

Katedra Chemii Nieorganicznej
Wydziału Chemicznego
Politechniki Śląskiej

6/10.2
204.2
87.2
10.2

Oddzielenie słabych kwasów galu od związków
antymonu, arsenu, cyny i żelaza z roztworów
kwasu solnego

E-9

Praca doktorska:

Mgr inż. Danuta MAZOŃKA

Promotor:

Doc.dr inż. Tadeusz FUKAS

Gliwice, 1965 r.

S. 87
S. 69
S. 70
S. 73
S. 91

Handwritten text, possibly a title or address, mostly illegible due to fading.

546-681-064 : 66-061 (043)



R-3

DS48/65

Pracę niniejszą wykonano w Katedrze Chemii
Nieorganicznej Politechniki Śląskiej w Gliwicach.

Przez Doc.dr inż. Tadeuszowi Pukosowi Kierow-
nikowi Katedry składam serdeczne podziękowanie za
życzliwe rady i cenne wskazówki udzielane mi podczas
wykonywania pracy.

Spis treści

	str.
<u>Część ogólna</u>	
1. Cel i geneza pracy.	1
2. Ekstrakcja jako metoda rozdzielania.	3
3. Systematyka układów ekstrakcyjnych.	6
3.1. Ekstrakcja kwasów nieorganicznych.	12
3.2. Ekstrakcja kwasów kompleksowych metali.	14
4. Podstawy teoretyczne procesów ekstrakcyjnych.	20
5. Teoria ekstrakcji.	25
5.1. Teoria IRVINGA, ROSSOTTIERO I WILLIAMS.	27
5.2. Teoria SALDICKA.	33
5.3. Teoria DIAMONDA.	33
6. Zastosowanie fosforanu trój n-butylu jako ekstrahenta.	39
7. Ekstrakcja kwasu solnego fosforanem trój n-butylu.	43
8. Związki kompleksowe chlorowcówych połączeń galu.	46
9. Ekstrakcja galu /III/.	47
10. Metody oddzielenia galu od innych pierwiastków.	50
10.1. Oddzielenie galu od innych pierwiastków na drodze ekstrakcji.	50
10.2. Oddzielenie galu od innych pierwiastków na drodze wymiany jonowej.	52
<u>Część doświadczalna</u>	
11. Odczynniki.	57
12. Metody analityczne.	60
12.1. Oznaczenie galu.	60

	str.
12.2. Oznaczenie antymonu.	64
12.3. Oznaczenie arsenu.	66
12.4. Oznaczenie cyny.	68
12.5. Oznaczenie żelaza.	70
13. Ekstrakcja kwasu chlorogalowego roztworami fosforanu trój n-butylu w benzenie.	72
13.1. Wpływ stężenia fosforanu trój n-butylu na ekstrakcję kwasu chlorogalowego.	72
13.2. Wpływ stężenia kwasu solnego na ekstrakcję galu /III/ roztworami fosforanu trój n-butylu w benzenie.	75
14. Wyznaczenie liczby solwacyjnej.	80
15. Podział kwasu chlorogalowego między 6 N HCl, a roztworami fosforanu trój n-butylu w benzenie.	88
16. Ekstrakcja galu w obecności makroskładnika w układzie: Ga/III/-Sb/V/, Sb/III/, As/V/, As /III/, Sn/IV/, Fe/III/- 6 N HCl-TBP-benzeno.	93
16.1. Ekstrakcja galu /III/ i antymonu /V/ roztworami TBP w benzenie.	96
16.2. Ekstrakcja galu /III/ i antymonu /III/ roztworami TBP w benzenie.	105
16.3. Ekstrakcja galu /III/ i arsenu /V/ roztworami TBP w benzenie.	114
16.4. Ekstrakcja galu /III/ i arsenu /III/ roztworami TBP w benzenie.	123
16.5. Ekstrakcja galu /III/ i cyny /IV/ roztworami TBP w benzenie.	132
16.6. Ekstrakcja galu /III/ i żelaza /III/ roztworami TBP w benzenie.	140
17. Wpływ rościenczalników na ekstrakcję w układzie Ga/III/-Fe/III/ - 6N HCl 0,1 M roztworem fosforanu trój n-butylu.	148
18. Ekstrakcja galu w obecności makroskładnika w układzie Ga/III/-Sb/V/, Sb/III/, As /V/, As /III/, Sn/IV/ - 6 N HCl - 0,1 M roztwór TBP w trójchloroetylenie.	153

	str.
19. Ekstrakcja galu w obecności antymonu /V i III/, arsenu /V i III/, cyny /IV/, i żelaza /III/ 0,1 M roztworem fosforanem trój n-butylu w benzenu.	156
20. Reekstrakcja fazy organicznej roztworami kwasu solnego.	169
21. Wymiana galu na kationicie z roztworów kwasu solnego.	164
22. Wnioski końcowe.	170
23. Literatura.	174

...

...

...

CZĘŚĆ OGÓLNA

...

...

1. Cel i zakres pracy

Szybki rozwój nauki i techniki powoduje coraz większe zapotrzebowanie na metale rzadkie, które odgrywają wielką rolę w energetyce jądrowej, w produkcji półprzewodników oraz materiałów dla techniki raketowej.

Jednym ze stosunkowo rzadkich metali jest gal, odznaczający się bardzo ciekawymi właściwościami fizycznymi, niską temperaturą topnienia $/29,78^{\circ}\text{C}/$ i wysoką temperaturą wrzenia 2300°C , dzięki której w bardzo szerokim zakresie temperatur pozostaje w stanie płynnym.

Korzystną cechą jest niska prężność par galu w wysokich temperaturach. Ponadto gal odznacza się bardzo dużą zdolnością odbijania promieni świetlnych oraz dobrą zwilżalnością różnych materiałów.

Nie mniejsze znaczenie od galu metalicznego posiadają jego wiązki wykazujące właściwości półprzewodników, a także niektóre stopy o niskich temperaturach topnienia. Dzięki swoim właściwościom gal znalazł zastosowanie w technice przemian jaądrowych, w przemyśle półprzewodników, elektrotechnice, optyce metalurgii, a także w medycynie.

Gal pozornie rzadki pierwiastek występuje w litosferze w dość znacznej ilości $/1,5 \cdot 10^{-3} \% \text{ wag.}/$ $/1/$, jednak w formie bardzo rozproszonej, co jest główną przyczyną, że jego produkcja jest kosztowna, a stosowane dotychczas metody są nieekonomiczne. Bazą surowcową dla otrzymania galu na skalę przemysłową są produkty odpadowe hutnictwa glinu $/2/$, cynku $/3/$ oraz popioły niektórych gatunków węgla i produkty ich przerobu $/4-8/$.

Rosnące stale zapotrzebowanie na ten pierwiastek i wysoka jego cena skłaniają do poszukiwania opracowań nowych bardziej wydajnych metod odzysku galu, stwarzających możliwości przemysłowej produkcji tego pierwiastka w większych ilościach przy stosunkowo niskich kosztach.

W toku prac prowadzonych w Politechnice Śląskiej nad odzyskiwaniem germanu z popiołów węgla stwierdzono, że w roztworach pozostających po oddestylowaniu czterochlorku germanu występują niewielkie ilości galu. Ponadto w roztworze tym stwierdzono obecność następujących pierwiastków: As, Sb, Fe, Sn, Na, P, Pb, Si, Ge, Mg, Al, Cu, Zn, Ti, Mo, Ca, In.

Celem niniejszej pracy było zbadanie możliwości zagęszczenia oraz oddzielenia galu od As, Sb, Fe i Sn, które występują w dużym nadmiarze w roztworze po oddestylowaniu czterochlorku germanu. Jako najdogodniejszą metodę rozdziału wybrano ekstrakcję, przy której można było wykorzystać wysoką kwasowość roztworu wyjściowego.

2. Ekstrakcja jako metoda rozdzielania.

Rozpuszczalność niektórych połączeń chemicznych, zarówno w wodzie jak i w rozpuszczalnikach organicznych, a także ich zdolność do nierównomiernego podziału między dwa nie mieszające się rozpuszczalniki znane były od dawna. Właściwości te zostały wykorzystane w pierwszym rzędzie w procesach wyodrębniania, oczyszczania względnie rozdzielania związków organicznych na drodze ekstrakcji /9/.

W chemii związków nieorganicznych mało poznanych i opisanych w literaturze przykładów ekstrahowania z roztworów wodnych soli nieorganicznych, rozpuszczalnikami organicznymi /np. azotan uranylu eterem etylowym/ /10/, metoda ekstrakcji nie była przedmiotem większego zainteresowania.

Dopiero opracowanie metod pozwalających na rozdzielanie i oznaczanie metali przy pomocy odczynników organicznych a w związku z tym poznanie właściwości oraz budowy połączeń kompleksowych, zarówno nieorganicznych jak i metaloorganicznych przyczyniło się w dużym stopniu do szerszego stosowania ekstrakcji przede wszystkim w analizie chemicznej /11-14/. Pojawiają się coraz liczniejsze publikacje z tego zakresu. Prace te o charakterze podstawowym obejmują między innymi: pomiary rozpuszczalności związków nieorganicznych w rozpuszczalnikach organicznych, badania nad wpływem stałej dielektrycznej oraz momentu dipolowego rozpuszczalników niewodnych na zdolność rozpuszczania nieorganicznych soli i kwasów,

- wysoką selektywnością rozdzielania, osiąganą dzięki możliwości regulowania składu fazy organicznej i wodnej oraz stoczenia kompleksonów do maskowania składników niepożądanych,
- bardzo wysokim współczynnikiem odzysku /niemal 100 %/,
- szybkim ustalaniem się równowagi.

Proces ekstrakcji gwarantuje wysoką czystość wyodrębnionego na tej drodze składnika /procesowi nie towarzyszą takie zjawiska jak adsorpcja, okluzja itp./.

Ponadto podkreślić należy rolę rozpuszczalnika organicznego w procesie ekstrakcji. Duże znaczenie posiada właściwy dobór rozpuszczalnika /ekstrahenta/, który zapewni najkorzystniejszy efekt rozdzielania.

3. Systematyka układów ekstrakcyjnych.

W oparciu o ogromny materiał doświadczalny nagromadzony w wyniku badań nad ekstrakcją związków nieorganicznych rozpuszczalnikami organicznymi, KUZNECOW /30/, FOMIN /32,33/, DIAMOND i TUCK /34/ oraz FROLOV i OCZYKIN /35/ podjęli próby uporządkowania zebranych faktów i dokonali podziału układów ekstrakcyjnych według obranych przez siebie kryteriów. Z tego powodu proponowane przez poszczególnych autorów schematy podziału będą się różnić między sobą.

KUZNECOW w swojej publikacji monograficznej /30/ dotyczącej ekstrakcji soli nieorganicznych wystąpił pierwszy z propozycją podziału układów ekstrakcyjnych na trzy grupy, uwzględniające typy ekstrahowanych związków:

I. Sole związków organicznych z jonami nieorganicznymi,

- a/ nieorganiczne aniony, a w szczególności aniony kompleksowe ekstrahuje się w postaci soli eksoniowych lub azoniowych. Sole te trudno rozpuszczają się w wodzie, łatwo w rozpuszczalnikach organicznych posiadających w swej cząsteczce tlen lub azot,
- b/ nieorganiczne kationy ekstrahuje się w postaci trudno rozpuszczalnych w wodzie soli kwasów organicznych o dużej ciężarce cząsteczkowej,
- c/ kompleksowe kationy nieorganiczne o dużej ciężarce cząsteczkowej z anionami organicznymi np. z pirydyną lub chinoliną, ekstrahuje się w postaci soli z organicznymi lub nieorganicznymi anionami /w szczególności z rodanidami/.

II. Związki kompleksowe kationów nieorganicznych z odczynnikami organicznymi np. z ditizonem, 8-hydroksyehinoliną, kupferonem itp.

III. Sole nieorganiczne np. niektóre azotany oraz nalcobleny oraz chlorowce, siarczki i wreszcie związki takie jak: CrO_2Cl_2 , OsO_4 .

Dla omówionych pokrótce trzech grup układów ekstrakcyjnych KUŻIŁCOWA przyjmuje trzy mechanizmy ekstrakcji, a to:

- 1/ Ekstrakcja na zasadzie tworzenia się związków okseniowych włączenie amoniowych.
- 2/ Ekstrakcja utworzonych soli na skutek utraty powino-wastwu do wody.
- 3/ Ekstrakcja na zasadzie nierównowadnego podziału substancji między dwiema niezmieszającymi się rozpuszczalnikami.

Podział zaproponowany przez KUŻIŁCOWA, nie odpowiada działającemu wymaganiom, jest to jednak pierwsza próba uporządkowania poznanych zjawisk i z tego względu zasługuje na uwagę.

FOMBI w swojej monografii "Chemia procesów ekstrakcyjnych" /32/ rozpatrując ekstrakcję pod kątem wzajemnego oddziaływania rozpuszczalnika organicznego oraz substancji ekstrahowanej - dokonuje podziału procesów ekstrakcyjnych:

- 1/ Ekstrakcję obojętną związków organicznych z utworzeniem solwatów.
- 2/ Ekstrakcję z utworzeniem soli ekstrahowanego kationu z anionem kwasu organicznego.
- 3/ Ekstrakcję z utworzeniem soli ekstrahowanego anionu

z kationem organicznym.

Według FROZONA i OCZYKIEA /35/ główną wadą podziału zaproponowanego przez FOKIDIA jest fakt, że nie uwzględnia w nim charakteru oddziaływających sił, które określają mechanizm ekstrakcji.

Podstawą podziału procesów ekstrakcyjnych wprowadzonego przez FROZONA i OCZYKIEA jest charakter wiązań i struktura związków tworzących się w fazie organicznej. Podział ten przedstawia się następująco:

- 1/ Wyniana anionowa, polegająca na ekstrakcji soli utworzonych przez mocne zasady organiczne z anionami nieorganicznymi.
- 2/ Mechanizm anionowy, według którego ekstrahują się proste i kompleksowe kwasy nieorganiczne, przy czym protony tworzą w fazie organicznej kationy soliowe.
- 3/ Mechanizm hydroanionowy jako szczególny przypadek mechanizmu anionowego. Według tego mechanizmu ekstrahują się mocne, głównie jednosasadowe kwasy nieorganiczne, słabo zasadowymi rozpuszczalnikami /najczęściej tlenowymi/. W utworzonych solwatach cząsteczka kwasu przechodzi do fazy organicznej z 3 - 4 cząsteczkami wody.
- 4/ Mechanizm na podstawie "fizycznego podziału". Ekstrahowana substancja nie tworzy z rozpuszczalnikiem związku z określonym składem, lecz wiąże się ona siłami van der WAALSA lub wiązaniami wodorowymi.
- 5/ Ekstrakcja z utworzeniem związków kompleksowych o

określonym składzie z obojętnymi ligandami organicznymi. Przyłączenie ligandu do jonu koordynacyjnego przebiega z udziałem wiązań kowalencyjnych.

- 6/ Ekstrakcja z utworzenia soli z anionem organicznym.
- 7/ Ekstrakcja z utworzenia soli wewnątrzkompleksowej.

Zaproponowany przez FROLOVA i OCZYKINA podział jest bardziej szczegółowy od poprzednich i na jego podstawie można klasyfikować układy ekstrakcyjne, ale tylko w przypadku gdy znany jest dokładnie mechanizm ekstrakcji.

BLANCHET i TUCK /34/ w wyniku swoich rozważań nad procesem ekstrakcji zaproponowali podział układów ekstrakcyjnych w oparciu o stopień zaangażowania organicznego rozpuszczalnika w kompleksowaniu, wyróżniając sześć typów:

- 1/ Proste cząsteczki, takie jak chlorowce, siarczki, a także związki kowalencyjne np. $HgCl_2$, $AsCl_3$, $CoCl_2$ ekstrahują się rozpuszczalnikami niepolarnymi. /Do tego typu układów, w pewnych warunkach stosuje się prawo podziału HENRIETA w dużym zakresie stężeń/.
- 2/ Cząsteczki pseudomolekularne, które w roztworach wodnych częściowo dysocjują, a w fazie organicznej tworzą cząsteczki niedysocjowane - ekstrahują się rozpuszczalnikami organicznymi niezależnie od rodzaju użytego rozpuszczalnika. Przykładem tego rodzaju substancji mogą być słabe kwasy i zasady organiczne oraz kompleksy chelatowe metali.
- 3/ Sole koordynacyjnie nie solwatowane. Do tej grupy zalicza się związki złożone z dużych kationów np. / $C_6H_5/4As^+$

tacji rozpuszczalnikami organicznymi. Zasadniczo należało, że siły zaangażowane w solwatawanie kationów są znacznie mniejsze od analogicznych sił dla jonu wodorowego. Z tego względu efektywność ekstrakcji zależy będzie od zasadowego charakteru stosowanego rozpuszczalnika, a także od przeszkód natury sterycznej. Z pośród ekstrahentów tlenowych szczególnie walory posiada fosforan trój n-butyłowy /TBP/. Jego stosunkowo duży moment dipolowy oraz znaczna odległość łańcuchów estrowych od grupy fosforylowej stwarzają dogodne warunki dla solwatacji kationów. Podkreślić należy, że na przebieg procesu ekstrakcji wpływa niekorzystnie aktywność wody. Obniżenie aktywności wody można uzyskać przez dodatek nieekstrahującej się soli lub kwasu. Zmniejsza się wówczas stopień hydratacji, powodując tym samym zwiększenie efektywności ekstrakcji. Na podstawie podziału dokonanego przez DIAMONDA i TUCKA, wynika że największe zaangażowanie ekstrahenta organicznego w tworzeniu połączeń koordynacyjnych występuje w grupie 4, 5 i 6.

Z uwagi na fakt, że przedstawione w niniejszej pracy wyniki badań dotyczą ekstrakcji kompleksowych kwasów metali w obecności stężonych roztworów kwasu solnego, omówiono poniżej szczegółowo czynniki mające wpływ na mechanizm ekstrakcji.

3.1. Ekstrakcja kwasów nieorganicznych.

Jon wodorowy jako najmniejszy kation, posiadający największą gęstość ładunku jest silnie usodniony w roztworach wodnych. Hydratacja jonu wodorowego utrudnia jego przechodzenie do fazy organicznej. Rozpuszczalniki organiczne niepolarne, pozbawione zdolności koordynacyjnych nie będą mogły dostarczyć energii niezbędnej dla skompensowania utraty wynikającej ze zniszczenia struktury hydratu, a tym samym nie będą ekstrahować kwasów nieorganicznych.

Dobrymi ekstrahentami kwasów nieorganicznych będą związki organiczne, posiadające w cząsteczce atomy z wolnymi parami elektronów, zdolne do wytworzenia wiązania chemicznego. Ich zdolności donorowe wyrażone jako zasadowość GUNDT'ego-STANFORDA /36/ będą decydować o przydatności ekstrahentów danego ekstrahenta. Moc zasadowa niektórych ekstrahentów jest tak wielka, że ekstrahują one nawet wodę, tworząc zdefiniowane hydraty np. $\text{TSB} \cdot \text{H}_2\text{O}$ /37/.

Efekt ekstrakcji mocnych kwasów z rozcieńczonych roztworów jest bardzo mały. Dopiero przy większych stężeniach faza organiczna szybko wyciąga się kwasem. Taki przebieg ekstrakcji można tłumaczyć hydratacją protonu i tworzeniem się jonu oksoniowego.

W roztworach wodnych mocnych kwasów proton występuje w postaci jonu hydroksenowego H_3O^+ . Ten zaś dzięki trzem wodom przyłącza dalsze trzy cząsteczki wody i wyciąga w ten spo-

sób pierwszą warstwę hydratacyjną. Tworzenie się jonu $[H_3O/H_2O/3]^+$, który jest trwały w roztworach wodnych, potwierdziły badania EIGEN¹ i innych /38 - 41/. Jon H_3O^+ różni się od innych jednododatnich jonów, np. równego mu pod względem rozmiarów jonu potasu tym, że posiada on 3 określone punkty /atomy wodoru/ w których przyłączają się cząsteczki wody. Ładunek dodatni jest równomiernie rozłożony w średniej czasowej na 3 protony, może migrować w obrębie całego kompleksu $H_3O/H_2O/3^+$, a każda z czterech cząsteczek wody może stanowić w pewnym momencie jon hydroksynowy. Dzięki takiej budowie, zdolność jonu $[H_3O/H_2O/3]^+$ do dalszej solwatacji ekstrahentem będzie nieporównanie większa od wszystkich innych hydratowanych kationów. Stąd też kwasy nieorganiczne będą łatwiej ekstrahowane niż sole.

W układach z deficytem wody cząsteczki rozpuszczalnika mogą wypierać cząsteczki H_2O z pierwszej warstwy hydratacyjnej jonu H_3O^+ . Zależy to przede wszystkim od charakteru rozpuszczalnika, jego zdolności koordynacyjnej, uwarunkowanej zasadowością i usytuowaniem sterycznym atomu donora. Stopień hydratacji lub solwatacji zależy również od dysocjacji kwasu w fazie organicznej. Rozpatrywany wyżej mechanizm przewiduje, że liczby solwatacyjne są większe od jedności i mogą zmieniać się pod wpływem różnych czynników.

3.2. Ekstrakcja kwasów kompleksowych metali.

Ekstrakcja halogenków metali w obecności kwasów chlorowodorowych tlenowymi ekstrahentami organicznymi była przedmiotem szczególnego zainteresowania wielu badaczy, o czym świadczą liczne publikacje, dotyczące tego zagadnienia.

Badano układy chlorkowe /42/, bromkowe /43-45/, jodkowe /46, 47/ i fluorkowe /48/. Stwierdzono, że halogenki Ca^{3+} , An^{3+} , Fe^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , Mo^{6+} , Sb^{5+} , As^{3+} , Ge^{4+} , Hg^{2+} , Nb^{5+} , Pt^{2+} , Po^{2+} , Pa^{5+} , Sc^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} w większym lub mniejszym stopniu ekstrahują się ekstrahentami o charakterze zasadowym w postaci kwasów kompleksowych, tylko niektóre z nich jak AsCl_3 i Hg_2Cl_2 przechodzą do fazy organicznej w formie obojętnych cząsteczek.

Trwałość kwasów kompleksowych metali zależy przede wszystkim od stężenia anionu wchodzącego w skład jonu kompleksowego, jednak z uwagi na różne zdolności kompleksotwórcze poszczególnych metali stężenia anionu będą różne. Wymagane stężenia uzyskuje się przez wprowadzenie odpowiedniej ilości kwasów chlorowodorowych, które podczas ekstrakcji przechodzą równocześnie z utworzonym kwasem kompleksowym do fazy organicznej.

Jednym z najlepiej zbadanych układów jest ekstrakcja chloru żelazowego z roztworu kwasu solnego eterami. Wyniki badań tego układu ekstrakcyjnego pozwoliły wyjaśnić mechanizm ekstrakcji kwasów kompleksowych rozpuszczalnikami zasadowymi.

Chlorek żelazowy przechodzi do fazy organicznej w postaci II $[\text{FeCl}_4]$ /49-52/, przy czym dane o ilościach ekstrahującej się równocześnie wody w utworzonym solwacie są dyktusyj-
ne i różnią się znacznie między sobą.

Na podstawie badań spektrofotometrycznych /50, 51, 53/ przeprowadzonych dla fazy organicznej oraz dla roztworu wodnego /przy większych stężeniach kwasu solnego/ ustalono, że w obu fazach występuje ten sam składnik. Bardziej wnikliwe badania przeprowadzone przez FRIEDMANA /54/, w których porównywano widma absorpcyjne /cienkiej warstwy stałego II $[\text{FeCl}_4]$ i jego roztworów w bezwodnym eterze etylowym i w bromku etylowym oraz widma roztworu chlorku żelazowego w stężonym kwasie solnym i jego ekstraktu eterowego/ wykazały, że zarejestrowane widma są jednakowe i na tej podstawie stwierdzono, że składnikiem tym jest jon kompleksowy $[\text{FeCl}_4]^-$. Brak wpływu rodzaju ekstrahenta na uzyskane widmo, pozwala sądzić, że ekstrahent nie jest bezpośrednio związany z metalem jonu kompleksowego. Podobnie stwierdzono brak zależności od rodzaju kationa zasocjonanego z jodem kompleksowym co pozwala przypuszczać, że proton nie jest związany chemicznie z anionem występującym w fazie organicznej. Dowodzi to, że kwas chlorożelazowy jest kwasem mocnym, całkowicie zjonizowanym, chociaż niekoniecznie całkowicie zdysocjowanym w rozpuszczalniku organicznym. Badania przewodnictwa elektrycznego fazy organicznej /55/ wykazały, że kwas chlorożelazowy jest mocniejszą kwasem od kwasu solnego i jego moc może być porównywana z mocą kwasu nadchlorowego. Podobne rezultaty otrzy-

nieli PRINCELAN i ZMIR dla soli $M_4 [GaCl_6]$ w roztworze bezwodnego etaru /56/.

Wysoki procent ekstrakcji jonów kompleksowych metali jest wynikiem braku pierwszej warstwy hydratacyjnej. Wytworzenie dodatkowej /elektrostatycznej/ solwatacji jest możliwe w środowisku rozpuszczalnika o wysokiej stałej dielektrycznej takim jak woda a ponadto zależy od wielkości ładunku jonu kompleksowego. W przypadku jednowartościowych jonów kompleksowych solwatacja jest bardzo mała w porównaniu z solwatacją jonów kompleksowych o wyższym ładunku. Tym właśnie należy tłumaczyć lepszy przebieg ekstrakcji kationów kompleksowych metali o ogólnym wzorze $[MeX_n]^-$ w porównaniu z niską ekstrakcją kwasów typu $[MeX_n]^{2-}$ i $[MeX_n]^{3-}$.

Na zasadzie tworzenia się jonów kompleksowych z ładunkami o różnej wielkości, można wytłumaczyć różnice w przebiegu ekstrakcji halogenków metali, w zależności od stopnia utlenienia metalu.

I tak Fe^{3+} dobrze ekstrahuje się z roztworów kwasu solnego lub bromowodorowego ekstrahentami zasadowymi, natomiast Fe^{2+} nie ulega ekstrakcji, gdyż nie tworzy odpowiednich jonów kompleksowych. Podobnie lepiej ekstrahuje się chlorki względnie bromki Sb^{5+} niż Sb^{3+} , co tłumaczy się tym, że Sb^{5+} tworzy w stężonych roztworach kwasów chlorowodorowych jony kompleksowe $[SbCl_6]^-$ słabo zhydratowane, natomiast jony kompleksowe utworzone z Sb^{3+} posiadają większy ładunek i są bardziej zhydratowane.

Pełnie inaczej zachowuje się arsen, który na trzecim

stopniu utlenienia ekstrahuje się znacznie lepiej niż arsen na piątym stopniu. As^{3+} przechodzi do fazy organicznej jako obojętna cząsteczka, podczas gdy As^{5+} pozostaje w fazie wodnej prawdopodobnie w postaci kwasu tlenowego /hydrofilnego/.

Niskie efekty ekstrakcji fluorokompleksowych kwasów metali można tłumaczyć faktem powstawania jonów o wysokim ładunku, a tym samym silnie zhydratowanych, gdyż w odpowiednich związkach z fluorem metale osiągają na ogół maksymalną liczbę koordynacji. W rezultacie powstają jony o większym ładunku ujemnym /im większy ładunek jonu tym mniejsza skuteczność ekstrakcji/. Zasadniczo należy, że także jednowartościowe jony fluorokompleksowych kwasów metali obecne w fazie wodnej /jako mniejsze od innych odpowiadających im chlorowodorowych kompleksów/ wykazują tylko niewielkie skłonności przechodzenia do fazy organicznej. Powodem niskiego efektu ekstrakcji kwasów fluorokompleksowych metali, jest również to, że kwas fluorowodorowy jest słabszym od innych kwasów chlorowodorowych; na skutek czego aktywność wody w jego roztworach wodnych jest znacznie większa niż w roztworach pozostałych kwasów, co jak wiadomo wpływa niekorzystnie na przebieg ekstrakcji.

Bardzo istotny wpływ na efekt ekstrakcji anionów kompleksowych wywiera kation towarzyszący. Kationy małe lub wielowartościowe posiadające silną pierwszą warstwę hydratacyjną tylko w nieznacznym stopniu przechodzą do fazy organicznej. Na wyróżnienie zasługuje jon wodorowy, który ulega łatwo solwatacji /na granicy faz/ cząsteczkami rozpusz-



rozpuszczalnika organicznego odziałkuje korzystnie na przebieg procesu ekstrakcji anionów kompleksowych. Podobnie jak przy prostych kwasach, ekstrakcja kwasów kompleksowych metali przebiega tym łatwiej im bardziej zasadowy będzie rozpuszczalnik oraz im bardziej będzie dostępny przestrzenie donor cząsteczki organicznego ekstrahenta /57/.

Przy większych stężeniach kwasu kompleksowego w fazie organicznej może zachodzić asocjacja jonów z wytworzeniem większych agregatów /kwadrupoli/, przy czym ich powstawanie zależy od wartości stałej dielektrycznej użytego rozpuszczalnika; im większa będzie ta wartość tym mniejsza będzie możliwość tworzenia się tego rodzaju asocjatom. Istnienie takich asocjatom wykazał HETZLER i MYERS /53,58/ na drodze pomiarów izopiesticznych.

Powstawanie agregatów w fazie organicznej sprawia, że w tym przypadku współczynnik podziału jest zależny od stężenia jonów metalu /59/, co powoduje odchylenie rozpatrywanego układu od prawa podziału NERNSTA. Wpływ stężenia jonów metali na współczynnik podziału zaobserwowali: DODSON, FORNEY i SWIFT w układzie żelazo III - eter etylowy i eter izopropylowy /60/, MULLUS i HUTHNER w układzie złoto III - eter etylowy /42/ oraz KACHENLEB i FRIEDEL w układzie gal III - eter izopropylowy /61/.

Oprócz asocjacji zachodzącej w fazie organicznej, na przebieg ekstrakcji kwasów kompleksowych wpływa w znacznym stopniu obecność innych soli. Chociaż nie ulegają one ekstrakcji i nie mają bezpośredniego wpływu na fazę orga-

to jednak mogą być przyczyną obniżenia lub zwiększenia się efektu ekstrakcji, na skutek wywoływania pewnych zjawisk w fazie wodnej /62-64/. Sole, a w szczególności ich kationy wiążą w swoich warstwach hydratacyjnych różne ilości wody.

Małe wielowartościowe kationy jak np. Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , itp. wiążą bardzo duże ilości wody obniżając w ten sposób jej aktywność co jest przyczyną wzrostu efektywności ekstrakcji. Natomiast halogenki metali alkalicznych obniżają efekt ekstrakcji /65, 66/.

Podobnie jak wielowartościowe kationy zachowuje się również jon wodorowy /dzięki swoim własnościom omówionym poprzednio str. 12 /. Z tego względu przy ekstrakcji kwasów kompleksowych ze stosunkowo stężonych roztworów kwasów chlorekowodorowych stosowanie dodatku soli wielowartościowych kationów nie posiada większego znaczenia.

4. Podstawy teoretyczne procesów ekstrakcyjnych.

W procesach ekstrakcji następuje przenieszenie się substancji chemicznych z jednej fazy ciekłej do drugiej dzięki zjawisku dyfuzji jakie występuje na granicy faz. Zwiększenie powierzchni natknięcia faz, a tym samym szybsze ustalenie się stanu równowagi, można osiągnąć przez zastosowanie mieszania.

Analiza zjawisk towarzyszących ekstrakcji wskazuje, że mechanizm tego procesu jest bardzo skomplikowany i jak dotąd nie udało się ustalić jednolitego poglądu, który tłumaczył by wszystkie występujące zjawiska.

Najprostszy układ ekstrakcyjny składa się z dwóch praktycznie niezmiyszających się cieczy oraz składnika, który rozpuszczając się w obu cieczach ulega podczas ekstrakcji podziałowi, aż do osiągnięcia stanu równowagi. BERTHELOT i JUNBILIANI /67/ stwierdzili, że dla tego typu układów w stanie równowagi istnieje ściśle zależność między stężeniami składnika w obu fazach. Stwierdzenie to zostało później uogólnione i sformułowane przez NERNSTA /68/.

Według NERNSTA substancja rozpuszczona ulega podziałowi między dwie niezmiyszające się ciecze w ten sposób, że w stanie równowagi stosunek jej stężeń w obu fazach jest dla danej temperatury wielkością stałą niezależną od całkowitego stężenia tej substancji przy założeniu, że w obu fazach nie zmienia się jej ciężar cząsteczkowy.

$$K = \frac{C_1}{C_2} \quad \tau = \text{const} \quad /1/$$

K - współczynnik podziału substancji ekstrahowanej
 C_1 i C_2 - stężenia substancji ulegającej podziałowi w obu fazach

Zwyczaj przyjmuje się za C_1 stężenie substancji w fazie organicznej i oznacza przez C_o , zaś C_2 za stężenie w fazie wodnej i oznacza przez C_w .

Pravo podziału nie ogranicza się wyłącznie do układów roztwór - rozpuszczalnik niewodny, ale stosuje się również do innych układów. Zasadnicę jednak należy, że prawo to przedstawione równaniem /1/ odnosi się do układów doskonałych. Równanie powyższe można wyprowadzić na podstawie rozważań termodynamicznych.

W stanie równowagi potencjały chemiczne substancji ulegającej podziałowi /w określonej temperaturze i ciśnieniu/ w obu ośrodkach są sobie równe, przy założeniu, że cząsteczki substancji w obu fazach są jednakowe.

$$\mu_1 = \mu_2 \quad /2/$$

μ_1 i μ_2 - potencjały chemiczne substancji w obu fazach

Podstawiając za μ znane wyrażenie z termodynamiki:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln C + RT \ln \gamma \quad /3/$$

równanie /2/ przyjąć postać

$$\mu_1^0 + RT \ln C_1 + RT \ln \gamma_1 = \mu_2^0 + RT \ln C_2 + RT \ln \gamma_2 \quad /4/$$

- μ° - chemiczny potencjał rozpuszczonej substancji w hipotetycznym idealnie 1 molarnym roztworze,
- c - stężenie wyrażone w molarności,
- γ - molarny współczynnik aktywności.

Z równania /4/ można otrzymać wyrażenie na molarny współczynnik podziału "K":

$$K = \frac{c_1}{c_2} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \cdot \exp (\mu_2^{\circ} - \mu_1^{\circ}) / RT \quad /5/$$

W równaniu /5/ μ_1° i μ_2° posiadają wartości stałe pod warunkiem, że substancja rozpuszczona nie wpływa na wzajemną rozpuszczalność obu rozpuszczalników.

W rzeczywistości warunek ten nie zawsze może być spełniony. Jako przykład można przytoczyć ekstrakcję kwasu solnego z jego roztworów wodnych eterem etylowym, gdzie przy większych stężeniach HCl obserwuje się stopniowy zanik faz. Również dysocjacja i polimeryzacja substancji ulegającej podziałowi będzie wywierać wpływ na wartość współczynnika podziału "K" /69/.

Ze względu na wyżej wymienione wpływy, a także na szereg innych czynników, które komplikują przebieg procesu ekstrakcji, w praktyce za współczynnik podziału przyjmuje się stosunek stężeń substancji w fazie organicznej i wodnej, niezależnie od postaci w jakiej ona występuje w poszczególnych fazach.

$$D = \frac{V_o}{V_w} \cdot \frac{\sum [C]_o}{\sum [C]_w} \quad /6/$$

- D - współczynnik podziału,
- V_o - objętość fazy organicznej,
- V_w - objętość fazy wodnej,
- $/Cl/_o$ - stężenie ekstrahowanych cząstek w fazie organicznej,
- $/Cl/_w$ - stężenie ekstrahowanych cząstek w fazie wodnej.

Ćwiczenie przy rozważaniu efektywności ekstrakcji np. przy porównywaniu różnych ekstrahentów używa się pojęcia "procentu ekstrakcji". Procent ekstrakcji E można przedstawić następującą zależnością:

$$\% E = \frac{100 \cdot D}{D + \frac{V_w}{V_o}} \quad /7/$$

Przy stosunku objętości faz równym jedności, równanie /7/ będzie miało postać:

$$\% E = \frac{100 \cdot D}{D + 1} \quad /8/$$

Stosowanie procentu ekstrakcji jest słuszne zwłaszcza w zakresie 99-100 %, wtedy bowiem wartość D zmienia się od 99 do nieskończoności. Gdyby w takim zakresie jako miernik porównawczy stosować współczynnik podziału, mogłoby to prowadzić do mylnego wyobrażenia o rzeczywistych stosunkach podziału.

Metodę ekstrakcji stosuje się nie tylko w przypadku wydzielania z roztworu jednej substancji, lecz również w

celu oddzielenia jej od innych obecnych w roztworze.

Należy zwrócić uwagę na fakt, że składniki od których oddziela się ekstrahowaną substancję mogą również w pewnym stopniu ulegać podziałowi.

Stosunek stężeń substancji ekstrahowanych zależy od ich współczynników podziału. Stosunek tych współczynników nazywany współczynnikiem rozdziału.

$$\beta = \frac{D_1}{D_2} \quad 191$$

gdzie:

D_1 i D_2 - współczynniki podziału substancji 1 i 2.

5. Teorie ekstrakcji.

W wyniku prac dotyczących ekstrakcji związków nieorganicznych, a przede wszystkim licznych badań nad ekstrakcją halogenków metali w środowiska kwasów chlorowodorowych uzyskano bogaty materiał doświadczalny. Zebrane materiały stanowiły podstawę do stwierdzenia, że na przebieg procesu ekstrakcji układów oksoniowych oddziałuje szereg istotnych czynników, które powinno się uwzględnić w rozważaniach teoretycznych dla wyjaśnienia zaobserwowanych zjawisk. I tak:

- 1/ Związki zawierające pierwiastki metaliczne mogą ulegać w czasie ekstrakcji asocjacji względnie polimeryzacji w jednej albo w obu fazach układu ekstrakcyjnego, a przebieg ekstrakcji będzie zależał od stężenia tego pierwiastka w roztworze ekstrahowanego.
- 2/ Ekstrahowane związki występujące w postaci kwasu mogą w toku ekstrakcji ulegać dysocjacji. W tym przypadku ekstrakcja będzie zależała od stężenia jonów wodorowych a także od innych związków obecnych w układzie ekstrakcyjnym, które odznaczają się charakterem kwasowym.
- 3/ Możliwość tworzenia się połączeń kompleksowych z jonami halogenowymi, uzależniona od stężenia tych jonów w ekstrahowanym roztworze, będzie równocześnie oddziaływać w pewnym stopniu na przebieg procesu ekstrakcji.

4/ Również procesy hydratacji i solwatacji występujące podczas ekstrakcji zarówno w fazie wodnej jak i w fazie organicznej, a związane z aktywnością wody oraz zdolnością solwatacyjną rozpuszczalnika organicznego, mogą wpływać na efekt ekstrakcji.

Dotychczas nie udało się sformułować jednolitej teorii, która uwzględniałaby wszystkie z zaobserwowanych procesów oraz ich wpływ na przebieg i efekt ekstrakcji. Wprawdzie każdą z omówionych wyżej reakcji, jakie mogą przebiegać w układzie ekstrakcyjnym można przedstawić równaniem wyrażającym prawo działania mas; to jednak ilość wprowadzonych równań byłaby tak wielka, że podanie ogólnego wyrażenia dla współczynnika podziału byłoby bardzo skomplikowane, albo wręcz niemożliwe. Należy podkreślić, że w układach ekstrakcyjnych dość często stosuje się stężone roztwory elektrolitów. Ze względu na fakt, że w literaturze brak jest danych dotyczących wartości współczynników aktywności poszczególnych składników dla stężonych roztworów elektrolitów w tak skomplikowanych układach, praktyczne zastosowanie prawa działania mas jest ograniczone.

Próby ilościowego ujęcia zależności współczynnika podziału od szeregu parametrów w postaci ogólnego równania, podjęli IRVING, ROSSOTTI i WILLIAMS /70/, SALDICK /71, 72/ oraz DIAMOND /73, 74/.

5.1. Teoria IRWING'a, ROSSOTTI'ego i WILLIAMS'a.

IRWING, ROSSOTTI i WILLIAMS oparli swoją teorię ekstrakcji o koncepcję równowag stopniowych BJERRHGA [75]. Rozpatrują oni układ ekstrakcyjny składający się z ekstrahenta i roztworu wodnego, zawierającego jony metalu M^{n+} , jony wodorowe H^+ oraz aniony L^- . Według założeń IRWINGA i współpracowników stężenie kwasu jest tak duże, że zjawisko hydrolizy może być pominięte. Dla takiego układu ekstrakcyjnego, w którym wszystkie możliwe rodzaje cząsteczek powstałych na skutek asocjacji i solwatacji pozostają w równowadze wyprowadzają ogólne równania ekstrakcji, w którym współczynnik podziału "D" /wg prawa BJERRHGA/ został wyrażony parametrami doświadczalnymi. Dla uproszczenia, autorzy przyjmują dodatkowe założenia:

- a/ Badany układ traktują jako roztwory idealne, w których nie zachodzą żadne zmiany we właściwościach obu rozpuszczalników oraz nie zmienia się stopień solwatacji lub hydratacji w obu fazach układu/.
- b/ Stałą siłę jonową w fazie wodnej.
- c/ Stałe stężenie wody w fazie organicznej.

Po odpowiednim przekształceniu równanie IRWINGA przyjmuje postać:

$$\log D = A + \log \frac{\bar{n}_O \bar{n}_W}{\bar{n}_O \bar{n}_O - \bar{n}_W \bar{n}_W} / \log \{M\} + \\ + \frac{\bar{n}_O - \bar{n}_W}{\bar{n}_O} / \log \{L\} + \frac{\bar{n}_O \bar{n}_O - \bar{n}_W \bar{n}_W}{\bar{n}_O \bar{n}_O - \bar{n}_W \bar{n}_W} / \log \{L\} \quad /10/$$

A - wielkość stała niezależna od stężenia jonów wodorowych, i pierwiastka metalicznego oraz anionu,

\bar{n}_0 i \bar{n}_w - średnia ilość jonów metalu wchodzących w skład kompleksów w fazie organicznej i wodnej, a ponadto symbol \bar{n} wskazuje na stopień asocjacji w obu fazach.

\bar{n}_0 i \bar{n}_w - średnia ilość nieorganicznych anionów /ligandów/ wchodzących w skład kompleksu w fazie organicznej i wodnej.

\bar{H}_0 i \bar{H}_w - średnia ilość jonów wodorowych w kompleksie ulegającym podziałowi.

$\{M\}$, $\{L\}$ i $\{H\}$ - aktywności jonów metalu, anionów i jonów wodorowych.

Wpływ zmiennej stężenia jonów metalu.

Różniczkując równanie /10/ względem $\{M\}$ uzyskuje się

$$\partial \log D / \partial \log \{M\} = \bar{n}_0 - \bar{n}_w \quad \text{przy } \{H\} \text{ i } \{L\} = \text{const} \quad /11/$$

Z równania /11/ wynika:

- 1/ Jeżeli w obu fazach jon metalu wchodzi w skład kompleksu o tym samym stopniu asocjacji względnie polimeryzacji, to prawa strona równania będzie równała się zero.
- 2/ W przypadku gdy $M \rightarrow 0$, zaś $\bar{n}_w \rightarrow 1$, to graniczna wartość różniczki równa będzie jedności. W tym przypadku metal występuje jedynie w postaci pojedynczych jonów.
- 3/ Jeżeli różnica $\bar{n}_0 - \bar{n}_w$ jest większa od zera, to asocjacja względnie polimeryzacja zachodzi w fazie orga-

niosnej, natomiast gdy jest ona mniejsza, to stopień asocjacji lub polimeryzacji w fazie wodnej jest większy niż w fazie organicznej.

Równanie /11/ pozwala oznaczyć względny stopień asocjacji lub polimeryzacji przy założeniu, że $\{H\}$ i $\{L\}$ są stałe.

Szczególnie często asocjacja lub polimeryzacja występuje w układach chlorkowych. Występowaniem ich w fazie wodnej, IIVING tłumaczy spadek ekstrakcji inda /z roztworów bromkowych/ baksonem /76/. Polimeryzację w fazie organicznej stwierdzano w przypadku ekstrakcji chlorków Fe /III/, Ga /III/, Au /III/ z roztworów kwasu solnego eterami /51, 59, 61/.

Przy dostatecznie niskim stężeniu jonu metalu można założyć: $\{L\} = C_L$; $\{H\} = C_H$ i $\{M\} = C_M$ oraz $\bar{n}_0 = \bar{n}_w$ co znacznie ułatwia praktyczne wykonanie badań i interpretację wyników.

Przy wysokiej kwasowości fazy wodnej, o ile ekstrahuje się jedynie cząsteczka objęta, a w fazie wodnej powstają kowalenty nie ulegające podziałowi lub słabo ekstrahujące się, prawa strona równania /11/ będzie mniejsza od zera.

Wpływ zmiennego stężenia anionu /liganda/.

Różniczkując równanie /10/ względem $\{L\}$ otrzymuje się:

$$\partial \log D / \partial \log \{L\} = / \bar{m} /_0 - / \bar{m} /_w \quad /12/$$

przy $\{H\}$ i $\{M\} = \text{const.}$

Jeżeli w obu fazach nie zachodzi polimeryzacja cząsteczek ekstrahowanych to $\bar{n}_0 = \bar{n}_w = 1$ i wówczas:

$$\partial \log D / \partial \log \{L\} = \bar{n}_0 - \bar{n}_w \quad /13/$$

Powstałą trudność stanowi utrzymanie stałego stężenia jonów metalu, które wobec braku odpowiednich "Buforów" /jony innego metalu o właściwościach podobnych do jonów ekstrahowanego metalu, lecz nie ulegające ekstrakcji/ jest praktycznie niemożliwe.

Praktyczne znaczenie równania /13/ polega na możliwości wyznaczenia \bar{n}_0 na podstawie nachylenia krzywej w układzie $\log D / \log \{L\}$, gdy stopień polimeryzacji w obu fazach jest jednakowy.

Wpływ zmiennego stężenia jonów wodorowych.

Różniczkując równanie /10/ względem $\{H\}$ otrzymuje się zależność:

$$\partial \log D / \partial \log \{H\} = / \bar{nH} /_0 - / \bar{nH} /_w \quad /14/$$

przy $\{M\}$ i $\{L\} = \text{const}$

Jeżeli $\bar{n}_0 = \bar{n}_w = 1$, wówczas można oznaczyć liczbę jonów wodoru wchodzących w skład kompleksu w fazie organicznej. Gdy wartość pochodnej jest równa zero, wówczas ekstrahowany kompleks nie zawiera jonów wodorowych i jest obejmowaną cząsteczką. Ten ostatni przypadek często występuje przy ekstrakcji soli nieorganicznych z roztworów o małym stężeniu kwasów.

Wartość równania /14/ może być ujemna /przy dużym stężeniu kwasu/ jeżeli do fazy organicznej przechodzą cząsteczki nie zawierające jonów wodorowych, a w fazie wodnej znajdują się związki o właściwościach kwasowych, które nie ulegają ekstrakcji.

Wpływ stężenia kwasu nieorganicznego.

W przypadku ekstrakcji roztworów mocnego kwasu, który jest równocześnie źródłem jonów H^+ i L^- , / $\{H\} = \{L\}$ /, przy małym stężeniu jonów metala / $C_{HL} \ll C_{III}$ /, wówczas różniczka częściowa równania /10/ względem C_{HL} przyjmuje postać:

$$\begin{aligned} \partial \log D / \partial \log C_{HL} &= \bar{n}_0 / \bar{n} - \bar{n} / \bar{o} - \bar{n}_w / \bar{n} - \bar{n} / \bar{w} = \\ &= / \bar{n}_0 - \bar{n}_w / + / \bar{n}_0 - \bar{n}_w / \quad /15/ \end{aligned}$$

Porównując równanie pozwala sprawdzić zgodność wyników uzyskanych z równania /13/ i /14/, których suma winna być równa wynikowi otrzymanemu z równania /15/.

Istotną przeszkodą w interpretacji wyników może stanowić dysocjacja lub asocjacja ekstrahowanego kompleksu w fazie organicznej. Wówczas nie można wykazać, czy ekstrahowany kompleks jest cząsteczką obojętną, czy też kwasem np. $FeCl_3$ lub $HFeCl_4$. W takim przypadku ostateczne rozwiązanie problemu musi być uzyskane na podstawie dodatkowych badań np. przewodnictwa, widm, obniżenia temperatury krzepnięcia roztworów, pomiarów prężności par nad roztworami itp.

Szczególным przypadkiem równania /15/ będzie ekstrakcja samego mocnego kwasu. Wtedy:

$$\partial \log D / \partial \log C_{III} = h_0 - h_w \quad /16/$$

Jeżeli $\bar{n}_w = 0$, to nachylenie krzywej w układzie $\log D - \log C_{III}$ informuje o stopniu asocjacji ekstrahowanego związku w fazie organicznej.

Teoria IRWINGA tłumaczy zjawiska towarzyszące ekstrakcji cząsteczek obojętnych i kwasów w warunkach, gdy układ może być traktowany jako doskonały. Niestety w praktyce ekstrakcja kompleksowych kwasów połączona jest z przechodzeniem do fazy organicznej znacznych ilości wody, układ staje się wówczas asteroskładnikowy i w coraz mniejszym stopniu stosuje się do prawa podziału. Z tego powodu badania procesów ekstrakcyjnych należy prowadzić przy możliwie małych stężeniach ekstrahenta oraz ekstrahowanych związków.

Badania IRWINGA, jak już wspomniano, dotyczą warunków, w których w fazie wodnej istnieje stopniowa równowaga między cząsteczkami tworzonymi przez jony metalu jednakże brak odpowiednich danych o tych równowagach w roztworach stężonych kwasów /rzędu kilku moli w litrze/, nie pozwala na pełne stosowanie powyższych równań w praktyce.

5.2. Teoria SALDICKA.

SALDICK /71, 72/ przy wyprowadzaniu równania na współczynnik podziału zakłada tworzenie się w fazie wodnej jonów kompleksowych, lecz pomija możliwość występowania asocjacji lub polimeryzacji. Nie uwzględnia również hydratacji i solwatacji, przyjmując że aktywności wody i ekstrahenta są stałe. Wprowadza do rozważanego przez siebie układu ekstrakcyjnego poza kwasem nieorganicznym i jego solą, jeszcze drugi kwas, który równocześnie z ekstrahowanym związkem przechodzi do fazy organicznej. Ścisłość podanej przez siebie teorii uzasadnia wynikami, jakie uzyskali HERRER i LEVINE /77/. Autorzy ci badali przebieg ekstrakcji indy i galu z roztworów kwasu bromowodorowego, a także złota, indy i galu z roztworów kwasu solnego. Stwierdzili oni, że współczynnik podziału dla poszczególnych metali zależy od stężenia związku metalu w roztworze. Jednakże w przypadku wprowadzenia do układu dodatkowej ilości innego kwasu /ekstrahującego się/ np. chlorowego, współczynnik podziału jest stały i nie zależy od początkowego stężenia ekstrahowanego związku metalu.

5.3. Teoria DIAMONDA.

Teoria DIAMONDA /73, 74/ jest rozszerzeniem koncepcji SALDICKA i stanowi pewne uzupełnienie teorii IRVINGA dzięki uwzględnieniu jonizacji w fazie organicznej.

Praktyczne smaczenie teorii DIAMONDA jest ograniczone, gdyż zakłada istnienie jedynie pewnych jonów, a rozszerzenie jej prowadzi do skomplikowanych równań matematycznych. Z wymienionych wyżej powodów, oraz ze względu na fakt, że pełne przedstawienie tej teorii zajęłoby zbyt wiele miejsca, przedstawiono ją w pewnym zarysie.

Podobnie jak IRLING, DIAMOND rozpatruje proces ekstrakcji w układzie doskonałym /bez wzajemnej rozpuszczalności faz/ i odrzuca oddziaływanie substancji ekstrahowanej z rozpuszczalnikami tworzącymi obie fazy.

Składnikami układu ekstrakcyjnego DIAMONDA są: kwas chlorowodorowy HX , chlorowcowa sól metalu MX , kwas nie biorący udziału w kompleksowaniu HZ , sól chlorowcowa AX , organiczny rozpuszczalnik i woda.

Zakładając tworzenie się kompleksów w obu fazach będą one zawierać:

faza wodna: M^+ , MX , MX_2 , HMX_2 , M_2X_2 , H^+ , X^- , Z^- , A^+ ,

faza organiczna: M^+ , MX , MX_2 , HMX_2 , M_2X_2 , AMX_2 , H^+ ,

X^- , Z^- , A^+ , HX , HZ , AX

gdzie: M^+ , MX , MX_2 - oznaczają jony i obojętne cząsteczki zawierające metal,

HMX_2

- słaby kwas lub para jonowa,

M_2X_2

- cząsteczki zasocjowane lub spoli-
neryzowane o dowolnym stopniu agre-
gacji /triplety jonowe, kwadrupole
itd./,

AMX_2, HX, AX

- obojętne cząsteczki lub pary jono-
we w fazie organicznej.

Współczynnik ekstrakcji D jest stosunkiem sumy stężeń wszelkich postaci metalu w fazie organicznej i wodnej:

$$D = \frac{[M]_o + [MX]_o + [MX_2]_o + [HMX]_o + [MX_2]_o + 2[M_2X]_o}{[M]_w + [MX]_w + [MX_2]_w + [HMX]_w + 2[M_2X]_w} \quad /17/$$

Dla uproszczenia, w równaniu /17/ opuszczono znaki ładunku jonów, a w równaniu zmieszczonym niżej opuszczono indeks "w" oznaczający fazę wodną.

Przez wprowadzenie stałych równowag reakcji przebiegających w obu fazach układu, DIAMOND dochodzi do ogólnego równania ekstrakcji:

$$D = \frac{K_1 [M] \frac{[M]}{[M]_o} + K_2 [M] [X] + K_3 [M] [X]^2 \frac{[M]}{[M]_o} + K_7 [M] [X] + K_8 [M] [X]^2 + K_9 [M] [M] [X]^2 + K_{10} [M] [M] [X]^2 + 2K_{10} [M]^2 [X]^2}{[M] + K_7 [M] [X] + K_8 [M] [X]^2 + K_9 [M] [M] [X]^2 + 2K_{10} [M]^2 [X]^2} \quad /18/$$

gdzie: K_1 - stała utworzona z iloczynów odpowiednich stałych równowag /dysocjacji, polimeryzacji, ekstrakcji itp./.

Z powyższego równania i jego przekształceń wynika:

- 1/ Jeżeli w fazie organicznej przeciętny skład kompleksu metalu wykazuje więcej H, M lub X niż w fazie wodnej, to "D" będzie zwiększać się ze wzrostem $[M]$, $[M]$, $[X]$ i obniżeniem $[M]_o$, $[X]_o$.

- 2/ Jeżeli istnieje wpływ jonów /np. A^+ i Z^- / pochodzących od substancji o wspólnym jonie z MX /np. AX/, lub od substancji mającej wspólny kation ze składnikiem zawierającym X^- /np. HZ/, wówczas nawet w przypadku, gdy przeciętny skład kompleksu w obu fazach jest jednakowy, współczynnik podziału będzie się zmieniać.
- 3/ Jeżeli w obu fazach występują jedynie cząsteczki obojętne a jednocześnie nie występują polimery to obrazem graficznym zależności współczynnika podziału od stężenia metalu w układzie logarytmicznym będzie prosta o kącie nachylenia równym zero.
- 4/ a/ Jeżeli w fazie organicznej występują dimery to zależność współczynnika podziału od stężenia jonów metalu w układzie logarytmicznym będzie przedstawiać krzywą o zmiennym nachyleniu, od 0 do + 1. Nachylenie osiągnie wartość + 1, gdy jony metalu będą wchodzić w skład związku występującego wyłącznie w postaci dimeru. Większe nachylenie krzywej będzie wskazywać na tworzenie się wyższych polimerów.
- b/ Jeżeli dimery występują tylko w fazie wodnej, to nachylenie krzywej będzie się zmieniać od 0 do -1/2.
- c/ Jeżeli dimery występują równocześnie w obu fazach, to nachylenie krzywej będzie wynosić od + 1 do -1/2 zależnie od tego, w której fazie istnieje przewaga dimerów.

5/ Jeżeli dimery nie tworzą się, ale występują cząsteczki jonowe M^+ lub MX_2^- oraz inne o wspólnym anionie np. M^+Z^- , M^+X^- lub A^+X^- , to będą one wpływały na nachylenie krzywej.

Poniższy przykład pozwala na łatwiejsze zorientowanie się we wnioskach, które można wysnuć z teorii DIAMONDA.

W przypadku gdy z roztworu kwasu HX ekstrahują się /spośród kompleksów zawierających jony metalu/ jedynie cząsteczki MHX_2 , to faza organiczna będzie zawierać M^+ , MX_2^- , X^- , HX i MHX_2 a wodna H^+ , MX_2^- i X^- . Przy bardzo małym stężeniu M^+ , stężenie H^+ w obu fazach będzie określone przez podział i dysocjację HX , gdyż kwas jest obecny w nadmiarze. Nachylenie krzywej $\log D / \log M$ będzie równe zero. Ze wzrostem stężenia jonów metalu zostanie osiągnięty punkt, w którym stężenie jonów wodorowych dostarczonych do fazy organicznej przez MHX_2 będzie zbliżać się do ilości ekstrahowanej wraz z X^- . Wzrost $[H]_o$ będzie wpływać na obniżenie ekstrakcji X^- i MX_2^- , a wartość D znacznie maleć. Gdy $[MX_2^-]$ będzie dużo większe od $[X^-]_o$, to nachylenie krzywej osiągnie wartość $-1/2$, ale równocześnie wzrost $[M^+]_o$ podwyższy udział jonów metalu w fazie organicznej w postaci MHX_2 tak, że wartość D może pozostać niezależna od $[M^+]_o$.

Stężenie jonów metalu, przy którym D zaczyna zmniejszać się, zależy od względnej mocy kwasów, stężeń i podziału HX i MHX_2 oraz natury organicznego rozpuszczalnika. Im MHX_2 jest mocniejszy, a HX słabszy i gorzej rozpuszczalny w fazie organicznej, tym niższa wartość $[M^+]_o$, przy której D zaczyna zmniejszać się.

Przy niakłej stałej dielektrycznej ośrodka mogą zaistnieć takie warunki, w których faza organiczna będzie zawierać jedynie pary jonowe. Wartość pochodnej $\log D / \log A$ będzie równa zero. Jeżeli stała dielektryczna będzie duża /zblizona do stałej dielektrycznej wody/ wówczas asocjacja będzie bardzo mała, a HX , który w wodzie jest zdysocjowany, będzie coraz lepiej rozpuszczalny i zdysocjowany w fazie organicznej. Przeważająca ilość jonów wodorowych będzie wtedy dostarczana do fazy organicznej przez HX niezależnie od stężenia jonów metalu. W konsekwencji uniezależni to krzywą od stężenia jonów metalu.

Posiomy przebieg krzywej może być spowodowany także przez wprowadzenie do układu innego kwasu HZ . Jeżeli kwas ten będzie mocny i dobrze rozpuszczalny w fazie organicznej, wówczas nawet małe jego ilości przeniosą do ośrodka organicznego więcej jonów wodorowych niż uczyni to HMX_2 i HX . Jony wodorowe pochodzące od HZ obniżają ekstrakcję HMX_2 . W fazie organicznej pozostaną jedynie cząsteczki HMX_2 , których ekstrakcja nie zależy od stężenia jonów metalu i nachylenie krzywej $\log D / \log A$ zachowa wartość zero.

6. Zastosowanie fosforanu trój n-butylu jako ekstrahenta

Fosforen trój n-butylowy /TBP/ po raz pierwszy został użyty do ekstrakcji związków nieorganicznych przez WARD'a /78/. Po stwierdzeniu jego doskonałych właściwości ekstrakcyjnych znalazł on zastosowanie głównie w procesach ekstrakcji na skalę przemysłową. W 1955 roku na konferencji w Genewie zreferowano szereg prac z zakresu ekstrakcji azotanu uranu fosforanem trój n-butylowym, które dotyczyły oddzielenie $UO_2 /NO_3/2$ od produktów rozszczepienia /79-83/.

Fosforen trój n-butylowy posiada wiązanie semipolarnie w grupie fosforylowej, a obecny tlen o silnych właściwościach zasadowych i dobrym usytuowaniu sterycznym sprawia, że TBP jest bardzo dobrym ekstrahentem /podobnie jak inne estry kwazu orto fosforowego/. Duży moment elektryczny grupy fosforylowej $/3,3 \pm 0,1$ jednostki/ /84/ pozwala przypuszczać, że z dwóch wzorów granicznych: $\begin{matrix} \ominus \\ \parallel \\ \text{P} \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$ i $\begin{matrix} \ominus \\ \text{P} \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$ w strukturze rezonansowej dominuje udział formy pierwszej, a zatem strukturę grupy fosforylowej można przedstawić wzorem $\text{P} \leftarrow \text{O}$. Właściwości wiązania $\text{P} \leftarrow \text{O}$ sprawiają, że zdolność TBP do solwatacji związków nieorganicznych, a tym samym do ich ekstrakcji jest bardzo duża. Właściwości fosforanu trój n-butylu zestawiono w tabelicy 1.

Tablica 1.

Właściwości fizyczne fosforanu trój n-butylu

Ciepota cząsteczkowa	266,3
Molarność	3,665
Gęstość 25/4°	0,9727 g/cm ³
25/25°	0,976 g/cm ³
Temp.wrzenia 760 mm Hg /rozkład/	289°
25	177 - 178°
15	160 - 162°
1	121°
Temp.krzepnięcia	- 80°
Temp.sapłomu	145°
Lepkość @ 25°	3,41 cP
Współczynnik załamania światła n _D ^{20°}	1,4226
Stała dielektryczna w 20°	7,97
25°	7,79
Moment dipolowy	3,10 ± 0,02 D
Rozpuszczalność w H ₂ O w 16°	0,420 g/l
17°	0,410 g/l
19°	0,398 g/l
22°	0,380 g/l
Rozpuszczalność wody w TBP	7,0 % obj.

Do pierwszych prac, które uwzględniły stronę teoretyczną zagadnienia ekstrakcji fosforanem trój n-butylovym salicyc należy badania WENDLANDT'a i BRYANT'a /85/ nad rozpuszczalnością szeregu azotanów. Badania HEALY'ego i Mac KAY'a /86/ wykazały, że w przypadku azotanów najlepiej rozpuszczalnych, skład roztworu nasyconego odpowiada utworzeniu zdefiniowanego solwatu. I tak dla azotanu uranylu stwierdzono utworzenie się solwatu $UO_2/NO_3/2 \cdot 2TBP$.

HESFORD i Mac KAY /87/ stosując prawo podziału i opierając się na mechanizmie ekstrakcji dla $UO_2/NO_3/2$ zaproponowanym przez MOORE'a /88/ podali podstawową równowagę ekstrakcji:



nie uwzględniając współczynników aktywności można powyższą równowagę przedstawić równaniem:

$$K = \frac{[M /NO_3/p \cdot q TBP]}{[M^{p+}][NO_3^-]^p [TBP]^q} \quad /19/$$

a współczynnik ekstrakcji:

$$D = \frac{[M /NO_3/p \cdot q TBP]}{[M^{p+}]} = K [NO_3^-]^p \cdot [TBP]^q \quad /20/$$

Współczynnik podziału będzie zależał od stężenia jonów NO_3^- oraz stężenia TBP w fazie organicznej.

Stosując zmienne stężenia TBP /przez rozcieńczenie go "objętnym" rozcieńczalnikiem/ przy zachowaniu stałego stężenia

solu w fazie wodnej HENFORD i Mc KAY /87/ wyznaczyli liczby solwatacji dla szeregu azotanów. Zaproponowana przez nich metoda znalazła szerokie zastosowanie w praktyce.

Zwiększenie stężenia jonów NO_3^- np. przez wprowadzenie do układu azotanów nie ulegających ekstrakcji prowadzi do wzrostu współczynnika podziału. Fakt ten zaobserwowano przy ekstrakcji azotanu plutonu /89, 90/ i nazwano go efektem wysalającym.

FERRARO wraz z współpracownikami /91, 92/ badał ekstrakcję trójwartościowych pierwiastków ziem rzadkich fosforanem trój n-butylu zarówno z roztworów kwasu solnego jak i azotowego. Stwierdził on, że ekstrakcja wzrasta ze wzrostem liczby atomowej pierwiastków zarówno w przypadku stosowania kwasu solnego jak i azotowego o odpowiednio wysokich stężeniach.

ISHIMORI i WATANABE /93/ wyznaczyli zależność współczynnika podziału od kwasowości roztworu dla azotanów 74 pierwiastków, używając jako ekstrahenta 100 %-go TBP. Podobne badania zostały przeprowadzone w roztworach kwasu solnego dla chlorków 50-ciu pierwiastków /94/.

Zestawienie prac dotyczących ekstrakcji fosforanem trój n-butylowym, obejmujące okres od początku 1961 roku można znaleźć w monografii KHOPKAR'a /95/.

7. Ekstrakcja kwasu solnego

fosforanen trój n-butylu

Z zamieszczonych w literaturze danych wynika, że ekstrakcja mocnych kwasów mineralnych ekstrahentami zawierającymi tlen, przebiega z równoczesnym tworzeniem się solwatów mocnego kwasu z pewną ilością cząsteczek rozpuszczalnika organicznego. Liczba solwatacji w wielu przypadkach zmniejsza się ze wzrostem stężenia kwasu w fazie wodnej w stanie równowagi.

Stwierdzono również, że ekstrakcja mocnych kwasów przebiega z równoczesnym przechodzeniem wody do fazy organicznej, przy czym ilość cząsteczek wody w fazie organicznej w stanie równowagi zmniejsza się ze wzrostem stężenia kwasu w fazie wodnej.

Zagadnienie hydratacji i solwatacji ekstrahowanych kwasów omówił obszernie ZOŁOTOŃ /96/.

W literaturze opisano dwie hipotezy dotyczące budowy kationowej części ekstrahowanych kwasów nieorganicznych. Pierwsza z nich /30, 97/ znana pod nazwą "mechanizmu oksoniowego" opiera się na założeniu, że proton kwasu przyłącza się bezpośrednio do atomu tlenu rozpuszczalnika organicznego z utworzeniem kationu oksoniowego. Hipoteza ta zakłada, że woda nie bierze udziału w procesie, a nawet przeszkadza ekstrakcji kwasów, ekstrakcja kwasów może przebiegać tylko ze stężonych roztworów i wg założenia powinny się ekstrahować tylko monosolwaty.

Druga hipoteza /34, 65, 98, 99/ oparta jest na założeniu, że proton kwasu przyłącza się nie do atomu tlenu rozpuszczalnika organicznego, lecz do atomu tlenu wody z wytworzeniem kationu hydroksanowego, hydratowanego 3-ma cząsteczkami wody, przy czym rozpuszczalnik organiczny przyłącza się do cząsteczek wody, spolaryzowanych w polu jonu hydroksanowego.

W publikacjach dotyczących ekstrakcji kwasu solnego fosforenem trój n-butylovym istnieją duże rozbieżności odnośnie składu ekstrahujących się solwatów.

I tak LIVING /100/ oraz Mac KAY /101/ w analogii do ekstrakcji kwasu azotowego przypuszczają, że w przypadku kwasu solnego ekstrahuje się solwat $\text{HCl} \cdot \text{TBP}$. WADOWICKO i inni /102/ na podstawie wyznaczonej liczby solwatacji przyjęli tworzenie się solwatu o składzie $\text{HCl} \cdot 2\text{TBP}$. Natomiast APRASKIN i współpracownicy /103/ sugerują powstawanie solwatu $\text{HCl} \cdot \text{TBP} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ / $n = 2 - 3$ / oraz $2\text{HCl} \cdot \text{TBP}$. w oparciu o zgodność obliczeń termodynamicznych z wynikami doświadczalnymi.

Stwierdzono, że podczas ekstrakcji kwasu solnego fosforenem trój n-butylovym, do fazy organicznej przechodzi również woda /100, 104, 105/. Badania BALDWIN'a i współpracowników /104/ wykazały, że kwas solny ekstrahuje się z 4 cząsteczkami wody. KERTES /105/ podał dla układu $\text{HCl} - \text{TBP} - \text{H}_2\text{O}$ tworzenie się solwatów $\text{HCl} \cdot n \text{H}_2\text{O} \cdot m \text{TBP}$, gdzie $n > 0$, a $m \geq 1$ i wykazał, że ^{ze} wzrostem stężenia kwasu solnego w fazie wodnej, zmniejsza się stopień hydratacji i solwatacji.

Ponadto stwierdził, że podczas ekstrakcji kwasu solnego 100 %-ym fosforanem trój n-butylovym tworzą się trzy fazy. Początkowo homogeniczny ekstrakt oddzielony od równoważnej fazy wodnej, rozdziela się po kilku dniach na dwie warstwy, przy czym badania wykazały, że w tym czasie następuje częściowa dehydratacja wyekstrahowanych solwatów /106/. Przy ekstrakcji z 12,15 M HCl powstaje kompleks $HCl \cdot 3H_2O \cdot TBP$, a przy staniu pojawia się $HCl \cdot 2H_2O \cdot TBP$.

3. Związki kompleksowe chlorowcówych połączeń galu.

Chlorowcowe związki galu reagują z kwasami chlorowcowo-wodorowymi lub ich solami z wytworzeniem połączeń kompleksowych.

Badania wzajemnego działania chloru galu z kwasem solnym przeprowadzone na kationitach i anionitach /107/ wykazały, że ze wzrostem kwasowości roztworu od 0,1 do 2 moli HCl/litr, wzrasta wzajemne oddziaływanie cząsteczek co w konsekwencji prowadzi do utworzenia jonu $[GaCl_4]^-$. Przy stężeniach kwasu solnego od 2 - 5,5 moli/l praktycznie cały gal związany jest w kompleks, tak że nie ulega sorpcji na kationicie. Natomiast w środowisku kwaśnym gal ilościowo osadza się na anionicie, co jest potwierdzeniem występowania galu w postaci jonu kompleksowego. KRAUS i NELSON /108/ badali sorpcję chloru galowego z roztworów kwasu solnego oraz chloru litu na anionitach i stwierdzili, że składnikiem ulegającym wyizolowaniu jest jon $[GaCl_4]^-$. Ponadto wykazali, że sorpcja z roztworów LiCl jest większa niż z roztworów kwasu solnego o tym samym stężeniu.

Systematyczne badania nad syntezą i właściwościami związków kompleksowych galu z chlorkami metali alkalicznych przeprowadzili FREEMAN i TAUBS /109/.

Zdolność halogenków galu do tworzenia z kwasami halogenowodorowymi związków kompleksowych /kompleksowych kwasów metalu/ tłumaczy w oparciu o opisane uprzednio teorie możliwość ekstrakcji galu ekstrahentami zawierającymi w swojej cząsteczce tlen.

9. Ekstrakcja galu /III/.

Ekstrakcja związków halogenowych galu od dość dawna była przedmiotem badań chemików. Pierwsze badania ekstrakcji galu przeprowadził SEIFERT /110/. Stwierdził on, że chlorek galu prawie całkowicie ekstrahuje się eterem etylowym z roztworów 5,5 - 6 N kwasu solnego. GRAHAM i SHADONG /111/ stosując metodę radiochemiczną stwierdzili, że współczynnik podziału dla galu w układzie GaCl_3 - 6N HCl - eter etylowy lub izopropylowy pozostaje stały w zakresie stężeń metalu od 10^{-9} - $1,6 \cdot 10^{-3}$ mol/l i wynosi 16,9 - 18,1. Wyniki te zostały potwierdzone w pracy NACHTSHEIMERA i FRIEDELLE /61/, którzy badali ekstrakcję galu z roztworów kwasu solnego eterem etylowym i izopropylowym. Stwierdzili oni stałość współczynnika podziału dla małych stężeń galu w przypadku stosowania obu ekstrahentów, oraz podali optymalne stężenia kwasu kiedy gal prawie całkowicie przechodzi do fazy organicznej. Dla eteru etylowego 5,5 - 6 moli HCl, a dla izopropylowego /wykazującego lepsze zdolności ekstrakcyjne/ 6,5 - 8 M.

Natomiast HERBER z współpracownikami /69/ stwierdził, że w przypadku stosowania eteru 2,2' dichloroetylowego współczynnik podziału dla galu wykazuje bardzo duże zmiany dla tego samego zakresu stężeń.

Przeprowadzone badania nad ekstrakcją innych halogenowych połączeń galu ekstrahentami organicznymi zawierającymi

tlen, wykazały że zdolność ekstrahowania się związków Ga /III/ zmniejsza się w kolejności chlorki > bromki > jodki /13, 44, 47, 112-114/. Ponadto stwierdzono, że gal z roztworów kwasu fluorowodorowego nie ekstrahuje się eterem etylowym /48/.

Próbowano również ekstrahować gal z roztworów kwasu siarkowego ustalono jednak, że gal podobnie jak wiele innych metali nie ekstrahuje się zasadowymi ekstrahentami, na skutek silnej hydratacji jonów siarczanowych. Wprowadzenie chlorku sodu lub amoniaku /114-116/ umożliwia ekstrakcję galu z roztworów kwasu siarkowego, na skutek tworzenia się związków kompleksowych.

Oprócz eteru etylowego /13, 47, 61, 110-111, 117-121/ i eteru izopropylowego /61, 111, 122/ jako ekstrahentów dla galu /III/ z roztworów HCl, używano eter 2,2'-dychloroetylowy /69, 113/, octan butylu /30, 123/, octan amylu /124/ acetyloacetone /125/, fosforen 2,2 cykloheksylowy /126/, pierwszo- drugo- i trzeciorderowe amiry /127-130/ i wiele innych związków organicznych /121, 123, 114/ oraz fosforen trój n-butylu /94, 131, 132/.

BENNETT i IRVINE /131/ pierwsi zastosowali 100 % fosforen trój n-butylowy /TBP/ do ekstrakcji Ga /III/ z roztworów kwasu solnego i stwierdzili, że w 5% HCl następuje niemal całkowite przejście galu do fazy organicznej. Wysoki procent ekstrakcji galu przy użyciu TBP uzyskali również badacze japońscy /94/. Przeprowadzili oni badania nad ekstrakcją ponad 50 pierwiastków chemicznych 100 % fosforenami trój

n-butylowym z roztworów kwasu solnego o stężeniach od 0 do 12 mol/l.

MACHETRIEB i HIXKELL /61/ na podstawie przeprowadzonej analizy związku przechodzącego do fazy organicznej podczas ekstrakcji galu z roztworów HCl eterem izopropylowym podali jego sumaryczny wzór $HGaCl_4$. Taki sam wynik otrzymali BOLSZAKOW i SIBIRJAKOW /123/ poddając analizie fazę organiczną uzyskaną przy ekstrakcji galu octanem butylu.

Badania widza RAMANA fazy wodnej /133/, zawierającej 1,5 mol/l chlorku galu w 6,3 M kwasie solnym oraz fazy eterowej otrzymanej z ekstrakcji tego roztworu, pozwoliły stwierdzić, że uzyskane widma są jednakowe dla obu faz i odpowiadają jonowi $[GaCl_4]^-$.

Ponieważ zachowanie się w czasie ekstrakcji kwasu chlorogalowego jest bardzo podobne do kwasu chlorożelazowego, można na podstawie badań mechanizmu ekstrakcji tego ostatniego /134/, stwierdzić że gal ekstrahuje się z roztworów kwasu solnego ekstrahentami zasadowymi jako związek $HGaCl_4 \cdot nH_2O$, gdzie B jest cząsteczką organicznego ekstrahenta.

Badania absorpcji w podczerwieni przeprowadzone dla ekstrahów zawierających kwas chlorożelazowy /134/ pozwalają przez analogię stwierdzić, że proton kwasu przyłącza się do atomu tlenem cząsteczki wody z utworzeniem kationa hydroksynowego, który w środowisku wodnym łączy się z trzema cząsteczkami wody. Organiczny ekstrahent przyłącza się do spolaryzowanych w polu elektrycznym cząsteczek wody jona hydroksynowego dając z jonom $[GaCl_4]^-$ połączenie, które przechodzi do fazy organicznej.

10. Metody oddzielenia galu od innych pierwiastków

10.1. Oddzielenie galu od innych pierwiastków na drodze ekstrakcji

Ekstrakcja galu /III/ z roztworów kwasu solnego, eteru etylowego lub izopropylowego uważana jest za jedną z najodpowiedniejszych metod dla oddzielenia tego pierwiastka od innych, a zwłaszcza od glinu. W tych warunkach obok galu przechodzi do fazy organicznej niemal całkowicie żelazo /III/, złoto /III/ i tal /III/ /42, 135/. Również inne pierwiastki, które w roztworach kwasu solnego posiadają zdolność tworzenia jonów kompleksowych ekstrahują się w mniejszym lub większym stopniu /42, 110, 135-137/.

Metoda oddzielania galu na drodze ekstrakcji eterami znalazła zastosowanie nie tylko w analizie chemicznej do ilościowego oznaczenia tego pierwiastka /138/, ale również wykorzystuje się ją do wyodrębnienia galu w skali przemysłowej /139-144/. Stosuje się ją np. w przemyśle aluminiowym, gdzie wstępnie wzbogacone roztwory galu w kwasie solnym poddaje się ekstrakcji /przeważnie eterem izopropylowym/ przy czym gal prawie całkowicie oraz częściowo inne metale oprócz glinu przechodzą do fazy organicznej. Przez reekstrakcję fazy organicznej wodą i oddzielenie rozpuszczalnika uzyskuje się reekstrakt, który wyayca się siarkowodorem w celu strącenia metali ciężkich w postaci siareczków. Po oddzieleniu siareczków i zakwaszeniu roztworu można z niego otrzymać czysty gal na drodze elektrolizy.

Dla oddzielenia galu od żelaza /III/ należy je przed ekstrakcją zredukować do Fe /II/. Redukcję można przeprowadzić kwaśnym siarczynem azotowym /141/, trójchlorkiem tytanu /138/ lub elektrolitycznie /145, 146/.

Według BOLSZAKOWA i SIERIAKOWA /123/ do ekstrakcji galu przydatny jest również octan butylowy. Stosując ten rozpuszczalnik oddzielili oni gal od glinu /III/, żelaza /II/ i miedzi /II/.

Ostatnio HAGURO i MURAKOSHI /145, 146/ zastosowali roztwory fosforanu trój n-butyłowego w nepsazynie dla oddzielenia galu od żelaza /III/. Według opracowanej przez nich metody, można po przeprowadzeniu elektrolitycznej redukcji żelaza /III/ do żelaza /II/ wyekstrahować gal 20 % -owym roztworem TBP w nepsazynie. Równocześnie z galenem do fazy organicznej przechodzi częściowo żelazo. Według danych zamieszczonych w opisie patentowym /145/ po dwukrotnej ekstrakcji galu roztworem fosforanu trój n-butyłu w obecności żelaza, które zredukowano elektrolitycznie, autorzy patentu otrzymują w roztworze po reekstrakcji z fazy organicznej 88,5 % galu oraz 9,63 % żelaza w stosunku do początkowej zawartości. Roztwór wyjściowy zawierał oba pierwiastki w stosunku Ga i Fe /1 : 90/ natomiast w roztworze po ekstrakcji stosunek ten wynosi /1 : 10/.

HAGURO i MURAKOSHI /148/ opracowali i opatentowali metodę oeksydowania glinu od zawartego w nim galu przy równoczesnym odsysaniu tego ostatniego, przy użyciu 30 % roztworu fosforanu trój n-butyłu w nepsazynie.

W toku przeprowadzonych badań nad ekstrakcją galu fosforanenem trój n-butylovym, z roztworów kwaśnych, zawierających oprócz galu, glin i żelazo, badacze Ci wyznaczyli współczynniki rozdzielenia dla układu gal /III/ - żelazo /III/ w zależności od stężenia kwasu solnego /132/. Uzyskane wyniki pozwoliły im na opracowanie i opatentowanie metody odzysku małych ilości galu /III/ z roztworów zawierających dość znaczne ilości glinu /III/ i żelaza /III/ /147/. Autorzy poddawali ekstrakcji roztwór zawierający 72,8 mg/ml galu /III/ oraz 17,8 mg/ml żelaza /III/ w 6 N kwasie solnym. Przy jednokrotnej ekstrakcji 20 %-wym roztworem fosforanu trój n-butyli do fazy organicznej przechodzi 86 % galu oraz 22,5 % żelaza /III/. Po przeprowadzeniu reekstrakcji obu pierwiastków z fazy organicznej wodą otrzymali roztwór, w którym stosunek Ga i Fe = 1 : 65 /148/.

10.2. Oddzielenie galu od innych pierwiastków na drodze wymiany jonowej.

Badania przeprowadzone przez KRAUS^a i współpracowników nad sorpcją fluorkowych /150/ i chlorkowych /149/ połączeń kompleksowych na silnie zasadowych anionitach, wykazały że na tej drodze można rozdzielać niektóre grupy pierwiastków /151-155/. Wyniki tych badań informują /nie zawsze ściśle/ o właściwościach sorpcyjnych tych pierwiastków, jednak pozwalają w wielu przypadkach przewidzieć ich zachowanie się podczas procesu wymiany jonowej.

Jako przykład /nie dość pewnej informacji/ można przytoczyć krzywe sorpcji dla żelaza oraz galu z rozcieńczonych roztworów kwasu solnego. Podane przez autorów krzywe sugerują, że pierwiastki te można oddzielić, a w rzeczywistości zarówno gal jak i żelazo wydobywają się z anionitu równocześnie. Stosując selektywne wymywanie roztworami kwasu solnego o stężeniu od 2 do 12 mol/l, KRAUS, NELSON i SMITH /149/ rozdzielili Al - In - Ga - Tl na anionicie "Dowex - 1". Ponadto KRAUS i BARIDON /156/ badali wpływ temperatury na przebieg procesu sorpcji galu na anionicie.

Sorpcję szeregu pierwiastków między innymi i galu z roztworów kwasu fluoroborowego o stężeniach od 1 do 24 mol/l na silnie zasadowym anionicie Dowex 1 - x 10 badał PARIS /157/.

Badania nad zachowaniem się pierwiastków na kationicie AG - 50 w środowisku kwasu solnego o stężeniach od 0,1 do 2 mol/l przeprowadził STRELLON /158/. Wyznaczył on dla przeszło 40 pierwiastków współczynniki sorpcji w zależności od kwasowości roztworu, zarówno metodą statyczną, jak i dynamiczną.

Metodami chromatograficznego oddzielenia galu od glinu w środowisku kwasu solnego poświęcone wiele uwagi /107, 127, 159 - 162/.

Zadawalające wyniki oddzielenia galu od glinu w środowisku 7 N kwasu solnego, oraz galu od cynku w 2 N kwasie solnym uzyskał PELIKAN /161/ na anionitach QAL i MID produkcji czechosłowackiej. Stwierdził on, że z roztworów 0,1 - 8 N

BaCl_2 i H_2SO_4 glin nie sorbuje się na tych anionitach, co stwarza dogodne warunki dla rozdzielania obu pierwiastków. Gal można łatwo usunąć z anionitu przez przepływanie kolumny 0,1 N kwasem solnym. W przypadku oddzielenia galu od cynku wykorzystuje się różnice w trwałości chlorkowych kompleksów rozdzielanych pierwiastków. W 2 N kwasie solnym cynk sorbuje się na anionicie, natomiast gal przechodzi do wycieku. Zaobserwowane różnice w zachowaniu się galu, glinu i cynku w środowisku kwasu solnego, wobec silnie zasadowych anionitów OAL i MFD pozwoliły na opracowanie metody rozdzielania tych pierwiastków /162/.

ELASIUŠ i HEJWER opracowali metodę oddzielenia małych ilości galu od żelaza /163/. W tej metodzie gal oraz żelazo w postaci trwałych kompleksów sacharynianowych sorbuje się na silnie zasadowym wycienniku /Permutycie BS/, następnie kolumnę jonitową przepływa się roztworem wodorotlenku sodowego, przy czym gal przechodzi w rozpuszczalny galan, natomiast stracony na anionicie wodorotlenek żelazowy wymywa się 2 N roztworem kwasu azotowego.

Gal od znacznych ilości żelaza oddzielono w kolumnie wypełnionej silnie zasadowym wyciennikiem jakim jest "Amberlit" I.R.A. - 400 /164/. W metodzie tej wykorzystano różnice w trwałości i szybkości przeniesienia się rodankowych kompleksów obu pierwiastków w kolumnie jonitowej, podczas eluowania roztworem 0,1 N kwasu solnego. W tym przypadku gal pojawia się pierwszy w wycieku.

Podjęte przez KLIMENT'a i SANDMAN'a /165/ badania nad oddzieleniem galu od żelaza /III/, indy /III/, ołowiu /II/.

cynku /II/, miedzi /II/ i antymonu /III/ z rozcieńczonych roztworów kwasu solnego wykazały, że wszystkie wymienione wyżej pierwiastki osadzone na kationicie "Dowex" 50 z wyjątkiem galu można usunąć z kolumny jonitowej na drodze wymywania ich kwasem solnym o stężeniu poniżej 1,3 mola/l. Przy wyższych stężeniach kwasu solnego wymywa się również gal.

Na uwagę zasługują również badania jakie przeprowadził ACYAGI /166, 167/ nad wydzieleniem z roztworów kwasu solnego śladowych ilości galu, któremu towarzyszyły duże ilości cynku /II/, kadmu /II/, antymonu /III/, żelaza /III/ i cyny /IV/. Badania te doprowadziły do opracowania metody oddzielenia galu na kolumnie wypełnionej anionitem IRA - 400 od cynku, kadmu i antymonu. Również dzięki wprowadzeniu trójchlorku tytanu jako czynnika redukcyjnego można było oddzielić gal od pozostałych pierwiastków to jest od żelaza i cyny.

Gal można również oddzielić na kationicie od cynku /II/, miedzi /II/, niklu /II/, kobaltu /II/ i żelaza /III/ /168/. W tym celu roztwór zawierający oprócz wymienionych jonów duże ilości wodorotlenku sodowego i amoniaku, wprowadza się na kolumnę kationitową. W tych warunkach gal /III/ pozostaje w wycieku jako galan, a pozostałe pierwiastki w postaci jonów kompleksowych ulegają sorpcji na kationicie.

GURCIEWICZ z współpracownikami /169-172/ podają metody, pozwalające oddzielić gal od takich pierwiastków jak: miedź, nikiel, cynk, ołów, kadm, glin. Podstawą tych metod jest wykorzystanie różnic w stałych trwałości kompleksów poszczególnych

nych pierwiastków z osynnikiem kompleksowym /kwas winowy, szczawowy, jabłkowy, sulfasaliicylowy i wersenian drusodowy/.

HAGURO i MURAKOSHI /132/ przeprowadzili badania nad rozdzielaniem galu /III/ i żelaza /III/ z roztworów stopionego kwasu solnego w obecności glinu /III/, na amberlicach IRA - 400, IRA - 401, IRA - 410 i IR - 4B. Stwierdzili, że oddzielenie galu od żelaza jest tym lepsze im bardziej zasadowy jest charakter użytego wyciennika. Opatentowali oni metodę oddzielenia galu /III/ od żelaza /III/ /145/. Po przeprowadzeniu elektrolitycznej redukcji Fe /III/ do Fe /II/, autorzy poddają roztwór sorpcji na Amberlicie IRA - 400, przemywają wyciennik 4 N HCl a następnie wodą, otrzymując roztwór, w którym stosunek Fe : Ga wynosi 9 : 1 /w roztworze przed wymianą Ga : Fe = 90 : 1/

WYKAZ TREŚCI

- 1. Wstęp
- 2. Rozdział I
- 3. Rozdział II
- 4. Rozdział III
- 5. Rozdział IV
- 6. Rozdział V
- 7. Rozdział VI
- 8. Rozdział VII
- 9. Rozdział VIII
- 10. Rozdział IX

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

- 1. Wstęp
- 2. Rozdział I
- 3. Rozdział II
- 4. Rozdział III
- 5. Rozdział IV
- 6. Rozdział V
- 7. Rozdział VI
- 8. Rozdział VII
- 9. Rozdział VIII
- 10. Rozdział IX
- 11. Rozdział X
- 12. Rozdział XI
- 13. Rozdział XII
- 14. Rozdział XIII
- 15. Rozdział XIV
- 16. Rozdział XV
- 17. Rozdział XVI
- 18. Rozdział XVII
- 19. Rozdział XVIII
- 20. Rozdział XIX
- 21. Rozdział XX
- 22. Rozdział XXI
- 23. Rozdział XXII
- 24. Rozdział XXIII
- 25. Rozdział XXIV
- 26. Rozdział XXV
- 27. Rozdział XXVI
- 28. Rozdział XXVII
- 29. Rozdział XXVIII
- 30. Rozdział XXIX
- 31. Rozdział XXX

11. Odcezyniki

1. Gal metaliczny	99,99 % Ga f-ny	AJKAJ	TIMFILDGYAR
2. Chlorek żelazowy	cz.d.a.	"	BDH
3. Chlorek cynowy	cz.d.a.	"	POCH
4. Trójchlorek antymonu	cz.d.a.	"	POCH
5. Pięciochlorek antymonu	cz.d.a.	"	POCH
6. Trójtlenek arsenu	cz.d.a.	"	POCH
7. Pięciotlenek arsenu	cz.d.a.	"	Merck
8. Kwas solny redestylowany			

Rozpuszczalniki organiczne

1. Bensen cz.d.a.	f-ny	POCH
2. Chlorobenzen cz.	"	POCH
3. Chloroform cz.	"	POCH
4. Ceterochlorek węgla cz.	"	POCH
5. Ceterochlorektan cz.	"	POCH
6. Trójchloroetylen cz.	"	POCH
7. n-Heptan		
8. Fosforan - trój n-butylu	"	Xenon

Z wymienionych wyżej rozpuszczalników, tylko n-heptan i fosforan-trój-n-butylowy poddawano specjalnym zabiegom w celu ich oczyszczenia. Pozostałe stosowano po jednokrotnym przedestylowaniu.

I tak n-heptan, w którym stwierdzono obecność węglowodorów nienasyconych oczyszczono na drodze rafinacji kwasowo-lugowej. W tym celu wytrząsano go w rozdzielaczu ze stężonym

kwaseu siarkowym. Po rozdzieleniu się warstw, warstwę kwa-
sową odrzuca się i wprowadza się świeżą porcję kwasu, powtarza-
jąc tę operację kilkakrotnie. Refinat wyto najpierw wodą,
następnie roztworem wodorotlenku sodowego i w końcu staran-
nie wodą. Tak oczyszczony produkt po wysuszeniu nad bez-
wodnym siarczanem sodowym destylowano, odbierając frakcję
wrzącą w granicach od 97,6 - 98 °C.

Fosforan trój n-butyłowy produkcji krajowej przedsta-
wiał ciecz barwy żółtej o niezbyt przyjemnej woni. Produkt
handlowy obok trój-estru może zawierać również kwaśne estry
jedno i dwa butylowe, alkohol n-butyłowy oraz rozpuszczalne
w wodzie produkty hydroлізу pirofosforanów.

Kwasy jedno i dwa n-butylofosforowe są również dobrymi
ekstrahentami i dlatego usunięcie ich jest konieczne. Należą
one do stosunkowo silnych kwasów, których sole sodowe są łat-
wo rozpuszczalne w wodzie /173/.

Przepisy oczyszczania TBP cytowane w literaturze pole-
cają usuwać kwaśne estry przez kilkakrotne przemywanie pro-
duktu 5 % -ym roztworem węgla sodowego /174/ lub 10 % -ym
roztworem wodorotlenku sodowego /175/, oddzielenie od warstwy
wodnej, przemycie wodą, osuszenie, następnie destylację pod
zniejszym ciśnieniem.

Ponieważ zarówno dobór odczynników, jak i ich stężenia
podane w literaturze różnią się dość znacznie, zdecydowano
się na użycie 5 % -go roztworu NaOH.

Produkt wytrząsano dwukrotnie z 5 % -owym roztworem NaOH,
następnie przemywano wodą destylowaną do odczynu obojętnego.

Po wysuszeniu nad bezwodnym siarczanem sodowym, produkt destylowano pod mniejszym ciśnieniem, przy czym odzuczono przedgon zbierając frakcję wrzącą w granicach 162 - 166° przy 14 - 16 mm Hg. Oczyszczony w ten sposób fosforan trój n-butylu przedstawiał ciecz bezbarwną o słabym specyficznym zapachu. Jego współczynnik załamania światła oznaczony przy 20 °C = 1,4239.

12. Metody analityczne.

12.1. Oznaczania galu

Znane są liczne metody oznaczania galu, jednak z uwagi na bardzo małe stężenie Ga w analizowanych roztworach, możliwe było stosowanie jedynie metod kolorymetrycznych lub fluorometrycznych. Z tych ostatnich należy wymienić oznaczenie galu przy użyciu 8-hydroksychinoliny i jej pochodnych /176-179/ oraz rodaminy B /180-184/.

Ze względu na dużą czułość metody rodaminowej oraz fakt, że oznaczenie przeprowadza się w roztworze 6 N kwasu solnego, metoda ta okazała się najdogodniejszą do określania stężeń galu w układach ekstrakcyjnych.

Rodamina B tworzy z kwasem chlorogalowym w środowisku 6 N HCl związek typu /RV/ Mo /III/ Cl₂, barwy czerwonej, rozpuszczalny w wodzie, który można ekstrahować benzolem /180/.

ONISHI i SANDELL stwierdzili, że współczynnik podziału chlorogalanu rodaminy pomiędzy 6 N HCl i benzol wynosi 0,97 w 25 °C, zależy od rodzaju i stężenia jonów obcych w analizowanym roztworze, a także od objętości fazy wodnej i organicznej oraz od stężenia rodaminy B /181/. Przez zastosowanie mieszanin ekstrahentów /182-184/ można niemal całkowicie przeprowadzić związek galu z rodaminą do fazy organicznej zwiększając tym samym emulję reakcji.

W oznaczeniu przeszkadzają jony Fe /III/, Sb /V/, As /V/, Mo /VI/, Tl /III/, Te /IV/, Se /IV/ oraz większe ilości

Al /III/ i Cu /II/, a także związki o właściwościach utleniających. Wpływ jonów przeszkadzających można usunąć przez wstępną reekstrakcję galu eterem etylowym, izopropylowym, octanem, butyłu, alkoholem izoamylowym i octanem amylu w obecności reduktora - trójchlorku tytania.

Według CZERNKASZYN I WŁADYMIROWEJ /184/ gal ekstrahuje się z roztworu 6 N kwasu solnego octanem butylowym w obecności $TiCl_3$. Następnie przeprowadza się reekstrakcję galu z fazy organicznej wodą. Wodny roztwór galu odparowuje się do sucha w obecności chloru sodowego, a suchą pozostałość roztwarza w 6 N HCl i oznacza gal rodaminą B, używając jako ekstrahenta mieszaninę benzenu i octanu butylu.

Stosując powyższą metodę do oznaczania galu w obecności Sn /IV/, Sb /III/ i Bi /V/ stwierdzono, że w czasie reekstrakcji galu z fazy organicznej wodą, powstają produkty hydrolizy, tworzące na granicy faz emulsję uniemożliwiającą rozdzielenie. Aby zapobiec hydrolizie przeprowadzono serię pomiarów, w których używano do reekstrakcji rozcieńczone roztwory kwasu solnego. Doświadczenia wykazały, że dzięki zastosowaniu wstępnej reekstrakcji rozcieńczonymi roztworami HCl można uniknąć hydrolizy, przeprowadzając jednocześnie ilościowo gal z fazy organicznej do wodnej.

Opisywanie:

Roztwór wzorcowy galu w 6 N HCl. Sporządzono przez rozpuszczenie 0,1000 g metalu w 6 N HCl i rozcieńczenie do objętości 500 ml. Z niego przygotowano roztwór o stężeniu

10 % Ga/ml przez rozcieńczenie 6 N kwasem solnym.

Trójchlurek tytanu cz. w postaci 5 i 15 % roztworu.
15 % roztwór $TiCl_3$ prażony dwukrotnie octanem butylu celem usunięcia ewentualnych śladów galu. Z tego roztworu sporządzono roztwór 5 % przez rozcieńczenie odpowiedniej jego ilości 6 N HCl.

Octan butylu cz. f-ty "Xenon", poddany jednokrotnej destylacji.

Benzen cz.d.a. - f-ty P.O.Ch. poddany jednokrotnej destylacji.

Roztwór NaCl - 15 % roztwór wodny sporządzony z preparatu cz.d.a.

Podszyna B f-ty Merck 0,5 % roztwór w 6 N kwasie solnym.

Wykonanie oznaczenia.

Do rozdzielacza poj. 50 ml wprowadzono 10 ml badanego roztworu, zawierającego gal w ilości do 20 % . Następnie dodawano kroplami 15 % roztwór $TiCl_3$ do odbarwienia zawartości /w przypadku obecności żelaza/ względnie fioletowego zabarwienia. Po 5 minutach, do roztworu wprowadzono taką samą objętość octanu butylu, wytrząsano przez 2 minuty. Po 5 minutowym rozdzielaniu się warstw, dolną warstwę wodną odrzucono, a ekstrakt wytrząsano dwukrotnie /1 minuta/ z 5 ml 6 N kwasu solnego z dodatkiem trzech kropeł roztworu $TiCl_3$ /odrzucając każdorazowo warstwę dolną/.

Następnie reekstrahowano gal z fazy organicznej przez wytrząsanie jej z 10 ml 0,5 N HCl /1 minuta/. Po rozdzieleniu warstw, warstwę dolną przenoszono do zlewki, a warstwę organiczną wytrząsano przez 1 minutę z 10 ml wody. Fazę wodną łączono z pierwszą reekstrakcją i po dodaniu 1 ml 10 % roztworu NaCl odparowywano na łaźni wodnej do sucha. Suchą pozostałość roztwarzano w 6 N kwasie solnym. W zależności od stężenia, roztwór galu wlewano do kolbki miarowej o poj. 10 lub 25 ml i uzupełniano roztworem 6 N HCl do kreski.

Do oznaczenia kolorymetrycznego pobierano 5 ml tak przygotowanego roztworu, który umieszczano w rozdzielaczu o poj. 50 ml dodawano 0,2 ml 5 % roztworu $TiCl_3$, 4 ml benzenu, 1 ml octanu butylu i 0,5 ml 0,5 % roztworu rodaniny B. Zawartość rozdzielacza wytrząsano przez 2 minuty. Po rozwarstwieniu, odrzucono dolną warstwę, a zabarwiony ekstrakt sączono przez tampon z waty /w celu usunięcia drobnych kropelek kwasu/ do suchej kolbki miarowej o poj. 10 ml, przemywając tampon benzenu. Po uzupełnieniu kolbki do kreski benzenu, po 20 minutach mierzono absorbcję roztworów przy długości fali równej 565 $m\mu$. Pomiarzy wykonano na spektrofotometrze VSU-1 f-ny Carl Zeiss w kiuwetach szklanych 1 cm, względem roztworu porównawczego.

Sporządzenie krzywej wzorcowej.

Sporządzono krzywą wzorcową dla roztworów galu w 6 N HCl zawierających w objętości 5 ml od 1 - 8 γ Ga według to-

ka postępowania opisanego powyżej. Roztwór porównawczy przygotowano używając 5 ml 6 N HCl i poddawano tym samym zabiegom co roztwory wzorcowe.

12.2. Oznaczenie antymonu.

Oznaczenie antymonu wykonano metodą kolorymetryczną /138/. Antymon /III i V/ w kwaśnym środowisku tworzy z nadmiarem jodku potasowego jony jodoantymonowe o intensywnie żółtym zabarwieniu. Aby zapobiec ewentualnemu utlenianiu się /tlenem powietrza/ jodku potasowego do wolnego jodu, dodawano do badanych roztworów kwas askorbinowy /185/. Zauważyć należy, że jony chlorkowe przeszkadzają w oznaczeniu antymonu tą metodą.

Odczynniki :

Kwas azotowy stężony cz. destylowany.

Kwas siarkowy stężony cz.

Kwas siarkowy 3 N.

Jodek potasowy cz.d.a. f-ny Herak.

Kwas askorbinowy cz. f-ny P.O.Ch.

Roztwór odczynnika sporządzono przez rozpuszczenie w kolbie miarowej /poj. 1 l/ 120 g jodku potasowego i 10 g kwasu askorbinowego.

Roztwór wzorcowy antymonu. 0,0548 g winianu antymonylopotasowego półwodnego /cz.d.a./ rozpuszczono w 120 ml

6 N H_2SO_4 i rozcieńczono w kolbie miarowej do objętości 200 ml. 1 ml tego roztworu zawiera 100 γ Sb.

Wykonanie oznaczenia

Próbkę /5 ml/ badanego roztworu, zawierającą od 0,5 do 1,0 ng antymonu umieszczano w zlewce poj. 50 ml, dodawano 10 ml stężonego kwasu azotowego, 1 ml stężonego kwasu siarkowego i odparowywano na łaźni wodnej, a w końcowej fazie na grzejniku elektrycznym do pojawienia się białych dymów. Po ostygnięciu, zawartość zlewki splukiwano 3 N kwasem siarkowym do kolbki miarowej poj. 50 ml, dodawano 10 ml roztworu jodku potasowego z kwasem askorbinowym i uzupełniano do kreski 3 N kwasem siarkowym.

Po upływie 2 godzin mierzono absorbencję światła analizowanej próbki, względem roztworu porównawczego przy długości fali 425 $m\mu$ w 1 cm kiuwetach szklanych.

Sporządzenie krzywej wzorcowej

Do kolbek miarowych o poj. 50 ml wprowadzono od 3 do 15 ml wzorcowego roztworu, zawierającego w 1 ml 100 γ antymonu. Następnie do każdej z kolbek dodano 10 ml roztworu jodku potasowego z kwasem askorbinowym, pozycy kolbki uzupełniono 3 N kwasem siarkowym.

Roztwór porównawczy przygotowano w kolbie miarowej poj. 50 ml przez wprowadzenie 10 ml odczynnika, dodanie 1 ml stężonego kwasu siarkowego i uzupełnienie kolbki 3 N H_2SO_4 . Pomiar absorpcji roztworów wykonano na spektrofotometrze typu VBU-1 f-ty Carl Zeiss.

12.3. Oznaczenie arsenu

Arsen /V/ w środowisku kwaśnym tworzy z molibdenianem amonowym heteropolitlenek o sumarycznym wzorze $H_3[As/Mo_3O_{10}/4]$ /186/. W tym związku działaniem czynników redukujących np. siarczanem hydrazyny, można w odpowiednich warunkach i przy zachowaniu określonego pH roztworu zredukować molibden do niższego stopnia utlenienia, przy czym powstaje rozpuszczalny w wodzie błękit arsenomolibdenowy /138, 187/. Tworzenie się barwnego kompleksu wykorzystano do ilościowego oznaczenia arsenu na drodze kolorymetrycznej.

Odczynniki:

Kwas azotowy stężony, destylowany.

Siarczan hydrazyny cz.d.a. f-ny POCH 0,25 % roztwór wodny.

Molibdenian amonu cz.d.a. f-ny BDH 1 % roztwór w ok. 7 N H_2SO_4

Roztwór odczynnikowy sporządzono przez zmiessanie w kolbie miarowej 50 ml molibdenianu amonowego z 5 ml roztworu siarczanu hydrazyny i uzupełnienie wodą destylowaną do 500ml.

Roztwór wzorcowy arsenu 0,132 g As_2O_3 cz.d.a. rozpuszczono w 4 ml 0,1 N NaOH dodano 10 ml wody destylowanej, zakwaszono kwasem solnym do pH ok. 3 i rozcieńczono do 100 ml 1 ml tak przygotowanego roztworu zawierał 100 μ As. Z tego roztworu sporządzono roztwór o zawartości arsenu 10 μ /ml.

Wykonanie oznaczenia

Do analizowanej próbki roztworu o zawartości od 0,04 do 0,1 mg arsenu, dodawano 10 ml stężonego kwasu azotowego i po dokładnym wymieszaniu odparowywano roztwór w zlewce do sucha, na łaźni wodnej, a następnie suszono w suszarce przez 1 godzinę w temperaturze 130 °. Do wysuszonej pozostałości dodawano 40 ml roztworu molibdenianu amonowego z siarczanem hydrazyny i zawartość zlewki ogrzewano we wrzącej wodzie przez 15 minut. Po ochłodzeniu roztwór błękitu arsenomolibdenowego przelano do kolbki miarowej poj. 50 ml i dopełniono wodą destylowaną do kreski. Absorbpcję światła mierzono przy długości fali $\lambda = 840 \text{ m}\mu$. Jako odnośnika używano roztworu uzyskanego przez ogrzewanie w zlewce 40 ml odczynnika we wrzącej wodzie. Z uprzednio sporządzonej krzywej wzorcowej odczytywano zawartość arsenu w badanych próbkach. Pomiar wykonywano na spektrofotometrze VSB-1 f-ty Carl Zeiss w klawetach szklanych 1 cm.

Sporządzenie krzywej wzorcowej

Do zlewek wprowadzano od 1,0 do 12 ml roztworu wzorcowego o stężeniu arsenu 10 μ /ml oraz po 10 ml stężonego kwasu azotowego. Po odparowaniu zawartości zlewek do sucha i wysuszeniu pozostałości, postępowano tak jak opisano wyżej.

12.4. Oznaczenie cyny

W celu oznaczenia cyny posłużono się metodą polarograficzną, jako najbardziej przydatną, tak ze względu na warunki oznaczania, jak i zakres badanych stężeń.

Cyna /II, IV/ w 1 M roztworach kwasu solnego, azotowego i siarkowego redukuje się do metalu przy potencjale ok. $-0,45$ volta /188/. Jednakże otrzymane w tych warunkach wykresy fal polarograficznych są tak zniekształcone, że nie mogą stanowić podstawy do ilościowego określenia cyny. Według LINGANE'a /189/ odpowiednim elektrolitem podstawowym do ilościowych oznaczeń cyny jest mieszanina roztworów 4 M chlorku amonowego i 1 M kwasu solnego. Również dobrym elektrolitem podstawowym do ilościowego oznaczania cyny metodą polarograficzną okazał się 6 M kwas solny /190-192/. Dzięki temu można było oznaczać cynę w badanych układzie ekstrakcyjnym, bezpośrednio w fazie wodnej w stanie równowagi, bez konieczności odizolowania jej od galu. Gal w tych warunkach i stosowanym zakresie napięć nie ulega redukcji na elektrodzie kroplowej.

O d e z y n n i k i :

Roztwór wzorcowy cyny w 6 M HCl. Sporządzono przez roztworzenie 0,5000 g metalu w 6 M kwasie solnym w kolbie miarowej o poj. 500 ml i uzupełniono tym samym kwasem do kreski.

1 ml roztworu zawierał 1 μ g cyny.

Roztwór żelatyny - 1 % - roztwór wodny.

Azot pobierany z butli przepuszczano przez płucaki, które zawierały kolejno: 20 ml roztwór pyrogaleolu, wodę i 6 N kwas solny. Wyuczenie azotu chlorowodorem miało zapobiegać zmianom stężenia kwasu w analizowanym roztworze.

Wykonanie oznaczenia

Odpowiednią ilość roztworu Sn /IV/ w 6 N HCl, który zawierał od 2,5 do 15 mg cyny, wprowadzono do kolbki miarowej poj. 50 ml, dodawano 0,5 ml świeżo przygotowanego roztworu żelatyny i uzupełniono do kreski 6 N kwasem solnym. Roztwór po dwu minutach przedmuchiwania azotem /w celu usunięcia rozpuszczonego w nim tlenu/ poddawano elektrolizie rejestrując zmianę natężenia prądu w zakresie od -0,2 do -0,8 V w temperaturze $23 \pm 0,5^\circ$. Pomiar wykonano na polarografie Radelkisa OR-101.

Dane pomiarów: Zakres napięcia -0,2 do -0,8 V
czułość galwanometru $1,5 \cdot 10^{-7}$ A/mm
charakterystyka elektrody kroplowej:
 $t_k = 3,8$ sek, $m = 2,9$ ng Hg/sek.

Oznaczenie stężenia cyny wykonywano metodą krawej wzorcowej.

Sporządzenie krzywej wzorcowej

Do kolbek miarowych o poj. 50 ml wprowadzono 2,5; 5,0; 7,5 i 15,0 ml roztworu wzorcowego /o zawartości 1 mg Sn/ml/ w 6 N kwasie solnym, dodano po 0,5 ml roztworu żelatyny i dopełniono 6 N HCl do kreski. Po przedmuchaniu azotem, prób

ki roztworów poddawano elektrolizie rejestrując fale polaro-
graficzne. Wysokość fal wyznaczano metodą graficzną. Z
otrzymanych danych sporządzono wykres zależności stężenia
od wysokości fali $h = f / a /$.

12.5. Oznaczenie żelaza

Żelazo można oznaczać spektrofotometrycznie, mierząc
absorbencję światła roztworów chlorku żelazowego w 6 N HCl
w ultrafiolecie /193-197/. W oznaczaniu przeszkadzają jony:
azotanowe i bromkowe oraz brom i tlenki azotu. Doty-
czy to również jonów cynku i miedzi oraz wapnia i magnezu,
przy czym pierwsze osłabiają, drugie zwiększają zabarwie-
nie roztworów żelaza /III/. Intensywność zabarwienia zale-
ży również od temperatury.

W doświadczeniach wstępnych stwierdzono, że obecność
jonów galu nie wpływa na intensywność zabarwienia.

Reagenta

Żelazo metaliczne cz.d.a. f-my Merck

Kwas solny stężony cz.d.a.

Nadtlenek wodoru 30 % cz.d.a. f-my POCH

Amoniak 25 % cz.d.a.

Roztwór wzorcowy żelaza: 0,1000 g metalicznego żelaza roz-
tworzono w niewielkiej ilości kwasu solnego, roztwór zobo-
jętniono amoniakiem i dodano wody utlenionej celem utlenie-

nia Fe /II/ do Fe /III/. Po utlenieniu, dodano do roztworu obliczoną ilość stężonego HCl i uzupełniono w kolbie miarowej do objętości 1 litra 6 N kwasem solnym. 1 ml tego roztworu zawiera 100 γ żelaza.

Wykonanie oznaczenia

Badany roztwór, zawierający jony żelazowe w 6 N HCl rozcieńczano 6 N kwasem solnym tak, aby końcowe stężenie żelaza /III/ wynosiło 5 - 20 γ /ml.

Absorbencję światła mierzono w 1 cm kiuwetach kwarcowych przy długości fali równej 343 $m\mu$. Roztworem porównawczym był 6 N kwas solny.

Sporzadzenie krzywej wzorcowej

Do kolb miarowych poj. 50 ml wprowadzano od 1 do 10 ml roztworu wzorcowego żelaza /100 γ /ml / i uzupełniano 6 N kwasem solnym. Absorbencję światła mierzono względem roztworu porównawczego /6 N HCl/.

13. Ekstrakcja kwasu chlorogalowego roztworami fosforanu trój n-butylu w benzynie.

13.1. Wpływ stężenia fosforanu trój n-butylu na ekstrakcję kwasu chlorogalowego

Zbadano wpływ stężenia fosforanu trój n-butylowego na przebieg ekstrakcji kwasu chlorogalowego. Wyznaczono współczynnik podziału oraz procent ekstrakcji $HGaCl_4$ dla roztworów kwasu chlorogalowego w 6 N kwasie solnym i roztworów TBP w benzynie.

Roztwory TBP o stężeniach 0,01; 0,05; 0,1; 0,25 i 0,5 mola/l sporządzono przez rozcieńczenie benzenu, odpowiedniej odważki 100 % TBP w kolbie miarowej. Roztwory fosforanu trój n-butylowego wysyciono 6 N kwasem solnym.

Roztwory kwasu chlorogalowego o stężeniu 16 i 32 $\gamma Ga/ml$ w 6 N kwasie solnym sporządzono z roztworu wzorcowego o stężeniu 100 $\gamma Ga/ml$, przez rozcieńczenie odpowiednią ilością 6 N kwasu solnego.

Wykonanie ekstrakcji

20 mililitrowe próbki roztworów kwasu chlorogalowego o podanych wyżej stężeniach wytrząsano z 20 ml benzenowego roztworu TBP o określonym stężeniu. Czas kontaktu faz wynosił 5 minut. Po rozdzieleniu się obu warstw /ok. 30 minut/ oznaczano stężenie galu w fazie wodnej przy użyciu roztworu B.

Stężenie galu w fazie organicznej obliczano z różnicy stężeń roztworu wyjściowego i fazy wodnej po ekstrakcji.

Wyniki zestawiono w tabelicy 2 oraz na rys. 1.

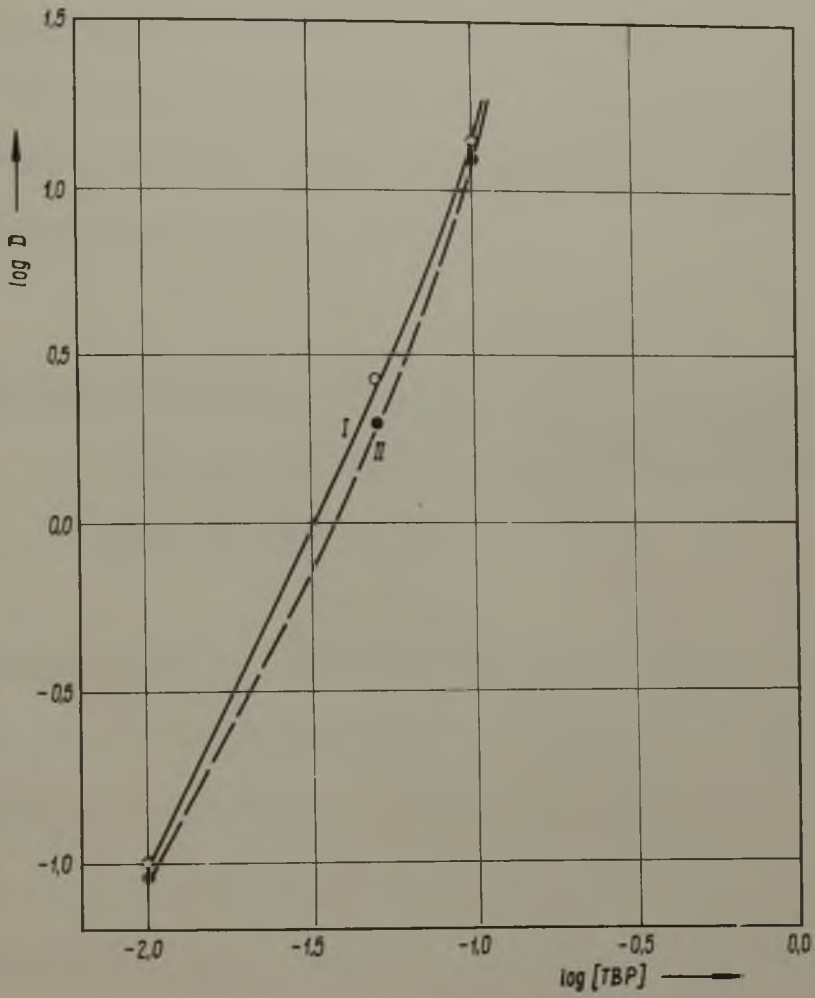
Na rys. 1 nie zostały zamieszczone punkty, dla których wartość współczynnika podziału zmierza do nieskończoności.

Tabela 2

Wpływ stężenia TBP na ekstrakcję kwasu chlorogalowego

Lp.	$[Ga/III]_{w,p}$ g/ml	$[Ga/III]_w$ g/ml	$[Ga/III]_o$ g/ml	Stężenie TBP w f.org. początk. g/l	% ekstr.	$D = \frac{[Ga]_o}{[Ga]_w}$
1	16,00	14,60	1,40	0,010	8,75	0,096
2	16,00	4,32	11,68	0,050	73,4	2,70
3	16,00	1,05	14,95	0,100	93,4	14,2
4	16,00	-	~16,0	0,250	>99,9	∞
5	16,00	-	~16,0	0,500	>99,9	∞
6	32,00	29,30	2,70	0,010	8,44	0,092
7	32,00	10,50	21,50	0,050	67,2	2,05
8	32,00	2,20	29,80	0,100	93,13	13,54
9	32,00	-	~32,0	0,250	>99,9	∞
10	32,00	-	~32,0	0,500	>99,9	∞

$[Ga]_{w,p}$ - stężenie galu w fazie wodnej - początkowe
 $[Ga]_w$ - stężenie galu w fazie wodnej w stanie równowagi
 $[Ga]_o$ - stężenie galu w fazie organicznej w stanie równowagi
 $[Ga]_o = [Ga]_{w,p} - [Ga]_w$



Rys.1. Wpływ stężenia TBP na ekstrakcję galu (III)

I - 16 γ Ga/ml
II - 32 γ Ga/ml

Na podstawie uzyskanych wyników z przeprowadzonych ekstrakcji mikro ilości galu można stwierdzić, że na wielkość współczynnika podziału przede wszystkim wpływa stężenie TBP w użytym ekstrahencie, natomiast stężenie galu, w badanym zakresie stężeń w roztworze wyjściowym nie posiada praktycznie żadnego wpływu.

13.2. Wpływ stężenia kwasu solnego na ekstrakcję galu /III/ roztworami fosforanu trój n-butylu w benzynie.

Zbadano wpływ stężenia kwasu solnego na przebieg ekstrakcji kwasu chlorogalowego roztworami benzenowymi fosforanem trój n-butylowego o różnym stężeniu.

W celu wyznaczenia procentu ekstrakcji oraz współczynnika podziału dla kwasu chlorogalowego w roztworach kwasu solnego oznaczono jego stężenie w fazie wodnej i w fazie organicznej w stanie równowagi, stosując roztwory TBP w benzynie i roztwory $HGaCl_4$ w kwasie solnym o różnym stężeniu kwasu.

Roztwory kwasu chlorogalowego o zawartości $20 \gamma Ga/ml$ w kwasie solnym o stężeniach od 3 - 12 moli/l sporządzono z roztworu wzorcowego $100 \gamma Ga/ml$ / oraz stężonego kwasu solnego.

Roztwory TBP o stężeniach 0,05 i 0,1 mola/l sporządzono przez odważenie odpowiedniej ilości 100 % TBP i roz-

ciężenie benzenu, a następnie wyzyczenie roztworami kwasu solnego o odpowiednim stężeniu.

Wykonanie ekstrakcji.

Roztwory kwasu chlorogalowego ekstrahowano równymi objętościami roztworu TBP w kalibrowanych rozdzielaczach cylindrycznych w temperaturze 18 ± 1 °C. Czas kontaktu faz 5 minut. W serii pomiarów stwierdzono, że równowaga w badanym układzie ekstrakcyjnym ustala się w ciągu dwóch minut. Po ustaleniu się równowagi nie stwierdzono zmian objętości obu faz. Czas rozwarstwienia wahał się od 10 - 30 minut. Stężenie galu w fazie wodnej oznaczano kolorymetrycznie rodaminą B po odparowaniu badanego roztworu w obecności NaCl do sucha i roztworzeniu suchej pozostałości w 6 N kwasie solnym. Stężenie galu w fazie organicznej w stanie równowagi wyliczono z różnicy stężeń roztworu wyjściowego i fazy wodnej w stanie równowagi. Wyniki zestawiono w tabelicy /3/ i na rys. /2/.

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że ekstrakcja galu roztworami TBP w benzenu w dużym stopniu zależy od stężenia kwasu solnego w badanym układzie. Stwierdzono, że przy stężeniu kwasu solnego powyżej 8 mol/l HCl, gal ekstrahuje się prawie w 100 procentach. Mały procent ekstrakcji galu przy stężeniach do 4,5 moli/l możnaby tłumaczyć niewielką obecnością ekstrahowanego przez TBP kwasu chlorogalowego w roztworze wodnym. W miarę wzrostu stężenia kwasu solnego w roztworze, ilość galu związanego w

jon $[GaCl_4]^-$ wzrasta, co ma korzystny wpływ na procent ekstrakcji. Równocześnie ze wzrostem stężenia kwasu zmniejsza się aktywność wody, i to obniżenie wolnej wody zwiększa solwatację kwasu chlorogalowego przez cząstki organiczne. Duży wpływ na wzrost ekstrakcji ma również bardzo silnie solwutowany jon wodorowy. Równocześnie należy stwierdzić, że przy dużych stężeniach kwasu solnego następuje nieznaczne obniżenie procentu ekstrakcji.

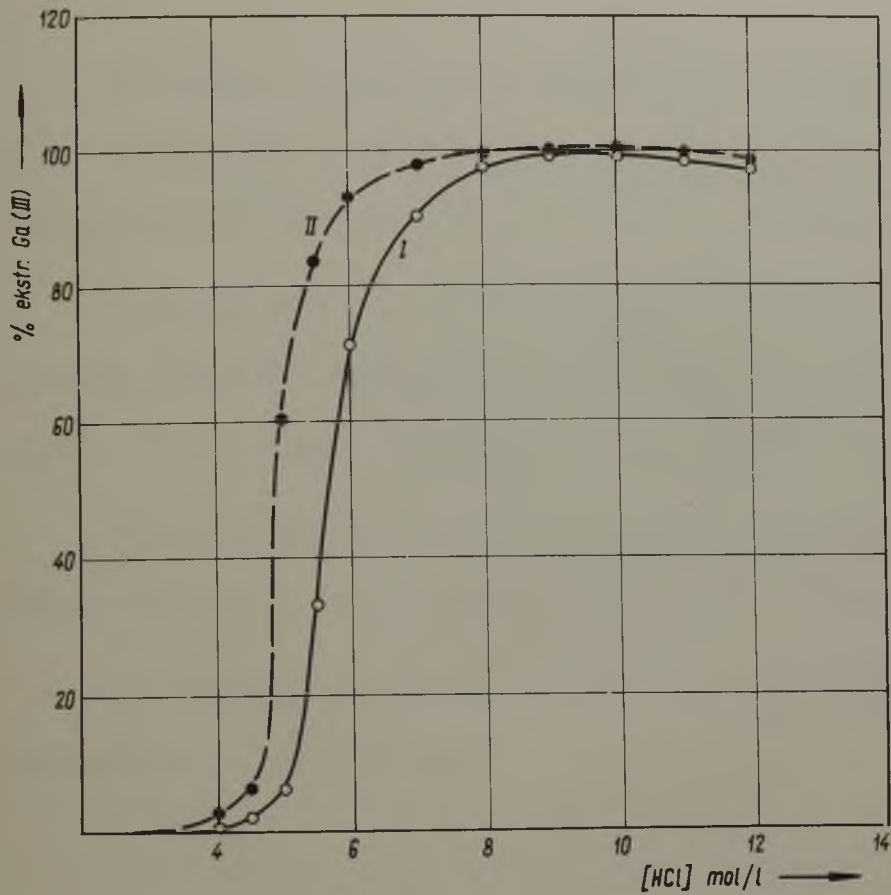
Z uwagi na podjętą próbę wyodrębnienia galu z roztworów pozostałych po oddestylowaniu czterochlorku germanu, w których stężenie kwasu solnego wynosi około 6 mol/l, dalsze badania nad ekstrakcją kwasu chlorogalowego przeprowadzane w środowisku kwasu solnego o podanej wyżej stężeniu.

Tablica 3

Wpływ stężenia kwasu solnego na ekstrakcję galu /III/ roztworami fosforanu trój n-butylu w benzynie.

Lp.	$[HCl]$ mol/l	$[Ga]_w$ g/ml	$[Ga]_o$ g/ml	$D = \frac{[Ga]_o}{[Ga]_w}$	% ekstrakcji
Ekstrahent: 0,05 N TBP w benzynie					
1	3,0	20,00	-	0,	0,-
2	4,0	20,00	-	0,-	0,-
3.	4,5	18,76	1,24	0,07	6,2
4	5,0	15,96	4,04	0,25	20,2
5	5,5	13,39	6,61	0,49	33,1
6	6,0	5,70	14,30	2,50	71,5
7	7,0	1,92	18,08	9,42	90,4
8	8,0	0,40	19,60	49,00	98,0
9	9,0	-	20,00		99,9
10	10,0	0,16	19,84	124,00	99,2
11	11,0	0,23	19,77	85,96	98,5
12	12,0	0,46	19,54	42,48	97,7
Ekstrahent: 0,10 N TBP w benzynie					
13	3,0	20,00	-	0,	0,-
14	4,0	19,50	0,50	0,025	2,5
15	4,5	18,56	1,44	0,08	7,2
16	5,0	8,00	12,00	1,50	60,0
17	5,5	3,18	16,82	5,29	84,1
18	6,0	1,36	18,64	13,70	93,2
19	7,0	0,50	19,50	39,00	97,5
20	8,0	0,04	19,96	499,00	99,8
21	9,0	-	20,00		99,9
22	10,0	0,10	19,90	199,00	99,5
23	11,0	0,20	19,80	99,00	99,0
24	12,0	0,38	19,62	51,63	98,1

$[Ga]_w$ - stężenie galu w fazie wodnej w stanie równowagi
 $[Ga]_o$ - stężenie galu w fazie organicznej w stanie równowagi
 D - współczynnik podziału



Rys.2. Wpływ stężenia kwasu solnego na % ekstrakcji galu (III) roztworami TBP w benzenie

I - 0,05 mol/l TBP
II - 0,10 mol/l TBP

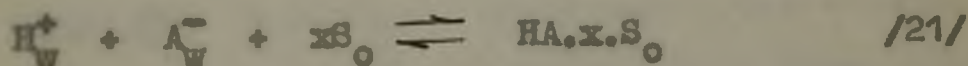
14. Wyznaczanie liczby solwatacyjnej

Z metod wyznaczania liczby solwatacyjnej ekstrahowanych związków, najbardziej rozpowszechnioną jest "metoda rozcieńczeń" zwana również "metodą nasycenia".

W metodzie tej liczbę solwatacyjną wyznacza się na drodze badania zależności współczynnika podziału od stężenia "aktywnego" ekstrahenta w rozcieńczalniku /32/.

Ten sposób postępowania można stosować w przypadku kiedy w fazie organicznej tworzy się jeden rodzaj solwatu.

Równowagę ekstrakcji kwasu kompleksowego HA można przedstawić równaniem:



Zgodnie z prawem działania mas:

$$K = \frac{a_{HA \cdot x \cdot S_O}}{a_{H_W^+} \cdot a_{A_W^-} \cdot a_{S_O}^x} \quad /22/$$

$a_{H_W^+}$ - aktywność jonów wodorowych w fazie wodnej

$a_{A_W^-}$ - aktywność anionów kompleksowych metalu w fazie wodnej

$a_{HA \cdot x \cdot S_O}$ - aktywność solwatu w fazie organicznej

a_{S_O} - aktywność "aktywnego" ekstrahenta w fazie organicznej

x - liczba solwatacyjna

K - pozorna stała równowagi ekstrakcji

Dla uproszczenia pominięto znaki $+ i -$ w równaniu /22/
przy symbolach H i A .

Współczynnik podziału D dla powyższego układu przyjmuje
postać:

$$D = \frac{a_{HA} \cdot x \cdot S_0}{a_{H_2O}} \quad /23/$$

Po podstawieniu równania /23/ do równania /22/ oraz prze-
prowadzenia pomiarów tak, aby $a_{A_w} = \text{const}$ otrzymuje się

$$D = K^0 \cdot a_{S_0}^x \quad /24/$$

Wykorzystanie równania /24/ bezpośrednio jest niemożliwe
ponieważ aktywność "aktywnego" ekstrahenta jest na ogół
nieznana. Wobec tego wartość współczynnika podziału wyzna-
cza się w warunkach pozwalających na założenie, że współ-
czynnik aktywności ekstrahenta jest stały i przyjmuje war-
tość równą jedności, co jest równoznaczne z uznaniem fazy
organicznej jako roztworu doskonałego. W celu zliśnięcia się
do warunków idealnych, ekstrakcję przeprowadza się przy po-
mocy bardzo rozcieńczonych ekstrahentów.

Przy założeniu:

$$a_{S_0} = C_{S_0}$$

C_{S_0} - stężenie "aktywnego" ekstrahenta w fazie organicz-
nej w stanie równowagi przy stałej aktywności kwy-
su w fazie wodnej.

Równanie /24/ przyjmuje postać:

$$D = K'' \cdot C_{B_0}^x \quad /25/$$

Po zlogarytowanie równania /25/ otrzymuje się:

$$\log D = \log K'' + x \log C_{B_0} \quad /26/$$

Obrazem graficznym równania /26/ w układzie logarytmicznym będzie prosta, a wartość x jest liczbowo równa tangensowi kąta jej nachylenia. Wartość x wyznacza się graficznie.

Konieczność stosowania bardzo małych stężeń "aktywnego" ekstrahenta ogranicza stosowanie metody rozcieńczeń. Można się nią posługiwać przy wyznaczaniu liczby solwatacji substancji łatwo ekstrahujących się tzn. o dużym współczynniku podziału /32/. Metoda rozcieńczeń nadaje się szczególnie do wyznaczania liczby solwatacyjnej przy użyciu mikro ilości składnika ekstrahowanego, ponieważ w takich właśnie warunkach aktywność ekstrahenta praktycznie posiada stałą. Przy większych stężeniach ekstrahenta i substancji ekstrahowanej występują odchylenia od prostoliniowego przebiegu obrazu graficznego omawianej funkcji, które są wynikiem odchylenia właściwości roztworu od stanu roztworu idealnego /198/ /zmiany współczynnika aktywności ekstrahenta i solwatu/. Na wartość tangensa kąta nachylenia prostej wpływa także chociaż nieznacznie, charakter rozcieńczalnika, oraz stopień dysocjacji związku w fazie organicznej, spowodowany zmianą stałej dielektrycznej

ośrodka. Metoda pozwala wyznaczyć liczbę solwatacyjną, ale tylko przy zachowaniu określonych warunków.

Oznaczenie liczby solwatacyjnej:

Sporządzone roztwory benzenowe TBP o stężeniu 0,01; 0,0175; 0,025; 0,0375 i 0,05 mol/l wyciano kwasem chlorogalowym. W tym celu wytrząsano je kilkakrotnie z roztworami chloru galowego o stężeniu $2,3522 \cdot 10^{-4}$ i $4,3387 \cdot 10^{-4}$ mola/l w 6 N kwasie solnym. Stężenie kwasu chlorogalowego w fazie organicznej /po uprzednio przeprowadzonej ekstrakcji wodnej/ oznaczano przy pomocy roztworu B. Otrzymaone wyniki zestawiono w tabelicy 4.

Tablica 4

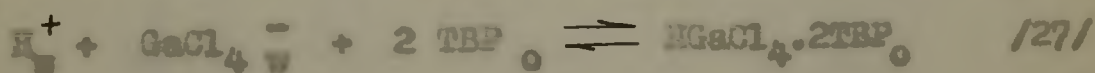
Podział kwasu chlorogalowego w zależności od stężenia roztworu TBP

lp.	Stężenie TBP początk. B ₀ mol/l	Stężenie HGaCl ₄ w stanie równowagi mol/l		$D = \frac{[HGaCl_4]_o}{[HGaCl_4]_w}$
		Faza wodna $[HGaCl_4]_w \cdot 10^4$	Faza organiczna $[HGaCl_4]_o \cdot 10^4$	
1	0,0100	2,3522	0,1398	0,0594
2	0,0175	2,3522	0,4740	0,2010
3	0,0250	2,3522	1,0250	0,4360
4	0,0375	2,3522	2,490	1,0700
5	0,0500	2,3522	4,360	1,8750
6	0,0100	4,3387	0,3940	0,0909
7	0,0175	4,3387	1,0900	0,2515
8	0,0250	4,3387	2,2900	0,5260
9	0,0375	4,3387	5,3100	1,2240
10	0,0500	4,3387	9,0648	2,0893

D_{20} ne zamieszczone w tabelicy 4 posłużyły do sporządzenia rysunków 3 i 4, które przedstawiają zależność podziału kwasu chlorogalowego od stężenia TBP oraz współczynnika podziału kwasu chlorogalowego od stężenia wolnego TBP.

Z rys. 4 wynika, że tangens kąta nachylenia prostych w przybliżeniu osiąga wartość liczbową dwa, co dowodzi, że kwas chlorogalowy ekstrahuje się w postaci solwatu $HGaCl_4 \cdot 2 TBP$. Niewielkie odchylenia tangensa kąta nachylenia odcinka prostej - od dwu, świadczą o odchyleniu badanego układu od stanu roztworu doskonałego.

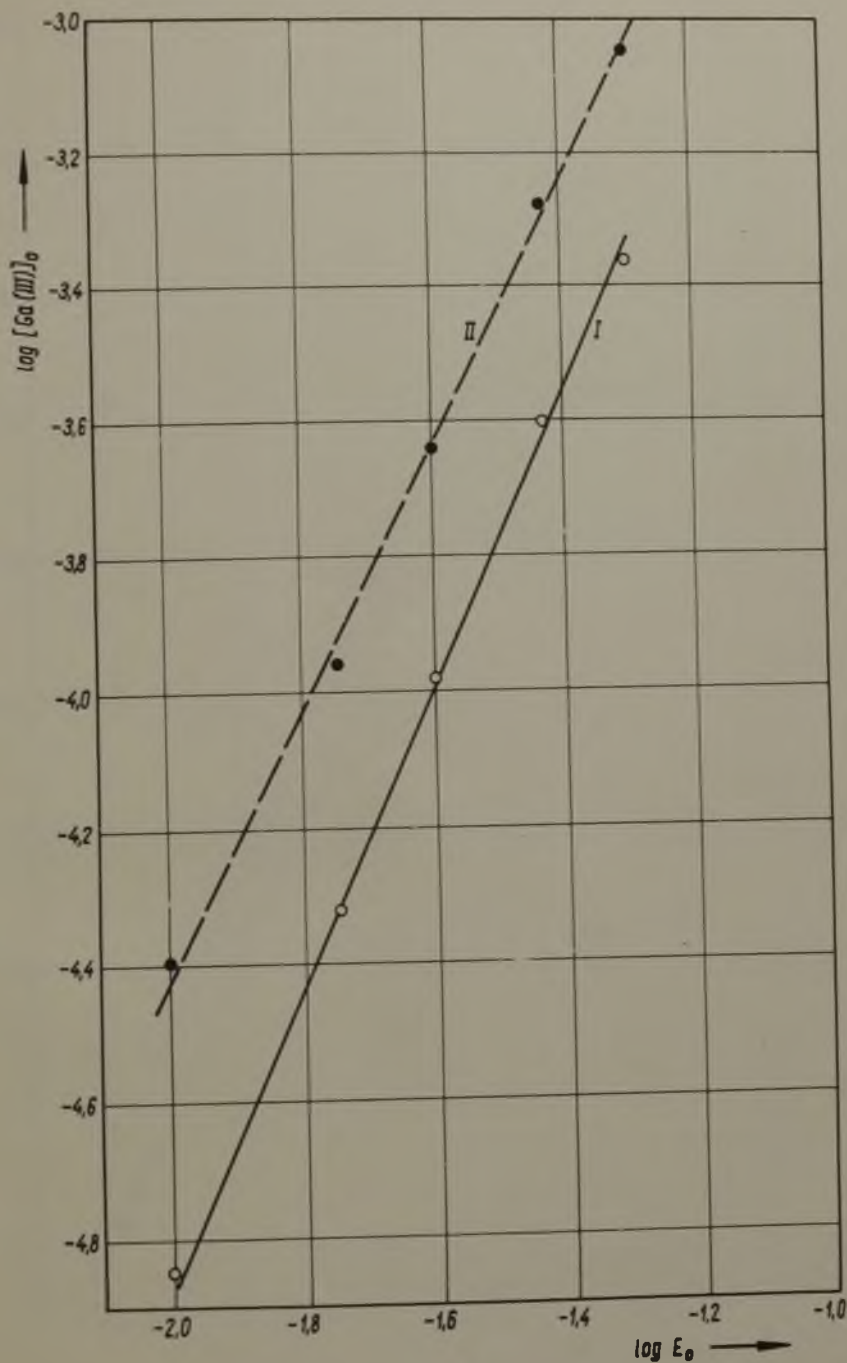
Proces ekstrakcji kwasu chlorogalowego fosforanem trój n-butylu można przedstawić równaniem:



Z powyższego równania można wyprowadzić wyrażenie na posorną stałą równowagi, która przyjmaie postać:

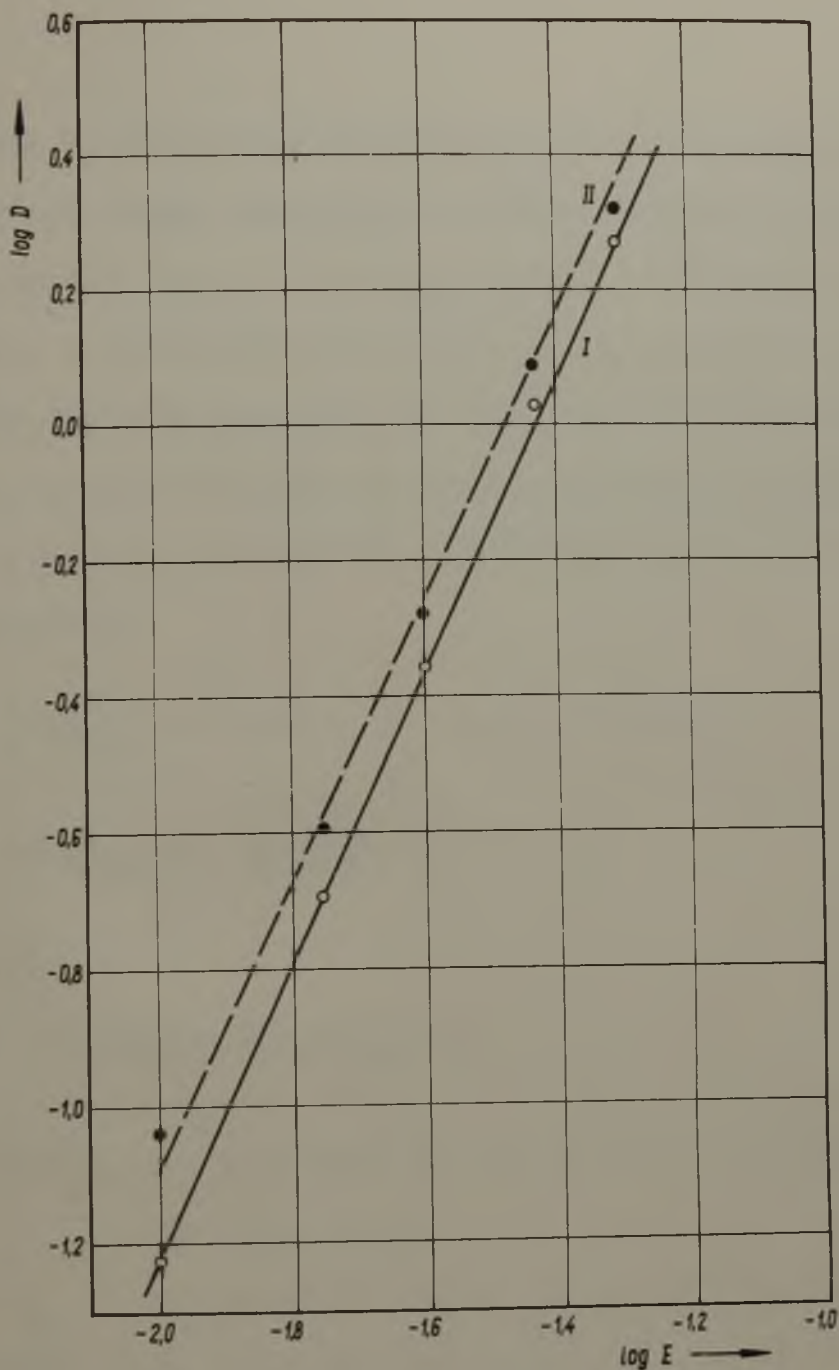
$$K = \frac{[HGaCl_4 \cdot 2TBP]_{\text{o}}}{[H^+]_{\text{w}} [GaCl_4^-]_{\text{w}} [TBP]_{\text{o}}^2} \quad /28/$$

Przy obliczaniu stężenia wolnego fosforanu trój n-butylu w fazie organicznej uwzględniono tylko ilość TBP związanego z kwasem chlorogalowym, natomiast pominięto ilość TBP związanego z kwasem solnym, który równocześnie przechodzi do fazy organicznej.



Rys.3. Zależność podziału kwasu chlorogalowego od początkowego stężenia TBP

I - $2,3522 \cdot 10^{-4}$ mol/l HGaCl_4
II - $4,3387 \cdot 10^{-4}$ mol/l HGaCl_4



Rys.4. Zależność współczynnika podziału kwasu ochlorogalowego od stężenia wolnego TBP

I - $2,3522 \cdot 10^{-4}$ mol/l HGaCl_4

II - $4,3387 \cdot 10^{-4}$ mol/l HGaCl_4

$E = E_0 - 2 [\text{HGaCl}_4]_o$

E - stężenie wolnego TBP mol/l

E_0 - stężenie początkowe TBP mol/l

$[\text{HGaCl}_4]_o$ - stężenie kwasu ochlorogalowego w fazie organicznej w stanie równowagi mol/l

Takie postępowanie uzasadnia się następująco: przy ekstrakcji dwóch związków, z których jeden występuje w makroilości /np. 6 N HCl/, a drugi w mikroilości / HgCl_2 / można w przypadku tworzenia przez makroskładnik określonego solwatu przyjąć, że stężenie wolnego ekstrahenta będzie proporcjonalne do jego początkowego stężenia /32/. Przy prawie stałej kwasowości roztworu wodnego w stanie równowagi:

$$[\text{HCl}]_o = K \cdot E = K / E_o - [\text{HCl}]_o / \quad /29/$$

$$[\text{HCl}]_o = \frac{K \cdot E_o}{1 + K} = K' \cdot E_o \quad /30/$$

i stąd

$$E = K'' \cdot E_o \quad /31/$$

$[\text{HCl}]_o$ - stężenie HCl w fazie organicznej w stanie równowagi,

E_o - początkowe stężenie ekstrahenta,

E - stężenie wolnego ekstrahenta,

K, K', K'' - stałe

Równanie /31/ daje możność badania współczynników podziału mikro-ilości różnych pierwiastków w zależności od początkowego stężenia ekstrahenta /199/.

15. Podział kwasu chlorogalowego między 6 N HCl
a roztworami fosforanu trój n-butylu w
benzenie

Zbadano podział kwasu chlorogalowego między 6 N HCl a roztworami benzenowymi fosforanu trój n-butylu o różnych stężeniach.

W celu wyznaczenia w półocynników podziału oraz pozornych stałych równowagi dla kwasu chlorogalowego, oznaczano stężenie galu w fazie wodnej i organicznej w stanie równowagi, stosując roztwory TBP w benzenie i roztwory kwasu chlorogalowego w 6 N kwasie solnym.

Roztwory kwasu chlorogalowego: sporządzano, biorąc odpowiednią ilość roztworu wzorcowego galu /o stężeniu 100 γ /ml / w 6 N HCl i rozcieńczano w kolbie miarowej kwasem solnym o tym samym stężeniu.

Roztwory TBP: o stężeniach 0,01; 0,025; 0,05; 0,075 i 0,1 mol/l sporządzono przez odważenie odpowiedniej ilości 100 % TBP i rozcieńczenie w kolbie miarowej benzenem, a następnie wysycenie 6 N kwasem solnym.

Wykonanie ekstrakcji:

Ekstrakcję przeprowadzano w rozdzielaczach pojemności 50 ml wytrząsając równe objętości przygotowanych roztworów w temperaturze $20 \pm 1^\circ$. Czas kontaktu faz wynosił 5 minut,

a czas rozwarstwienia się faz 10 - 20 minut. W wykonanej serii doświadczeń, w których wytrząsano roztwory przez 2, 5, 10, 20 i 30 minut ustalono, że 2 minuty wystarczą do osiągnięcia równowagi. Nie stwierdzono zmian objętości faz. Stężenie galu w fazie wodnej, w stanie równowagi oznaczano kolorymetrycznie rodaminą B. Stężenie galu w fazie organicznej wyliczano z różnicy stężeń roztworu wyjściowego i fazy wodnej w stanie równowagi. Wyniki zestawiono w tabelicy 5.

Dane zamieszczone w tabelicy 5 posłużyły do sporządzenia /rys. 5/ przedstawiającego zależność współczynnika podziału kwasu chlorogalowego od początkowego stężenia $HGaCl_4$ w fazie wodnej dla różnych stężeń stosowanego ekstrahenta.

Jak widać z rysunku, współczynnik podziału dla kwasu chlorogalowego zależy od stężenia użytego ekstrahenta. Ze wzrostem stężenia TBP wzrasta wartość współczynnika podziału.

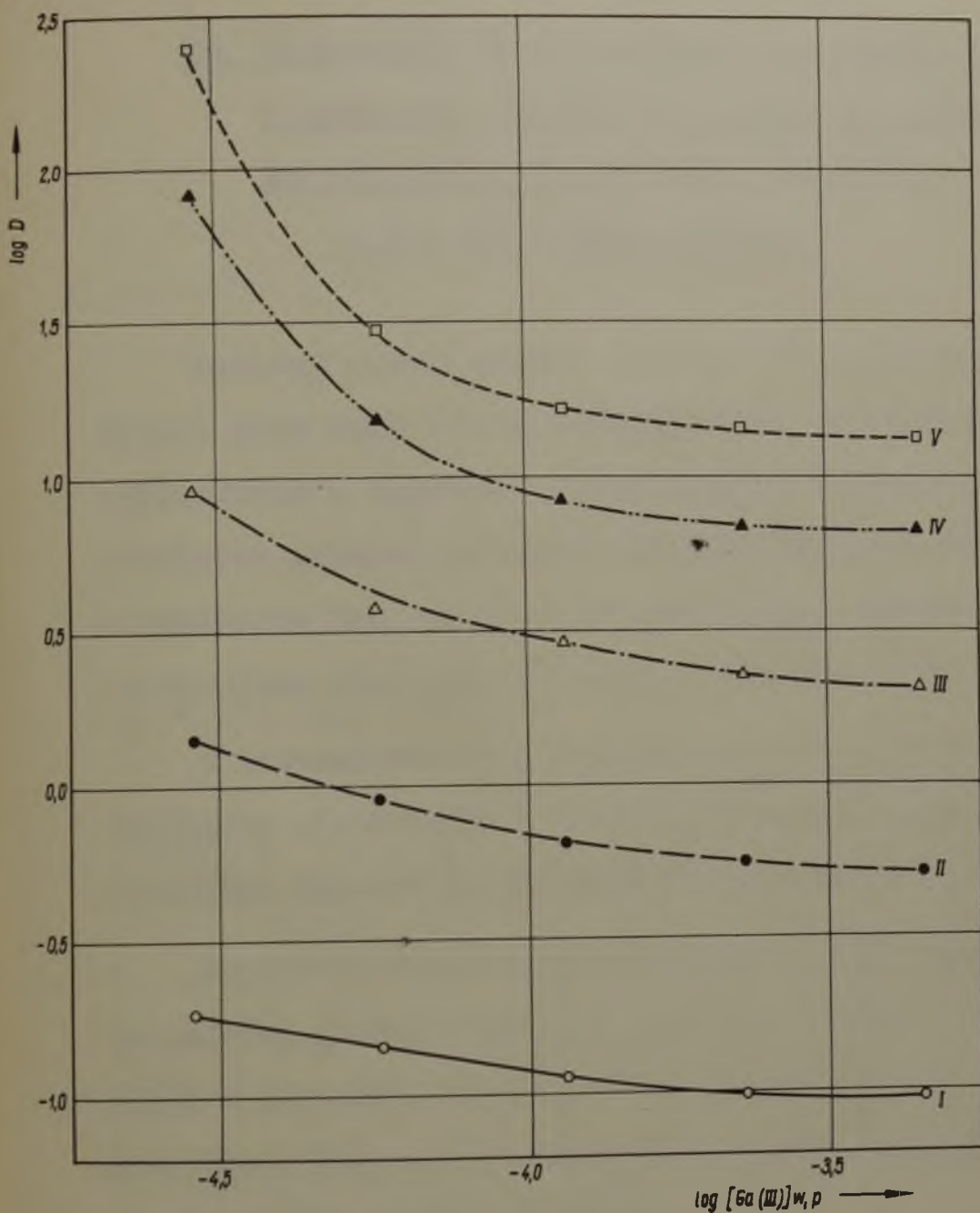
Zamaczyć należy, że wartość współczynnika podziału kwasu chlorogalowego zależy także od początkowego stężenia $HGaCl_4$ w fazie wodnej. Ze wzrostem stężenia $HGaCl_4$ w fazie wodnej, wartość współczynnika podziału maleje.

Obserwowane zmiany w wartości D występują głównie przy niższych stężeniach $HGaCl_4$ od $0,2869 \cdot 10^{-4}$ - $1,1474 \cdot 10^{-4}$ mola/l i są większe dla wyższych stężeń stosowanego ekstrahenta.

Tablica 5 - ekstrakcja kwasu chlorekowego w 6N HCl roztworami TBP w benzynie

Lp.	Stężenie galu w fazie wodnej		Stężenie galu w fazie organ.	Stężenie TBP początk. [TBP] _p mol/l	Współczynnik podziału $D = \frac{[Ga]_o}{[Ga]_w}$	K = $\frac{[H GaCl_4 \cdot 2 TBP]_o}{[H^+]_w [GaCl_4]_w [TBP]_o^2}$
	początkowe [Ga] _{w,p} 10 ⁴ mol/l	w stanie równowagi [Ga] _w 10 ⁴ mol/l				
1	2	3	4	5	6	7
1	0,2869	0,2438	0,0431	0,0100	0,176	294,6
2	0,5737	0,5020	0,0717		0,143	238,0
3	1,1474	1,0327	0,1147		0,111	185,1
4	2,2949	2,0941	0,2008		0,096	159,8
5	4,5898	4,2026	0,3872		0,092	153,6
6	0,2869	0,1363	0,1506	0,0250	1,105	294,6
7	0,5737	0,3026	0,2711		0,396	238,9
8	1,1474	0,7028	0,4446		0,633	163,7
9	2,2949	1,4774	0,8175		0,553	147,6
10	4,5898	3,0551	1,5347		0,502	133,9

1	2	3	4	5	6	7
11	0,2869	0,0287	0,2582	0,0500	8,999	599,8
12	0,5737	0,1205	0,4532		3,761	290,7
13	1,1474	0,2955	0,8519		2,883	192,2
14	2,2949	0,7072	1,5877		2,245	149,7
15	4,5898	1,5061	3,0337		2,048	136,5
16	0,2869	0,0216	0,2653	0,0750	12,282	363,9
17	0,5737	0,0502	0,5235		10,428	309,0
18	1,1474	0,1219	1,0155		8,331	246,8
19	2,2949	0,2869	2,0080		7,000	207,4
20	4,5898	0,6025	3,9873		6,618	196,1
21	0,2869	0,0012	0,2857	0,1000	239,083	396,8
22	0,5737	0,0186	0,5551		29,894	497,4
23	1,1474	0,0760	1,0714		14,097	234,9
24	2,2949	0,1521	2,1428		14,097	234,9
25	4,5898	0,3155	4,2743		13,547	225,8



Rys.5. Zależność współczynnika podziału D kwasu chlorogalowego od początkowego stężenia galu (III) w fazie wodnej dla różnych stężeń TBP w benzynie

- I - 0,010 mol/l TBP
- II - 0,025 mol/l TBP
- III - 0,050 mol/l TBP
- IV - 0,075 mol/l TBP
- V - 0,100 mol/l TBP

16. Ekstrakcja galu w obecności makroskładnika
w układach Ga /III/ - Sb /V/, Sb /III/,
As /V/, As /III/, Sn /IV/, Fe /III/ -
- 6 N HCl - TBP - benzen.

Poniżej przedstawiono badania nad ekstrakcją mikroilości galu obok innych pierwiastków, których obecność stwierdzono w roztworze pozostałym po oddestylowaniu czterochlorku germanu. Analiza spektrograficzna wykazała, że w roztworze tym oprócz galu występują w makroilościach następujące pierwiastki: arsen, antymon, cyna i żelazo.

W literaturze nie znaleziono żadnych informacji dotyczących ekstrakcji roztworami TBP mikroilości galu w obecności dużych ilości wymienionych wyżej pierwiastków.

Przeprowadzone wcześniej wstępne próby ekstrakcji mikroilości galu, w których wykazano /tablica 2/, że gal /III/ z roztworu kwasu solnego ekstrahuje się roztworami fosforanu trój n-butyłowego w benzenie, stanowiły podstawę dla niżej opisanych badań.

Ze względu na skomplikowany charakter zjawisk towarzyszących ekstrakcji galu oraz wszystkim makroskładnikom, podjęto próby ekstrahowania galu z układów, złożonych z mikroilości Ga /III/ oraz jednego makroskładnika. Wyniki tych badań mogłyby bowiem dostarczyć przybliżonych danych odnośnie procentu ekstrakcji poszczególnych składników.

Badaniom poddawano roztwory zawierające 4, 8, 16 i 32 γ Ga/ml oraz zmienne ilości makro-składnika występującego w nadmiarze około 50, 100, 200 i 400-krotnym. Ekstrakcję przeprowadzano roztworami TBP w benzynie o stężeniach 0,05; 0,075 i 0,1 mola/l, które uprzednio wysyciono 6 N kwasem solnym.

Roztwory galu o stężeniach 4, 8, 16 i 32 γ Ga/ml w 6 N HCl sporządzono z roztworu galu o stężeniu 200 γ /ml. Ten ostatni otrzymano przez rozтворzenie odważonej ilości galu metalicznego w 6 N kwasie solnym.

Wykonanie ekstrakcji:

Dla wszystkich badanych układów tok postępowania był jednakowy. Ekstrakcję prowadzono w $18 \pm 1^\circ$ w kalibrowanych rozdzielaczach poj. 50 ml. Równe objętości badanego roztworu oraz ekstrahenta wytrząsano przez 5 minut. Dla każdego układu, w osobnej serii pomiarów określano czas niezbędny do ustalenia się równowagi. Doświadczenia wykazały, że równowaga w poszczególnych układach ustala się w ciągu 2 - 3 minut. Ponadto stwierdzono, że wysycenie ekstrahenta 6 N kwasem solnym jest korzystne, gdyż nie zaobserwowano żadnej zmiany objętości faz.

Na podstawie otrzymanych wyników, obliczono procent ekstrakcji, współczynniki podziału dla makro i mikroskładników oraz stosunek rozdziału S.

Ze względu na odrysk mikroilości galu z równoczesnym oddzieleniem od drugiego składnika, występującego w bardzo

dużym nadmiarze, główną uwagę zwrócono na stężenie obu składników w fazie organicznej w stanie równowagi.

Faza organiczna, zawierająca związki ekstrahujące się fosforanem trój n-butylowym może być poddawana dalszym zabiegom oczyszczającym.

Wprowadzono więc pojęcie stosunku rozdziálu /S/, które uwzględnia przede wszystkim zmiany stężeń obu składników, jakie występują w fazie organicznej.

$$S = \left[\frac{\text{stężenie makroskładnika}}{\text{stężenie galu}} \right]_o \bigg/ \left[\frac{\text{stężenie makroskładnika}}{\text{stężenie galu}} \right]_{w,p}$$

/32/

- o - oznacza fazę organiczną w stanie równowagi,
- w,p - oznacza fazę wodną przed ekstrakcją.

Stosunek rozdziálu umożliwił porównywanie wagiędných efektów rozdzielenia makro i mikroskładnika przy zmiennej wartości początkowego stosunku stężeń.

Wartości stosunku rozdziálu poniżej jedności wskazują, że mikroskładnik ekstrahuje się w większym stopniu niż makroskładnik, przy czym rozdzielenie składników jest lepsze gdy wartość stosunku rozdziálu zbliża się do zera.

Wartości S powyżej jedności wskazują, że do fazy organicznej w większym stopniu przechodzi makroskładnik.

16.1. Ekstrakcja galu /III/ i antymonu /V/
roztworami TBP w benzynie.

Sporządzenie roztworów w ilościowych:

Roztwór galu /III/ o stężeniu 200 γ /ml w 6 N HCl sporządzono według postępowania opisanego w rozdziale 16.

Roztwór antymonu /V/ w 6 N HCl o stężeniu około 60 mg Sb/ml sporządzono przez rozpuszczenie odważonej ilości pięcioclorku antymonu w 6 N kwasie solnym.

Z tych roztworów przez odmierzenie odpowiedniej ich ilości i uzupełnienie 6 N HCl sporządzono cztery roztwory, przy czym każdy z nich zawierał 32 γ Ga/ml oraz antymon w około 50, 100, 200, 400-krotnym nadmiarze. Z tych ostatnich, przez rozcieńczanie 6 N kwasem solnym otrzymywano roztwory o jeszcze mniejszym stężeniu galu.

Stężenie antymonu w roztworach przed ekstrakcją oraz w fazie wodnej w stanie równowagi oznaczano metodą kolorymetryczną opisaną w rozdziale 12.2.

Stężenie galu w fazie wodnej w stanie równowagi oznaczano przy użyciu rodaminy B /rozdział 12.1./.

Stężenie galu oraz antymonu w fazie organicznej w stanie równowagi wyliczano z różnicy stężeń tych składników w fazie wodnej przed ekstrakcją i w stanie równowagi. Uzyskane wyniki zebrano w tablicach 6, 7, 8 i przedstawiono na rys. 6, 7, 8.

Opis wyników

Z przedstawionych na rys. 6, 7, 8 krzywych ilustrujących zależność stosunku rozdziału od początkowego stosunku stężeń Sb /V/ i Ga /III/ wynika, że kształt krzywych w badanym zakresie stężeń aktywnego ekstrahenta jest podobny.

Krzywe III i IV dotyczące większych stężeń galu wykazują minima odpowiadające najkorzystniejszemu stosunkowi rozdziału. Należy stwierdzić, że minima dla krzywych IV odpowiadają wąskiemu zakresowi stosunku stężeń Sb /V/ i Ga /III/ w roztworze przed ekstrakcją, podczas gdy dla krzywych III są one słabo zaznaczone.

Krzywe I i II w badanym zakresie stosunku stężeń nie wykazują takiego minimum, można jednak przypuszczać, że będzie ono występować przy wyższym stosunku stężeń antymonu i galu.

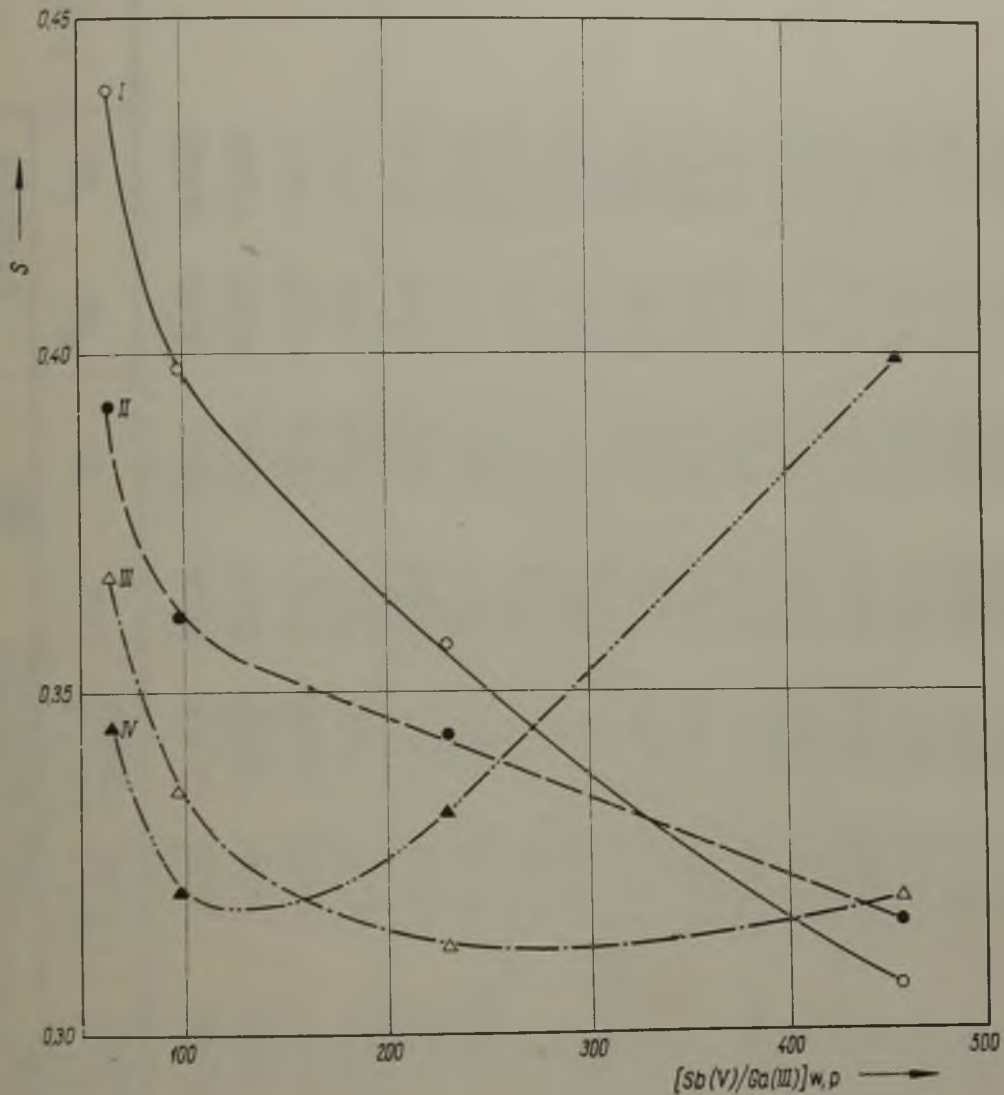
Z rys. 6, 7, 8 wynika również, że wartość stosunku rozdziału zwiększa się ze wzrostem stężenia fosforanu trójn-butylowego. Wartości tego stosunku mieszczące się w granicach 0,31 - 0,48 pozwalają sądzić o możliwości rozdzielenia makro i mikroskładnika.

Na podstawie danych zamieszczonych w tablicach 6, 7, 8 można stwierdzić, że procent ekstrakcji galu i antymonu rośnie ze wzrostem stężenia aktywnego ekstrahenta, natomiast maleje ze wzrostem stosunku stężeń Sb /V/ i Ga /III/ w roztworze wyjściowym.

Obniżenie procentu ekstrakcji galu jest większe dla niższych stężeń galu w roztworach przed ekstrakcją, podczas gdy obniżenie procentu ekstrakcji antymonem zależy od tego stężenia w niewielkim stopniu.

Tablica 6 - Ekstrakcja galu w obecności antymonu /III/ Ekstrahent: 0,05 N TBP w benzynie /IV/

Lp.	Stężenie początkowe		Stężenie w stanie równowagi				% ekstrakcji		Współczynnik podziału		Stosunek rozdziela
			faza wodna		faza organiczna						
	$\frac{Ga}{\gamma}$ /ml	$\frac{Sb}{\eta}$ /ml	$\frac{Ga}{\delta}$ /ml	$\frac{Sb}{\eta}$ /ml	$\frac{Ga}{\delta}$ /ml	$\frac{Sb}{\eta}$ /ml	Ga	Sb	D_{Ga}	D_{Sb}	$S = \left[\frac{Sb}{Ga} \right]_d \left \left[\frac{Sb}{Ga} \right]_{v,p}$
1	4,00	0,260	1,30	0,183	2,70	0,077	67,5	29,6	2,08	0,421	0,439
2	4,00	0,456	1,31	0,334	2,69	0,122	67,3	26,8	2,05	0,365	0,398
3	4,00	0,912	1,37	0,698	2,63	0,214	65,7	23,5	1,92	0,307	0,357
4	4,00	1,82	1,43	1,46	2,57	0,360	64,2	19,8	1,80	0,246	0,307
5	8,00	0,520	2,62	0,383	5,38	0,137	67,3	26,4	2,05	0,358	0,392
6	8,00	0,912	2,65	0,692	5,35	0,220	66,9	24,1	2,02	0,318	0,361
7	8,00	1,82	3,02	1,43	4,98	0,390	62,2	19,8	1,65	0,273	0,344
8	8,00	3,65	3,13	2,95	4,87	0,700	60,9	19,3	1,56	0,237	0,316
9	16,00	1,04	5,49	0,789	10,51	0,231	65,7	24,1	1,92	0,318	0,367
10	16,00	1,82	5,54	1,42	10,46	0,40	65,4	22,0	1,59	0,282	0,336
11	16,00	3,65	6,34	2,96	9,66	0,69	60,4	18,9	1,53	0,233	0,313
12	16,00	7,30	7,71	6,09	8,29	1,21	51,6	16,6	1,07	0,199	0,319
13	32,00	2,08	11,49	1,62	20,91	0,46	64,1	22,1	1,79	0,284	0,345
14	32,00	3,65	12,29	2,93	19,71	0,72	61,6	19,7	1,61	0,246	0,321
15	32,00	7,30	16,51	6,13	15,49	1,17	48,4	16,1	0,938	0,191	0,332
16	32,00	14,6	19,36	12,3	12,64	2,30	39,5	15,7	0,653	0,187	0,399



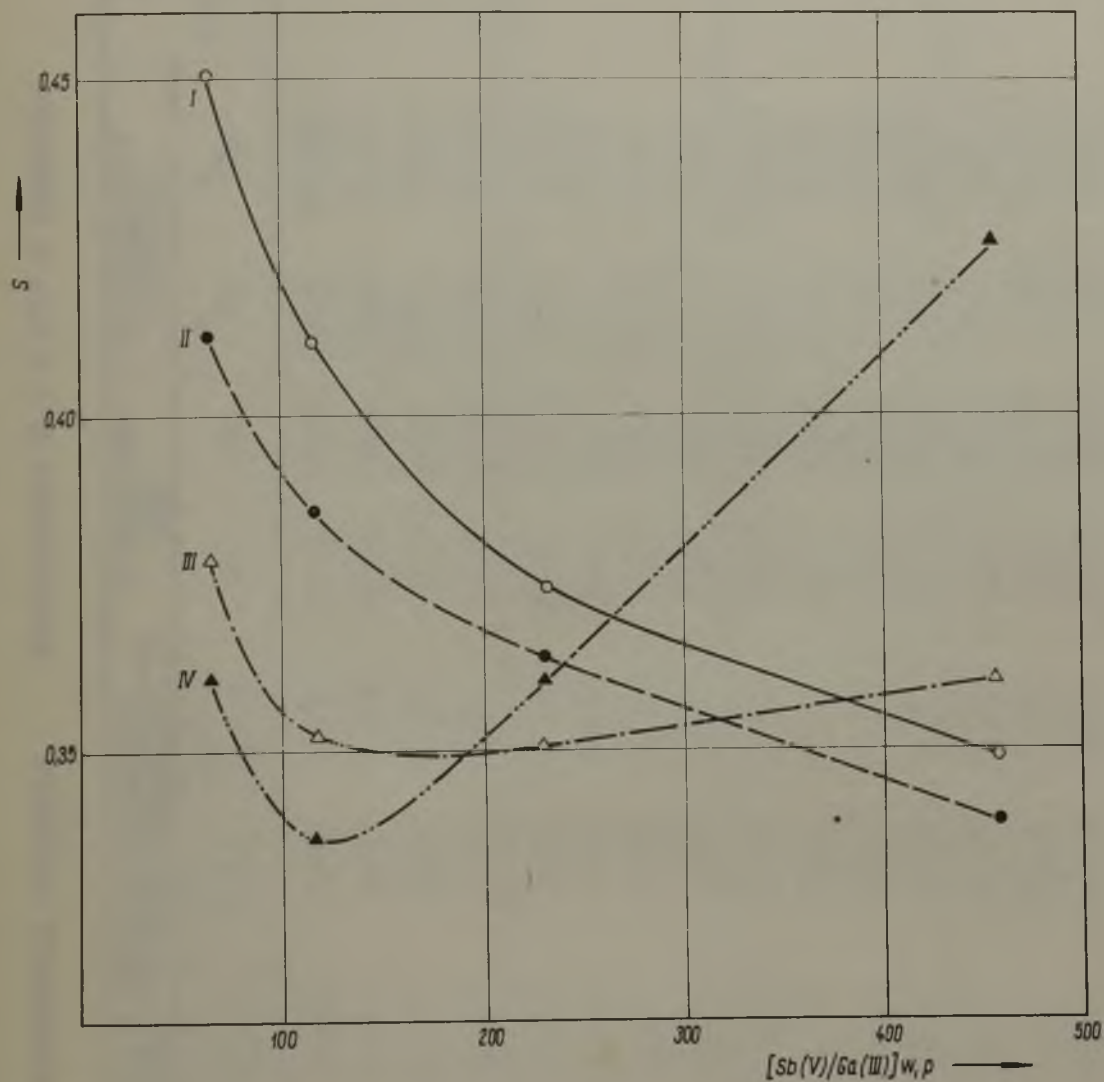
Rys.6. Ekstrakcja galu (III) w obecności antymonu (V)
 Ekstrahent: 0,05 M TBP w benzenie
 Zależność stosunku rozdziału $S = \frac{[Sb(V)/Ga(III)]_{w,p}}{[Sb(V)/Ga(III)]_{w,p}}$
 od stosunku $[Sb(V)/Ga(III)]_{w,p}$

I - 4 γ /ml Ga(III)	III - 16 γ /ml Ga(III)
II - 8 γ /ml Ga(III)	IV - 32 γ /ml Ga(III)

Tablica 7 - Ekstrakcja galu w obecności antymonu

Ekstrahent: 0,075 M TBP w benzynie

Lp.	Stężenie początkowe		Stężenie w stanie równowagi				% ekstrakcji		Współczynniki podziału		Stosunek rozdzielenia $S = \frac{[Sb]_{org}}{[Ga]_{org}} / \frac{[Sb]_{w.p.}}{[Ga]_{w.p.}}$
			faza wodna		faza organiczna		Ga	Sb	D_{Ga}	D_{Sb}	
	$[Ga]_{w.p.}$ μg/ml	$[Sb]_{w.p.}$ μg/ml	$[Ga]_w$ μg/ml	$[Sb]_w$ μg/ml	$[Ga]_o$ μg/ml	$[Sb]_o$ μg/ml					
1	4,00	0,260	0,45	0,156	3,55	0,104	88,8	40,0	7,89	0,667	0,451
2	4,00	0,456	0,52	0,293	3,48	0,163	87,0	35,8	6,69	0,556	0,411
3	4,00	0,912	0,62	0,624	3,33	0,288	84,5	31,6	5,45	0,462	0,374
4	4,00	1,82	0,78	1,31	3,22	0,51	80,5	28,0	4,13	0,389	0,348
5	8,00	0,520	0,94	0,331	7,06	0,189	88,2	36,3	7,51	0,571	0,412
6	8,00	0,912	1,09	0,608	6,91	0,304	86,4	33,3	6,34	0,500	0,386
7	8,00	1,82	1,38	1,27	6,62	0,55	82,8	30,2	4,80	0,433	0,364
8	8,00	3,65	1,62	2,66	6,38	0,99	79,8	27,1	3,94	0,372	0,340
9	16,00	1,04	2,21	0,700	13,79	0,340	86,2	32,7	6,25	0,486	0,379
10	16,00	1,82	2,34	1,27	13,66	0,550	85,0	30,1	5,85	0,432	0,353
11	16,00	3,65	3,62	2,66	12,33	0,99	77,5	27,2	3,42	0,374	0,351
12	16,00	7,30	4,66	5,44	11,34	1,86	70,9	25,5	2,44	0,342	0,360
13	32,00	2,08	5,54	1,46	26,46	0,620	82,7	29,8	4,73	0,425	0,361
14	32,00	3,65	6,27	2,66	25,73	0,99	80,4	27,2	4,10	0,374	0,338
15	32,00	7,30	9,66	5,46	22,34	1,84	69,8	25,2	2,31	0,337	0,361
16	32,00	14,6	16,00	11,5	16,00	3,1	50,0	21,2	1,00	0,269	0,426



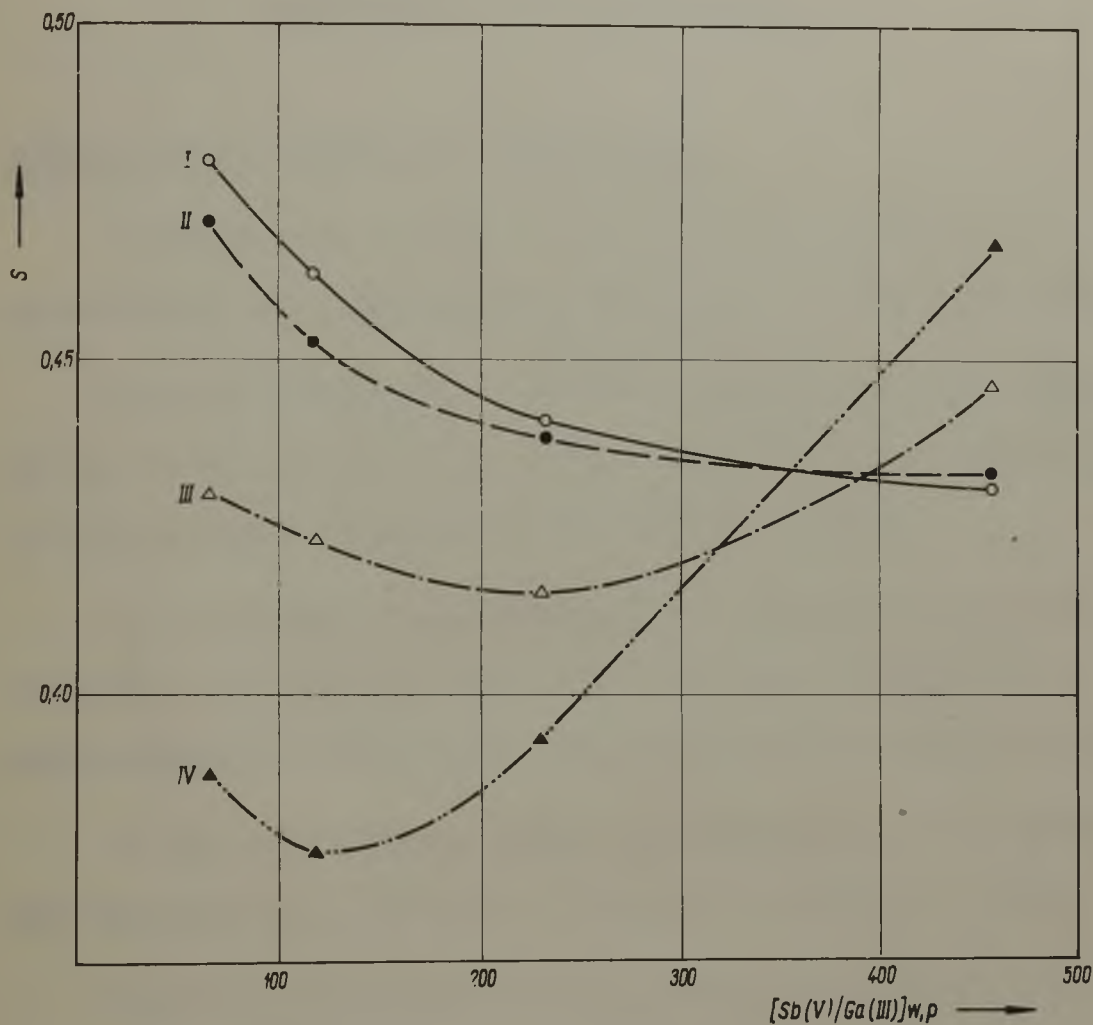
Rys.7. Ekstrakcja galu (III) w obecności antymonu (V)
 Ekstrahent: 0,075 M TBP w benzenie
 Zależność stosunku rozdziału $S = \frac{[Sb(V)/Ga(III)]_o}{[Sb(V)/Ga(III)]_w,p}$
 od stosunku $[Sb(V)/Ga(III)]_{w,p}$

I - 4 γ /ml Ga(III)	III - 16 γ /ml Ga(III)
II - 8 γ /ml Ga(III)	IV - 32 γ /ml Ga(III)

Tablica 8 - Ekstrakcja galu w obecności antymonu
/III/

Ekstrahent: 0,1 M TBP w benzynie

Lp.	Stężenie początkowe		Stężenie w stanie równowagi				% ekstrakcji		Współczynnik podziału		Stosunek rozdzielenia $S = \frac{[Sb]_w}{[Ga]_c} / \left(\frac{[Sb]_w}{[Ga]_w} \right)$
	$\left[\frac{Ga}{\gamma} \right]_{w,p}$	$\left[\frac{Sb}{\mu g/ml} \right]_{w,p}$	faza wodna		faza organiczna		Ga	Sb	D_{Ga}	D_{Sb}	
			$\left[\frac{Ga}{\gamma} \right]_w$	$\left[\frac{Sb}{\mu g/ml} \right]_w$	$\left[\frac{Ga}{\gamma} \right]_o$	$\left[\frac{Sb}{\mu g/ml} \right]_o$					
1	4,00	0,260	0,22	0,142	3,78	0,118	94,5	45,4	17,2	0,831	0,480
2	4,00	0,456	0,25	0,238	3,75	0,198	93,8	43,4	15,0	0,767	0,463
3	4,00	0,912	0,31	0,541	3,69	0,371	92,3	40,7	11,9	0,636	0,441
4	4,00	1,82	0,33	1,10	3,67	0,72	91,8	39,5	11,1	0,655	0,431
5	8,00	0,520	0,48	0,290	7,52	0,230	94,0	44,2	15,6	0,793	0,471
6	8,00	0,912	0,53	0,526	7,47	0,386	93,4	42,3	14,1	0,734	0,453
7	8,00	1,82	0,70	1,09	7,30	0,73	91,3	40,1	10,4	0,670	0,439
8	8,00	3,65	0,90	2,25	7,10	1,40	88,8	38,4	7,89	0,623	0,433
9	16,00	1,04	1,09	0,623	14,91	0,417	93,2	40,1	13,7	0,669	0,430
10	16,00	1,82	1,30	1,11	14,70	0,71	91,9	39,0	11,3	0,639	0,423
11	16,00	3,65	1,73	2,30	14,27	1,35	89,2	37,0	8,26	0,588	0,415
12	16,00	7,30	2,85	4,6	13,15	2,67	82,2	26,6	4,62	0,578	0,446
13	32,00	2,08	2,62	1,34	29,38	0,74	91,8	35,6	11,2	0,552	0,388
14	32,00	3,65	3,20	2,41	28,80	1,24	90,0	34,0	9,00	0,514	0,377
15	32,00	7,30	5,60	4,93	26,40	2,37	82,2	32,4	4,71	0,480	0,393
16	32,00	14,6	9,92	9,90	22,08	4,70	69,0	32,2	2,23	0,475	0,467



Rys.8. Ekstrakcja galu (III) w obecności antymonu (V)
 Ekstrahent: 0,1 M TBP w benzenie
 Zależność stosunku rozdziału $S = \frac{[Sb(V)/Ga(III)]_o}{[Sb(V)/Ga(III)]_{w,p}}$
 od stosunku $[Sb(V)/Ga(III)]_{w,p}$

I - 4 γ /ml Ga(III)	III - 16 γ /ml Ga(III)
II - 8 γ /ml Ga(III)	IV - 32 γ /ml Ga(III)

16.2. Ekstrakcja galu /III/ i antymonu /III/
roztworami TBP w benzynie

Opisanie roztworów wyjściowych

Roztwór galu /III/ o stężeniu $200 \text{ } \mu\text{g/ml}$ w 6 N HCl sporządzono wg postępowania opisanego w rozdziale 16.

Roztwór antymonu /III/ w 6 N HCl o stężeniu około 50 ng Sb/ml sporządzono przez rozpuszczenie odważonej ilości trójchloru antymonu w 6 N kwasie solnym.

Z powyższych roztworów przygotowano ostere następne roztwory, z których każdy zawierał gal w ilości $32 \text{ } \mu\text{g/ml}$ oraz antymon w około 50, 100, 200 i 400-krotnym nadmiarze.

Z tych ostatnich, przez rozcieńczenie 6 N kwasem solnym otrzymano roztwory o mniejszym stężeniu galu.

Stężenie antymonu w roztworach przed ekstrakcją oraz w fazie wodnej w stanie równowagi oznaczano metodą kolorymetryczną opisaną w rozdziale 12.2.

Stężenie galu w fazie organicznej wyliczano z różnicy stężeń w fazie wodnej przed ekstrakcją i w stanie równowagi.

Stężenie antymonu w fazie organicznej w stanie równowagi oznaczano metodą kolorymetryczną po przeprowadzeniu re-ekstrakcji antymonu z fazy organicznej 2 M roztworem kwasu azoczworowego.

Otrzymane wyniki zebrano w tablicach 9, 10, 11 i przedstawiono na rys. 9, 10, 11.

Opis wyników

Z przedstawionych na rysunkach 9, 10, 11 krzywych obrazujących zależność stosunku rozdziela od początkowego stosunku stężeń $Sb / III /$ i $Ga / III /$ widać, że ich kształt w badanym zakresie stężeń aktywnego ekstrahenta jest podobny.

Krzywe I, II, III odpowiadające początkowym stężeniom galu wynoszącym 4, 8 i 16 γ Ga/ml składają się z dwóch charakterystycznych odcinków. Pierwszy z nich prawie równoległy do osi odciętych odpowiada nadzwyczaj korzystnym warunkom oddzielenia mikroskładnika od makroskładnika, który prawie całkowicie pozostaje po ekstrakcji w fazie wodnej. Drugi odcinek krzywej wskazuje na wzrost stosunku rozdziela przy coraz większym stosunku stężeń makroskładnika do mikroskładnika.

Krzywe IV, które odpowiadają największym stężeniom galu podobnie jak krzywe I, II, III przy niskich stosunkach $Sb / III /$ i $Ga / III /$ wykazują nieznaczny wzrost stosunku rozdziela, natomiast przy wyższych wartościach ilorazu $Sb / III / Ga / III /$ stosunek rozdziela pozostaje praktycznie stały.

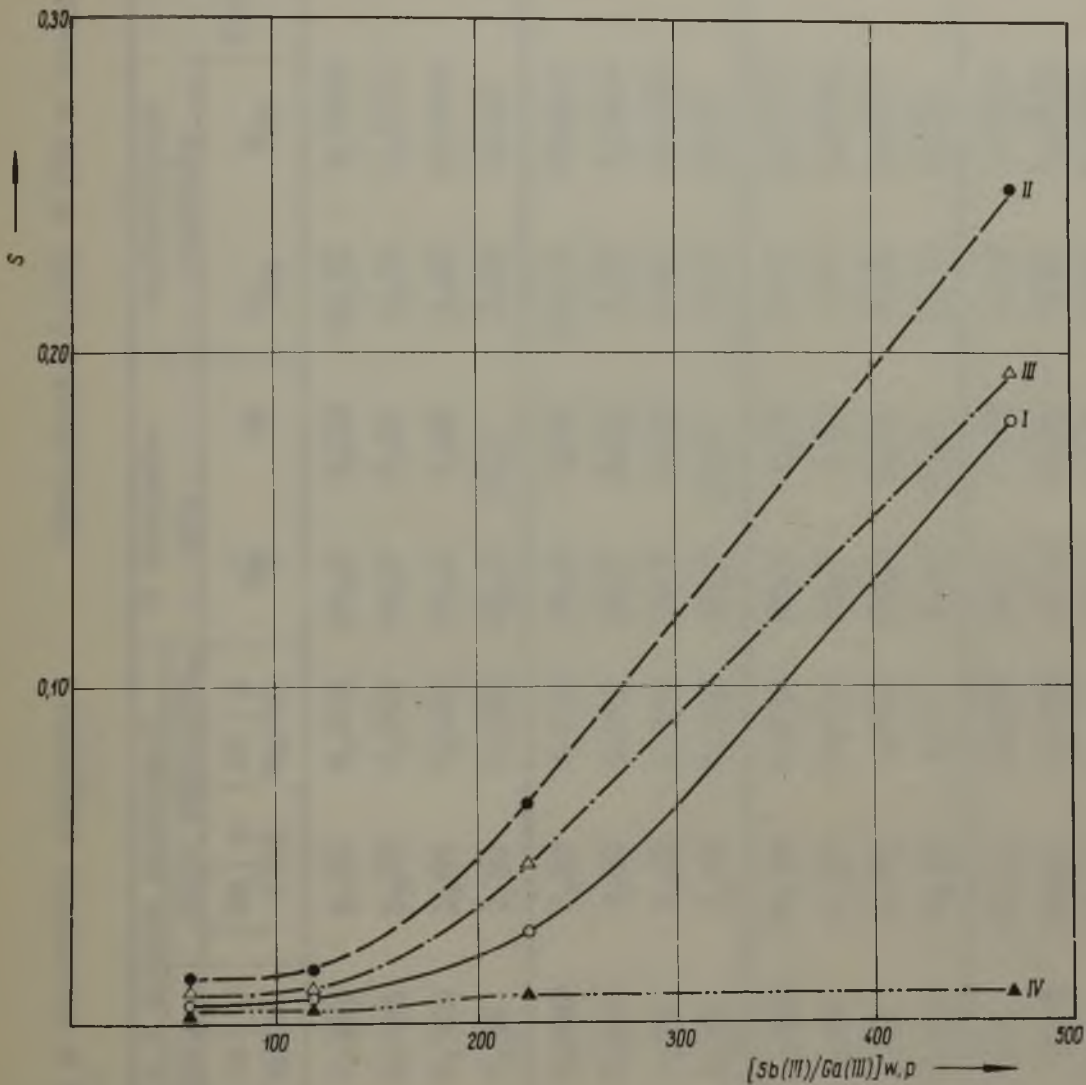
Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że procent ekstrakcji galu i antymonu rośnie ze wzrostem stężenia aktywnego ekstrahenta. Przy wartości stosunku stężeń $Sb / III /$ i $Ga / III /$ w roztworze wyjściowym procent ekstrakcji galu $/ III /$ zmienia się nieznacznie i wykazuje wysoką wartość, natomiast procent ekstrakcji antymonu $/ III /$ nieco warasta osiągnając wartość kilku procent. Znaczny wzrost

procentu ekstrakcji antymonu /III/ obserwuje się przy najwyższym stosunku Sb /III/ i Ga /III/ w roztworze wyjściowym dla stężeń galu do $16 \times$ Ga/ml.

Tablica 9 - Ekstrakcja gale w obecności antymonu
/III/

Ekstrahent: 0,05 M TBP w benzynie

lp.	Stężenie początkowe		Stężenie w stanie równowagi				% ekstrakcji		Współczynnik podziału		Stosunek rozdzielenia $S = \frac{[Sb]_o}{[Ga]_o} / \frac{[Sb]_{w,p}}{[Ga]_{w,p}}$
	$[Ga]_{\delta}$ w.p. /ml	$[Sb]_{w,p}$ mg/ml	faza wodna		faza organiczna		Ga	Sb	D_{Ga}	D_{Sb}	
			$[Ga]_{\delta}$ w /ml	$[Sb]_{w}$ w mg/ml	$[Ga]_o$ w /ml	$[Sb]_o$ w mg/ml					
1	4,00	0,228	0,33	0,227	3,17	0,001	79,2	0,44	3,82	0,0044	0,0055
2	4,00	0,470	0,34	0,467	3,16	0,003	78,9	0,64	3,76	0,0064	0,0081
3	4,00	0,940	0,85	0,920	3,15	0,020	78,7	2,13	3,71	0,0217	0,027
4	4,00	1,88	0,88	1,62	3,12	0,264	78,0	14,0	3,55	0,163	0,180
5	8,00	0,456	1,71	0,451	6,29	0,005	78,6	1,10	3,69	0,0111	0,014
6	8,00	0,940	1,74	0,928	6,26	0,012	78,3	1,23	3,60	0,0129	0,016
7	8,00	1,88	1,76	1,78	6,24	0,097	78,0	5,16	3,55	0,0545	0,066
8	8,00	3,76	1,82	3,04	6,18	0,722	77,2	19,2	3,40	0,237	0,249
9	16,00	0,912	3,53	0,905	12,47	0,007	77,9	0,77	3,53	0,0073	0,0099
10	16,00	1,88	3,60	1,87	12,40	0,015	77,5	0,80	3,44	0,0080	0,0103
11	16,00	3,76	3,65	3,62	12,35	0,139	77,2	3,70	3,38	0,0384	0,048
12	16,00	7,52	3,75	6,40	12,25	1,12	76,5	14,9	3,27	0,175	0,194
13	32,00	1,83	7,59	1,82	24,41	0,008	76,3	0,33	3,22	0,0033	0,0050
14	32,00	3,78	7,61	3,85	24,39	0,011	76,1	0,29	3,20	0,0029	0,0038
15	32,00	7,52	7,74	7,47	24,26	0,054	75,8	0,72	3,13	0,0072	0,0095
16	32,00	15,08	8,00	14,93	24,00	0,110	75,0	0,73	3,00	0,0074	0,0097



Rys.9. Ekstrakcja galu (III) w obecności antymonu (III)

Ekstrahent 0,05 M TBP w benzenie

Zależność stosunku rozdziału $S = \frac{[Sb(III)/Ga(III)]_o}{[Sb(III)/Ga(III)]_w,p}$ od stosunku $[Sb(III)/Ga(III)]_w,p$

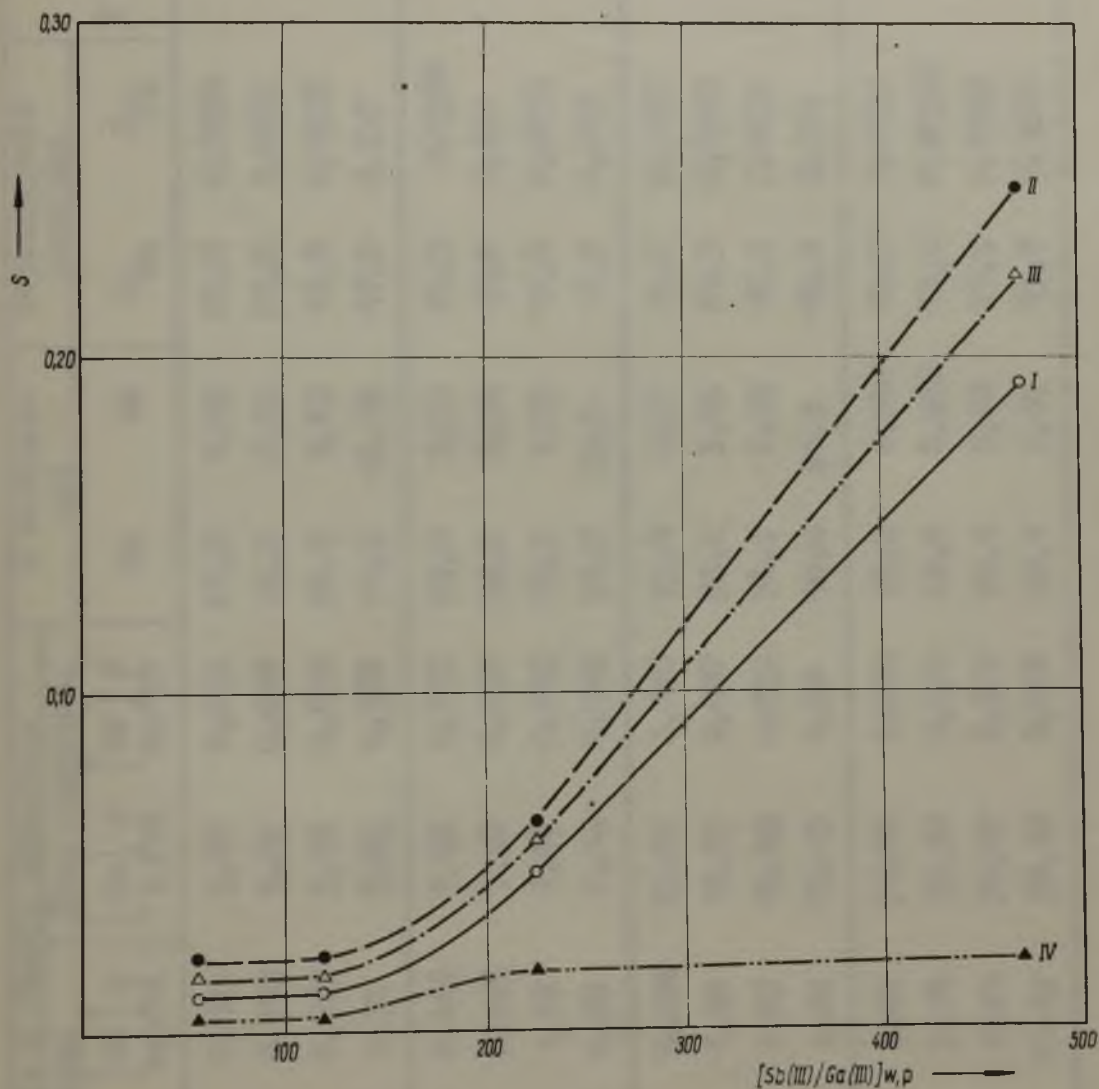
I - 4 γ /ml Ga(III)
II - 8 γ /ml Ga(III)

III - 16 γ /ml Ga(III)
IV - 32 γ /ml Ga(III)

Tablica 10 - Ekstrakcja galu w obecności antymonu
/III/

Ekstrahent: 0,075 M TBP w benzynie

Lp.	Stężenie początkowe		Stężenie w stanie równowagi				% ekstrakcji		Współczynnik rozdzielenia		Stosunek rozdzielenia $S = \frac{[Sb]_o}{[Ga]_o} / \frac{[Sb]_{w,p}}{[Ga]_{w,p}}$
	$[Ga]_{w,p}$ [g/ml]	$[Sb]_{w,p}$ [mg/ml]	faza wodna		faza organiczna		Ga	Sb	D_{Ga}	D_{Sb}	
	$[Ga]_o$ [g/ml]	$[Sb]_o$ [mg/ml]	$[Ga]_w$ [g/ml]	$[Sb]_w$ [mg/ml]	$[Ga]_o$ [g/ml]	$[Sb]_o$ [mg/ml]					
1	4,00	0,228	0,34	0,226	3,66	0,002	91,5	0,88	10,76	0,0033	0,0096
2	4,00	0,470	0,37	0,465	3,63	0,005	90,7	1,06	9,81	0,0107	0,0117
3	4,00	0,940	0,39	0,900	3,61	0,040	90,2	4,26	9,26	0,0444	0,0472
4	4,00	1,88	0,41	1,56	3,59	0,325	89,8	17,3	8,76	0,208	0,193
5	8,00	0,456	0,72	0,447	7,23	0,009	91,0	1,98	10,11	0,0201	0,0217
6	8,00	0,990	0,75	0,921	7,25	0,019	90,7	2,02	9,67	0,0206	0,0223
7	8,00	1,83	0,78	1,78	7,22	0,104	90,2	5,53	9,26	0,0584	0,0613
8	8,00	3,76	0,86	2,92	7,14	0,842	89,3	22,4	8,31	0,233	0,251
9	16,00	0,912	1,46	0,899	14,54	0,013	90,9	1,42	9,96	0,0144	0,0157
10	16,00	1,88	1,50	1,85	14,50	0,027	90,7	1,44	9,67	0,0146	0,0158
11	16,00	3,76	1,57	3,57	14,43	0,193	90,2	5,13	9,19	0,0541	0,0568
12	16,00	7,52	1,75	6,03	14,25	1,44	89,1	19,1	8,14	0,237	0,215
13	32,00	1,83	3,10	1,82	28,90	0,006	90,3	0,33	9,32	0,0033	0,00364
14	32,00	3,76	3,18	3,75	28,82	0,013	90,2	0,35	9,06	0,0035	0,00384
15	32,00	7,52	3,30	7,40	28,70	0,120	89,7	1,59	8,70	0,0162	0,0173
16	32,00	15,04	4,16	14,78	27,84	0,262	87,0	1,74	6,45	0,177	0,020



Rys.10. Ekstrakcja galu (III) w obecności antymonu (III)

Ekstrahent: 0,075 M TBP w benzenie

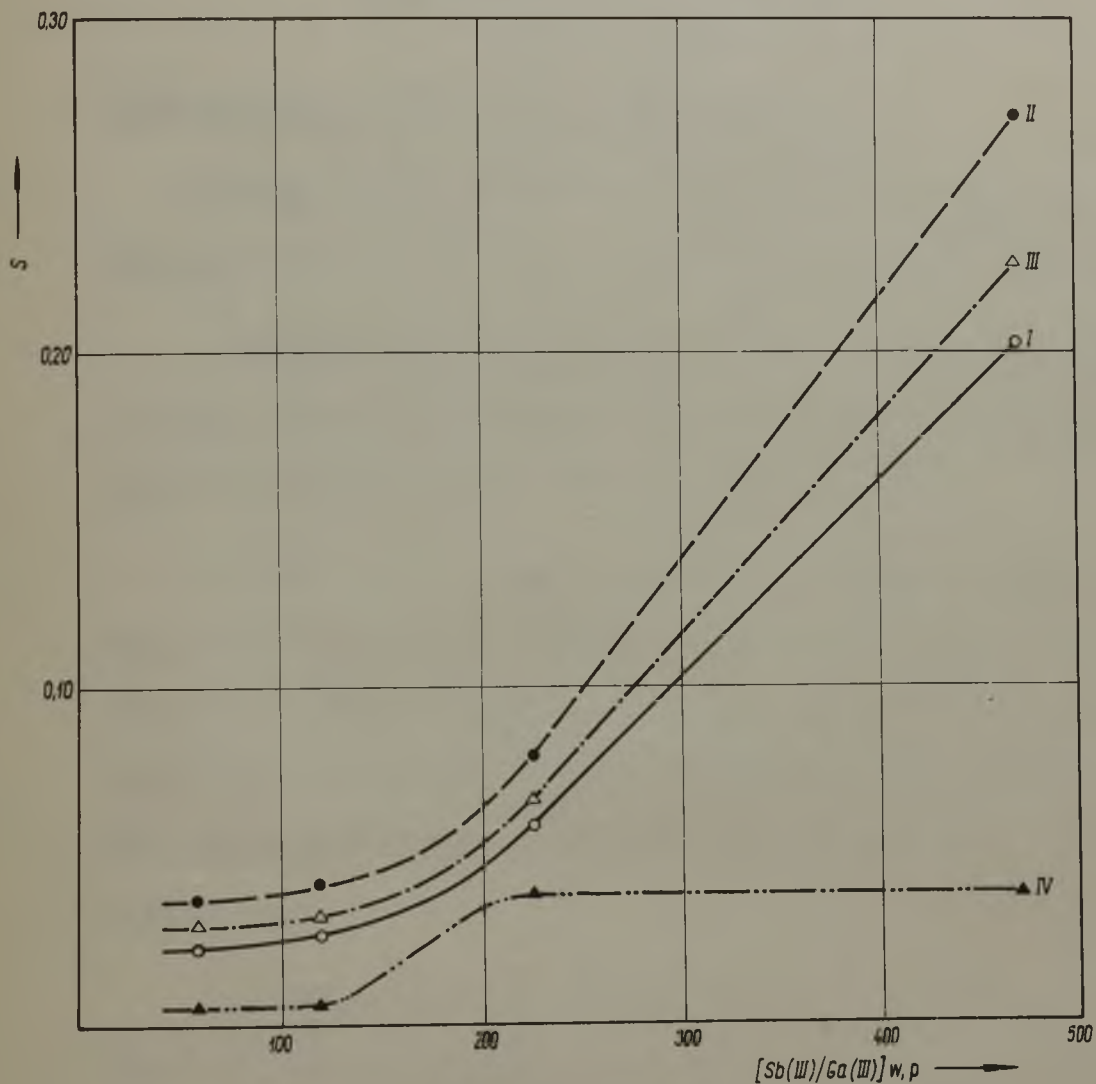
Zależność stosunku rozdziału $S = \frac{[Sb(III)/Ga(III)]_o}{[Sb(III)/Ga(III)]_w,p}$ od stosunku $[Sb(III)/Ga(III)]_w,p$

I - 4 γ /ml Ga(III)
II - 8 γ /ml Ga(III)

III - 16 γ /ml Ga(III)
IV - 32 γ /ml Ga(III)

Tablica 11 - Ekstrakcja galu w obecności antymonu Ekstrahent: 0,1 M TBP w benzynie
/III/ /III/

Lp.	Stężenie początkowe		Stężenie w stanie równowagi				% ekstrakcji		Współczynnik podziału		S = $\frac{[\frac{Sb}{Ga}]_o}{[\frac{Sb}{Ga}]_{v.p}}$
	$[\frac{Ga}{\delta}]_{v.p}$	$[\frac{Sb}{\delta}]_{v.p}$	faza wodna		faza organiczna		Ga	Sb	D_{Ga}	D_{Sb}	
	g/ml	mg/ml	$[\frac{Ga}{\delta}]_w$	$[\frac{Sb}{\delta}]_w$	$[\frac{Ga}{\delta}]_o$	$[\frac{Sb}{\delta}]_o$					
1	4,00	0,228	0,14	0,223	3,86	0,005	96,5	2,19	27,6	0,0224	0,0227
2	4,00	0,470	0,19	0,458	3,89	0,012	95,2	2,55	20,0	0,0262	0,0268
3	4,00	0,940	0,21	0,897	3,79	0,033	94,7	5,63	18,0	0,0598	0,0595
4	4,00	1,88	0,22	1,52	3,72	0,360	94,6	19,15	17,2	0,237	0,203
5	8,00	0,456	0,34	0,440	7,66	0,016	95,8	3,51	22,5	0,0364	0,0366
6	8,00	0,940	0,40	0,903	7,60	0,037	95,2	3,94	19,0	0,041	0,0415
7	8,00	1,88	0,43	1,73	7,57	0,142	94,7	7,55	17,6	0,0798	0,0799
8	8,00	3,76	0,44	2,80	7,56	0,960	94,5	25,5	17,2	0,343	0,270
9	16,00	0,912	0,72	0,886	15,28	0,026	95,4	2,85	21,2	0,0293	0,0298
10	16,00	1,88	0,75	1,82	15,25	0,037	95,2	3,03	20,3	0,0313	0,0318
11	16,00	3,76	0,85	3,52	15,15	0,239	94,7	6,35	17,8	0,0678	0,0672
12	16,00	7,52	0,95	5,92	15,05	1,60	94,0	21,3	15,8	0,271	0,226
13	32,00	1,83	1,60	1,82	30,40	0,010	95,0	0,547	19,0	0,0050	0,00577
14	32,00	3,76	1,63	3,74	30,37	0,021	94,9	0,558	18,6	0,00562	0,00588
15	32,00	7,52	1,73	7,24	30,27	0,277	94,6	3,68	17,5	0,0382	0,0389
16	32,00	15,04	1,90	14,49	30,10	0,552	94,1	3,67	15,8	0,0381	0,0390



Rys.11. Ekstrakcja galu (III) w obecności antymonu (III)
 Ekstrahent 0,1 M TBP w benzenie
 Zależność stosunku rozdziału $S = \frac{[Sb(III)/Ga(III)]_o}{[Sb(III)/Ga(III)]_{w,p}}$
 od stosunku $[Sb(III)/Ga(III)]_{w,p}$

I - 4 γ /ml Ga(III)	III - 16 γ /ml Ga(III)
II - 8 γ /ml Ga(III)	IV - 32 γ /ml Ga(III)

16.3. Ekstrakcja galu /III/ i arsenu /V/
roztworami TBP w benzynie.

Sporządzenie roztworów wyjąciowych:

Roztwór galu /III/ o stężeniu 200 γ Ga/ml w 6 N HCl
wporządzone według postępowania opisanego w rozdziale 16.

Roztwór arsenu /V/ w 6 N HCl o stężeniu około 50 mg
As/ml, sporządzono przez rozpuszczenie odważonej ilości
pięciotlenku arsenu w 6 N kwasie solnym.

Z tak otrzymanych roztworów pobrano próbki o określe-
nej objętości i po zalazaniu uzupełniono je w kolbce mia-
rowej 6 N kwasem solnym. W ten sposób przygotowano cztery
roztwory, z których każdy zawierał gal /III/ w ilości
32 γ /ml oraz arsen /V/ w około 50, 100, 200 i 400-krotnym
nadmiarze.

Z każdego z tych czterech roztworów przez rozcieńcze-
nie 6 N kwasem solnym przygotowano dalsze roztwory o mnie-
szym stężeniu galu.

Stężenie arsenu w roztworach przed ekstrakcją oraz w
fazie wodnej w stanie równowagi oznaczano metodą koloryme-
tryczną. Otrzymane wyniki w obu przypadkach były niemal iden-
tyczne. Jest to dowodem, że arsen /V/ nie ulega /w wyrażonej
procencie/ ekstrakcji jak rozcieńczonymi roztworami fosfo-
ranu trój-n-butylowego.

Arsen /V/ w fazie organicznej w stanie równowagi ozna-
czano jako błękit arsenolibdenowy. W tym celu przeprowa-

dzano trzy-krotną reekstrakcję fazy organicznej równymi objętościami wody. Reekstrakty łączono razem dodawano stężonego kwasu azotowego i po odparowaniu oznaczano arsen metodą kolorymetryczną opisaną w rozdziale 12.3.

Stężenie galu w fazie wodnej w stanie równowagi oznaczano przy użyciu rodniny B /rozdz. 12.1./, zaś stężenie galu w fazie organicznej w stanie równowagi wyliczano z różnicy jego stężeń w fazie wodnej przed ekstrakcją i w stanie równowagi. Wyniki przeprowadzonych badań zestawiono w tablicach 12, 13, 14 i przedstawiono na rysunkach 12, 13, 14.

Opisanie wyników

Z zamieszczonych na rysunkach 12, 13, 14 krzywych, które przedstawiają zależność stosunku rozdziału od początkowego stosunku stężeń arsenu /V/ i galu /III/ widać, że kształt krzywych w badanych zakresie stężeń aktywnego ekstrahenta jest podobny.

Ze wzrostem stężenia galu, obserwuje się nieznaczne obniżenie wartości stosunku rozdziału S, natomiast wartość S zwiększa się nieznacznie ze wzrostem stężenia fosforanu trój-n-butylowego.

Na podstawie uzyskanych wyników, które zestawiono w tablicach 12, 13, 14 można stwierdzić, że procent ekstrakcji galu /III/ i arsenu /V/ rośnie ze wzrostem stężenia aktywnego ekstrahenta.

Procent ekstrakcji galu jest wysoki i prawie nie zależy od stężeń obu składników w roztworze przed ekstrakcją.

Procent ekstrakcji arsenu /V/ nieznacznie maleje wraz ze wzrostem stosunku stężeń obu składników. Należy podkreślić, że procent ekstrakcji arsenu /V/ jest bardzo niski i dzięki temu istnieje możliwość oddzielenia galu od arsenu.

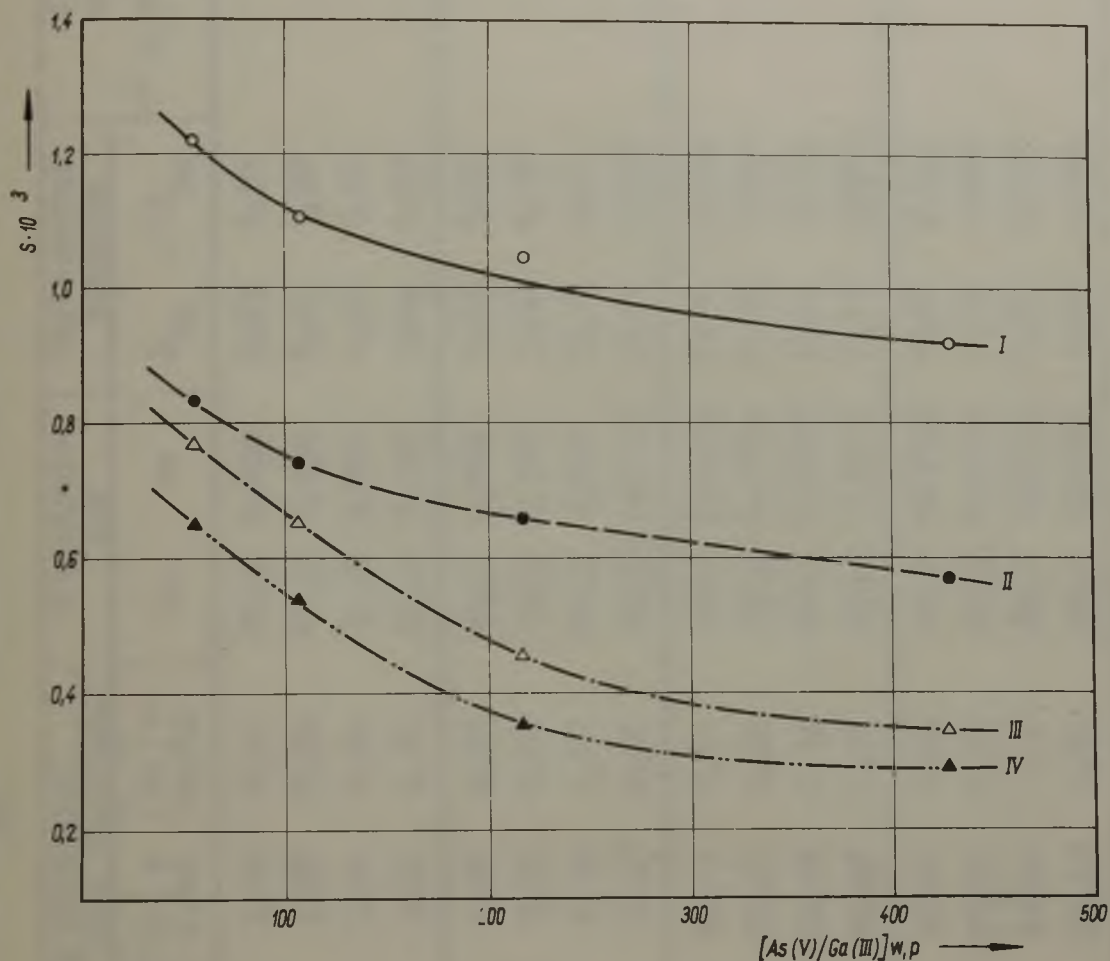
Tablica 12 - Ekstrakcja galu w obecności arsenu

Ekstrahent: 0,05 M TBP w benzynie

/III/

/V/

Lp.	Stężenie początkowe		Stężenie w stanie równowagi				% ekstrakcji		Współczynnik rozdzielenia		Stosunek rozdzielenia $10^3 S = \frac{[As]_o}{[Ga]_o} / \frac{[As]_{w.p.}}{[Ga]_{w.p.}}$
	$[Ga]_{w.p.}$ γ/ml	$[As]_{w.p.}$ mg/ml	faza wodna		faza organiczna		Ga	As	D_{Ga}	$10^3 D_{As}$	
	$[Ga]_{w.p.}$ γ/ml	$[As]_{w.p.}$ mg/ml	$[Ga]_w$ γ/ml	$[As]_w$ mg/ml	$[Ga]_o$ γ/ml	$[As]_o$ mg/ml					
1	4,00	0,219	1,16	0,219	2,84	0,19	71,0	0,0370	2,45	0,870	1,22
2	4,00	0,424	1,11	0,424	2,89	0,34	72,2	0,0302	2,60	0,800	1,11
3	4,00	0,864	1,07	0,863	2,93	0,65	73,3	0,0752	2,74	0,752	1,05
4	4,00	1,71	1,12	1,71	2,88	1,13	72,0	0,0661	2,57	0,660	0,920
5	8,00	0,438	2,30	0,438	5,70	0,26	71,3	0,0394	2,48	0,594	0,833
6	8,00	0,843	2,11	0,843	5,89	0,46	73,7	0,0542	2,79	0,542	0,737
7	8,00	1,73	2,03	1,73	5,97	0,85	74,6	0,0492	2,94	0,492	0,660
8	8,00	3,41	2,29	3,41	5,71	1,39	71,3	0,0408	2,49	0,408	0,570
9	16,00	0,876	4,45	0,876	11,55	0,49	72,2	0,0360	2,59	0,560	0,775
10	16,00	1,70	4,29	1,70	11,71	0,81	73,1	0,0477	2,73	0,477	0,652
11	16,00	3,46	4,20	3,46	11,80	1,16	73,7	0,0335	2,81	0,335	0,456
12	16,00	6,82	4,59	6,82	11,46	1,71	71,7	0,0344	2,49	0,251	0,350
13	32,00	1,73	9,15	1,73	22,85	0,81	71,4	0,0464	2,50	0,464	0,650
14	32,00	3,40	8,64	3,40	23,36	1,34	72,9	0,0394	2,70	0,394	0,540
15	32,00	6,91	8,48	6,91	23,52	1,80	73,5	0,0261	2,77	0,261	0,355
16	32,00	13,64	8,72	13,64	23,28	2,89	72,8	0,0212	2,67	0,212	0,283



Rys.12. Ekstrakcja galu (III) w obecności arsenu (V)

Ekstrahent: 0,05 M TBP w benzenie

Zależność stosunku rozdzielenia $S = \frac{[As(V)/Ga(III)]_o}{[As(V)/Ga(III)]_{w,p}}$ od stosunku $[As(V)/Ga(III)]_{w,p}$

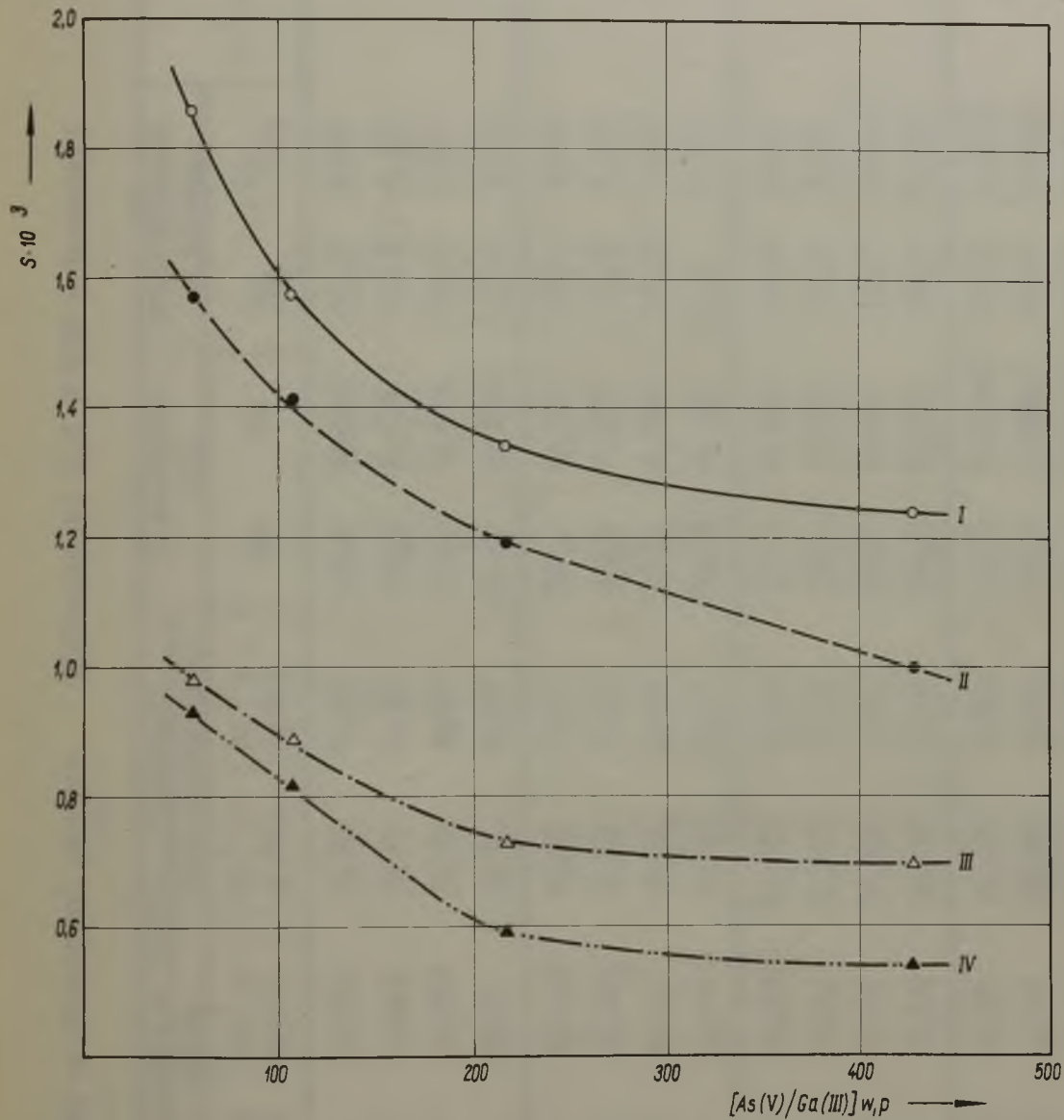
I - 4 γ /ml Ga(III)
 II - 8 γ /ml Ga(III)

III - 16 γ /ml Ga(III)
 IV - 32 γ /ml Ga(IV)

Tablica 13 - Ekstrakcja galu w obecności arsenu

Ekstrahent: 0,075 N TAP w benzynie

Lp.	Stężenie początkowe		Stężenie w stanie równowagi				% ekstrakcji		Współczynnik rozdzielenia		Stosunek rozdzielenia $10^3 S = \frac{[As]_o}{[Ga]_o} / \frac{[As]_{w,p}}{[Ga]_{w,p}}$
	$[Ga]_{w,p}$ g/ml	$[As]_{w,p}$ mg/ml	faza wodna		faza organiczna		Ga	As	D_{Ga}	$10^3 D_{As}$	
			$[Ga]_w$ g/ml	$[As]_w$ mg/ml	$[Ga]_o$ g/ml	$[As]_o$ mg/ml					
1	4,00	0,219	0,75	0,219	3,25	0,33	81,3	0,151	4,43	1,51	1,86
2	4,00	0,424	0,71	0,424	3,29	0,55	82,3	0,130	4,63	1,30	1,57
3	4,00	0,864	0,68	0,863	3,32	0,96	83,0	0,111	4,83	1,11	1,34
4	4,00	1,71	0,73	1,71	3,27	1,73	81,8	0,101	4,43	1,01	1,24
5	8,00	0,438	1,35	0,438	6,65	0,57	83,2	0,130	4,92	1,30	1,57
6	8,00	0,848	1,30	0,847	6,70	1,00	83,8	0,113	5,16	1,13	1,41
7	8,00	1,73	1,26	1,73	6,74	1,73	84,3	0,100	5,35	1,00	1,19
8	8,00	3,41	1,31	3,41	6,69	2,86	83,8	0,0833	5,11	0,833	1,00
9	16,00	0,876	2,71	0,876	13,29	0,71	83,0	0,0812	4,91	0,812	0,978
10	16,00	1,70	2,63	1,70	13,37	1,26	83,5	0,0741	5,08	0,741	0,890
11	16,00	3,46	3,57	3,46	13,43	2,12	84,0	0,0613	5,23	0,613	0,731
12	16,00	6,82	2,73	6,82	13,27	3,96	82,8	0,0581	4,86	0,581	0,699
13	32,00	1,75	5,84	1,75	26,16	1,33	81,7	0,0759	4,43	0,759	0,928
14	32,00	3,40	5,59	3,40	26,41	2,30	82,5	0,0676	4,72	0,676	0,821
15	32,00	6,91	5,47	6,91	26,33	3,40	82,8	0,0492	4,36	0,492	0,593
16	32,00	13,64	5,61	13,63	26,39	6,10	82,5	0,0447	4,71	0,447	0,541



Rys.13. Ekstrakcja galu (III) w obecności arsenu (V)

Ekstrahent: 0,075 M TBP w benzenie

Zależność stosunku rozdziału $S = \frac{[As(V)/Ga(III)]_o}{[As(V)/Ga(III)]_{w,p}}$ od stosunku $[As(V)/Ga(III)]_{w,p}$

I - 4 γ /ml Ga(III)
 II - 8 γ /ml Ga(III)

III - 16 γ /ml Ga(III)
 IV - 32 γ /ml Ga(III)

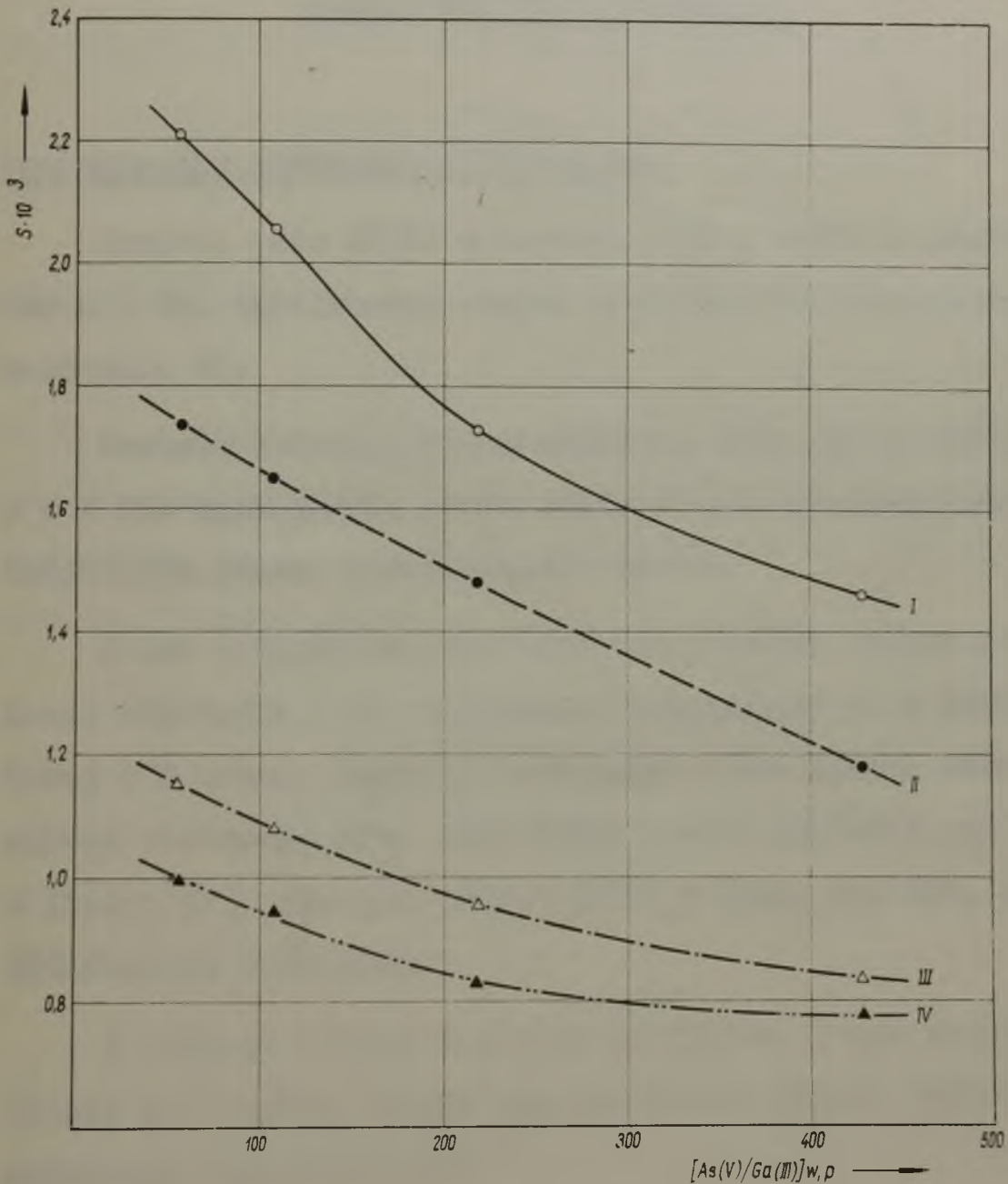
Tablica 14 - Ekstrakcja galu w obecności arsenu

Ekstrahent: 0,1 M TBP w benzynie

/III/

/V/

Lp.	Stężenie początkowe		Stężenie w stanie równowagi				% ekstrakcji		Współczynnik podziału		Stosunek rozdzielenia $10^3 S = \frac{[As]_o}{[Ga]_o} / \frac{[As]_{w,p}}{[Ga]_{w,p}}$
	$[Ga]_{w,p}$ g/ml	$[As]_{w,p}$ mg/ml	faza wodna		faza organiczna		Ga	As	D_{Ga}	$10^3 D_{As}$	
			$[Ga]_w$ g/ml	$[As]_w$ mg/ml	$[Ga]_o$ g/ml	$[As]_o$ mg/ml					
1	4,00	0,219	0,28	0,219	3,72	0,45	93,0	0,206	13,3	3,06	2,21
2	4,00	0,424	0,22	0,424	3,73	0,83	94,5	0,196	17,2	1,96	2,06
3	4,00	0,864	0,20	0,862	3,80	1,42	95,0	0,164	19,0	1,65	1,73
4	4,00	1,71	0,24	1,71	3,76	2,37	94,0	0,133	15,7	1,33	1,47
5	8,00	0,433	0,44	0,437	7,56	0,72	99,5	0,164	17,2	1,65	1,74
6	8,00	0,848	0,40	0,847	7,60	1,33	95,0	0,157	19,0	1,57	1,65
7	8,00	1,73	0,36	1,73	7,64	2,45	95,5	0,142	21,2	1,42	1,43
8	8,00	3,41	0,47	3,41	7,53	3,31	94,2	0,112	16,0	1,12	1,13
9	16,00	0,876	0,95	0,875	15,05	0,95	94,1	0,109	15,9	1,09	1,13
10	16,00	1,70	0,88	1,70	15,12	1,73	94,5	0,102	17,2	1,02	1,03
11	16,00	3,46	0,79	3,46	15,21	3,15	95,1	0,091	19,3	0,910	0,959
12	16,00	6,82	0,92	6,82	15,03	5,42	94,3	0,075	16,4	0,750	0,841
13	32,00	1,75	1,96	1,75	30,04	1,65	93,8	0,0942	15,3	0,942	1,00
14	32,00	3,40	1,74	3,40	30,26	3,04	94,6	0,0393	17,4	0,893	0,948
15	32,00	6,91	1,64	6,91	30,36	5,46	94,8	0,0790	13,5	0,790	0,833
16	32,00	13,64	1,71	13,63	30,29	8,30	94,7	0,0645	17,7	0,646	0,630



Rys.14. Ekstrakcja galu (III) w obecności arsenu (V)
 Ekstrahent: 0,1 M IBP w benzenie.
 Zależność stosunku rozdziału $S = \frac{[As(V)/Ga(III)]_o}{[As(V)/Ga(III)]_{w,p}}$
 od stosunku $[As(V)/Ga(III)]_{w,p}$

I - 4 γ /ml Ga(III)	III - 16 γ /ml Ga(III)
II - 8 γ /ml Ga(III)	IV - 32 γ /ml Ga(III)

16.4. Ekstrakcja galu /III/ i arsenu /III/

roztworami TBP w benzynie

Sporządzenie roztworów wyjściowych

Roztwór galu /III/ o stężeniu 200 μ Ga/ml w roztworze 6 N HCl sporządzono według postępowania opisanego w rozdziale 16.

Roztwór arsenu /III/ o stężeniu około 50 μ As/ml w 6 N HCl sporządzono przez rozтворzenie odważonej ilości trójtlenku arsenu w 6 N kwasie solnym.

Z tak przygotowanych roztworów pobrano próbki o określonej objętości i po zmieszaniu uzupełniono je w kolbie miarowej 6 N kwasem solnym. Postępując w ten sposób otrzymano cztery roztwory, przy czym każdy z nich zawierał gal /III/ w ilości 32 μ /ml oraz arsen /III/ w około 50, 100, 200, 400-krotnym nadmiarze.

Z każdego z tych czterech roztworów, przez rozcieńczenie 6 N kwasem solnym przygotowywano dalsze roztwory o mniejszym stężeniu galu.

Stężenie arsenu w roztworach przed ekstrakcją oraz w fazie wodnej w stanie równowagi oznaczano metodą kolorymetryczną opisaną w rozdziale 12.3.

Stężenie galu w fazie wodnej w stanie równowagi oznaczano kolorymetrycznie przy użyciu rodaniny B /rozdział

Stężenie arsenu oraz galu w fazie organicznej w stanie równowagi wyliczono z różnicy stężeń tych składników w fazie wodnej przed ekstrakcją i w stanie równowagi.

Otrzymane wyniki zebrano w tablicach 15, 16, 17 i przedstawiono graficznie na rysunkach 15, 16, 17.

Opis wyników

Zależność stosunku rozdziła od początkowego stosunku stężeń As /III/ i Ga /III/ przedstawiono na rysunkach 15, 16, 17. Krzywe przedstawiające tę zależność wskazują na decydujący wpływ stężenia fosforanu trój n-butyłowego w stosowanym ekstrakencie.

Podkreślić jednak należy, że w badanym układzie benzen użyty jako rozcieńczalnik, względem arsenu /III/ spełnia również rolę aktywnego ekstrahenta. W literaturze opisano warunki ekstrakcji arsenu /III/ benzenu z roztworów kwasów halogenowodorowych /200/.

W celu porównania procentu ekstrakcji arsenu /III/ w badanym układzie, benzenu oraz roztworami TBP w benzenu, przeprowadzono dodatkowe próby ekstrakcji powyższego układu czystym benzenu.

Stwierdzono, że procent ekstrakcji arsenu /III/ benzenu dla poszczególnych roztworów wynosi od około 14 - 23 %, natomiast przy użyciu jako ekstrahenta 0,05 M roztworu TBP w benzenu wynosi on odpowiednio od około 28 - 56 %.

Z kształtu krzywych zamieszczonych na rys. 15 i 16 można sądzić o niekorzystnym stosunku stężeń makro i mikroskładnika w fazie organicznej po ekstrakcji. Powyższy fakt szczególnie jasnkrawo obrazują krzywe III i IV na rys. 15.

Krzywe od I do IV zamieszczone na rys. 17 wskazują na niezbyt korzystne rozdzielenie obu składników oraz na fakt, że stosunek rozdzielenia zależy w niewielkim stopniu od początkowego stosunku stężeń arsenu /III/ i galu /III/ w roztworze przed ekstrakcją.

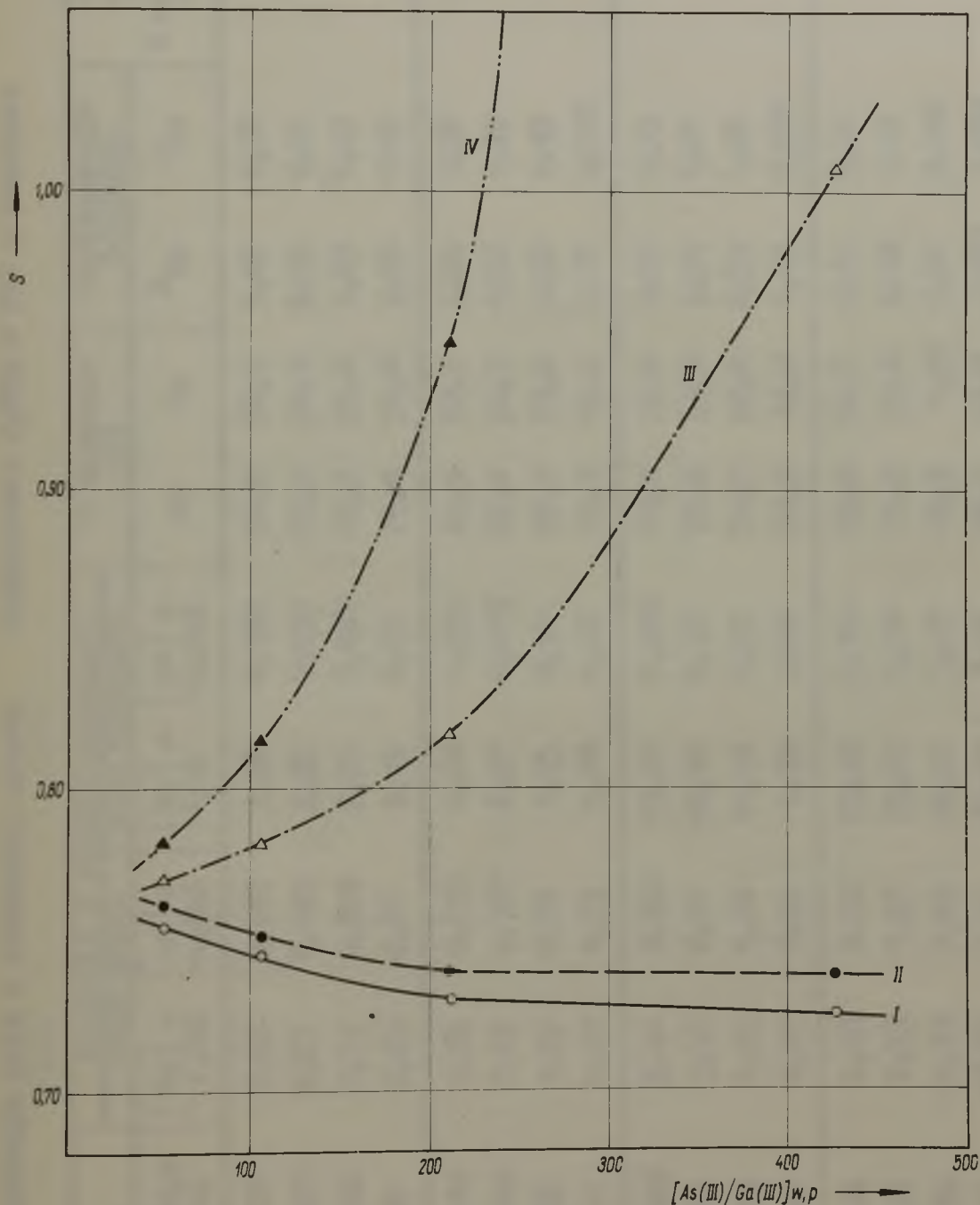
Z danych zawartych w tablicach 15, 16, 17 wynika, że procent ekstrakcji galu /III/ i arsenu /III/ zwiększa się ze wzrostem stężenia fosforanu trój n-butylowego, natomiast maleje ze wzrostem stosunku stężeń As /III/ i Ga /III/ w roztworze wyjściowym.

Obniżenie procentu ekstrakcji galu jest duże dla wyższych stężeń galu w roztworze przed ekstrakcją i bardzo wyraźnie zaznacza się dla najniższego stężenia aktywnego ekstrahenta.

Tablica 15 - Ekstrakcja galu w obecności arsenu Ekstrahent 0,05 M TBP w benzynie

/III/ /III/

Lp.	Stężenie początkowe		Stężenie w stanie równowagi				% ekstrakcji		Współczynnik podziału		S = $\frac{[As]_o}{[Ga]_o} / \frac{[As]_{w,p}}{[Ga]_{w,p}}$
			faza wodna		faza organiczna		Ga	As	D _{Ga}	D _{As}	
	[Ga] _{w,p} g/ml	[As] _{w,p} mg/ml	[Ga] _w g/ml	[As] _w mg/ml	[Ga] _o g/ml	[As] _o mg/ml					
1	4,00	0,207	1,03	0,093	2,92	0,114	73,5	55,1	2,70	1,22	0,754
2	4,00	0,420	1,12	0,195	2,88	0,225	72,1	53,6	2,57	1,15	0,745
3	4,00	0,840	1,23	0,415	2,77	0,425	69,2	50,6	2,25	1,02	0,730
4	4,00	1,70	1,47	0,92	2,53	0,78	63,3	45,8	1,72	0,843	0,725
5	8,00	0,414	2,25	0,187	5,75	0,227	71,9	54,8	2,56	1,21	0,762
6	8,00	0,840	2,43	0,401	5,57	0,439	69,6	52,3	2,29	1,09	0,751
7	8,00	1,68	2,78	0,67	5,22	0,81	65,3	48,2	1,88	0,931	0,740
8	8,00	3,41	3,48	1,99	4,52	1,42	56,5	41,7	1,30	0,713	0,738
9	16,00	0,823	5,02	0,390	10,98	0,438	68,6	52,8	2,19	1,12	0,770
10	16,00	1,63	5,77	0,84	10,23	0,84	63,9	50,0	1,77	1,00	0,782
11	16,00	3,36	7,33	1,87	8,67	1,49	54,2	44,3	1,18	0,793	0,813
12	16,00	6,81	10,41	4,21	5,59	2,60	34,9	38,2	0,537	0,618	1,09
13	32,00	1,66	11,56	0,83	20,44	0,83	63,87	50,0	1,77	1,00	0,782
14	32,00	3,36	13,65	1,79	18,35	1,57	57,4	46,8	1,34	0,878	0,816
15	32,00	6,72	17,90	3,91	14,10	2,81	44,1	41,8	0,738	0,719	0,950
16	32,00	13,60	26,22	9,73	5,78	3,87	18,1	28,5	0,220	0,397	1,57



Rys.15. Ekstrakcja galu (III) w obecności arsenu (III)

Ekstrahent: 0,05 M TBP w benzenie

Zależność stosunku rozdziału $S = \frac{[As(III)/Ga(III)]_o}{[As(III)/Ga(III)]_{w,p}}$ od stosunku $[As(III)/Ga(III)]_{w,p}$

I - 4 γ/ml Ga(III)
II - 8 γ/ml Ga(III)

III - 16 γ/ml Ga(III)
IV - 32 γ/ml Ga(III)

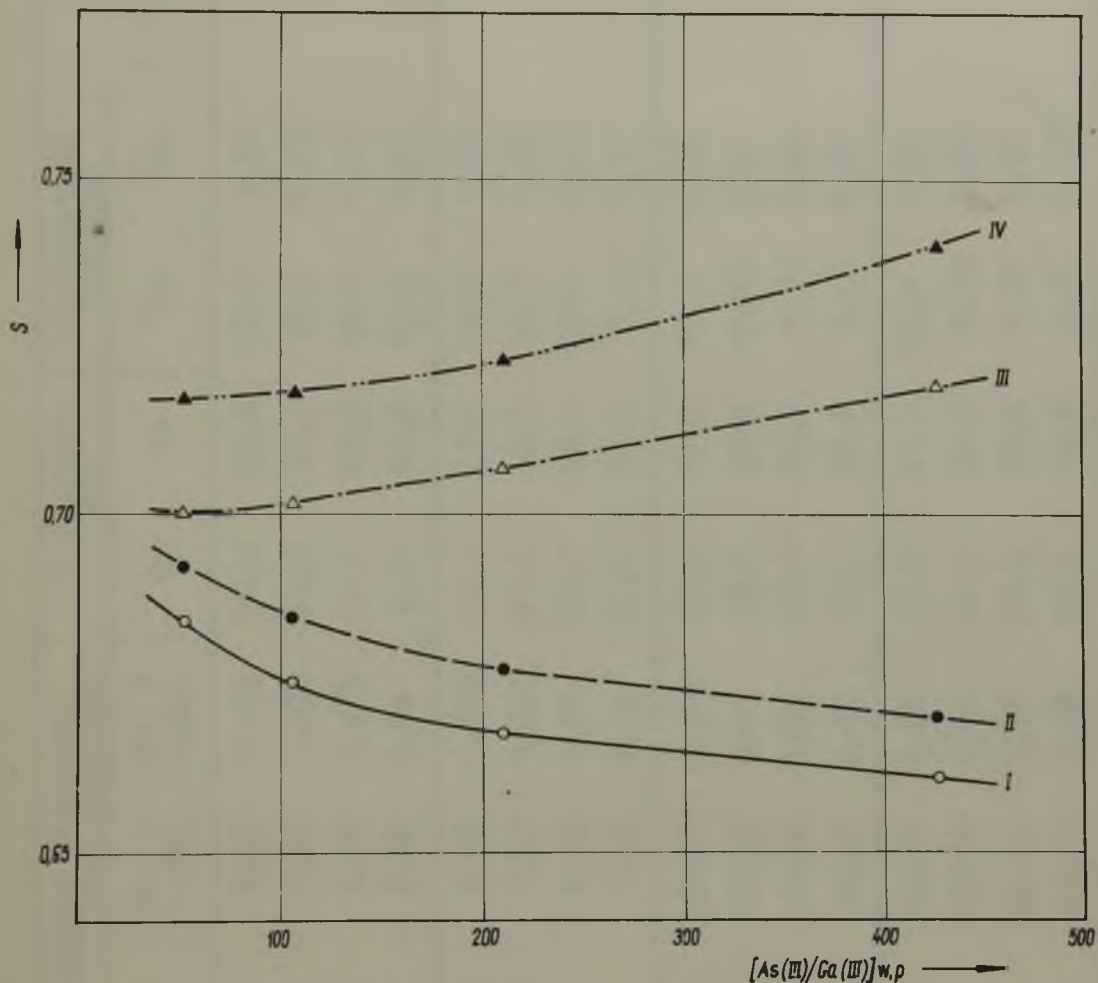
Tablica 16 - Ekstrakcja galu w obecności arsenu

Ekstrahent: 0,075 M TBP w benzynie

/III/

/III/

Lp.	Stężenie początkowe		Stężenie w stanie równowagi				% ekstrakcji		Współczynnik podziału		Stosunek rozdzielenia $S = \left[\frac{As}{Ga} \right]_o / \left[\frac{As}{Ga} \right]_{w,p}$
	$[Ga]_{w,p}$ g/ml	$[As]_{w,p}$ mg/ml	faza wodna		faza ogranicz.		Ga	As	D_{Ga}	D_{As}	
			$[Ga]_w$ g/ml	$[As]_w$ mg/ml	$[Ga]_o$ g/ml	$[As]_o$ mg/ml					
1	4,00	0,207	0,62	0,037	3,38	0,120	34,5	53,0	5,45	1,33	0,634
2	4,00	0,420	0,63	0,183	3,35	0,237	83,9	56,4	5,15	1,29	0,675
3	4,00	0,840	0,71	0,378	3,29	0,462	82,3	55,0	4,63	1,23	0,663
4	4,00	1,70	0,84	0,81	3,16	0,89	79,1	52,4	3,76	1,10	0,661
5	8,00	0,414	1,32	0,175	6,63	0,239	83,5	57,7	5,06	1,37	0,692
6	8,00	0,840	1,43	0,367	6,57	0,473	82,1	56,3	4,59	1,29	0,685
7	8,00	1,68	1,67	0,73	6,33	0,90	79,1	53,6	3,79	1,15	0,677
8	8,00	3,41	2,12	1,73	5,83	1,63	73,5	49,2	2,77	0,972	0,670
9	16,00	0,828	3,00	0,356	13,00	0,472	81,2	57,0	4,33	1,33	0,700
10	16,00	1,63	3,52	0,76	12,43	0,92	78,0	54,3	3,54	1,21	0,702
11	16,00	3,36	4,55	1,66	11,45	1,70	71,5	50,6	2,52	1,02	0,707
12	16,00	6,31	6,67	3,95	9,33	2,86	53,3	42,0	1,40	0,724	0,719
13	32,00	1,66	6,63	0,72	25,32	0,94	79,2	56,7	3,79	1,31	0,717
14	32,00	3,36	8,33	1,53	23,62	1,73	73,9	53,0	2,32	1,13	0,713
15	32,00	6,72	11,73	3,65	20,22	3,07	63,3	4,57	1,72	0,842	0,723
16	32,00	13,63	13,53	9,39	13,47	4,24	42,1	31,1	0,723	0,452	0,740



Rys.16. Ekstrakcja galu (III) w obecności arsenu (III)

Ekstrahent: 0,075 M TBP w benzenie

Zależność stosunku rozdziálu $S = \frac{[As(III)/Ga(III)]_o}{[As(III)/Ga(III)]_{w,p}}$ od stosunku $[As(III)/Ga(III)]_{w,p}$

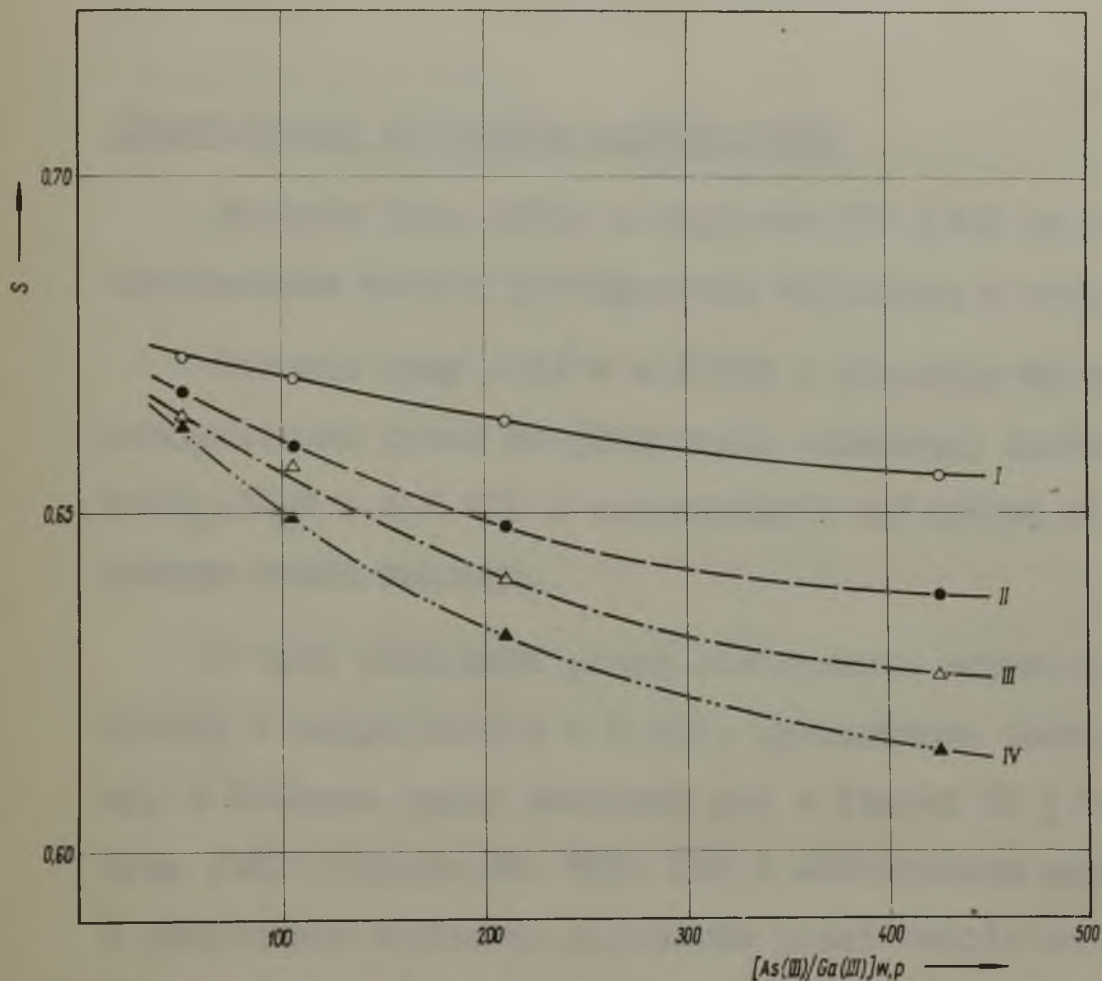
I - 4 γ/ml Ga(III)
 II - 8 γ/ml Ga(III)

III - 16 γ/ml Ga(III)
 IV - 32 γ/ml Ga(III)

Tablica 17 - Ekstrakcja galu w obecności arsenu
/III/

Ekstrahent: 0,1 M TBP w benzynie

Lp.	Stężenie początkowe		Stężenie w stanie równowagi				% ekstrakcji		Współczynnik podziału		S = $\frac{[\text{As}]_o}{[\text{Ga}]_o} / \frac{[\text{As}]_{w,p}}{[\text{Ga}]_{w,p}}$
	$[\text{Ga}]_{w,p}$ g/ml	$[\text{As}]_{w,p}$ mg/ml	faza wolna		faza organiczna		Ga	As	D _{Ga}	D _{As}	
			$[\text{Ga}]_w$ g/ml	$[\text{As}]_w$ mg/ml	$[\text{Ga}]_o$ g/ml	$[\text{As}]_o$ mg/ml					
1	4,00	0,207	0,21	0,075	3,79	0,132	94,9	63,8	18,0	1,76	0,673
2	4,00	0,420	0,22	0,154	3,78	0,266	94,6	63,3	17,2	1,73	0,670
3	4,00	0,840	0,24	0,315	3,76	0,525	94,1	62,5	15,7	1,67	0,664
4	4,00	1,70	0,28	0,66	3,72	1,04	93,0	61,2	13,3	1,57	0,656
5	8,00	0,414	0,42	0,153	7,58	0,261	94,7	63,0	18,0	1,71	0,668
6	8,00	0,840	0,48	0,319	7,52	0,521	94,0	62,0	15,7	1,63	0,660
7	8,00	1,68	0,58	0,67	7,42	1,01	92,7	60,1	12,8	1,51	0,648
8	8,00	3,41	0,82	1,46	7,18	1,95	89,7	57,2	8,76	1,34	0,638
9	16,00	0,828	1,00	0,311	15,00	0,517	93,7	62,5	15,0	1,66	0,664
10	16,00	1,68	1,35	0,67	14,65	1,01	91,6	60,1	10,85	1,51	0,657
11	16,00	3,36	1,95	1,47	14,05	1,89	87,8	56,2	7,20	1,28	0,640
12	16,00	6,81	3,18	3,39	12,82	3,42	80,1	50,2	4,03	1,01	0,626
13	32,00	1,66	2,33	0,64	29,67	1,02	92,7	61,5	12,7	1,59	0,663
14	32,00	3,36	3,54	1,42	23,46	1,94	83,9	57,8	8,04	1,37	0,649
15	32,00	6,72	6,04	3,28	25,96	3,44	81,1	51,2	4,30	1,05	0,632
16	32,00	13,63	11,00	8,13	21,00	5,50	65,7	40,4	1,91	0,677	0,615



Rys.17. Ekstrakcja galu (III) w obecności arsenu (III)

Ekstrahent: 0,1 M TBP w benzenie

Zależność stosunku rozdziału $S = \frac{[As(III)/Ga(III)]_o}{[As(III)/Ga(III)]_{w,p}}$ od stosunku $[As(III)/Ga(III)]_{w,p}$

I - 4 γ /ml Ga(III)
 II - 8 γ /ml Ga(III)

III - 16 γ /ml Ga(III)
 IV - 32 γ /ml Ga(III)

16.5. Ekstrakcja galu /III/ i cyny /IV/

roztworami TBP w benzynie

Opisanie warunków

Sporządzenie roztworów wyściółkowych

Roztwór galu /III/ o stężeniu 200 γ /ml Ga w 6 N HCl sporządzono według postępowania opisanego w rozdziale 16.

Roztwór cyny /IV/ w 6 N HCl o stężeniu 40 mg Sn/ml przygotowany przez rozpuszczenie odważonej ilości $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w 6 N HCl i uzupełnienie wyliczoną ilością stężonego kwasu solnego.

Z tych roztworów przez odmierzenie odpowiedniej ich ilości i uzupełnienie 6 N HCl, sporządzono cztery roztwory, z których każdy zawierał gal w ilości 32 γ /ml oraz cynę /IV/ w około 50, 100, 200 i 400-krotnym nadmiarze. Z powyższych czterech roztworów przez rozcieńczenie 6 N kwasem solnym przygotowywano roztwory o mniejszym stężeniu galu.

Stężenie cyny w roztworach przed ekstrakcją oraz w fazie wodnej w stanie równowagi oznaczano metodą polarygraficzną /rozdział 12.4./.

Stężenie galu w fazie wodnej w stanie równowagi oznaczano przy pomocy rodniny B /rozdział 12.1./.

Stężenie cyny oraz galu w fazie organicznej w stanie równowagi wyliczano z różnicy stężeń tych składników w fazie wodnej, przed ekstrakcją i w stanie równowagi.

Otrzymane wyniki zestawiono w tablicach 18, 19, 20 i przedstawiono na rysunkach 18, 19, 20.

Opis wyników

Na rysunkach 18, 19, 20 przedstawiono zależność stosunku rozdziálu /B/ od początkowego stosunku stężeń cyny /IV/ i Ga /III/. Kształt krzywych odpowiadający badanemu zakresowi stężeń fosforanu trój n-butylu jest podobny, należy jednak zauważyć, że krzywa IV odpowiadająca największemu stężeniu galu w roztworze wyjściowym przy niższych wartościach stosunku stężeń obu składników przed ekstrakcją, przebiega między krzywymi I i II. Krzywa I wykazuje w badanym zakresie stosunku stężeń minimum.

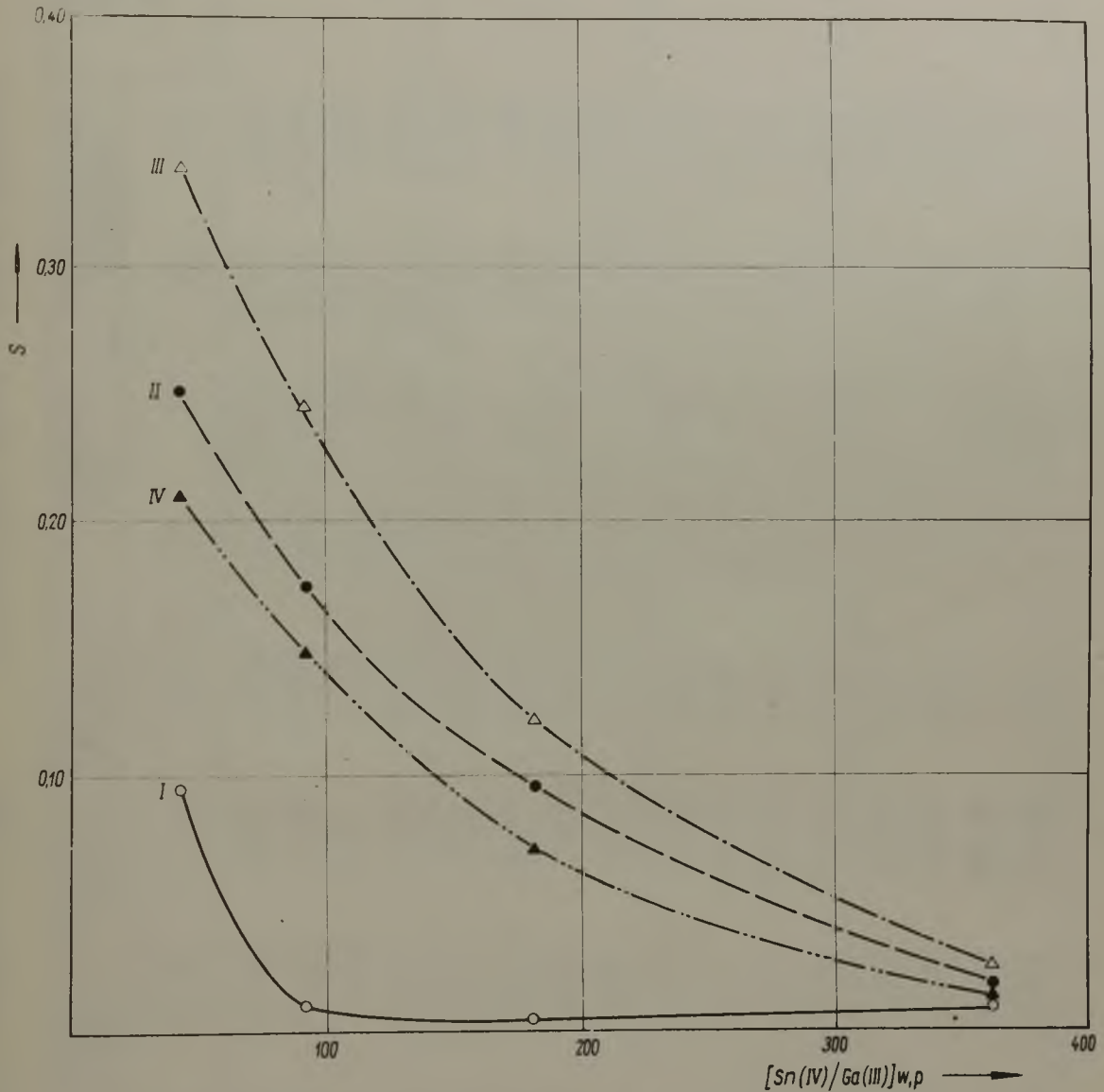
Na podstawie danych zamieszczonych w tablicach 18, 19, 20 można stwierdzić, że procent ekstrakcji galu /III/ i cyny /IV/ rośnie ze wzrostem stężenia aktywnego ekstrahenta, natomiast maleje ze wzrostem stosunku stężeń Sn /IV/ i Ga /III/ w roztworze wyjściowym.

Procent ekstrakcji cyny /IV/ obniża się ze wzrostem stosunku stężeń cyny /IV/ i galu /III/ w roztworze przed ekstrakcją, przy czym obniżenie to jest szczególnie wyraźne przy najmniejszym stężeniu fosforanu trój n-butylu.

Tablica 18 - Ekstrakcja galu w obecności cyny
/III/ /IV/

Ekstrahent: 0,05 N TBP w benzynie

Lp.	Stężenie początkowe		Stężenie w stanie równowagi				% ekstrakcji		Współczynnik podziału		Stosunek rozdzielenia $S = \frac{[Sn]_o}{[Ga]_o} / \frac{[Sn]_{v,p}}{[Ga]_{v,p}}$
	$[Ga]_{v,p}$ μg/ml	$[Sn]_{v,p}$ mg/ml	$[Ga]_w$ μg/ml	$[Sn]_w$ mg/ml	$[Ga]_o$ μg/ml	$[Sn]_o$ mg/ml	Ga	Sn	D_{Ga}	D_{Sn}	
1	4,00	0,173	1,03	0,161	2,92	0,012	73,0	6,94	2,70	0,0750	0,0950
2	4,00	0,363	1,10	0,360	2,90	0,003	72,5	0,33	2,64	0,0033	0,011
3	4,00	0,725	1,13	0,723	2,87	0,002	71,8	0,28	2,54	0,0027	0,004
4	4,00	1,45	1,26	1,44	2,74	0,01	68,5	0,69	2,18	0,0069	0,008
5	8,00	0,346	2,28	0,234	5,72	0,062	71,5	17,9	2,51	0,218	0,251
6	8,00	0,726	2,30	0,636	5,70	0,090	71,2	12,4	2,48	0,141	0,174
7	8,00	1,45	2,31	1,35	5,69	0,10	71,1	6,90	2,46	0,0074	0,097
8	8,00	2,90	2,60	2,87	5,40	0,03	67,5	1,03	2,03	0,0105	0,015
9	16,00	0,692	4,62	0,524	11,38	0,163	71,1	24,28	2,46	0,321	0,341
10	16,00	1,45	4,30	1,20	11,20	0,25	70,0	17,22	2,33	0,203	0,246
11	16,00	2,90	4,33	2,66	11,12	0,24	69,5	3,27	2,28	0,0902	0,119
12	16,00	5,80	5,60	5,71	10,40	0,09	65,0	1,55	1,86	0,0158	0,0239
13	32,00	1,38	9,92	1,18	22,03	0,200	69,0	14,5	2,23	0,169	0,210
14	32,00	2,90	10,13	2,61	21,82	0,29	68,2	10,0	2,14	0,111	0,146
15	32,00	5,80	10,53	5,52	21,47	0,28	67,1	4,83	2,04	0,0507	0,072
16	32,00	11,6	13,09	11,5	13,91	0,10	59,1	0,86	1,44	0,0037	0,0146



Rys.18. Ekstrakcja galu (III) w obecności cyny (IV)

Ekstrahent: 0,05 M TBP w benzenie

Zależność stosunku rozdziálu $S = \frac{[\text{Sn(IV)/Ga(III)}]_o}{[\text{Sn(IV)/Ga(III)}]_{w,p}}$ od stosunku $[\text{Sn(IV)/Ga(III)}]_{w,p}$

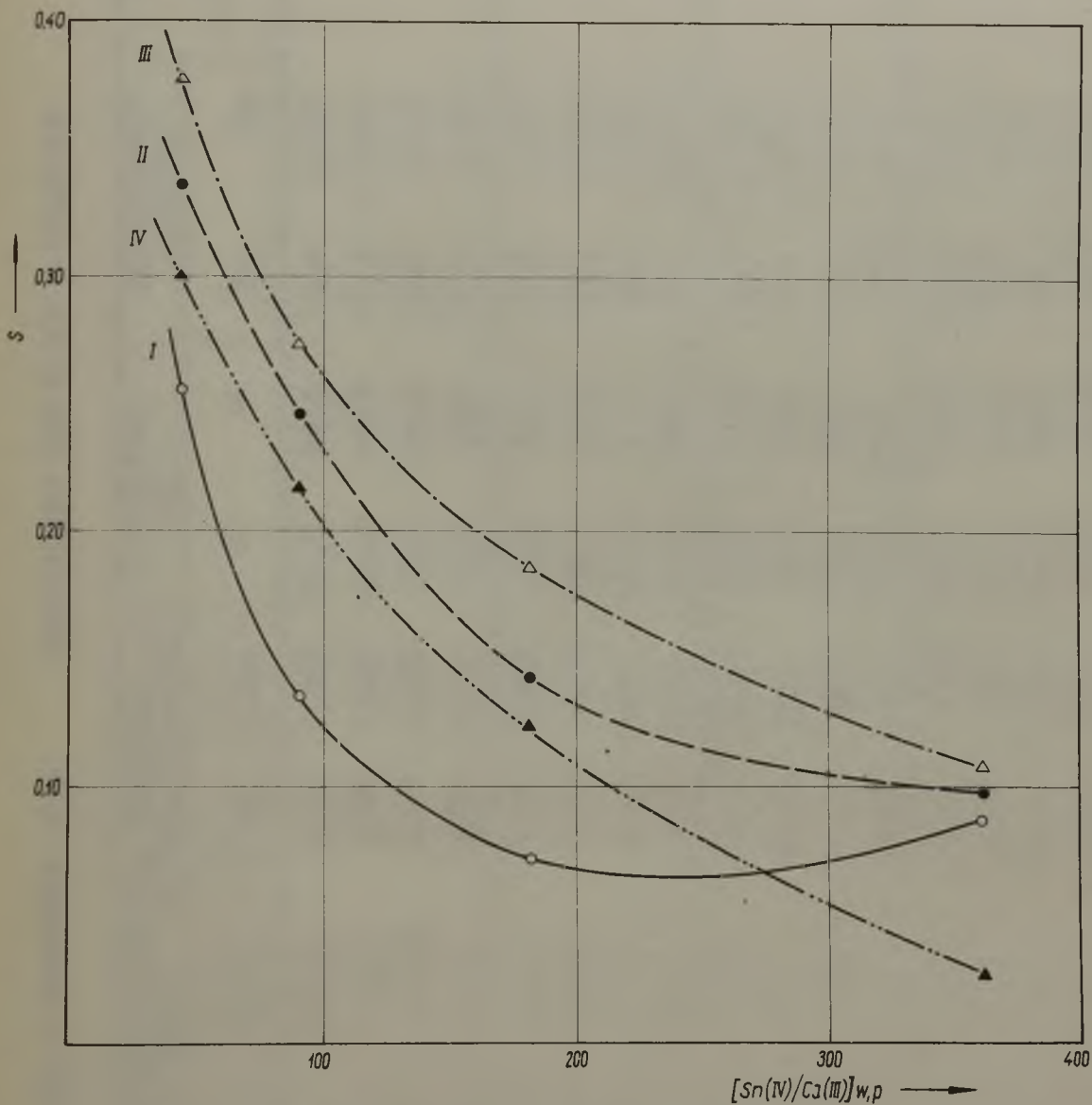
I - 4 γ /ml Ga(III)
II - 8 γ /ml Ga(III)

III - 16 γ /ml Ga(III)
IV - 32 γ /ml Ga(III)

Tablica 19 - Ekstrakcja galu w obecności cyny
 /III/ /IV/

Ekstrahent: 0,075 M TBP w benzynie

Lp.	Stężenie początkowe		Stężenie w stanie równowagi				% ekstrakcji		Współczynnik rozdzielenia		Stosunek rozdzielenia $S = \frac{[Sn]_o}{[Ga]_o} / \frac{[Sn]_{v,p}}{[Ga]_{v,p}}$
	$[Ga]_v$ g/ml	$[Sn]_{v,p}$ mg/ml	$[Ga]_v$ g/ml	$[Sn]_v$ mg/ml	$[Ga]_o$ g/ml	$[Sn]_o$ mg/ml	Ga	Sn	D_{Ga}	D_{Sn}	
1	4,00	0,173	0,49	0,144	3,51	0,039	87,8	22,5	7,16	0,271	0,257
2	4,00	0,363	0,51	0,363	3,49	0,043	87,3	11,8	6,34	0,118	0,136
3	4,00	0,725	0,53	0,680	3,47	0,045	86,8	6,21	6,55	0,066	0,072
4	4,00	1,45	0,57	1,34	3,43	0,11	85,8	7,58	6,02	0,082	0,088
5	8,00	0,346	1,00	0,244	6,00	0,102	87,5	29,5	8,00	0,413	0,337
6	8,00	0,726	1,06	0,570	6,94	0,156	86,8	21,5	6,55	0,275	0,248
7	8,00	1,45	1,07	1,27	6,93	0,18	86,6	12,4	6,48	0,142	0,143
8	8,00	2,90	1,22	2,66	6,78	0,24	84,8	8,23	5,56	0,090	0,093
9	16,00	0,692	2,05	0,464	13,95	0,228	87,2	32,9	6,80	0,491	0,373
10	16,00	1,45	2,32	1,11	13,68	0,34	85,5	23,4	5,90	0,306	0,274
11	16,00	2,90	2,36	2,44	13,64	0,46	85,3	15,9	5,78	0,189	0,186
12	16,00	5,80	2,91	5,28	13,09	0,52	81,8	8,97	4,50	0,093	0,109
13	32,00	1,33	4,22	1,02	27,73	0,36	86,8	26,1	6,58	0,353	0,300
14	32,00	2,90	5,18	2,38	26,82	0,52	83,8	17,9	5,18	0,219	0,214
15	32,00	5,80	5,34	5,20	26,66	0,60	83,3	10,3	4,97	0,115	0,124
16	32,00	11,6	7,07	11,38	24,93	0,22	77,9	1,90	3,53	0,019	0,024



Rys.19. Ekstrakcja galu (III) w obecności cyny (IV)

Ekstrahent: 0,075 M TBP w benzenie

Zależność stosunku rozdziału $S = \frac{[Sn(IV)/Ga(III)]_o}{[Sn(IV)/Ga(III)]_{w,p}}$ od stosunku $[Sn(IV)/Ga(III)]_{w,p}$

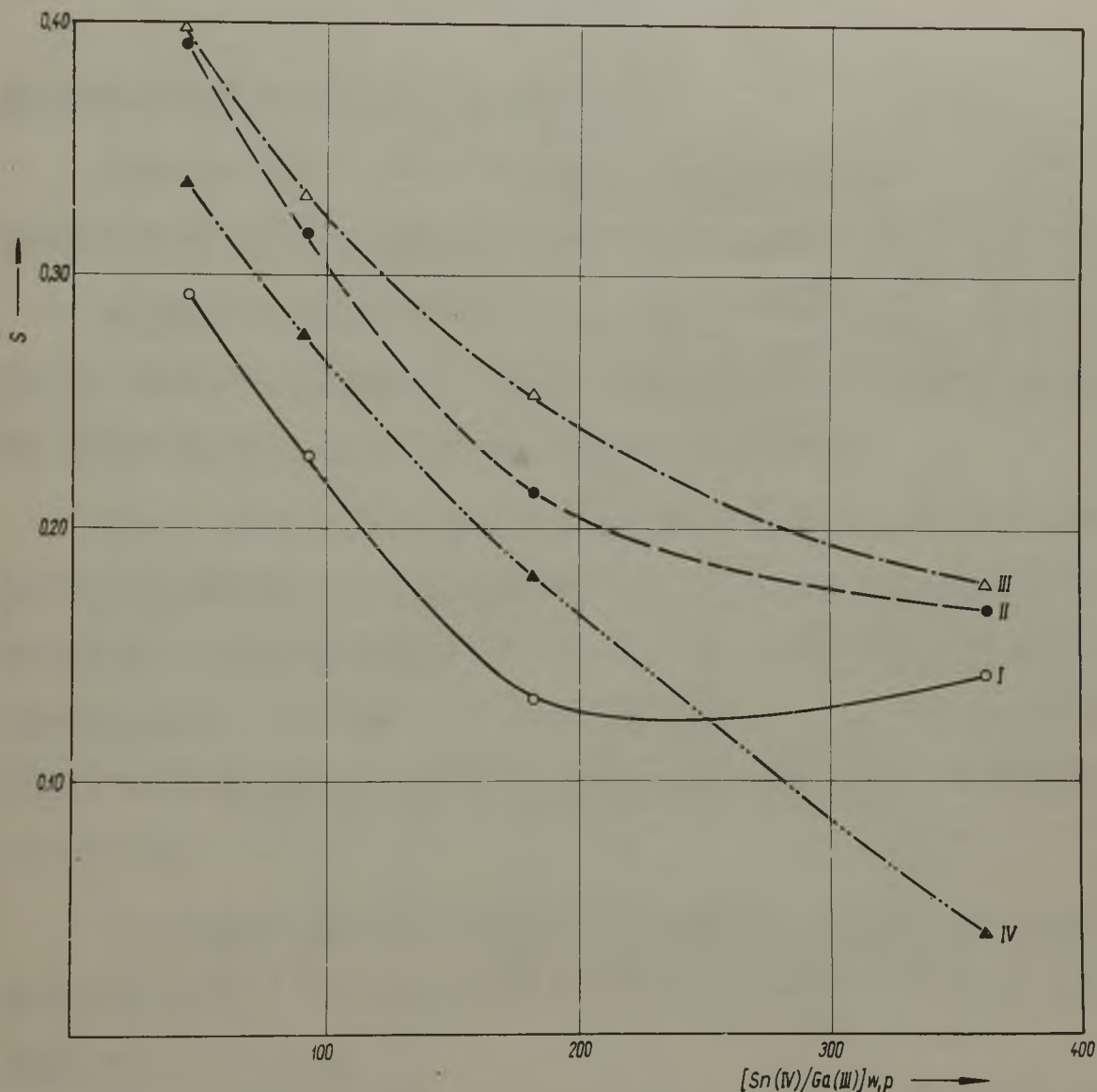
I - 4 γ /ml Ga(III)
 II - 8 γ /ml Ga(III)

III - 16 γ /ml Ga(III)
 IV - 32 γ /ml Ga(III)

Tablica 20 - Ekstrakcja galu w obecności cyny
/III/ /IV/

Ekstrahent: 0,1 M TBP w benzynie

Lp.	Stężenie początkowe		Stężenie w stanie równowagi				% ekstrakcji		Współczynnik podziału		Stosunek rozdzielenia $S = \frac{[Ga]_o}{[Ga]_{v,p}} \cdot \frac{[Sn]_{v,p}}{[Sn]_o}$
	$[Ga]_{v,p}$ μg/ml	$[Sn]_{v,p}$ ng/ml	faza wodna		faza organiczna		Ga	Sn	D_{Ga}	D_{Sn}	
			$[Ga]_w$ μg/ml	$[Sn]_w$ ng/ml	$[Ga]_o$ μg/ml	$[Sn]_o$ ng/ml					
1	4,00	0,173	0,21	0,125	3,79	0,048	94,8	27,8	18,0	0,384	0,293
2	4,00	0,263	0,22	0,363	3,78	0,079	94,5	21,8	17,2	0,213	0,230
3	4,00	0,725	0,24	0,635	3,76	0,090	94,0	12,4	15,7	0,143	0,132
4	4,00	1,45	0,31	1,26	3,69	0,19	92,3	13,1	11,9	0,151	0,142
5	8,00	0,346	0,50	0,219	7,50	0,127	93,8	36,7	15,0	0,580	0,392
6	8,00	0,726	0,52	0,511	7,48	0,215	93,5	29,6	14,4	0,421	0,317
7	8,00	1,45	0,56	1,16	7,44	0,29	93,0	20,0	13,3	0,250	0,215
8	8,00	2,90	0,70	2,46	7,30	0,44	91,3	15,2	10,4	0,179	0,167
9	16,00	0,692	1,02	0,434	14,93	0,258	93,6	37,3	14,7	0,594	0,398
10	16,00	1,45	1,07	1,00	14,93	0,45	93,3	31,0	13,9	0,450	0,332
11	16,00	2,90	1,36	2,23	14,64	0,67	91,5	23,1	10,8	0,301	0,253
12	16,00	5,80	1,60	4,37	14,40	0,93	90,0	16,0	9,00	0,191	0,178
13	32,00	1,38	2,03	0,945	29,32	0,435	93,5	31,4	14,4	0,453	0,336
14	32,00	2,90	2,72	2,17	29,28	0,73	91,5	25,2	10,8	0,337	0,275
15	32,00	5,80	3,23	4,36	28,77	0,94	89,9	16,2	8,91	0,193	0,181
16	32,00	11,6	4,52	11,2	27,48	0,40	85,9	3,45	6,08	0,036	0,040



Rys.20. Ekstrakcja galu (III) w obecności cyny (IV)

Ekstrahent: 0,1 M TBP w benzenie

Zależność stosunku rozdziału $S = \frac{[\text{Sn(IV)/Ga(III)}]_o}{[\text{Sn(IV)/Ga(III)}]_{w,p}}$ od stosunku $[\text{Sn(IV)/Ga(III)}]_{w,p}$

I - 4 γ /ml Ga(III)
 II - 8 γ /ml Ga(III)

III - 16 γ /ml Ga(III)
 IV - 32 γ /ml Ga(III)

16.6. Ekstrakcja galu /III/ i żelaza /III/

roztworami TBP w benzynie

Sporządzenie roztworów wyjściowych:

Roztwór galu /III/ o stężeniu $200 \mu\text{g Ga/ml}$ w 6 N HCl sporządzono według postępowania opisanego w rozdziale 16.

Roztwór żelaza /III/ w 6 N HCl o stężeniu około $50 \mu\text{g Fe/ml}$ sporządzono przez rozpuszczenie odważonej ilości chlorku żelazowego w 6 N kwasie solnym.

Z tak przygotowanych roztworów pobrano próbki o określonej objętości i po zmieszaniu uzupełniono je w kolbie miarowej 6 N kwasem solnym. W ten sposób otrzymano cztery roztwory, przy czym każdy z nich zawierał gal /III/ w ilości $32 \mu\text{g/ml}$ oraz żelazo /III/ w około 50, 100, 200, 400-krotnym nadmiarze.

Z każdego z tych czterech roztworów, przez rozcieńczenie 6 N kwasem solnym przygotowano dalsze roztwory o mniejszym stężeniu galu.

Stężenie żelaza w roztworach przed ekstrakcją oraz w fazie wodnej w stanie równowagi oznaczano spektrofotometrycznie, mierząc absorpcję światła w ultrafiolecie /rozdz. 12.5./.

Stężenie galu w fazie wodnej w stanie równowagi oznaczano kolorymetrycznie przy użyciu rodaminy B /rozdział 12.1./.

Stężenie galu oraz żelaza w fazie organicznej w stanie równowagi wyliczano z różnicy stężeń tych składników w fazie wodnej przed ekstrakcją i w stanie równowagi.

Uzyskane wyniki zestawione w tablicach 21, 22, 23 i przedstawiono graficznie na rysunkach 21, 22, 23.

Omówienie wyników

Z przedstawionych na rysunkach 21, 22, 23 krzywych obrazujących zależność stosunku rozdziálu od początkowego stosunku stężeń żelaza /III/ i galu /III/ widać, że kształt krzywych w badanym zakresie stężeń aktywnego ekstrahenta jest podobny.

Krzywe od I - IV odpowiadające poszczególnym stężeniom galu składają się z dwóch charakterystycznych odcinków. Pierwszy z nich odpowiadający niższemu stosunkom stężeń Fe /III/ i Ga /III/ w roztworze przed ekstrakcją /do ok.200/ wskazuje na znaczne obniżenie wartości S oraz drugi, dla którego wartość ta zmienia się w niewielkich granicach.

Jak wskazują dane zamieszczone w tablicach 21, 22, 23 procent ekstrakcji galu i żelaza zależy od stężenia fosforanu trój n-butyłowego oraz od początkowego stosunku stężeń obu składników.

Procent ekstrakcji galu jest na ogół wysoki, maleje w niewielkim stopniu ze wzrostem początkowego stosunku stężeń makro i mikroskładnika, zwłaszcza przy niższym początkowym stężeniu galu /III/.

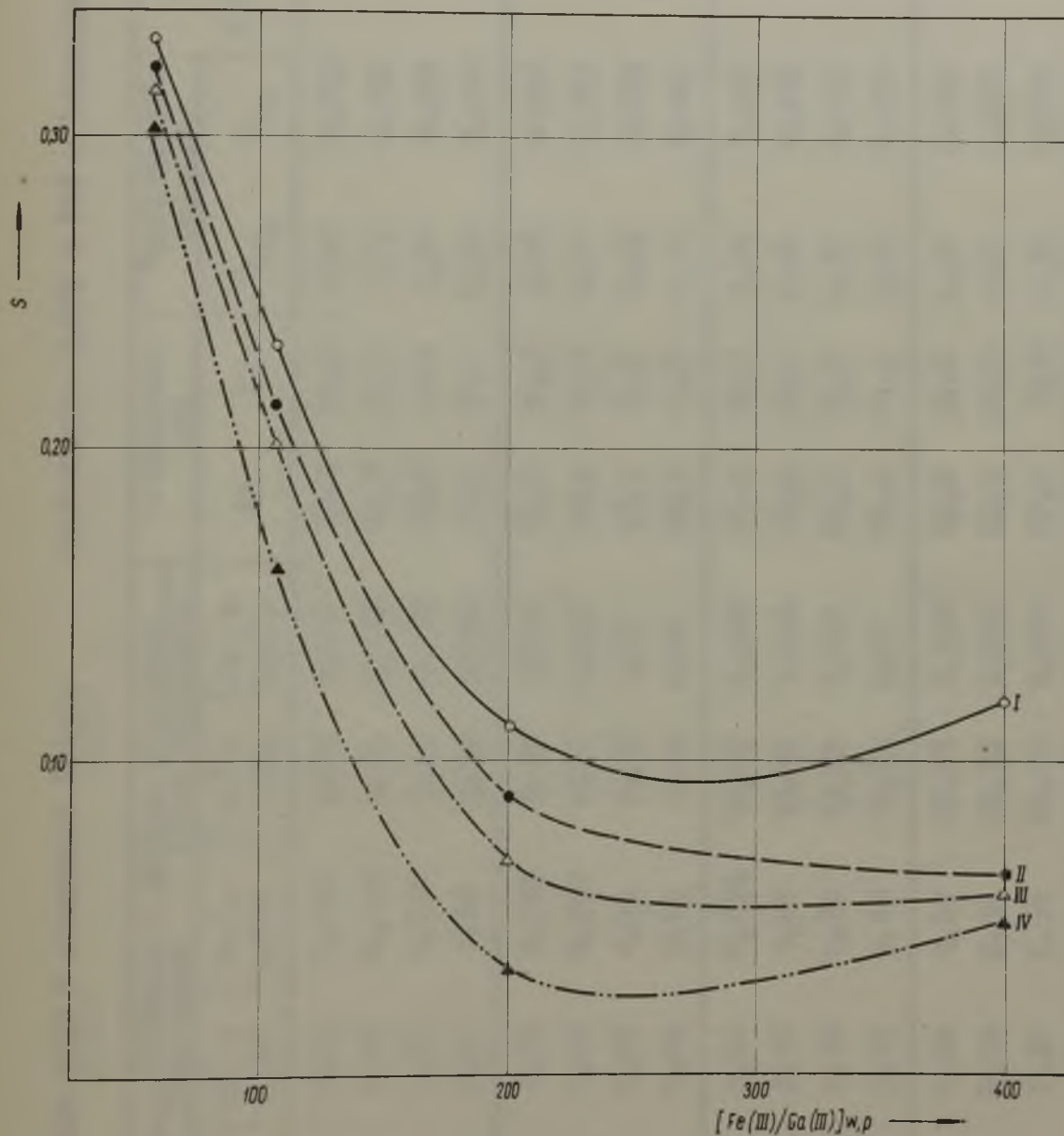
Procent ekstrakcji żelaza /III/ wzrasta dość znacznie ze wzrostem stężenia fosforanu trój n-butyłowego, natomiast maleje ze wzrostem początkowego stosunku stężeń żelaza /III/ i galu /III/, przy czym obniżenie to jest największe dla najniższego stężenia aktywnego ekstrahenta.

Tablica 21 - Ekstrakcja galu w obecności żelaza Ekstrahent: 0,05 M TBP w benzynie

/III/

/III/

Lp.	Stężenie początkowe		Stężenie w stanie równowagi				% ekstrakcji		Współczynnik rozdzielenia		Kosunek rozdzielenia $\beta = \frac{[Fe]_o}{[Ga]_o} / \frac{[Fe]_{v,p}}{[Ga]_{v,p}}$
	[Ga] _{v,p} g/ml	[Fe] _{v,p} mg/ml	[Ga] _w g/ml	[Fe] _w mg/ml	[Ga] _o g/ml	[Fe] _o mg/ml	Ga	Fe	^o Ga	^o Fe	
1	4,00	0,232	0,97	0,174	3,03	0,058	75,7	25,0	3,12	0,333	0,330
2	4,00	0,424	1,03	0,351	2,97	0,073	74,2	17,2	2,88	0,208	0,232
3	4,00	0,800	1,04	0,735	2,96	0,065	74,0	8,13	2,85	0,038	0,110
4	4,00	1,60	1,05	1,46	2,95	0,140	73,7	8,75	2,81	0,096	0,119
5	8,00	0,464	2,00	0,352	6,00	0,112	75,1	24,1	3,00	0,319	0,322
6	8,00	0,848	2,21	0,717	5,79	0,131	72,3	15,4	2,62	0,183	0,213
7	8,00	1,60	2,29	1,50	5,71	0,100	71,3	6,25	2,49	0,067	0,038
8	8,00	3,20	2,45	3,06	5,55	0,140	69,3	4,37	2,26	0,046	0,063
9	16,00	0,928	4,40	0,715	11,70	0,213	73,2	22,9	2,72	0,293	0,314
10	16,00	1,70	4,70	1,46	11,30	0,240	70,6	14,2	2,40	0,165	0,201
11	16,00	3,20	4,94	3,05	11,06	0,150	69,1	4,69	2,24	0,049	0,068
12	16,00	6,40	5,40	6,16	10,60	0,240	66,2	3,75	1,96	0,039	0,057
13	32,00	1,86	9,15	1,46	22,85	0,500	71,4	21,6	2,50	0,275	0,302
14	32,00	3,39	9,89	3,01	22,11	0,380	69,1	11,2	2,23	0,126	0,162
15	32,00	6,40	11,23	6,26	20,72	0,140	64,8	2,19	1,84	0,022	0,034
16	32,00	12,8	12,40	12,42	19,60	0,380	61,2	2,97	1,58	0,031	0,048



Rys.21. Ekstrakcja galu (III) w obecności żelaza (III)

Ekstranent: 0,05 M TBP w benzenie

Zależność stosunku rozdziału $S = [Fe(III)/Ga(III)]_o / [Fe(III)/Ga(III)]_{w,p}$ od stosunku $[Fe(III)/Ga(III)]_{w,p}$

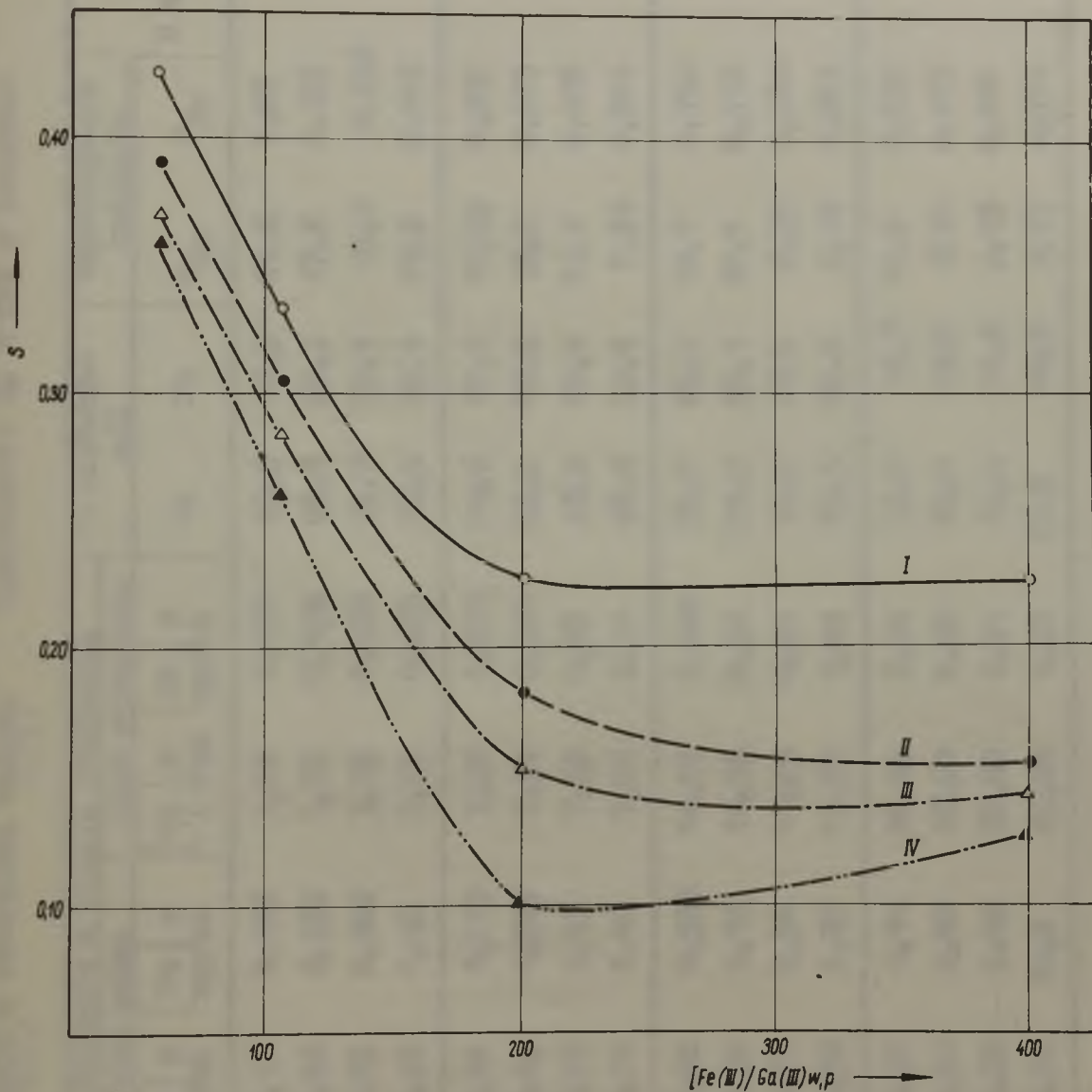
I - 4 γ /ml Ga(III)
II - 8 γ /ml Ga(III)

III - 16 γ /ml Ga(III)
IV - 32 γ /ml Ga(III)

Tablica 22 - Ekstrakcja galu w obecności żelaza
/III/

Ekstrahent: 0,075 N TBP w benzynie

Lp.	Stężenie początkowe		Stężenie w stanie równowagi				% ekstrakcji		*współczynnik rozdzielu		Stosunek rozdzielu $S = \frac{[\text{Fe}]_o}{[\text{Ga}]_o} / \frac{[\text{Fe}]_{w,p}}{[\text{Ga}]_{w,p}}$
	$[\text{Ga}]_{w,p}$ δ/ml	$[\text{Fe}]_{w,p}$ μg/ml	faza wodna		faza organiczna		Ga	Fe	D_{Ga}	D_{Fe}	
			$[\text{Ga}]_w$ δ/ml	$[\text{Fe}]_w$ μg/ml	$[\text{Ga}]_o$ δ/ml	$[\text{Fe}]_o$ μg/ml					
1	4,00	0,232	0,40	0,144	3,60	0,088	90,1	37,9	9,00	0,612	0,422
2	4,00	0,424	0,45	0,298	3,55	0,126	88,7	29,7	7,89	0,423	0,335
3	4,00	0,800	0,47	0,640	3,53	0,160	88,2	20,0	7,51	0,250	0,227
4	4,00	1,60	0,51	1,28	3,49	0,320	87,2	20,0	6,84	0,250	0,229
5	8,00	0,464	0,88	0,302	7,12	0,162	89,0	34,9	8,09	0,536	0,391
6	8,00	0,848	1,02	0,621	6,98	0,227	87,3	26,7	6,84	0,363	0,306
7	8,00	1,60	1,05	1,35	6,95	0,25	86,9	15,6	6,62	0,185	0,180
8	8,00	3,20	1,40	2,79	6,60	0,41	82,5	12,8	4,71	0,147	0,155
9	16,00	0,928	1,88	0,624	14,12	0,304	88,2	32,8	7,51	0,487	0,371
10	16,00	1,70	2,15	1,28	13,85	0,420	86,5	24,7	6,44	0,328	0,296
11	16,00	3,20	2,80	2,30	13,20	0,400	82,5	12,5	4,91	0,143	0,152
12	16,00	6,400	3,45	5,68	12,55	0,72	78,4	11,3	3,64	0,127	0,143
13	32,00	1,86	4,84	1,29	27,36	0,570	85,5	30,6	5,90	0,442	0,359
14	32,00	3,39	5,64	2,66	26,36	0,730	82,3	21,5	4,67	0,274	0,261
15	32,00	6,40	7,30	5,90	24,70	0,900	77,1	7,82	3,38	0,085	0,101
16	32,00	12,8	9,26	11,65	22,74	1,15	71,0	9,0	2,45	0,099	0,127



Rys.22. Ekstrakcja galu (III) w obecności żelaza (III)

Ekstrahent: 0,075 M TBP w benzenie

Zależność stosunku rozdziału $S = \frac{[\text{Fe(III)/Ga(III)}]_o}{[\text{Fe(III)/Ga(III)}]_{w,p}}$ od stosunku $[\text{Fe(III)/Ga(III)}]_{w,p}$

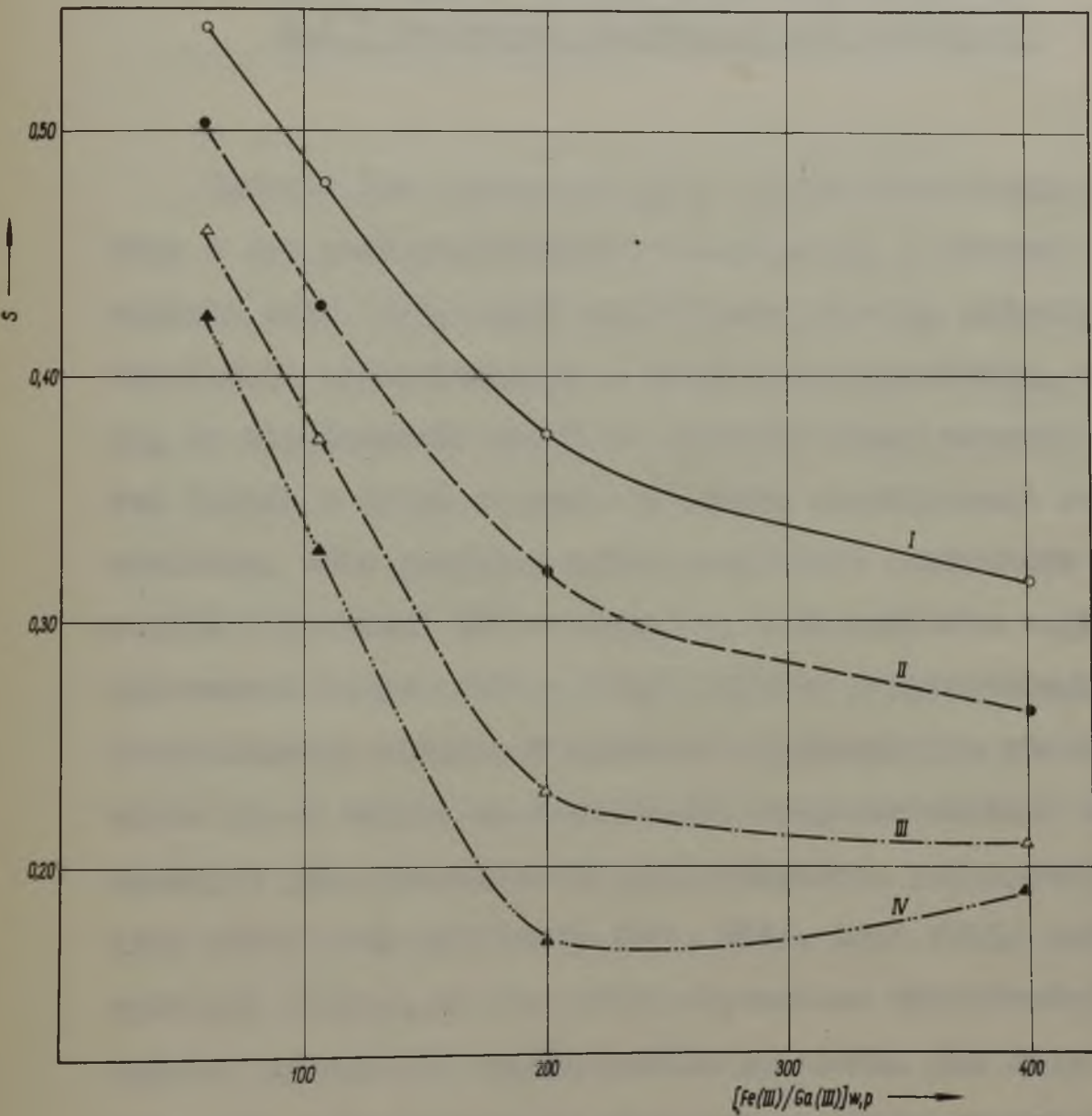
I - 4 γ /ml Ga(III)
 II - 8 γ /ml Ga(III)

III - 16 γ /ml Ga(III)
 IV - 32 γ /ml Ga(III)

Tablica 23 - Ekstrakcja galu w obecności żelaza
/III/ /III/

Ekstrahent: 0,1 M TBP w benzynie

Lp.	Stężenie początkowe		Stężenie w stanie równowagi				% ekstrakcji		Współczynnik podziału		S = $\frac{[Ga]_o}{[Ga]_{u,p}}$
	$[Ga]_{u,p}$ g/ml	$[Fe]_{u,p}$ mg/ml	faza wodna		faza organiczna		Ga	Fe	D_{Ga}	D_{Fe}	
			$[Ga]_w$ g/ml	$[Fe]_w$ mg/ml	$[Ga]_o$ g/ml	$[Fe]_o$ mg/ml					
1	4,00	0,232	0,18	0,112	3,82	0,120	95,5	43,3	21,2	1,07	0,542
2	4,00	0,424	0,22	0,232	3,78	0,192	94,5	45,3	17,2	0,328	0,479
3	4,00	0,800	0,25	0,509	3,75	0,281	93,7	35,1	15,0	0,556	0,375
4	4,00	1,60	0,28	1,13	3,72	0,470	92,9	29,4	13,3	0,416	0,316
5	8,00	0,464	0,42	0,243	7,58	0,221	94,3	47,6	18,05	0,909	0,503
6	8,00	0,843	0,49	0,507	7,51	0,341	93,9	40,2	15,3	0,673	0,429
7	8,00	1,60	0,61	1,13	7,39	0,47	92,2	29,4	12,1	0,416	0,318
8	8,00	3,20	0,94	2,46	7,06	0,74	88,2	23,1	7,51	0,301	0,262
9	16,00	0,923	1,02	0,523	14,98	0,400	93,7	43,2	14,7	0,753	0,461
10	16,00	1,70	1,32	1,12	14,68	0,58	91,7	34,1	11,1	0,518	0,373
11	16,00	3,20	1,71	2,54	14,29	0,66	89,2	20,6	8,35	0,260	0,231
12	16,00	6,40	2,30	5,29	13,70	1,15	85,6	18,0	5,96	0,219	0,210
13	32,00	1,86	2,58	1,14	29,42	0,72	98,1	33,7	11,4	0,632	0,422
14	32,00	3,39	3,50	2,40	28,50	0,99	89,1	29,2	8,14	0,413	0,328
15	32,00	6,40	5,20	5,49	26,80	0,91	83,8	14,2	5,15	0,166	0,170
16	32,00	12,8	6,76	10,9	25,24	1,90	78,0	14,9	3,73	0,174	0,188



Rys.23. Ekstrakcja galu (III) w obecności żelaza (III)

Ekstrahent: 0,1 M TBP w benzenie

Zależność stosunku rozdziálu $S = \frac{[Fe(III)/Ga(III)]_o}{[Fe(III)/Ga(III)]_{w,p}}$ od stosunku $[Fe(III)/Ga(III)]_{w,p}$

I - 4 γ/ml Ga(III)
II - 8 γ/ml Ga(III)

III - 16 γ/ml Ga(III)
IV - 32 γ/ml Ga(III)

17. Wpływ rozcieńczalników na ekstrakcję

w układzie Ga /III/ - Fe /III/ - 6 H HCl

0,1 M roztworem fosforanu trój n-butylu,

Badania nad ekstrakcją przy użyciu ekstrahenta złożonego z dwu rozpuszczalników organicznych, z których jeden spełnia rolę "aktywnego" ekstrahenta /tworzy solwaty z substancją ekstrahowaną/, a drugi rozcieńczalnika, wykazały, że współczynnik podziału ekstrahowanego związku zależy będzie w dużym stopniu od doboru nieaktywnego rozpuszczalnika. Jako przykład można przytoczyć ekstrakcję azotami uranylu roztworami TBP w ksylenie, czterochlorku węgla, n-heksanie i innych /201 - 204/. Autorzy przypuszczają, że zaobserwowane różnice w wartości współczynnika podziału wiążą się z takimi właściwościami rozpuszczalników organicznych jak przenikliwość dielektryczna, polaryzacja mowa /202/ oraz polarność /201, 204/. Inni /203/ natomiast wyrażają pogląd, że nie tylko wspomniane właściwości mogą wpływać na wartość współczynnika podziału. Jak dotąd nie udało się jednoznacznie wyjaśnić charakteru czynników, które wpływają na zmianę zdolności ekstrakcyjnej "aktywnego" ekstrahenta w różnych rozcieńczalnikach.

W toku dalszej pracy nad ekstrakcją galu i jego oddzieleniem od żelaza, postanowiono przeprowadzić również próby ekstrahowania galu roztworami TBP w innych niż benzen rozcieńczalnikach. Próby te miały na celu zbadanie wpływu uży-

tych rozcieńczalników na współczynniki podziału i procent ekstrakcji. Jako rozcieńczalniki stosowano, chloroform, czterechlorek węgla, trójchloroetylen, n-heptan, octerochloroetan i chlorobenzen.

Badaniom poddawano roztwory zawierające w 1 ml 6 N kwasu solnego 16 μ galu /III/ i 3,20 mg żelaza /III/. 0,1 molarne roztwory ekstrahenta spieszano w ten sposób, że odważano określoną ilość 100 % TBP i rozcieńczano ją w kolbie miarowej "obojętnym" rozcieńczalnikiem. Tak przygotowane roztwory ekstrahenta wysycano następnie 6 N kwasem solnym.

Wykonanie ekstrakcji

20 ml roztworu, zawierającego gal /III/ i żelazo /III/ wytrząsano przez 5 minut z takimi samymi objętościami roztworów TBP w różnych rozcieńczalnikach. Po oddzieleniu fazy wodnej oznaczano w niej gal metodą rodeninową /rozdz. 12.1./, a żelazo spektrofotometrycznie w ultra-fioletcie /rozdz. 12.5./. Stężenie galu i żelaza w fazie organicznej w stanie równowagi, oznaczano po przeprowadzeniu trzykrotnej reekstrakcji warstwy organicznej wodą.

Otrzymane wyniki zestawiono w tabelicy 24, a dla porównania zamieszczono w niej również dane uzyskane przy ekstrakcji roztworu galu i żelaza o tym samym stężeniu / 16 μ Ga/ml; 3,2 mg Fe/ml / 0,1 molarnym roztworem TBP w benzenie.

Tablica 24

Wpływ rozcieńczalników na ekstrakcję galu i żelaza 0,1 M TBP. Roztwór ekstrahowany zawierał w 1 ml - 16 γ /Ga i 3,2 mg Fe w 6 N HCl.

Lp.	Stosowany rozcieńczalnik	% ekstrakcji		współczynnik podziału		współczynnik rozdzielenia $\beta = \frac{D_{Ga}}{D_{Fe}}$
		E_{Ga}	E_{Fe}	D_{Ga}	D_{Fe}	
1	chloroform	39,3	5,50	0,621	0,0582	10,7
2	chlorobenzen	92,8	32,6	12,9	0,433	26,7
3	trójchloroacetyl.	51,2	1,07	1,05	0,0109	95,4
4	czterochlorek węgla	71,7	6,10	2,53	0,0610	41,4
5	esterochloroetan	74,3	9,43	2,89	0,0985	29,3
6	heptan	94,7	40,9	17,9	0,693	25,8
7	benzen	89,2	20,6	8,26	0,260	31,8

Na podstawie otrzymanych wyników można ogólnie stwierdzić, że zdolność ekstrakcyjna 0,1 molowego roztworu TBP w znacznym stopniu zależy od rodzaju użytego rozcieńczalnika.

I tak przy ekstrakcji galu i żelaza roztworami TBP w n-heptanie oraz w chlorobenzenie uzyskuje się znacznie wyższy procent ekstrakcji w porównaniu z otrzymanym dla roztworu benzenowego. Jednakże, wzrost ten nie jest równomierny dla obu pierwiastków i w przypadku żelaza jest dużo większy co powoduje znaczne obniżenie współczynnika rozdzielenia obu składników.

Pozostałe rozcieńczalniki wyraźnie zmniejszają efekt ekstrakcji w stosunku do roztworu benzenowego. Roztwór TBP w chloroformie odznacza się najniższą zdolnością ekstrakcyjną, przy czym współczynnik rozdziálu przyjmuje najniższą wartość.

Ponadto na uwagę zasługują wyniki, które otrzymano przy przeprowadzaniu ekstrakcji roztworami TBP w czterochloroku węgla a szczególnie w trójchloroetylenie. Wprawdzie wymienione rozcieńczalniki wpływają na obniżenie się procentu ekstrakcji obu składników, to jednak w porównaniu z galen spadek ekstrahowanego żelaza jest bardzo duży. Dzięki temu znacznie wzrasta współczynnik rozdziálu galu od żelaza i w przypadku trójchloroetylenu jego wartość jest trzykrotnie większa od uzyskiwanej przy ekstrakcji 0,1 molowym roztworem TBP w benzynie.

Z uwagi na stosunkowo niski /51,2/ procent ekstrakcji galu 0,1 molowym roztworem TBP w trójchloroetylenie, przeprowadzone dodatkowe próby ekstrakcji przy użyciu bardziej stężonych roztworów, zawierających 0,2 i 0,3 mola TBP w litrze. W wyniku tych prób stwierdzono, że zwiększenie stężenia ekstrahenta wpływa bardzo znacznie na efekt ekstrakcji nie tylko galu, ale również żelaza. Przy stosowaniu 0,2 molowego roztworu procent ekstrakcji galu wzrasta do 85,5 a przy 0,3 M roztworze osiąga wartość 96. Jednocześnie wzrost ekstrakcji żelaza jest tak znaczny /25,3 % dla 0,2 M roztworu i 50,4 % dla 0,3 M roztworu TBP/, że współczynnik rozdziálu maleje. Z przytoczonych faktów widać, że stoso-

wanie bardziej stężonych roztworów TBP w trójchloroetylenie jest niekorzystne.

Wyniki przeprowadzonych badań pozwalają na wyrażenie poglądu, że istnieje potencjalna możliwość lepszego oddzielenia galu od innych pierwiastków przez dobranie odpowiedniego rozcieńczalnika dla fosforanu trój n-butyłowego.

Uzyskanie korzystnego współczynnika rozdzielenia dla układu Ga /III/ - Se /III/ przy użyciu 0,1 molowego roztworu TBP w trójchloroetylenie stanowiło podstawę do dalszych badań nad ekstrakcją układów: Ga /III/ - Sb /V/, Ga /III/ - Sb /III/, Ga /III/ - As /III/, Ga /III/ - As /V/, Ga /III/ - Sn /IV/, przy pomocy tego samego ekstrahenta.

13. Ekstrakcja galu w obecności makroskładnika
w układzie Ga /III/ - Sb /V/, Sb /III/, As /V/,
As /III/, Sn /IV/ - 6 N HCl - 0,1 M roztwór TBP
w trójchloroetylenie

W toku dalszej pracy prowadzonej nad \equiv ekstrakcją galu roztworami TBP, w obecności makroskładnika, zbadano wpływ trójchloroetylenem użytego jako rozcieńczalnik na wartość współczynnika podziału dla układów: Ga /III/ - Sb /V/, Ga /III/ - Sb /III/, Ga /III/ - As /V/, Ga /III/ - As /III/, Ga /III/ - Sn /IV/. W tym celu przeprowadzono próby ekstrakcji powyższych układów 0,1 M roztworem fosforanu trój n-butylu w trójchloroetylenie.

Roztwór ekstrahenta przygotowano przez rozcieńczenie w kolbie miarowej odważonej ilości 100 % TBP, trójchloroetylenem i wysycenie otrzymanego roztworu 6 N kwasem solnym.

Ekstrakcji poddawano roztwory zawierające w 1 ml 6 N HCl 16 μ g Ga oraz około 200-krotny nadmiar jednego z wymienionych wyżej makroskładników.

Wykonanie ekstrakcji

25 ml roztworu zawierającego gal /III/ oraz makroskładnik wytrząsano przez 5 minut z równą objętością 0,1 M roztworu fosforanu trój n-butylu w trójchloroetylenie. Po rozdzieleniu faz, oznaczano stężenie galu oraz makroskładnika w fazie wodnej metodami opisanymi w rozdz. 12, a otrzymane

wyniki zestawiono w tablicy 25. Dla porównania zanieszone w niej również dane uzyskane przy ekstrakcji tych samych roztworów 0,1 M roztworem fosforanu trój n-butylu w benzenu, a także wyniki otrzymane przy ekstrahowaniu roztworu zawierającego gal /III/ i żelazo /III/ podane w tablicy 24.

Na podstawie wyników zebranych w tablicy 25 można stwierdzić, że procent ekstrakcji galu oraz makroskładnika w dużym stopniu zależy od właściwości obojętnego rozcieńczalnika, użytego do sporządzenia roztworów fosforanu trój n-butylowego.

Zastąpienie benzenu trójchloroetylenem powoduje obniżenie procentu ekstrakcji nie tylko galu, ale również towarzyszącego mu makroskładnika. Obserwowane zmniejszenie efektu ekstrakcji obu składników dla badanych układów jest nierównomierne. W większości przypadków obniżenie procentu ekstrakcji galu jest większe niż dla makroskładnika, co w konsekwencji prowadzi do zmniejszenia współczynnika rozdziła. Jedynie przy ekstrakcji układów Ga /III/ - Sn /IV/ i Ga/III/ - Fe /III/ roztworem fosforanu trój n-butylu w trójchloroetylenie, przechodzenie makroskładnika do fazy organicznej jest bardzo małe. Dzięki temu następuje wzrost współczynnika rozdziła galu w porównaniu z wynikami uzyskanymi przy stosowaniu benzenu jako obojętnego rozcieńczalnika dla TBP. Stwarza to dodatkowe możliwości rozdzielania żelaza /III/ oraz cyny /IV/ od makroskładnika / galu/III/ /.

Układ Ga - Me	% ekstr. Ga		% ekstr. Me		D_{Ga}		D_{Me}		stos. rozdz. $\beta = D_{Ga}/D_{Me}$	
	Stosowany rozcieńczalnik									
	benzen	trójch- loroet.	benzen	trójch- loroet.	benzen	trójch- loroet.	benzen	trójch- loroetyl.	benzen	trójch- loroet.
Ga/III/ - Sb /IV/	89,2	46,1	37,0	19,9	8,26	0,855	0,588	0,248	14,05	3,45
Ga/III/-Sb/III/	94,7	49,8	6,35	4,49	17,8	0,992	0,0678	0,047	263	21,1
Ga/III/ - As /IV/	95,1	56,9	0,091	0,023	19,3	1,32	$0,91 \cdot 10^{-3}$	$0,23 \cdot 10^{-3}$	21200	5940
Ga/III/ - As/III/	87,8	45,0	56,2	28,9	7,20	0,818	1,28	0,406	5,63	2,02
Ga/III/ - Sn /IV/	91,5	51,2	23,1	0,495	10,8	1,05	0,301	$4,98 \cdot 10^{-3}$	35,9	211
Ga/III/ - Po /III/	89,2	51,2	20,6	1,07	8,26	1,05	0,260	0,0109	31,8	96,3

19. Ekstrakcja galu w obecności antymonu /V, III/,
arsenu /V, III/, cyny /IV/ i żelaza /III/ 0,1 M
roztworem fosforanu trój n-butylu w benzenie.

Poniżej przedstawiono wyniki uzyskane przy ekstrakcji galu w obecności arsenu /V, III/, antymonu /V, III/, cyny /IV/ i żelaza /III/ 0,1 M roztworem fosforanu trój n-butylowego w benzenie.

Ekstrakcji poddawano roztwory zawierające 4, 8, 16 i 32 γ Ga/ml oraz zmienne ilości jonów wszystkich wymienionych wyżej pierwiastków występujących w około 50, 100, 200 i 400-krotnym nadmiarze. Jako ekstrahenta używano 0,1 M roztwór TBP w benzenie, który uprzednio wysyciono 6 N kwasem solnym.

Sporządzenie roztworów do ekstrakcji

Roztwór galu /III/ o stężeniu 200 γ Ga/ml w 6 N HCl sporządzono przez roztworzenie odważonej ilości galu metalicznego w 6 N kwasie solnym.

Roztwór antymonu /V, III/, arsenu /V, III/, cyny /IV/ oraz żelaza /III/ zawierający około 50 μ g/ml każdego z wymienionych pierwiastków na odpowiednim stopniu utlenienia, przyrządzono przez rozpuszczenie odważonych ilości odpowiednich soli tych pierwiastków w 6 N kwasie solnym.

Z tych roztworów przez odmierzenie odpowiedniej ich objętości i uzupełnienie 6 N kwasem solnym sporządzono cztery roztwory, przy czym każdy z nich zawierał 32 γ Ga/ml oraz pozostałe jony w około 50, 100, 200 i 400-krotnym nadmiarze.

Tablica 26 - Ekstrakcja galu w obecności arsenu /III, V/, antymonu /III, V/,
 cyny /IV/ i telura /III/. Ekstrahent: 0,1 M TBP w benzynie.

Lp.	[Ga /III/] g/ml	Stężenie Ga /III/ w stanie równowagi g/ml		Nadmiar po- szczególnych makroelementów	% ekstrakcji Ga /III/	D = $\frac{[Ga]_o}{[Ga]_w}$
		[Ga] _w	[Ga] _o			
1	4,00	0,27	3,73	ok. 50-krotny	93,2	13,8
2	4,00	0,30	3,70	ok. 100 "	92,5	12,3
3	4,00	0,39	3,61	ok. 200 "	90,3	9,26
4	4,00	0,54	3,46	ok. 400 "	86,5	6,41
5	8,00	0,72	7,28	ok. 50-krotny	91,0	10,11
6	8,00	0,82	7,18	ok. 100 "	89,7	8,76
7	8,00	1,12	6,88	ok. 200 "	86,0	6,14
8	8,00	1,52	6,48	ok. 400 "	81,0	4,26
9	16,00	1,79	14,21	ok. 50-krotny	88,8	7,94
10	16,00	2,59	13,41	ok. 100 "	83,3	5,18
11	16,00	3,36	12,64	ok. 200 "	79,0	3,76
12	16,00	4,75	11,25	ok. 400 "	70,3	2,37
13	32,00	5,12	26,88	ok. 50-krotny	84,0	5,25
14	32,00	7,97	24,03	ok. 100 "	75,1	3,02
15	32,00	11,65	20,35	ok. 200 "	63,6	1,75
16	32,00	17,98	14,02	ok. 400 "	43,8	0,779

Z tych ostatnich przygotowano dalsze roztwory o mniejszym stężeniu galu /16, 8 1 4 \times Ga/ml / przez rozcieńczenie ich 6 N kwasem solnym.

Wykonanie ekstrakcji

Ekstrakcję przeprowadzano w temperaturze $19 \pm 1^\circ\text{C}$ w kalibrowanych rozdzielaczach pojemności 50 ml. Równe objętości ekstrahowanego roztworu oraz ekstrahenta wytrząsano przez 10 minut. Po rozdzieleniu się warstw /ok. 30 minut/ w fazie wodnej oznaczano stężenie galu metodą rodaninową /rozdz. 12.1./. Stężenie galu w fazie organicznej wyliczano z różnicy stężeń galu w fazie wodnej przed ekstrakcją i w stanie równowagi. Dodatkowo oznaczano gal w roztworze, otrzymanym po przeprowadzeniu reekstrakcji fazy organicznej. Uzyskane wyniki pozwoliły na obliczenie procentu ekstrakcji galu oraz współczynnika podziału /tablica 26/.

Ze względu na brak odpowiednich metod analitycznych, które umożliwiałyby oznaczenie stężeń poszczególnych makroskładników w badanym układzie ekstrakcyjnym, nie można było wyznaczyć ich procentu ekstrakcji.

Omówienie wyników

Jak wskazują dane zamieszczone w tablicy 26, procent ekstrakcji galu /III/ przy najmniejszych jego stężeniach jest wysoki, przy czym wpływ makroskładników występujących nawet w dużych nadmiarach jest nieznaczny.

Przy jednakowych stężeniach makroskładników procent ekstrakcji galu /III/ prawie nie zależy od jego stężenia w roztworze przed ekstrakcją. Wyraźne obniżenie procentu ekstrakcji galu obserwuje się przy stężeniach makroskładników powyżej 3,2 mg/ml. Powyższy fakt można uzasadnić dużym stopniem wysycenia aktywnego ekstrahenta przez związki ulegające podziałowi.

20. Reekstrakcja fazy organicznej

roztworami kwasu solnego.

Z kolei postanowiono zająć się bliżej procesem reekstrahowania galu /zawartego w fazie organicznej/ rozcieńczonymi roztworami kwasu solnego. Początkowo próby reekstrahowania galu z fazy organicznej, uzyskanej przy ekstrakcji kwasu chlorogalowego przeprowadzono w ten sposób, że ekstrakt wytrząsano z równą objętością 0,1 M roztworu kwasu solnego. W wyniku tych prób okazało się, że w badanym zakresie stężeń galu, już po jednokrotnej reekstrakcji niemal 100 % Ga /III/ przechodzi do fazy wodnej. Ponadto stwierdzono, że uzyskany roztwór może być wielokrotnie wykorzystany do reekstrakcji świeżych porcji ekstraktu, przy czym ilość galu /III/ przechodzącego każdorazowo do fazy wodnej przekraczała zawsze 99 %.

Również dodatkowa próba jednokrotnej reekstrakcji równą objętością 0,1 M roztworu kwasu solnego o zawartości początkowej 250 Ga /III/ /ml wykazała, że i w tym przypadku 99,5 % galu przechodzi z fazy organicznej do fazy wodnej.

Powyższe stwierdzenia wykazują na możliwość znacznego zagęszczenia galu w roztworze uzyskanym po reekstrakcji.

Stosowanie 0,1 M kwasu solnego do reekstrahowania fazy organicznej, która oprócz Ga /III/ zawiera Sb /III/, Sb /V/ lub Sn /IV/ okazało się niemożliwe, ponieważ sole tych ostatnich pierwiastków hydrolizując w rozcieńczonym kwasie powodują powstawanie trwałej emulsji. Z tego względu postanowiono przeprowadzić próby reekstrahowania galu z fazy organicznej roztworami kwasu solnego o większych stężeniach.

W tym celu fazę organiczną o znanym stężeniu galu, wytrząsano z równą objętością 0,5 M i 1,0 M kwasu solnego, a w uzyskanych reekstrakcjach oznaczano ilość galu metodą rodaminową. W powyższych próbach stwierdzono, że przy jednokrotnej reekstrakcji 0,5 M HCl do fazy wodnej przechodzi 96,8 % galu, a przy użyciu 1,0 M HCl 96,1 %.

Przeprowadzone dodatkowo badania nad reekstrakcją fazy organicznej roztworami galu w 1 M kwasie solnym wykazały, że ilość galu przechodzącego w tych warunkach do fazy wodnej praktycznie nie zależy od jego początkowego stężenia w roztworze użytym do reekstrakcji.

I tak przy użyciu roztworu zawierającego 100γ Ga/ml w 1,0 M kwasie solnym, ilość galu przechodzącego do fazy wodnej podczas jednokrotnej reekstrakcji wynosi 95,6 %, natomiast przy stosowaniu roztworu o stężeniu 500γ Ga/ml w 1,0 M HCl, gal przechodzi w 95,1 %.

Na podstawie otrzymanych wyników można twierdzić, że reekstrakcja fazy organicznej roztworami kwasu solnego

jest korzystna gdyż umożliwia prawie całkowite przeprowadzenie galu do fazy wodnej, przy czym uzyskuje się bardzo duże jego zagęszczenie.

Dla fazy organicznej otrzymanej z ekstrakcji roztworu, zawierającego w 1 ml 32 γ Ga /III/ oraz 12,8 mg Fe/III/ przeprowadzono dodatkowe badania nad rozdzieleniem obu tych pierwiastków. Próby wstępne wykazały, że przy wytrząsaniu fazy organicznej z roztworem 6 N HCl do fazy wodnej przechodzi w dość znacznym stopniu żelazo /III/ oraz stosunkowo małe ilości galu /III/.

W celu dobrania odpowiedniego stężenia kwasu solnego, dla którego rozdzielenie obu pierwiastków byłoby najkorzystniejsze, przeprowadzono szereg doświadczeń, w których stosowano HCl o stężeniach od 4-10 moli/l. Fazę organiczną zawierającą w 1 ml 25,24 γ Ga oraz 1,90 mg Fe wytrząsano jednokrotnie z kwasem solnym o odpowiednim stężeniu. Ilość kwasu stanowiła 1/5 objętości roztworu organicznego. W otrzymanej fazie wodnej po dodaniu odpowiedniej ilości stężonego kwasu solnego, względnie wody, tak aby końcowe stężenie wynosiło 6 moli/l oznaczano żelazo, mierząc absorpcję roztworu w ultrafiolecie. Gal oznaczono metodą redaminową. Otrzymane wyniki pozwoliły na obliczenie procentu przechodzącego do fazy wodnej galu i żelaza. Dane zestawione w tabelicy 27 wykazują, że optymalne stężenie kwasu, zapewniające najlepsze rozdzielenie galu od żelaza wynosi 6 moli/l.

Tablica 27 - Reekstrakcja fazy organicznej
6 N HCl

Lp.	Stężenie HCl mol/l	% składnika przechodzącego do fazy wodnej	
		Ga /III/	Fe /III/
1	4,0	96,8	100,0
2	5,0	53,4	97,3
3	6,0	8,42	92,7
4	8,0	4,08	26,2
5	10,0	3,53	5,85

21. Wymiana galu na kationicie
z roztworów kwasu solnego.

Przeprowadzone wstępne próby sepcji galu z roztworów kwasu solnego, potwierdziły, że gal w tych warunkach osadza się na jonicie /165/. W doświadczeniach stosowano kationit Dowex 50 o granulacji 50/100, którego całkowita zdolność wymienna wynosiła 5,2 mval/g. Wymianie jonowej poddawano roztwory galu w kwasie solnym o stężeniach 0,1; 0,5; 1,0 moli/l zawierającego 5 lub 10 γ Ga/ml. Wymianę przeprowadzano w kolumnie o wysokości 50 cm i średnicy 0,9 cm, wypełnionej 5 g jonitu. Przed wymianą jonit przemywano kwasem solnym o stężeniu takim jakie posiadał roztwór poddawany wymianie. Po przemyciu kolumny wkrapiano odpowiednią ilość roztworu galu tak, aby szybkość wypływu wynosiła ok. 1 ml/min. Po zakończonej wymianie, kolumnę przemywano kwasem solnym o tym samym stężeniu. Wycieki z kolumny, zarówno z wymiany jak i przemywania zbierano i poddawano analizie. Osadzony na kationicie gal eluowano 3 M kwasem solnym /ok. 150 ml/. W eluacie oznaczano gal metodą rodaminową. Wyniki zestawiono w tabelicy 28.

Z uwagi na fakt, że roztwór po reekstrakcji fazy organicznej posiada stężenie kwasu równe 0,5 mola/l, dalsze badania nad wymianą jonową galu i możliwością oddzielenia Ga /III/ od innych pierwiastków przeprowadzane stosując 0,5 M kwas solny.

Próby wstępne wymiany na kationicie Dowex-50 z roztworów zawierających Sb /III/, Sb /V/, As /III/, As /V/ w 0,5 M HCl wykazały, że w tych warunkach wymienione jony nie ulegają sorpcji.

Na podstawie podobnych prób, przeprowadzonych dla Fe /III/ oraz Sn /IV/, stwierdzono, że na jonicie osadza się całkowicie żelazo, natomiast cyna tylko w nieznacznym stopniu. Uzyskane wyniki wykazały, że istnieje możliwość oddzielenia na tej drodze galu od Sb /III/, Sb /V/, As /III/, As /V/ i Sn /IV/.

Tablica 28 - Wymiana galu na kationicie /Dowex-50/ z roztworów kwasu solnego.

Lp.	Stężenie HCl w roztworze do wymiany mol/l	Wprowadzona ilość galu na kolumnę mg	Oznaczona ilość galu po eluowaniu 3 M HCl mg
1		1,00	1,00
2	0,1	2,50	2,49
3		5,00	4,99
4		1,00	0,99
5	0,5	2,50	2,48
6		5,00	4,68
7		1,00	0,98
8	1,0	2,50	1,76
9		5,00	1,92

Roztwory antymonu /III i V/ oraz cyny /IV/ przygotowano przez rozpuszczenie odpowiednich chlorków w 0,5 M kwasie solnym, ogrzanie otrzymanego roztworu do wrzenia i odseparowanie od produktów hydrolizy.

Wymianie poddawano roztwory zawierające oprócz galu jeden z wyżej wymienionych pierwiastków w 0,5 M kwasie solnym. Stężenie galu w roztworze wynosiło 5 γ /ml, natomiast drugi składnik występował w dużym nadmiarze.

Wymianę przeprowadzano w opisanej wyżej kolumnie, wypełnionej 5 g kationitu i przemytej 0,5 M kwasem solnym. Szybkość przepływu roztworu poddawanego wymianie nie przekraczała 1 ml/min. Po zakończonej wymianie i ponownym przemyciu kolumny tym samym kwasem, eluowano osadzony gal /III/ 3 M kwasem solnym. Zebrane wycieki pochodzące z wymiany i przemywania oraz eluat poddawano analizie. Wyniki zestawiono w tabelicy 29.

Z przedstawionych danych w tabelicy 29 wynika, że gal można ilościowo oddzielić od arsenu /III i V/, antymonu /III i V/ i cyny /IV/, natomiast nie można oddzielić od żelaza /III/.

Stwierdzone możliwości oddzielenia galu od wielu pierwiastków na drodze ekstrakcji fosforanem trój n-butylu z roztworów 6 M kwasu solnego oraz na drodze wymiany jonowej, stanowiły podstawę dla ustalenia sposobu postępowania przy izolowaniu Ga /III/ z roztworów, które zawierają tylko znikome ilości tego pierwiastka.

W tym celu fazę organiczną /500 ml/ uzyskaną po ekstrakcji /0,1 M TBP w benzenie/ roztworu zawierającego w 6 N kwasie solnym 32 γ Ga/ml oraz makroskładniki: As /III, V/, Sb /III, V/, Sn /IV/ i Fe /III/ w 400-krotnym nadmiarze, poddawano reekstrakcji początkowo 100 ml 1 M roztworu HCl, poczym dwukrotnie 200 ml 0,5 M kwasu solnego. Otrzymany reekstrakt po dodaniu takiej ilości wody aby końcowe stężenie wynosiło 0,5 mola/l HCl ogrzano do wrzenia i odsączono strącone ^{produkty} /hydrolizy/.

Tablica 29 - Wymiana Ga /III/ na kationicie /Dowex-50/ w obecności Sb /III/, Sb /V/, As /III/, As /V/, Sn /IV/ oraz Fe /III/ z 0,5 M roztworu kwasu solnego.

Lp.	Ilość wprowadzonego pierwiastka			Ilość pierwiastka w wycieku po wymianie i przemianiu		Ilość pierwiastka po wymywaniu	
	mg			mg		3 M HCl mg	
	Ga	pierwiastk.	Ga	pierwiastk.	Ga	pierwiastk	
1	0,250	10,8	-	10,75	0,250	-	
2	0,250	19,3	Sb/V/	-	19,2	0,248	-
3	0,250	12,6	Sb/III/	-	12,5	0,249	-
4	0,250	22,5	Sb/III/	-	22,5	0,247	-
5	0,250	12,7		-	12,6	0,250	-
6	0,250	25,3	As/V/	-	25,1	0,250	-
7	0,250	75,3		-	75,3	0,248	-
8	0,250	13,2		-	13,1	0,249	-
9	0,250	25,8	As/III/	-	25,8	0,250	-
10	0,250	79,2		-	79,1	0,248	-
11	0,250	9,7	Sn/IV/	-	9,2	0,243	-
12	0,250	18,2	Sn/IV/	-	17,6	0,245	-
13	0,250	10,1	Fe/III/	-	-	0,249	10,05
14	0,250	19,8	Fe/III/	-	-	0,250	19,7

Przeprowadzona analiza otrzymanego osadu wykazała, że zawiera on tylko ślady galu. Praktycznie wszystkie gal zawarty w fazie organicznej przeszedł do fazy wodnej. Z kolei fazę wodną poddano wymianie na kationicie Dowex-50. Osadzone na wymienniku jony, eluowano następnie 3 M kwasem solnym. Z otrzymanego eluatu wytrącono stężonym amoniakiem osad, który po przemyciu gorącą wodą do zaniku reakcji na jon chlorkowy i wyprażeniu poddano analizie spektrograficznej.

Próbkę umieszczono w skalibrowanym otworze elektrody dolnej. Wykonano 2 zdjęcia próbki stosując różne czasy ekspozycji. Przed napełnieniem elektrody wykonano jej zdjęcie, stosując takie same warunki jak przy analizie próbki.

Odważka próbki: ok. 25 mg

Spektrograf: średniej dyspersji, f-my Zeiss Q-24

Elektrody: węglowe, f-my POC

Przerwa analityczna: 4 min

Szerokość szczeliny: 0,01 mm

Stosowano trój soczewkowy układ oświetlający.

Rodzaj i warunki wzbudzenia: aktywowany łuk prądu zmiennego o natężeniu 6 A / Abreissbogen erzeuger ABR 3/

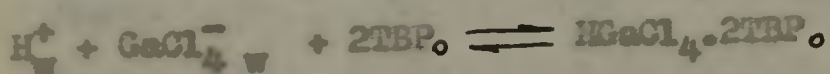
Płyty spektr.: Elan Rapid Agfa Wolfen

Czas wzbudzenia: 32 oraz 48 sek.

W widmie analizowanej próbki stwierdzono występowanie linii galu i żelaza. W widmie tym stwierdzono również wyraźnie widoczne linie ostatnie Cu, Al, Mg i Si, widoczne Sb i Sn oraz słabo widoczne As, Pb i Mn. Obecność śladowych ilości pierwiastków: Cu, Al, Mg, Si, Pb i Mn można wytłumaczyć występowaniem ich w stosowanych odczynnikach.

Wnioski końcowe

1. Zbadano ekstrakcję mikroilości galu roztworami fosforanu trój n-butylu w benzenu. Stwierdzono, że ze wzrostem stężenia TBP w użytym ekstrakencie warasta wartość współczynnika podziału kwasu chlorogalowego, natomiast ze wzrostem stężenia $HgCl_4$ w fazie wodnej wartość tego współczynnika maleje.
2. Procent ekstrakcji galu zależy od stężenia kwasu solnego w fazie wodnej, gal bowiem ekstrahuje się w postaci kwasu chlorogalowego.
3. Stwierdzono, że gal w fazie organicznej występuje w postaci solwatu $HgCl_4 \cdot 2TBP$. Proces ekstrakcji kwasu chlorogalowego fosforanem trój n-butylu można więc przedstawić równaniem:



4. Zbadano warunki ekstrakcji roztworami fosforanu trój n-butylu w benzenu, układów złożonych z mikroilości galu /od 4 do 32 g/al / oraz jednego makroskładnika /Sb /V/, Sb /III/, As /V/, As /III/, Sn /IV/, Fe /III/ /, występującego w nadmiarze 50, 100, 200 i 400-krotnym z roztworów 6 N kwasu solnego. Wprowadzono pojęcie stosunku rozdziału /S/ umożliwiające porównywanie względnych efektów rozdzielania makro i mikroskładnika przy miiennej wartości początkowego stosunku stężeń tych składników. Stwierdzono, że wartość S zależy od rodzaju makroskładnika, oraz jego

stopnia utlenienia, stężenia aktywnego ekstrahenta,
i od początkowego stosunku stężeń makro i mikroskładnika

5. Układ Ga /III/ - Fe /III/ poddawano ekstrakcji roztworami fosforanu trój n-butylu w różnych rozcieńczalnikach /n-heptan, chlorobenzen, chloroform, czterochloroetan, czterochlorek węgla, trójchloroetylen/. W przypadku użycia chlorobenzenu i n-heptanu jako rozcieńczalników zaobserwowano największe obniżenie współczynnika rozdzielenia, natomiast przy stosowaniu jako ekstrahenta roztworu TBP w trójchloroetylenie, uzyskano trzykrotny wzrost współczynnika rozdzielenia w stosunku do roztworu benzenowego. Ze względu na obniżenie procentu ekstrakcji galu /do ok. 50 %/ przy użyciu roztworu TBP w trójchloroetylenie, przeprowadzono próby ekstrakcji układu Ga /III/ - Fe /III/ roztworami o większym stężeniu TBP /0,2 i 0,3 mola/l /. Okazało się jednak, że stosowanie większych stężeń fosforanu trój n-butylu powoduje obniżenie współczynnika rozdzielenia obu pierwiastków.
6. Roztwór fosforanu trój n-butylu w trójchloroetylenie zastosowano do ekstrakcji układów Ga /III/ - Sb /V/, Ga /III/ - Sb /III/, Ga /III/ - As /V/, Ga /III/ - As /III/, Ga /III/ - Sn /IV/ i Ga /III/ - Fe /III/. Jedynie w przypadku ekstrakcji układów Ga /III/ - Fe /III/ i Ga /III/ - Sn /IV/ przechodzenie makroskładnika do fazy organicznej jest bardzo małe co stwarza możliwości korzystniejszego rozdzielenia galu od żelaza i cyny w porównaniu z wynikami uzyskanymi przy stosowaniu roztworu TBP w benzenie.

7. Ekstrakcja galu w obecności wszystkich makroskładników w 50, 100, 200 i 400-krotnym nadmiarze roztworem fosforanu trój n-butyli w benzenie, wykazała, że procent ekstrakcji galu jest największy przy najniższych jego stężeniach /ok. 90 %/. Przy jednakowych stężeniach makroskładników procent ekstrakcji galu, prawie nie zależy od jego stężenia w roztworze przed ekstrakcją. Wyraźne obniżenie procentu ekstrakcji galu obserwuje się przy stężeniach makroskładników powyżej 3,2 mg/l. Powyższy fakt można uzasadnić dużym stopniem wycieńczenia aktywnego ekstrahenta przez związki ulegające podziałowi.
8. Przeprowadzone próby reekstrakcji fazy organicznej zawierającej gal/III/ roztworami kwasu solnego o stężeniu 0,1; 0,5; 1,0 mola/l wykazały, że przy jednokrotnej reekstrakcji gal prawie całkowicie przechodzi do fazy wodnej.
9. Jednokrotna reekstrakcja fazy organicznej roztworami galu w 0,1 i 1,0 M kwasie solnym wykazała, że gal występujący w fazie organicznej przechodzi niemal całkowicie do fazy wodnej, niezależnie od początkowego jego stężenia w stosowanych roztworach do reekstrakcji. Powyższy fakt stwarza możliwość znacznego zagęszczenia galu w tej fazie.
10. Jednokrotna reekstrakcja fazy organicznej zawierającej gal /III/ i żelazo /III/ kwasem solnym o stężeniach od 4-10 moli HCl/l wykazała, że przy stężeniu HCl równym 6 moli/l można uzyskać najkorzystniejsze rozdzielenie obu składników. Wówczas do fazy wodnej przechodzi ok. 8,5 % galu oraz 92,7 % żelaza.

11. Stwierdzono, że gal /III/ daje się osadzić na kationicie Dowex-50 z roztworów kwasu solnego o stężeniach do 0,5 mola/l. Na kationicie Dowex-50 z roztworu 0,5 M HCl osadza się całkowicie żelazo /III/, natomiast cyna /IV/ tylko w niewielkim stopniu. Pozostałe makroskładniki / Sb /V/, Sb /III/, As /V/, As /III/ / nie ulegają sorpcji w tych warunkach.
12. Wymiana galu na kationicie Dowex-50 w obecności jednego z makroskładników wykazała, że jedynie żelazo /III/ oraz gal /III/ osadzają się na kationicie z roztworu 0,5 M kwasu solnego.
13. W oparciu o uzyskane wyniki przeprowadzono ekstrakcję 0,1 M roztworem TBP w benzenie, roztworu zawierającego w 1 ml 6 M kwasu solnego 52% Ga oraz 400-krotny nadmiar każdego z makroskładników na poszczególnych stopniach utlenienia. Fazę organiczną poddano reekstrakcji kwasem solnym, wymianie jonowej na kationicie Dowex-50 i eluowaniu 5 M kwasem solnym. Osad otrzymany z eluatu stanowiły tlenki galu i żelaza.
Opisane wyżej postępowanie uzupełnione wstępną reekstrakcją fazy organicznej 6 N kwasem solnym umożliwi zagęszczenie oraz oddzielenie galu występującego w roztworze po oddestylowaniu czterochloru germanu.

L i t e r a t u r a

1. GOLDSCHMIDT V.M., Geochemistry, Oxford 1954.
2. SCHREIFER W., Seltene Metalle T.1. Lipsk 1960.
3. CRAIG W.M., DRAKE G.W., J.Amer.Chem.Soc. 56, 584 /1934/.
4. MORGAN G.T., J.Chem.Soc. 556 /1935/.
5. REYNOLDS M., Chem.Prod.Chem.News. 13, 152 /1950/.
6. POWELL A.R., LEVER F.M., WALPOLE K.E., J.Appl.Chem.,
1, 541 /1951/.
7. IHAGAKI H., J.Coal Res.Inst. 2, 129 /1956/.
8. IHAGAKI H., OIKANA H., MORIGE S., J.Coal Res.Inst.,
6, 129, 234 /1955/.
9. WEISIGER J.R., Organic Analysis, Interscience, New York,
7 /1951/.
10. PELIGOT E., Ann.Chim., 5, 7 /1842/.
11. BABKO A.K., Zaw.Lab., 16, 527 /1950/.
12. BAYLISS H.S., PICKERING R.S., I.E.C. Anal. Ed. 18, 446
/1946/.
13. IRVING H., Quart.Rev., 5, 200 /1951/.
14. MORRISON G.H., FREDER H., Ekstrakcja w chemii analitycz-
nej, P.W.N. Warszawa 1960.
15. WDOWIENKO W.M., Chemija urana i transuranowych elementow
Ak.Nauk SSSR, Moskwa 1960.
16. KATZ J.J., SEABORG G.T., Chemia aktywnowców, P.W.N.
Warszawa, 1963.
17. TAUBE M., Pierwiastki Transuranowe, P.W.N. Warszawa 1961.
18. FREDER H., MORRISON G.H., Ann.Rev.Nucl.Sci., 9, 221
/1959/.

19. STROŃSKI J., *Wiad.Chem.*, 18, 19 /1964/.
20. PEPPARD D.F., Separation of rare-earths by liquid-liquid extraction: SPEDDING F.H., DAANE A.H., *The rare earths*, J.Wiley, New York, 1961.
21. ZOŁOTOW J.U.A. /red./, *Ekstrakcja w analitycznej chemii i radiochemii*, Izd.In.Lit., Moskwa 1961.
22. WDOWIENKO W.M., *Żurn.nieorg.chimii*, 3, 145 /1958/.
23. URBAŃSKI T.S., *Chemia analit.*, 5, 283 /1960/.
24. MORRISON G.H., FREISER H., *Anal.Chem.* 30, 632 /1958/.
25. MORRISON G.H., FREISER H., *Anal.Chem.* 32, 37 R /1960/.
26. MORRISON G.H., FREISER H., *Anal.Chem.* 34, 64 R /1962/.
27. WILSON C.L., WILSON D.W. /red./, *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier, Amsterdam 1959, Vol.1 A.
28. MEITES L. /red./, *Handbook of Analytical Chemistry*, Mc Graw Hill, New York, 1963.
29. BABKO A.K., ŻAROWSKIJ F.G., *Zaw.Lab.* 25, 42 /1959/
28, 1287 /1962/
30. KUŹNIECOW W.I., *Usp.chimii*, 23, 654 /1954/.
31. TREYBAL R.E., *I.E.C.*, 46, 91 /1954/, 47, 536 /1955/,
48, 518 /1956/, 49, 514 /1957/, 50, 463 /1958/,
51, 378 /1959/ 52, 262 /1960/.
32. FOMIN W.W., *Chimia ekstrakcyjnych procesow*, Atoalzat, Moskwa 1960.
33. FOMIN W.W., *Żurn.nieorg.chimii*, 7, 1490 /1962/.
34. DIAMOND R.M., TUCK D.G., *Progress in Inorganic Chemistry Intersci.Publ.*, New York 1960, Vol. 2.
35. FROLOW J.U.G., OCZYKIN A.W., *Żurn.nieorg.chim.* 7, 1486 /1962/.

36. GORDY W., S.C.Stanford, J.Chem.Phys. 2, 93 /1939/,
8, 170 /1940/, 2, 204, 215 /1941/.
37. ALCOCK K. i inni, Trans.Faraday Soc. 52, 39 /1956/.
38. WICKE E., EIGEN M., ACKERMAN T., Z.f.Phys.Chem.
N.F., 1, 340 /1954/.
39. EIGEN M., Hydrogen Bonding, Pergamon Press, London
1959, str. 429.
40. EIGEN M., de MAYER L., Z.f.Elektrochemie 59, 986
/1955/.
41. GLÜCKAUF E., Trans.Faraday Soc., 51, 1235 /1955/.
42. MILLIUS F., HÜPNER, Ber., 44, 1315 /1911/.
43. WADA I., ISHII R., Sci.Papers Inst.Phys.Chem.Research
/Tokio/ 24, 135 /1934/.
44. BOCK R., KUSCH H., BOCK E., Z.anal.Chem. 138, 167 /1953/.
45. DENARO A.R., OGDENSHAW V.J., Anal.Chim.Acta, 13, 239
/1955/.
46. KITAHARA S., Bull.Inst.Phys.Chem.Research /Tokio/,
24, 454 /1948/.
47. IRVING H.M., ROSSOTTI F.J.C., Analyst, 77, 801 /1952/.
48. BOCK R., HERZMANN M., Z.anorg.Chem. 284, 228 /1956/.
49. AXELROD J., SWIFT E.H., J.Am.Chem.Soc., 62, 33 /1940/.
50. KATO S., ISHII R., Sci.Papers Inst.Phys.Chem.Research
/Tokio/ 36, 82 /1939/.
51. HACHERLID N.H., Conway J.G., J.Am.Chem.Soc. 70, 3548,
/1948/.
52. NIKRASHOV B.W., OWSIANKINA W.W., Žurn.obščes.chimii
11, 573 /1941/.

53. METZLER D.E., MYERS R.J., J. Am. Chem. Soc. 72, 3776 /1950/.
54. FRIEDMAN H.L., J. Am. Chem. Soc. 74, 5 /1952/.
55. CAMPBELL D.E. i współpracownicy, J. Phys. Chem. 62, 506 /1958/.
56. FRIEDMAN H.L., TAUBE H., J. Am. Chem. Soc. 72, 3362 /1950/.
57. HELIDON I., DIAMOND R.M., J. Phys. Chem. 59, 710 /1955/.
58. MYERS R.J., METZLER D.E., J. Am. Chem. Soc. 72, 3772 /1950/.
59. MYERS R.J., METZLER D.E., SWIFT E.H., J. Am. Chem. Soc., 72, 3767 /1950/.
60. DODSON R.W., FORNEY G.J., SWIFT E.H., J. Am. Chem. Soc., 58, 2573 /1936/.
61. HACHFRIEB N.H., FENXELL R.E., J. Am. Chem. Soc., 71, 4035 /1949/.
62. BOCK R., BOCK E., Z. anorg. Chem., 263, 146 /1950/.
63. HECHT F., GHORWALD A., Mikrochim Acta 30, 279 /1943/.
64. FURMAN N.H., MURDY R.J., MORRISON G.H., AECB - 2938, U.S. Atomic Energy Commission.
65. DIAMOND R.M., J. Phys. Chem., 63, 659 /1959/.
66. MORRISON G.H., Anal. Chem., 22, 1388 /1950/.
67. BERTHELOT M., JUNGFLIESCH J., Ann. Chim. Phys. /4/, 26, 396, /1872/.
68. NEUBERT W., Z. phys. Chem., 8, 110 /1891/.
69. HEMMER R. i współpracownicy, C.A. 33 R /1954/.
70. IRVING H., ROSSOTTI F.J.C., WILLIAMS R.J.P., J. Chem. Soc., 1906 /1955/.
71. SALDICK J., Abstracts of the 126-th National Meeting of the American Chemical Society, New York, September /1954/.

72. SALDICK J., *J. Phys. Chem.*, 60, 500 /1956/.
73. DIAMOND R.M., *J. Phys. Chem.* 61, 69 /1957/.
74. DIAMOND R.M., *J. Phys. Chem.* 61, 75 /1957/.
75. BJERRUM J., *Metal Amine Formation in Aqueous Solution*, Haase, Kopenhagen, 1941.
76. IRVING H., ROSSOPPI P.J.C., *J. Chem. Soc.* 1938 /1955/.
77. HEUBER H.R., LEVINE J.W., *J. Am. Chem. Soc.* 76, 987 /1954/.
78. WART J.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 3257 /1949/.
79. BRUCE F.R., *Proceedings of International Conference of the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. VII, United Nations New York, 1956, str. 100.*
80. OULLER P.L. *ibid* Vol. IX. 1956, str. 464.
81. FLANARY J.R., *ibid*. Vol. IX, 1956, str. 528.
82. Mc KAY H.A.C., *ibid*. Vol. VII, 1956, str. 314.
83. TOMLISON R.E., *ibid*. Vol. IX, 1956, str. 51.
84. ESTOCK G.E., WEEDLANDT W.W., *J. Am. Chem. Soc.* 77, 4767, /1955/.
85. WEEDLANDT W.W., BRYANT J.M., *J. Phys. Chem.*, 60, 1145, /1956/.
86. HEALT T.V., Mc KAY H.A.C., *Trans. Faraday Soc.* 52, 633 /1956/.
87. HESFORD E., Mc KAY H.A.C., *ibid*. 54, 573 /1958/.
88. MOORE R.L., ANCD - 3196, U.S. Atomic Energy Commission /1951/.
89. BEST G.F., *1 inni, J. Inorg. & Nucl. Chem.* 4, 315 /1957/.
90. GOULDEN P.D., CNDG - 640, Atomic Energy of Canada, Ltd /1955/.
91. PEPPARD D.F. *1 inni, J. Phys. Chem.*, 57, 294 /1953/.

92. PEPPARD D.F. i inni, J.Inorg. & Nucl.Chem., 4, 326 /1957/.
93. ISHIMORI T., WATANABE K., Bull.Chem.Soc., Japan, 33, 1443 /1960/.
94. ISHIMORI T., WATANABE K., NAKAMURA E., Bull.Chem.Soc., Japan, 33, 636 /1960/.
95. DE A.K., KHOPKAR S.M., J.Scientific & Indian Res., 21 A, 195 /1962/.
96. ZOLOTOW J.U.A., Usp.Chimii, 32, 220 /1963/.
97. KUŹNIECOW W.I., Żurn.Obszczej.Chimii, 27, 175 /1947/.
98. TUCK D.G., DIAMOND R.H., Proc.Chem.Soc., 236 /1958/.
99. SIEKLESKI S., GWÓŹDŹ R., Nukleonika, 5, 205 /1960/.
100. IRVING H., EDGINGTON D.H., J.Inorg.Nucl.Chem., 10, 306 /1959/.
101. HEBFORD E., Ma KAY H.A.C., J.Inorg.Nucl.Chem., 13, 156 /1960/.
102. WADOWIENKO W.M., LIPOWSKI A.A., NIKETIRA S.A., Żurn.nieorg.chimii, 5, 935 /1960/.
103. APRASKIN I.A., KOROWIN S.S., REZNIK A.M., ROZEN A.M., Żurn.nieorg.chimii, 2, 237 /1963/.
104. BALDWIN W.H., HIGGINS C.E., SOLDANO B.A., J.Phys.Chem., 63, 118 /1959/.
105. KERTES A.S., J.Inorg.Nucl.Chem., 14, 104 /1960/.
106. KERTES A.S., J.Inorg.Nucl.Chem., 12, 377 /1940/.
107. ALDIARIN I.P., CINCIWICZ R.P., USONA E.P., Wiestn. M.G.Uniw., 2, 31 /1961/.
108. KRAUS K.A., NEIGON F., Anion Exchange Studies of the Fission Products, Proc.Intern.Conf.Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva /1955/ 2, 113, 131.

109. FRIEDMAN H.L., TAUBE H., J. Am. Chem. Soc., 72, 2236
/1950/.
110. SWIFT E.H., J. Am. Chem. Soc., 46, 2375 /1924/.
111. GRAHAM D.O., SEABORG G.T., J. Am. Chem. Soc., 50,
2524 /1938/.
112. WADA I., ISHII R., Bull. Inst. Phys. Chem., Tokio, 13,
264 /1934/.
113. POSKANZER A.M. i współpracownicy, C.A. 54, 1034c /1960/.
114. MILNER G.W.C., WOOD A.J., WOODHEAD J.L., Analyst,
79, 272 /1954/.
115. KOROWIN S.S. i współpracownicy, Żurn. Prikl. Chimi, 34, 1007 /1961/.
116. MILNER G.W.C., Analyst 80, 77 /1955/.
117. VANOSI, Anales Soc. cient. Argentina, 151, 173 /1951/.
118. LACROIX S., Anal. Chim. Acta, 1, 260 /1947/, 2, 167 /1948/.
119. SANDILL E.B., Anal. Chem., 19, 63 /1947/.
120. ALIMARIN I.P., IWANOW-SMIRN B.N., Żurn. Prikl. Chimi,
6, 1124 /1936/.
121. BROOKS R.R., LLOYD P.J., Nature, 189, 375 /1961/.
122. MUELLER T., CONNELL A.J., Anal. Chem. 22, 686 /1950/.
123. BOISZAKOW K.A., BIERIAKOW G.W., Żurn. Prikl. Chimi,
5, 1021 /1961/.
124. KARANOWICZ G.G. i współpracownicy, Żurn. analit. Chimi,
13, 439 /1958/.
125. STEDERACH J.F., FEISER H., Anal. Chem. 26, 375 /1954/.
126. KIMURA K., Bull. Chem. Soc. /Japan/ 34, 63 /1961/.
127. LASKORIN B.N., JUŽIN W.I., Cwiet. niet., 24, 11, 44.
/1961/.

128. HAKAGAWA G., C.A. 56, 8075 d /1962/.
129. GOOD M.L., HOLLAND F.F., J.Inorg.Nucl.Chem., 26,
321 /1964/.
130. ISHIMORI i współpracownicy, C.A. 57, 3955 /1963/.
131. BENNET W., IRVINE J.W., Mass.Inst.Technol.Lab. of
Nuclear Sci.Prog.Rept.Feb. /1953/.
132. NAGUMO T., MURAKOSHI H., C.A. 58, 10268 /1964/.
133. WOODWARD L.A., NORD A.N., J.Chem.Soc., 3721 /1956/.
134. ZOLOTOW J.U.A.i współpracownicy, Dokł.Ak.Nauk SSSR,
145, 100 /1962/.
135. DODSON R., FORNEY G., SWIFT E., J.Am.Chem.Soc., 58,
2573 /1936/.
136. EDWARDS F.C., VOIGT A.F., Anal.Chem., 21, 1204 /1949/.
137. NOYES A.A., BRAY W.C., SPEAR E.B., J.Am.Chem.Soc.,
30, 515, 559 /1908/.
138. SENDELL E.B., Colorimetric Determination of Traces
of Metals, New York, 1959.
139. SCHERRER J.A., J.Research Natl.Bur.Standarts, 15,
585 /1935/.
140. BRETEGUE P., Compt.rend., 243, 958 /1956/.
141. LAURENCE i współpracownicy, J.Am.Chem.Soc., 57, 1832
/1935/.
142. HALASZ A., JANOSI A., C.A., 56, 15430 /1962/.
143. TAKACS P., HOMVATH A., KADASY M., C.A., 53, 19350
/1959/.
144. INAGAKI H., C.A., 51, 12454 /1957/.
145. MURAKOSHI H., NAGUMO T., Patent japoński, C.A., 58,
2335 /1964/.

146. NAGUMO T. i współpracownicy, C.A., 58, 14163 /1964/.
147. NAGUMO T., MURAKOSHI M., Patent USA, C.A. 58, 15711 /1964/.
148. NAGUMO T., MURAKOSHI M., Patent USA, C.A. 58, 11649 /1964/.
149. NELSON F., HUSH R.M., KRAUS K.A., J. Am. Chem. Soc. 82, 339 /1960/.
150. KRAUS K.A., NELSON F., SMITH G.W., J. Phys. Chem., 58, 11 /1954/.
151. KRAUS K.A., MOORE G.E., J. Am. Chem. Soc., 71, 3855 /1949/.
152. KRAUS K.A., MOORE G.E., J. Am. Chem. Soc., 73, 2900 /1951/.
153. KRAUS K.A., NELSON F., MOORE G.E., J. Am. Chem. Soc., 77, 3972 /1955/.
154. MOORE G.E., KRAUS K.A., J. Am. Chem. Soc., 72, 5792 /1950/.
155. KRAUS K.A., MOORE G.E., J. Am. Chem. Soc., 75, 1460 /1953/.
156. KRAUS K.A., BARIDON R.J., J. Am. Chem. Soc., 82, 3271 /1960/.
157. PARIS J.P., Anal. Chem., 32, 520 /1960/.
158. STRELLON F.W.E., Anal. Chem., 32, 1185 /1960/.
159. MAGEE R.J., SCOTT J.A.P., Talanta, 3, 131 /1951/.
160. ŁASKORIN B.N. i współpracownicy, At. Energ. /SSSR/, 2, 110 /1959/.
161. PELIKAN J., Sber. Praci Ustavu provyzklam rud, 3, 172 /1960/.
162. PELIKAN J., MAZACEK J., VETEJSKA, Patent CSR, C.A. 56, 5707 /1962/.

163. BLASIUS E., HEGER H., Z.anal.Chem., 143, 257 /1954/.
164. KOKKISCH J., RECHT F., Microchim.Acta 1230 /1956/.
165. KLEMENT R., SANDMAN H., Z.anal.Chem. 145, 325 /1955/.
166. AOYAGI I., C.A., 54, 12891 /1960/.
167. AOYAGI I., C.A., 55, 21974 /1960/.
168. SZELJANSKAJA A., BALSOWA N., Izw.Vost.Fil.Akad.Nauk
SSSR, 2, 51 /1953/.
169. ALDIARIN J.P., CINCIEWICZ E.P., Zawod.Lab., 22,
1276 /1956/.
170. CINCIEWICZ E.P., NAZAROWA G.I., Zawod.Lab., 2, 1068
/1957/.
171. CINCIEWICZ E.P., ALDIARIN I.P., MARCZENKOWA L.F.,
Wiest.Moskow.Uniw., 2, 221 /1958/.
172. CINCIEWICZ E.P., HOROCZOWA A.N., Izw.Wyższ.Uczel.
Zawiedienij, Chimesa i chin.technol., 3, 245 /1960/.
173. KUEHLER W.D., EILER J.J., J.An.Chem.Soc. 65, 2355
/1943/.
174. MICHAJLOW W.A., TORGOW W.G., HELECHINA W.F., Żurn.
nieorg.chimii, 6, 1457 /1961/.
175. JEGOROW G.F., FOMIN W.W., FROLOW J.U.G., JAGODIN G.A.,
Żurn.nieorg.chimii, 5, 1044 /1960/.
176. MOELLER T., COHEN A.J., Anal.Chem., 22, 686 /1950/.
177. CZERKASZINA T.W., CIWINA B.S., DAWIDOWICZ N.N.,
Sbornik nauucznych trudow girednieta str. 209,
Metalurgizdat /1959/.
178. LADENBAUER J., SLAMA O., Mikrochem.Acta, 1209 /1956/.
179. GOŁOWINA A.P. i inni, Wiestnik Mosk.Gos.Uniwers., 3,
211 /1957/.

180. ONISHI H., *Analyt.Chem.*, 27, 832 /1955/.
181. ONISHI H., SANDELL E.B., *Analyt.Chim.Acta*, 13, 159 /1955/.
182. SALTIKOVA S.W., FABRIKOWA A., *Žurn.analit.chimii*, 13, 63 /1958/.
183. CULKIN F., RILEY J.P., *Analyst.*, 208 /1958/.
184. CZERKASZINA T.W., WŁADIMIROWA W.M., *Zawod.Lab.*, 25, 1307 /1959/.
185. Mc CHESNEY E.W., *Ind.Eng.Chem.Anal.Ed.*, 18, 146 /1956/.
186. Gæliusz Handbuch t.23, 142 /1935/.
187. CASE O.P., *Anal.Chem.*, 20 /1948/.
188. LINGANE J.J., *Ind.Eng.Chem.Anal.Ed.*, 15, 586 /1943/.
189. LINGANE J.J., *J.Am.Chem.Soc.*, 67, 919 /1945/.
190. ALIMARIN I.P. i inni, *Trudy Nauchnoiss.Konf.Anal.Chimii*, 2, 471 /1943/.
191. GODAR E.M., ALEXANDER O.R., *Ind.Eng.Chem.Anal.Ed.*, 18, 681 /1946/.
192. MUCHINA Z.S., *Zawod.Laborat.*, 5 /1950/.
193. HAVEMANN R., *Angew.Chem.*, 54, 263 /1941/.
194. DESESA M.H., ROGERS L.B., *Analyt.Chim.Acta*, 6, 534 /1952/.
195. American Society for Testing, Materials, *Methods of Chemical Analysis of Metals*, Philadelphia /1960/.
196. HOSTETER J.C., *J.Am.Chem.Soc.*, 41, 1531 /1919/.
197. HÜTNER C., *Z.anorg.Chem.*, 86, 341 /1914/.
198. HESFORD E., JACKSON E.E., Mc KAY H.A.C., *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 2, 279 /1959/.
199. PEPPARD D.F., MASON G.W., MAIER J.O., *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 3, 215 /1956/.

200. KATSU-TANAKA, C.A., 56, 10885 /1962/.
201. DIZDAR Z.J., RAJIVAJI J.K., GAL O.S., Bull.Inst.
Nucl.Sci., 8, 59 /1958/.
202. SZENCZENKO W.B., SOŁOWKIN A.S., SZYLIN J.W., KIRILOV
L.M., RADIONOW A.W., BALANDINA W.W., Radiochimia,
1, 257 /1959/.
203. FUSZLENKOW M.F., KOMAROW E.W., SZUKALOW O.W., Radio-
chimia, 2, 537 /1960/.
204. NIEMODKUK A.A., GLUCHOWA L.P., Żurn.nieorg.chimii,
8, 2618 /1963/.

