text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ найдены значения константы равновесия: при 25° $6,23 \cdot 10^6$; при 27° $12,4 \cdot 10^6$; при 30° $33 \cdot 10^6$. Для этих же температур рассчитаны значения ΔF° -9,268; -9,740; -10,42 ккал, ΔH° при 27° равна 60 ккал, а ΔS 233 энтр.ед. Комплексу приписана формула: $[(\text{OCO})_2\text{Sb}(\text{OCO})_2]^-$.

Исследование взаимодействия нитрата алюминия с винной кислотой и ее натриевыми солями имело место в работе [15]. Для нескольких изоконцентрат систем $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-C}_4\text{H}_6\text{O}_6\text{-H}_2\text{O}$ (I), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-C}_4\text{H}_5\text{O}_8\text{Na-H}_2\text{O}$ (II) и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-C}_4\text{H}_5\text{O}_8\text{Na}_2\text{-H}_2\text{O}$ (III) при 25° определялись электропроводность и pH. Отмечено двух стадий в образовании комплексного аниона: первой, связанной с возникновением нор-

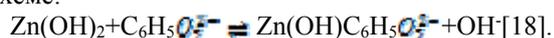
мального тартрата алюминия, и второй – с его переходом в комплексное соединение.

Константы ионизации винной кислоты и константы устойчивости ее комплексов с ионами 18 металлов при ионной силе $\mu=0,2$ равны соответственно 2,951 и 3,975) [16].

В работе [17] изучена растворимость при 25° в тройной системе PbO-NaOH-H₂O и четверной системе PbO-KNaC₄H₄O₆-NaOH-H₂O.

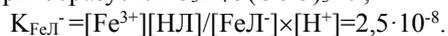
При исследовании растворимости в четверной системе PbO-KNaC₄H₄O₆-NaOH-H₂O установлено наличие в системе 6 полей кристаллизации соединений: PbO·KNaC₄H₄O₆, 5PbO·3KNaC₄H₄O₆, 2NaOH·3KNaC₄H₄O₆, KNaC₄H₄O₆·4H₂O, KNaC₄H₄O₆·3H₂O, PbO.

Методами потенциометрического титрования и растворимости установлено существование в растворе в интервале pH 7-12,5 комплексного иона Zn(OH)C₆H₅O₇²⁻ со средним значением константы нестойкости 4,0·10⁻¹⁰, а при pH>12,5-только иона Zn(OH)₂. Реакция комплексообразования протекает по схеме:

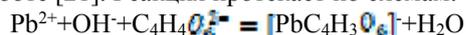


При исследовании реакций комплексообразования ионов двухвалентного железа с ионами лимонной кислоты (FeSO₄ и H₃C₆H₅O₇ раствором KOH) определен состав образующихся комплексов [19]. Установлено, что при pH>7 образуется комплекс состава Fe(OH)C₆H₅O₇²⁻ с константой нестойкости $\sim 10^{-21}$; предположено существование при pH=7 комплексного иона FeC₆H₅O₇.

В работе [20] приведен обзор основных методов исследования состава, строения и устойчивости комплексов с оксикислотами. Изложены результаты изучения молочнокислого и лимоннокислого комплексов Fe(3+). Формула молочнокислого в кислом растворе CH₃CHOCOOFe⁺; K_{FeM⁺}=[Fe³⁺][H₂M]/[FeM⁺][H⁺]=15,4; при увеличении pH молочнокислого переходит в анионную форму (CH₃CHOCOO)₂Fe⁻. Комплекс лимоннокислого при pH~2 имеет формулу C₃H₄OH(COO)₃Fe; K_{FeHL}=[Fe³⁺][H₄L]/[FeHL][H⁺]=21,5. При увеличении pH образуется C₃H₄O(COO)₃Fe⁻;



Механизм реакции образования виннокислых комплексов соединений в щелочной среде приведен в работе [21]. Реакция протекает по схемам:



Этот вывод основан на том, что комплекс не содержит O¹⁸ и поэтому имеет состав K[PbC₄H₄O₆] или K₂[PbC₄H₂O₆], а не K₂[Pb(OH)₂C₄H₄O₆]. Образование виннокислых комплексов в щелочных растворах происходит в результате замещения ионами металла атомов H спиртовых групп анионов C₄H₄O₆²⁻ либо атомов H спиртовой и карбоксильной групп.

Исследование реакций комплексообразования ионов двухвалентной ртути с ионами винной кислоты в водном растворе показало образование нормальной соли типа HgC₄H₄O₆ не содержащей кристаллизационной воды [22].

Методом растворимости исследовано комплексообразование при растворении Sb₂O₃ в частично нейтрализованных растворах лимонной кислоты. Установлено образование комплекса, содержащего 1 цитратную группу на 1 атом Sb. Константа образования этого комплекса уменьшается с увеличением pH, что объясняется диссоциацией комплекса как двухосновной кислоты [23].

В работе [24] методом растворимости исследовано комплексообразование при растворении Sb₂O₃ в частично нейтрализованных растворах яблочной кислоты. Установлено образование комплекса, содержащего 1 малатную группу на 1 атом Sb. Среднее значение константы образования комплекса составляет 1,730·10⁷.

Методами УФ- и ИК-спектроскопии изучено комплексообразование Mo(6+) с яблочной (H₂Q), триоксиглутаровой (H₅R), сахарной (H₆X), d-глюконовой (H₆Y), слизиной (H₆Z), лимонной (H₄A) кислотами. Отмечено, что в УФ-спектрах комплексов Mo с оксикислотами соответствует увеличению их устойчивости в ряду H₃L < H₂Q < H₆Y < H₅R < H₆X < H₆Z < H₄A. Сделан вывод о том, что маскирующее действие оксикислоты по отношению к Mo возрастает с увеличением в ее молекуле донорных групп и первой константы кислотной диссоциации [25].

Методом патенциометрии поверхностей и ионофорезе на бумаге изучено комплексообразование в системах FeSO₄-Na₃R-H₂O (H₃R-лимонная кислота), FeSO₄-Na₂C₂O₄-H₂O и FeSO₄-Na₂Q-Na₂C₂O₄-H₂O (H₂Q-винная кислота) при 20°С. Отмечено, что устойчивость смешанных комплексов изменяется в последовательности IV < III < II [26].

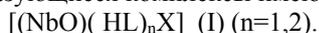
Методом полярографии, патенциометрии, спектрофотометрии и ионного обмена изучено взаимодействие Fe³⁺ и TiO²⁺ в разбавленной HClO₄ в присутствии лимонной и яблочной кислот H_xL. Найдено, что в спектрах растворов, содержащих Fe(3+), TiO(2+), HClO₄ и H_xL при pH~1,7, проявляются изобестические точки 285 и 330нм, отвечающие образованию комплекса Fe(3+) с L^{x-} и смешанного комплекса состава Fe:TiO:L=1:1:1 [27].

В работе [28] изучено взаимодействие ионов Ag(1+) с винной и лимонной кислотами в щелочной среде методом переноса зарядов и оптическим методом. Показано, что в изучаемых условиях образуется комплексные анионы эквимолекулярного состава. Установлена степень участия функциональных групп оксикислот в процессе комплексообразования.

Изучение комплексообразования трехвалентного галлия в кислом растворе винной и янтарной кислот методом ионного обмена [29]. Состав

комплексов определяется графически и обнаружены следующие формы комплексов: GaHL^1 , $\text{GaL}^1\text{GaHL}^2$ и GaL^2 .

Изучение смешанных комплексных соединений ниобия с 4-(2-пиридилазо)-резорцином в присутствии щавелевой и винной кислот [30] показало, что образующиеся комплексы имеют состав



Выделен комплекс $\text{H}[(\text{NbO})(\text{X}^1)(\text{HL}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$; состав его определен элементным анализом и дериватометрическим методом.

Методом потенциометрического титрования изучено комплексообразование Cu^{2+} с 2,4-диоксибензойной (I), о-крезоловой (II) и 2-окси-3-нафтойной (III) кислотами в 50%-ном EtOH при 25° и ионной силе 0,1 М (NaClO_4) [31].

Цитратные комплексы и цитрат неодима: $\text{Nd}(\text{Cit}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ рассмотрены в работе [32]. Отмечено, что $\text{Nd}(\text{HL})_2$ образуется только при более чем 50-кратном избытке лиганда.

Поляриметрическим методом изучено комплексообразование $\text{Mo}(6+)$ с яблочной кислотой (H_3L) в H_2O при ионной силе 1М (HClO_4), температуре 30° и различных значениях pH. Установлено, что при избытке H_3L в интервале $6,2 < \text{pH} < 8$ образуется $[\text{MoO}_2(\text{L})]^-$ (I), в интервале

$3,6 < \text{pH} < 6,2$ $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{HL})_2(\text{OH})_2]^{4+}$ (II), а при $1 < \text{pH} < 3,6$ $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{HL})_2(\text{OH})_2\text{H}]^{3-}$ (III) [33].

В работе [34] спектрофотометрическим методом изучено комплексообразование $\text{Ga}(3+)$ ($2,5 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л) с винной кислотой (0,1-0,01М) при комнатной температуре. Установлено образование соединения с отношением $\text{Ga}:\text{KO}=1:1$, а также комплексов состава $\text{GaH}_2\text{Tart}^+$, $\text{Ga}(\text{H}_2\text{Tart})_2^-$. Методом pH-метрического титрования при температуре $25 \pm 1^\circ$ и ионной силе $\mu=0,1\text{M}$ KNO_3 изучено образование тройных комплексов в системах $\text{Ln}^{3+}-\text{K}_3\text{Q}-\text{H}_2\text{A}$, где Ln-La, Pr, Nd, Gd, Dy; $\text{H}_3\text{Q}-1,2$ -диаминоциклогексантетрауксусная кислота, а H_2A -винная или яблочная кислоты [35].

В солянокислых растворах в присутствии оксикарбоновых кислот (лимонная, винная) наблюдается 2 полярографические волны, но в разбавленных растворах HCl (1,4-5,6М) [36].

В работе [37] синтезированы комплексы $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)\text{-H}_2\text{O}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I), $\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II); $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ (III), где $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ -лимонная кислота. Методом ИК-спектроскопии исследовано строение I-III, моногидрата лимонной кислоты (IV) и цитрата Na (V).

По данным спектрографии и pH-метрии с помощью математической статистики определен состав и рассчитаны константы устойчивости смешаннолигандных и однородных комплексов, образующихся в системе Ln^{3+} -нитрилтриуксусная кислота - яблочная кислота [38].

Методом сравнительного диализа по ортогональному плану второго порядка изучено состояние

метавиннокислых ($m=\text{Tart}$) комплексов $\text{W}(6+)$ в растворах [39], и полярографии на ртутном капельном электроде изучено образование смешанных лигандных комплексов в системе Cd^{2+} -имидазол(L)-винная кислота (H_2R). Определены константы образования комплексов состава $[\text{CdLR}]$, $[\text{CdLR}_2]^{2-}$, $[\text{CdL}_2\text{R}_2]^{2-}$ и $[\text{CdL}_2\text{R}]$. Расчеты всех равновесий в указанной системе выполнены на ЭВМ с учетом образования всех возможных двойных комплексов [40].

Спектрофотометрическим методом изучено образование смешанных поляядерных комплексов (СПК) в растворе, содержащем Ti^{4+} , Cu^{2+} и лимонную кислоту (H_3L). pH растворов варьировали от 3,0 до 6,0. Отмечено, что при повышении pH СПК разрушается из-за гидролиза с образованием осадков [41].

Равновесие и кинетика образования комплексов $\text{Fe}(3+)$ с винной и лимонной кислотами исследованы в водно-спиртовых растворах перхлората в области pH 1,0-2,0 [42], а также методами спектрометрии, ионного обмена, препаративным и ИК-спектроскопии изучены комплексы $\text{Mn}(2+)$ с лимонной, винной, триоксиглутаровой и яблочной кислотами в нейтральной (pH=7) и слабощелочной (pH=10) средах. Установлен состав комплексов, образующихся в растворах, рассчитаны их константы диссоциации. Выделены из раствора некоторые оксикислотные комплексы $\text{Mn}(2+)$ [43].

С использованием данных физико-химического моделирования изучен процесс растворения хлорокси сурьмы в растворах HCl и солянокислых растворах хлорида кальция, а также состав хлорокси сурьмы (3+). Установлено, что сурьма при растворении SbOCl находится в растворе в основном в виде гидроксокомплексов $\text{Sb}(\text{OH})_2^+$ и $\text{Sb}(\text{OH})_3$ при концентрации HCl 0-0,3 моль/кг H_2O . При дальнейшем увеличении концентрации HCl в системе растет содержание комплекса SbOHCl^- и одновременно резко уменьшается комплексов $\text{Sb}(\text{OH})_2^+$ и $\text{Sb}(\text{OH})_3$. Максимальные концентрации комплексов SbOHCl^- достигает при содержании HCl 0,5-0,6 моль/кг H_2O . При дальнейшем росте концентрации HCl сурьма находится в растворе в основном в виде комплекса SbCl_2^- и в значительно меньшей степени в SbCl_2^- и SbCl_3^- . Причем содержание комплекса SbCl_2^- с ростом концентрации HCl увеличивается. Введение в растворы хлорида кальция приводит к образованию комплексов сурьмы при более низкой концентрации HCl , не меняя существенно их соотношение в растворе. При содержании HCl в равновесном растворе более 0,005 моль/кг H_2O и хлорида кальция 4 моль/кг H_2O в растворе доминирует комплекс SbCl_2^- [44].

Методом pH-метрии с математическим моделированием равновесий на ЭВМ изучено комплексообразование $\text{Ti}(4+)$ и $\text{Zr}(4+)$ с лимонной кислотой. В водных растворах состояние высокозарядных титана и циркония в значительной степени определяется

концентрацией и кислотностью раствора и включает набор оксо- и гидроксо-форм ионов металлов. В зависимости от pH (1-10) и концентрации реагентов титан образует с лимонной кислотой комплексы состава 2:1, 1:1 и 2:2. Отмечено, что преимущественно образуются комплексы состава 2:2 разной степени протонирования [45]; в работе [46] разработан метод, основанный на количественной сорбции Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} и Cd^{2+} Н-формой катионита Цеокарб-225 из виннокислых растворов. Кроме перечисленных элементов, указанный катионит сорбирует из смесей с $\text{Sb}(5^+)$ также Ni^{2+} , Pb^{2+} и Cr^{3+} . $\text{Sb}(5^+)$, а также Hg^{2+} , Sn^{2+} и Sn^{4+} в присутствии 16-20-кратного избытка винной кислоты не сорбируется. Метод использован для определения $\text{Sb}(5^+)$ в труднорастворимых антимонатах тяжелых металлов.

В работе [47] изучены условия очистки сурьмы от сопутствующих примесей методом ионного обмена из растворов соляной и винной кислот. В качестве исходного сырья была использована трехоксид сурьмы для зонной плавки, выпускаемая комбинатом, которая содержит ряд таких примесей как мышьяк, свинец, алюминий, серебро, медь, никель, кобальт, цинк, олово, висмут, кадмий, селен, теллур. Среди указанных примесей особый интерес представляет вопрос отделения никеля, кобальта, железа, свинца, цинка и олова от сурьмы методом ионного обмена. В качестве растворителя выбраны соляная и винная кислоты. Первая является довольно дешевым реагентом и легко растворяет трехоксид сурьмы. Поэтому она применяется в технологии получения сурьмы Су-000. Винная кислота тоже является хорошим растворителем для солей сурьмы. Сурьма с винной кислотой образует анионный комплекс в широких пределах pH среды, а ее примеси только в щелочной. Поэтому в кислой среде сурьма и ее примеси находятся в различных ионных формах. Благодаря этому происходит отделение сурьмы от примесей из виннокислых растворов на выбранном катионите КУ-2.

Проведено исследование процесса комплексообразования в системах $\text{Al}(\text{Ga})$ - лимонная (d-, dl-винная) кислота в широком диапазоне концентраций металла и лиганда, в интервале pH, охватывающем как кислую, так и щелочную области (pH 2-10). Впервые экспериментально установлена и теоретически подтверждена возможность образования комплексов с молекулярной формой лиганда в кислой среде pH~2. Были изучены: термодинамические характеристики комплексообразования алюминия(III) и галлия(III) с d- и dl-винными кислотами, а также алюминия(III) и галлия(III) с лимонной кислотой; закономерности и особенности образования цитратов алюминия(III) и галлия(III) [48].

В работе [49] предложен способ переработки сурьмянистого золотосодержащего сплава Au-Sb, который включает растворение сплава раствором соляной кислоты, выделение из хлоридного раствора

гидролизом хлорокиси сурьмы и извлечение золота сорбцией. При этом растворение сплава осуществляют раствором соляной кислоты с перекисью водорода. Выделенную после гидролиза хлорокиси сурьмы растворяют в винной кислоте и раствор направляют на электролиз с получением катодной сурьмы. При электролизе проводят регенерацию раствора для последующего использования при растворении.

Отмечено ряд ценных свойств сурьмы, селена и их соединений, а также многообразие областей их применения. Например, гетерополисоединения сурьмянистовинной кислоты с селенистой и селеновой кислотами проявляют явления синергизма, т.е. к повышению их биологического воздействия или, наоборот, к антагонизму - уменьшению активности смеси двух элементов по сравнению с отдельно взятыми исходными компонентами. Выяснение данного вопроса является наиболее актуальным в виду того, что оно дает возможность легко определить концентрационные границы летальной дозы, применяемых в перспективе селеновых препаратов в ветеринарии и медицине. Соответственно, при кондуктометрическом титровании селенистой и селеновой кислот с сурьмянистовинной кислотой было обнаружено образование новых, ранее неизвестных гетерополисоединений. Методом изомольярной серии было установлено, что сурьмянистовинная кислота взаимодействует с селенистой и селеновой кислотами только в узком диапазоне молярных соотношений исходных компонентов, образуя соединения: $\text{H}_2[(\text{HC}_4\text{H}_2\text{O}_6\text{Sb})\text{SeO}_3]\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2[(\text{HC}_4\text{H}_2\text{O}_6\text{Sb})_2\text{SeO}_3]_2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2[(\text{HC}_4\text{H}_2\text{O}_6\text{Sb})\text{SeO}_4]\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что все синтезированные гетерополисоединения являются двухосновными кислотами и реагируют с катионами металлов с образованием соответствующих солей [50].

В работе [51] в качестве объекта исследований выбраны комплексы сурьмы (III) с тартрат- и цитрат-ионами в качестве лигандов. Отмечено, что состав и структура тартратных и цитратных комплексов сурьмы (III) в значительной степени зависят от pH электролита, что, в свою очередь, отражается на качестве и внешнем виде осаждаемых покрытий из электролитов, содержащих указанные комплексы. Изучение равновесия в системах $\text{Sb}(\text{III})\text{-C}_4\text{H}_6\text{O}_6\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Sb}(\text{III})\text{-C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ проведено методами pH-метрического титрования совместно с математическим моделированием результатов.

Изучение гетерометаллических комплексных соединений переходных элементов с органическими кислотами проводилось, в основном в растворах: определялся состав и область pH существования комплексов. Проблемам выделения указанных соединений в твердом виде и изучения их физико-химических свойств посвящено гораздо меньше работ, а возможность получения гетерометаллических комплексов электрохимическим методом анодного растворения металлов ранее в литературе

не рассматривалась. Соответственно, спектрофотометрическими методами определены состав и область существования рН гомо- и гетероядерных малатов и цитратов неодима (III) и железа (III). Осуществлен синтез 12 комплексных соединений неодима (III) и железа (III) с янтарной, яблочной, винной и лимонной кислотами. Найден сравнительно простой электрохимический способ синтеза гетерометаллических соединений и этим методом получен смешанный малат неодима (III) и железа (III), который не удавалось выделить другими способами из водного раствора. Определены стандартные энтальпии образования изучаемых комплексов [52].

Исследовано влияние цитратов сурьмы, олова и висмута на реактивацию отравленного никелем высокоглиноземистого микросферического катализатора крекинга. Показано, что основанные показатели крекинга атмосферного газойля значительно улучшаются после обработки катализатора цитратами сурьмы и олова, причем более эффективным пассиватором никеля является соединения сурьмы. Работу по получению водорастворимых пассиваторов проводили с лимонной кислотой, поскольку, в кислой среде лимонная кислота, содержащая больше карбоксильных групп, чем винная, дает более прочные комплексы с катионами сурьмы, олова и висмута [53].

Отмечено, что при взаимодействии алифатических оксикарбоновых кислот на кислородные соединения пятивалентной сурьмы получают комплексные соли, отличающиеся малой ядовитостью и особенно пригодные для медицинских целей. Способ состоит в том, что заставляют взаимодействовать свободную винную кислоту и свободную сурьмяную кислоты, или же эти кислоты заставляют реагировать в присутствии щелочей или азотсодержащих оснований. В каждом данном случае из полученных продуктов последующей нейтрализацией основаниями получают особо ценные растворимые комплексные соли, которые могут быть получены в твердом виде осаждением органическими жидкостями или упариванием их водных растворов [54].

Установлено, что винная кислота образует с сурьмой (III) прочный ионный комплекс, сорбируемой на анионитах. Железо, никель и кобальт сорбируются из виннокислых растворов на катионитах, причем сорбция почти во всех случаях падает с повышением концентрации винной кислоты [55].

Металлы существуют в растворе, как в виде простых катионных форм, так и в виде различных тартратных комплексов. Приведены данные по сорбции ионов металлов железной группы, цинка и свинца на КУ-2 из виннокислых растворов в присутствии: сурьмы (III); сурьмы (III) и сульфатного аниона; сурьмы (III) и хлоридного аниона. Изучено влияние концентрации винной кислоты на сорбцию названных ионов металлов. При получении виннокислых растворов сурьмы хлористую сурьму

подвергали гидролизу, затем кипятили в воде для перевода $Sb_4O_5Cl_2$ в Sb_2O_3 . Полученную окись сурьмы тщательно отмывали от иона хлора и заливали на ночь концентрированным раствором винной кислоты. Растворы получали с содержанием сурьмы до 100 г/л в 30 %-ной винной кислоте [56].

В работах [57-64] получены данные о комплексообразовании сурьмы (III) в тартратных и цитратных электролитах. Методом ИК-спектроскопии водных растворов и теоретически рассчитанных спектров установлены способы координации сурьмы (III) с тартрат- и цитрат-ионами. На основе квантово-химических расчетов и теории переноса заряда в полярных средах интерпретированы электрохимические результаты с участием комплексов сурьмы (III). Получены кинетические данные катодного восстановления сурьмы (III) из электролитов различного состава и кислотности. Предложены схемы разряда комплексов сурьмы (III).

В обзоре литературы показано, что в процессах выщелачивания отдельных металлов оксикислоты увеличивают их растворимость. Отмечено, что растворимость триоксида сурьмы имеет прямую зависимость от константы диссоциации используемых кислот. Константы диссоциации кислот уменьшается в ряду: винная > лимонная > яблочная > гликолевая > молочная > янтарная. В этом же ряду кислот уменьшается и растворимость триоксида сурьмы.

Термодинамические характеристики комплексных соединений в дальнейшем могут служить справочным материалом, а результаты о составе, строении и термодинамике тартратных и цитратных комплексов в растворах при различном рН, а также кинетические закономерности электродных реакций полезны при разработке новых технологических процессов осаждения сурьмы и ее сплавов.

Литература:

1. Исследование соединений сурьмы (III) с оксикарбоновыми кислотами и разработка способа получения особо чистых сурьмы и ее соединений / Усубакунов М.У. // Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. - Фрунзе. -1981. -С.28-31
2. Получения металлической сурьмы марки «Су-000»
3. электролизом из виннокислых растворов / Сибиченкова Н.И. // Дис. на соискание уч. ст. канд. наук. -Фрунзе. -1973.-С.20-21
4. Получение особо чистой сурьмы из лимоннокислых растворов / Какеева М. // Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. -Фрунзе. -1974. -С.18-22
5. Растворимые соединения висмута. VII. Соединение висмута с винной кислотой, их кислые свойства и полимерное строение / Туркевич Н.М //Укр.хим.ж.-1953.-19.-№3.-С.276-271
6. О реакциях солей кадмия с солями винной кислоты / Золотухин В.К., Чурняк В.Ф. //Укр. хим. ж.-1953.-19.-№3.-С.267-275
7. The co-ordinate compounds of iron with some hydro carboxylic acids / Shibata Kazuo, Noguchi Tazuchico // Bull.Chem.Soc.Japan.-1953.-26.-№4.-P.197-200

8. Dosage de l'antimoine a l'etat de combinaison oxydee dans les mineraux / Vander P. de // Chim.analyt.-1953.-35,-№10.-С.248-250
9. Внутрикмплексное соединение свинца с солями винной кислоты /Анохин Н.А. // Тр. Ворон. ГУ. Каф. Анал. Хим.-Т.11.-1939.-Вып.2.-С. 35-42
10. Изучение реакции солей таллия с солями винной кислоты для применения их в объемном анализе / Золотухин В.К. // Тр. Ворон. ГУ.Каф.Анал.хим.-Т.11.-1939.-Вып.2.-С.19-26
11. Объемное определение алюминия при помощи солей оксикислот / Павлинова А.В. // Тр. Врон.ГУ. Хим. отд. вып.-Т.11.-1939.-Вып.2.-С.7-14.
12. Определение циркония ацидиметрическим путем при помощи оксисоединений / Золотухин В.К. // (Тр. Ворон. ГУ. Каф. Анал. хим.-Т.11.-1939. -Вып.2. -С.27-33
13. Etude phosico-chimique de I am acide germanitartrique en solutijn aqueuse. Vartapetian Ophelie, m-LL e / Tchakirian Arakel // С. г. Acad. Sci.-1953.-236,-№1.-P.81-83
14. Lactate complex of trivalent antimony / Mohanty B.C., Pani S. // J.Indian Chem.Soc.-1954.-31,-№8.-P.593-596
15. Oxalato complex of trivalent antimony / Nanda A.C., Pani S. // J.Indian Chem.Soc.-1954.-31,-№8.-P.588-592
16. Исследование взаимодействия нитрата алюминия с винной кислотой и ее натриевыми солями / Савченко Г.С. // Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР.-1954.-25. -С.303-313
17. Константы ионизации винной кислоты и константы устойчивости ее комплексов с ионами 18 металлов /У Цзин-гуан, Сюй Гуан-синь // Научн. вестн. Scientia. Kexue tongbao. -1959.-№10.-С.330
18. Диаграмма растворимости в четверной системе PbO-KNaC₄H₄O₆-NaOH-H₂O при 25° / Бруйле Е.С., Домброская Н.С. // Ж.неорг.хим.-1959.-4,-№9.-С.2091-2099.
19. Исследование реакций комплексообразования иона цинка с ионами лимонной кислоты в водной среде / Витченко Н.К., Тихонов А.С // Тр.Воронежск.ун-та.-1956.-42,-№2.-С.57-59
20. Исследование реакций комплесообразования ионов двухвалентного железа с ионами лимонной кислоты / Тихонов А.С., Тищенко Г.В. // Тр.Воронежск.ун-та.-1956.-42,-№2.-С.69-70
21. Исследование комплексов металлов с оксикислотами / Пятницкий И.В. // Наука.зап. Киевск.ун-т.-1956.-13,-№13.-С.283-315
22. Механизм реакции образования виннокислых комплексов соединений в щелочной среде / Цимблер М.Е // Жур.неорг.хим.-1956.-1,-№9.-С.1991-1992
23. Исследование реакций комплексообразования ионов двухвалентной ртути с ионами винной кислоты в водном растворе / Тихонов А.С., Ставрова А.И. // Тр.Воронежск.ун-та.-1956.-40.-С.53-60
24. Citrate complex of trivalent antimony / Das R., Pani S. // J/Indian Chem.Soc.-1955.-32,-№3.-С.537-543
25. Malate complex of trivalent antimony / Nanda Ch.B., Pani S. // J. Indian Chem.Soc.-1956.-33,-№1.-С.34-38
26. Сравнительная устойчивость комплексов Мо(VI) с ациклическими оксикислотами / Федоров А.А., Сташкевич О.М. // Ж.общ.хим.-1977.-47,-№4.-С.882-885
27. Cytrynianowo-szczawianowe I cytrynianowo-winianowe miesane kompleksy zeleza (II) / Maslowska Joanna, Wysocki Andrej // Zecz.nauk.PLodz.-1976.-№325.-С.27-42
28. An investigation of the interaction between Fe(III) and Ti(IV) in dilute HClO₄ and in the presence of malic and citric acids / Ramakrishna R.S., Seneratyapa D.A. // J.Inorg. and Nukl.Chem.-1977.-39,-№2.-С.333-338
29. Комплексные соединения серебра (I) с некоторыми оксикислотами / Цимблер С.М., Новикова Л.С. // Ж.неорг.хим.-1977.-22,-№7.-С.1842-1846
30. Untersuchung der Komplexbildung von Callium (III) in sauren Losunger der Wein- und Bernsteinsaeure nach dem Ionenauschverfahren / Dodova L.I., Kereicuk A.S., Tichomirov V.I. // Докл.Болг.АН.-1977.-30,-№3.-С.391-394
31. Изучение смешанных комплексных соединений ниобия с 4-(2-пиридилазо)-резорцином в присутствии шавелевой и винной кислот / Лобанов Ф.И., Нуртаева Г.К., Гибало И.М. // Ж.неорг.хим.-1979.-23,-№4.-С.982-986
32. Potentiometric studies on homo and hetero chelates of copper (II) with some hydroxyl acids / Dwivedi K., Chandra M., Dcy A.K. // Transit.Met.Chem.-1977.-2,-№5.-С.186-189
33. Citric complexes and neodymium citrate:NdCit, 3H₂O / Svoronos D.-R., Boulshassa S., Guillaumont R., Quarton M. // J. Inorg.and Nucl.Chem.-1981.-43,-№7.-С.1541-1545
34. Study of the complexes of Mo(VI) with malic acid. / Beltran A., Avalos A.C., Beltran J. // J. Inorg. and Nukl.Chem.-1981.-43,-№6.-С.1337-1341
35. Спектрофотометрическое изучение комплексообразования галлия (III) с винной кислотой методом конкурирующей реакции / Додова Л.И., Керейчук А.С. // Докл.Болг.АН.-1980.-33,-№8.-С.1087-1090
36. Ternery complexes of some rare earth metal ions with 1,2-diaminocyclohexanetraacetic acid and hydroxyl acids / Tripathi S.P., Sharma R.C., Chaturvedi G.K. // Z.anorg.und allg.Chem.-1980.-462,-№3.-С.226-230
37. Полярографическое определение шестивалентного вольфрама в солянокислых растворах в присутствии оксикарбоновых кислот. Полярографски определена на вольфрам (VI) в солнокисели раствори в присьствие на оксикарбонови киселини / Кулев И.В., Сперанская Е.Ф. // I-ва Нац.конф. по химии на комплекс. Съядинения.-Бургас.-1979.-С.29
38. Structural investigation of the divalent iron and manganese complex with citric acid by infrared spectroscopy / Fujita Tadao // Chem.and Pharm.Bull.-1982.-30,-№10.-С.3461-3465
39. Смешанные комплексы, образованные редкоземельными элементами с нитрилотриуксусной и яблочной кислотами / Самир Абу Али, Добрынина Н.А., Мартыненко Л.И., Борисова А.П. // Ж.неорг.хим.-1980.-25,-№12.-С.3250-3253
40. Состояние метавиннокислых комплексов вольфрама (VI) в растворах / Целинский Ю.К. // Координац.хим.-1981.-7,-№5.-С.731-736
41. Polarographic studies of mixed ligand complexed cadmium-imidazole-tartrate system / Shivhare M., Singh M. // J.Indian Chem.Soc.-1981.-58.-№7.-С.647-649
42. Spectraphotometric study of mixed metal complexes in titanium(IV)-cooper(II)-citric acid system / Biswas S.P., Krishnamoorthy T.S., Venkateswarlu Ch. // Indian J.Chem.-1980.-A19.-№17.-С.710-712
43. The equilibria and kinetics of the complex formation between Fe(III) and tartaric and citric acids / Mentasti Edoardo, Biocchi Claudio. // J.Coord.Chem.-1980.-10,-№4.-С.229-237

44. Определение состава и устойчивости оксикислотных комплексов Mn(II) / Григорьева В.В., Дубник О.Я., Голубева И.В. // Укр.хим.ж.-1985.-51,-№8.-С.802-805
45. Изучение комплексообразования сурьмы (III) в хлоридных растворах методом минимизации свободной энергии / Кебец А.П., Кебец Н.М. // Тез.докл.17 Всес.Чугаев.совещ.по химии комп.соед.-Минск.-28-31 мая.-1990. Ч.2.-Минск.-1990.-С.366
46. Координационные соединения титана (IV), циркония (IV), с лимонной кислотой по результатам ЭВМ моделирования рН-метрических данных / Сальников Ю.И., Кузьмина Н.Л., Токранов Е.Н. // Тез.докл.17 Всес.Чугаев.совещ.по химии комп.соед.-Минск.-29-31 мая.-1990. Ч.2.-Минск.-1990.-С.259
47. Separation of antimony (V) from iron (III), copper (II), cobalt (II) and cadmium (II) by ion-exchange / Khorasani S.S.M.A.,Khundkar M.H.) // Analit.chim.acta.-1959.-21.-№5.-С.406-410
48. Исследование условий получения сурьмы особой чистоты методом ионного обмена / Ильясова Н.Ф. // Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. -Фрунзе.-1972.-С.30-36
49. Состав, устойчивость и структура тартратов и цитратов алюминия (III),галлия (III),диспрозия (III) в водных растворах / Иванова В. Ю. // Автореф. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. -Казань.-2008
50. Сорбент для извлечения серебра из водного раствора / Соложенкин П.М., Иванова Н.К., Соложенкин И.П., Соложенкин О.И. // Авт. св. Патент RU 2377328 С2. Оpubл. 27.12.2009
51. Синтез, изучение физико-химических, биологических свойств гетерополисоединений сурьмянистовинной кислоты с селенистой и селеновой кислотами / Аденев Ж.А.//Автореф.дис. на соиск. уч. ст. доктора хим. наук.-Бишкек,1999
52. Кинетика и механизм электродных процессов с участием комплексов сурьмы(III) / Куликова Д.И. // Автореф.дис. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук.Казань,1999
53. Гетерометаллические комплексные соединения неодима (III) и железа (III) с карбоновыми кислотами / Шабанова И. В. // Автореф.дис. на соискание уч.ст. канд. хим. наук.- Краснодар, 2004
54. Сравнительная эффективность соединений сурьмы, олова и висмута в пассивации никеля на катализаторах крекинга / Э.А.Караханов., Н.Ф.Ковалева., С.В.Лысенко // Вестн.Моск.Ун-та.Сер.2. Химия.Т.39, №6.1998
55. Способ получения комплексных солей сурьмы / Шмидт Г.// Патент.-Германия, Франкфрут н/М.-1929
56. Цитович И.К., Никитина Н.Г. ДАН СССР.- Т.-145,-№3.-1962
57. Samantora K.S., D.V. Raman Rao, S. Pani. I. Indian. Chem. Soc. -292,-№3.-1961.-P.25
58. Исследование процессов электроосаждения сурьмы методом циклической вольтамперометрии / Куликова Д.И., Малючева О.И., Куликова Д.М. // Тез. докл. IV Всероссийской студенческой научной конференции. Екатеринбург,1994.-С.13
59. Восстановление сурьмы из хлоридных растворов / Куликова Д.И., Малючева О.И., Шапник М.С., Куликова Д.М. // Тез. докл. V Всероссийской студенческой научной конференции. Екатеринбург,1995.-С.38-39
60. Катодное восстановление сурьмы(III) из тартратных электролитов / Куликова Д.И., Куликова Д.М., Малючева О.И // Тез. докл. научной конференции студентов ВУЗов РТ. Казань, 1995. – С.30
61. Комплексообразование сурьмы(III) в тартратных электролитах / Куликова Д.И., Шапник М.С., Малючева О.И. // Тез. докл. IX Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ»-95.Москва.-1995.-Ч2.-С.32
62. Кинетика и механизм катодного восстановления трехвалентной сурьмы в щелочной области / Куликова Д.И., Шапник М.С., Куликова Д.М., Малючева О.И. // Тез. докл. II Республиканской научной конференции молодых ученых и специалистов. Казань.-1996.-К.5.-С.33
63. Электрохимическое поведение Sb(III) в тартратных электролитах / Куликова Д.И., Малючева О.И., Шапник М.С., Куликова Д.М. // Научная сессия, Казань.-КГТУ.-1997
64. Исследование комплексообразования сурьмы(III) с винной кислотой методом инфракрасных спектров поглощения водных растворов методом инфракрасных спектров поглощения водных растворов / Куликова Д.И., Малючева О.И., Кузнецов А.М., Шапник М.С., Куликова Д.М. // Научная сессия, Казань.- КГТУ.-1998
65. Формирование моно- и многоядерных комплексных ионов Sb(III) с оксикарбоновыми кислотами / Куликова Д.И., Шапник М.С., Куликова Д.М. // Тез. докл. XII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии. «МКХТ-98». Москва.-1998.-С.47

Рецензент: д.т.н., профессор Самбаева Д.А.