

УДК: 542.61:546,72:542:742.732+535,343

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.3.14

ЭКСТРАКЦИЯ ВИСМУТА(III) ДИГЕКСИЛСУЛЬФОКСИДОМ ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

© Н. Г. Афзалетдинова*, Ю. И. Муринов

Уфимский институт химии УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 69.

Email: hisam@anrb.ru

Изучена экстракция висмута(III) из 1.0 моль/л раствора соляной кислоты дигексилсульфоксидом. Найдены оптимальные условия извлечения. Выделен экстрагируемый комплекс BiCl_3L_3 и охарактеризован методами электронной, ИК, ЯМР¹H и ¹³C спектроскопии и элементным анализом. Установлен координационный механизм экстракции. Рассчитаны концентриционные константы экстракции. Показано, что реакция экстракции является экзотермической. Определен тепловой эффект реакции экстракции. Подобраны условия экстракции висмута(III) из органической фазы раствором 3.0 моль/л азотной кислоты за одну ступень.

Ключевые слова: висмут(III), дигексилсульфоксид, экстракция, солянокислая среда, экстрагируемый комплекс, реэкстракция.

Введение

Висмут применяется в металлургической, химической и фармацевтической промышленности, ядерной энергетике и электронике. Из висмута получают пигменты, огнезащитные составы, катализаторы, электронные керамические материалы, металлургические добавки, припои. В природе он не образует чисто висмутовых месторождений. Около 90% добываемого висмута извлекается попутно при гидрометаллургическом переделе концентратов от переработки свинцовых, медных, оловянных, вольфрам молибденовых руд, содержащих обычно 0.1–2% Bi [2–5]. В процессе выщелачивания концентратов получают хлорид содержащие растворы, концентрация висмута в которых составляет 1–10 г/л, а концентрация других металлов (железа, меди, свинца) существенно выше. Для отделения висмута от примесных металлов в последнее время применяют метод экстракционного концентрирования [6–8]. В качестве экстрагентов при извлечении висмута(III) из солянокислых растворов рассматривают различные соединения – суапех 925 [7], три-*n*-октилфосфин оксид (ТОРО) [8] и трибутилфосфат [9–11]. Анализ литературных данных показывает, что проблема экстракционного извлечения висмута из солянокислых растворов является актуальной. В последнее время для экстракционного извлечения редких и благородных металлов из солянокислых растворов предлагают сульфоксиды [12–14].

Ранее нами была изучена экстракционная способность дигексилсульфоксида при извлечении висмута(III) из азотнокислых растворов [15]. Настоящая работа посвящена изучению экстракции висмута(III) из солянокислых растворов дигексилсульфоксидом (L).

Экспериментальная часть

Растворы висмута(III) готовили растворением высокочистого оксида висмута (марки ВМО) в со-

ляной кислоте (1:1) с последующим разбавлением дистиллированной водой до необходимых концентраций по HCl и висмуту(III). Концентрацию висмута(III) в исходных растворах и в водной фазе после экстракции определяли комплексонометрическим титрованием (индикатор – ксиленоловый оранжевый) и спектрофотометрически с тиомочевинной [16].

Коэффициент распределения висмута между органической и водной фазами рассчитывали по формуле $D_{\text{Bi(III)}} = C_{\text{Bi(III)орг}} / C_{\text{Bi(III)водн}}$, где $C_{\text{Bi(III)орг}}$ и $C_{\text{Bi(III)водн}}$ равновесные концентрации иона висмута в органической и водной фазах после экстракции. В качестве экстрагента при изучении экстракции висмута применяли растворы дигексилсульфоксида (L) в толуоле (производитель АО «Олайнский химический завод БИОЛАР»). Чистоту реагента (не менее 98%) контролировали по спектрам ИК, ЯМР ¹H, ¹³C и данным элементного анализа. Растворы экстрагента готовили по точным навескам. Концентрацию соляной кислоты в исходных водных растворах определяли титрованием 0.1 моль/л раствором КОН в воде (индикатор – метилоранж). Экстракцию проводили при температуре (18±2.0 °С) в термостатированных ячейках при соотношении водной и органической фаз 1:1 (В:О=1:1). Раздел фаз после перемешивания был четким, и происходил в течение 1 мин после завершения контакта фаз. Концентрацию ионов хлора в органической фазе после экстракции определяли аргентометрическим методом. Индикатор хромат калия K_2CrO_4 . [17, с. 324].

Экстрагируемый комплекс висмута(III) с L был получен в условиях насыщения при экстракции висмута(III) из раствора с содержанием соляной кислоты 1.0 моль/л, В:О= 1:1, промыт многократно гексаном и водой от возможного избытка экстрагента и висмута(III), а затем высушен при комнатной температуре. Комплекс представлял собой белое порошкообразное соединение с $t_{\text{пл}}=56\text{--}57$ °С,

растворимый в обычных органических растворителях. Согласно данным элементного анализа соотношение $\text{Bi}:\text{Cl}:\text{L} = 1:3:3$ что соответствует составу BiCl_3L_3 .

Электропроводность экстрактов и комплекса измеряли в ацетоне на кондуктометре типа ОК 102/1 фирмы "Radelkis". ЯМР ^1H и ^{13}C и спектры поглощения экстрактов и комплексов регистрировали на спектрометрах BrukerAM 500 (500.13 МГц) (растворитель – дейтерохлороформ) и Spexord M 40. ИК спектры были записаны на спектрофотометре IR Prestige-21 (Fourier Spectrophotometer Shimadzu) в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ в вазелиновом масле.

Молярная электропроводность (λ) экстрактов в смеси «ацетон–вода» в интервале концентрацией висмута(III) в органической фазе $0.004\text{--}0.015$ моль/л составляла $0.5\text{--}1.3\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$, что свидетельствовало об извлечении нейтрального соединения, не являющегося электролитом.

Результаты и их обсуждение

Предварительными опытами было изучено влияние времени контакта фаз на установление экстракционного равновесия при извлечении Bi(III) из 1.0 моль/л HCl . Экстракционное равновесие достигается в пределах 20 мин (рис. 1).

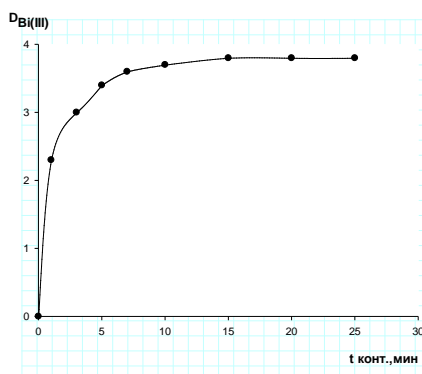


Рис. 1. Влияние продолжительности контакта фаз на коэффициент распределения висмута(III): $C_{\text{Bi(III)}} = 0.0145$ моль/л, $C_{\text{L}} = 0.3$ моль/л, $C_{\text{HCl}} = 1.0$ моль/л.

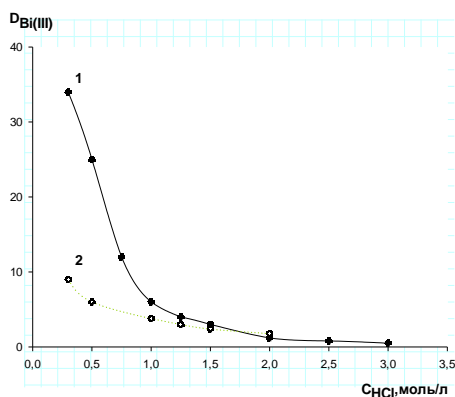


Рис. 2. Влияние концентрации соляной кислоты на коэффициент распределения висмута (III): 1 – $C_{\text{Bi(III)}} = 0.006$ моль/л, 2 – $C_{\text{Bi(III)}} = 0.0143$ моль/л, $C_{\text{L}} = 0.3$ моль/л.

На рис. 2 представлено влияние концентрации соляной кислоты на коэффициент распределения висмута(III) при извлечении его растворами дигексилсульфоксида в толуоле. Как видно из рисунка, с увеличением концентрации соляной кислоты в растворе происходит уменьшение извлечения висмута(III).

В процессе выщелачивания концентратов получают хлорид содержащие растворы с концентрацией соляной кислоты примерно 1.0 моль/л. Авторы [9] исследования по экстракции висмута(III) растворами трибутилфосфата (ТБФ) в керосине проводили при $C_{\text{HCl}} = 1.0$ моль/л. Общей закономерностью экстракции висмута(III) из растворов соляной кислоты нейтральными органическими соединениями является снижение $D_{\text{Bi(III)}}$ с ростом концентрации кислоты в водной фазе, что обусловлено образованием в водной фазе трудно извлекаемых высокозарядных хлорокомплексов висмута. Однако экстракция висмута(III) из слабых растворов может осложняться гидролизом, который можно предотвратить только увеличением концентрации соляной кислоты [18, с. 76]. Исследования по экстракции проводили при $C_{\text{HCl}} = 1.0$ моль/л и $t_{\text{конт}} = 20$ мин.

На рис. 3 представлено влияние концентрации экстрагента на степень извлечения висмута(III) в процентах R ($R\% = Y_{\text{Bi(III)}}:C_{\text{исх. Bi(III)}}$). Как видно, из рисунка с ростом концентрации дигексилсульфоксида степень извлечения (R) висмута(III) возрастает с 30 до 97%.

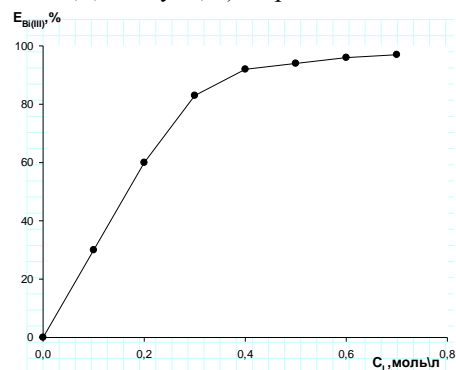


Рис. 3. Влияние концентрации дигексилсульфоксида на степень извлечения висмута(III): $C_{\text{Bi(III)}} = 0.0143$ моль/л., $C_{\text{HCl}} = 1.0$ моль/л.

При сравнительной оценке экстракционной способности дигексилсульфоксида и ТБФ, при $C_{\text{Bi(III)}} = 0.1$ моль/л показано, что L извлекает висмут(III) более эффективно, чем ТБФ. При концентрации ТБФ превышающей в 5 раз концентрацию дигексилсульфоксида, коэффициенты распределения висмута примерно одинаковые ($D_{\text{Bi(III)}} = 1.3$) [9].

Для установления механизма экстракции висмута(III) L было изучено влияние концентрации хлорид ионов (рис. 4) на коэффициент распределения висмута(III) $D_{\text{Bi(III)}}$. Как следует из полученных результатов, повышение концентрации хлорид ионов в растворе способствует снижению экстракции, вероятно, благодаря увеличению в растворе доли

плохо извлекаемого многозарядного хлорокомплекса висмута(III) состава $[BiCl_6]^{3-}$.

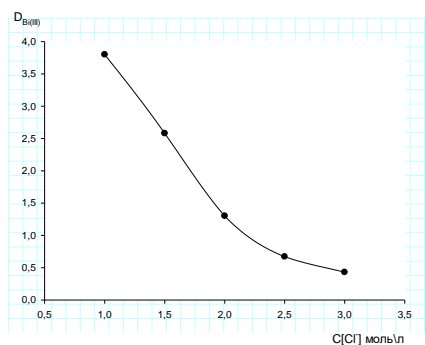


Рис. 4. Зависимость $C_{[Cl^-]}$ от $D_{Bi(III)}$; $C_{HCl} = 1.0$ моль/л, $C_L = 0.3$ моль/л, $C_{Bi(III)} = 0.0143$ моль/л.

Изучено влияние концентрации ионов водорода на извлечение висмута (III) при постоянной ионной силе раствора, равной 1.5, которую поддерживали добавлением расчетных количеств NaCl (0.25–1.0 моль/л). Коэффициенты распределения висмута(III) оставались практически независимыми от концентрации ионов водорода.

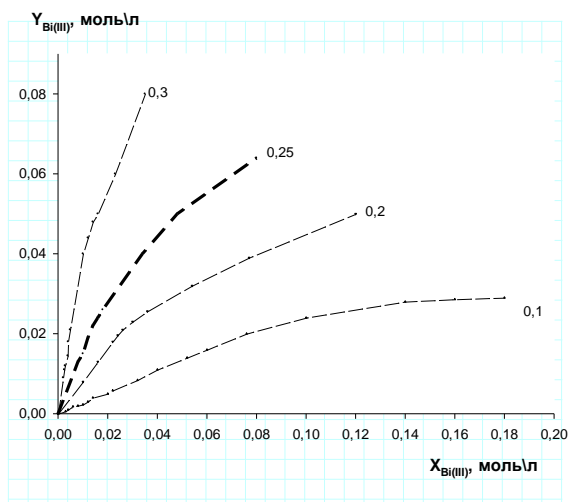


Рис. 5. Изотермы экстракции висмута(III) из 1 моль/л раствора соляной кислоты растворами ДГСО в толуоле.

Были сняты изотермы экстракции висмута (III) дигексилсульфоксидом из 1.0 моль/л соляной кислоты (рис. 5). Как видно из изотерм, насыщение экстрагента висмутом(III) происходит при соотношении $Bi:L = 1:3$. Методом сдвига равновесия было оценено количество молекул экстрагента, входящих в состав извлекаемого соединения, которое оказалось равным 3 (рис. 6). Определение сольватного числа методом насыщения хорошо согласуется с методом сдвига равновесия.

На рис. 7 представлена изотерма экстракции висмута(III) в логарифмической форме при $C_{HCl} = 1.0$ моль/л. Из зависимости следует, что извлекаемое соединение переходит из водной фазы в органическую в виде моноядерного комплекса ($n = 1$).

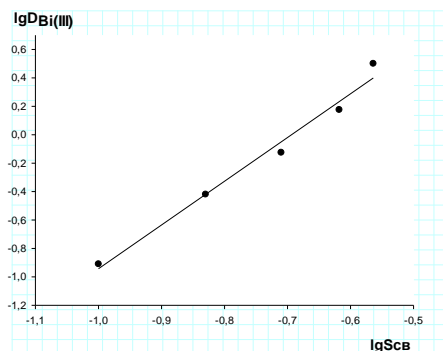


Рис. 6. Зависимость коэффициента распределения висмута от равновесной концентрации экстрагента: $C_{Bi(III)} = 0.0015$ моль/л, $t_{конт} = 20$ мин.

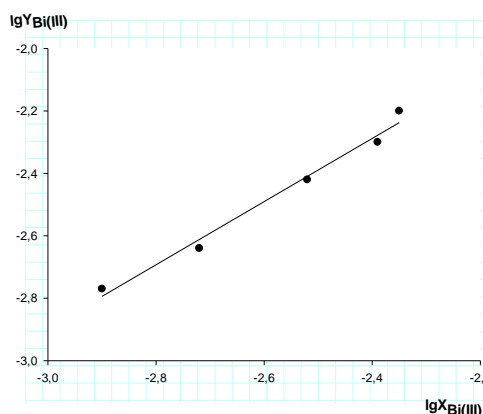


Рис. 7. Изотерма экстракции висмута в логарифмических координатах $lg Y_{Bi(III)} - lg X_{Bi(III)}$ ($C_L = 0.3$ моль/л).

На рис. 8 приведены спектры поглощения исходного раствора висмута(III) в 1.0 М HCl и комплекса висмута с дигексилсульфоксидом в ацетонитриле. В экстрагируемом комплексе проявляется полоса поглощения, которая характерна для поглощения хлорокомплекса висмута в нейтральной форме $BiCl_3$ при 34000 см^{-1} [25].

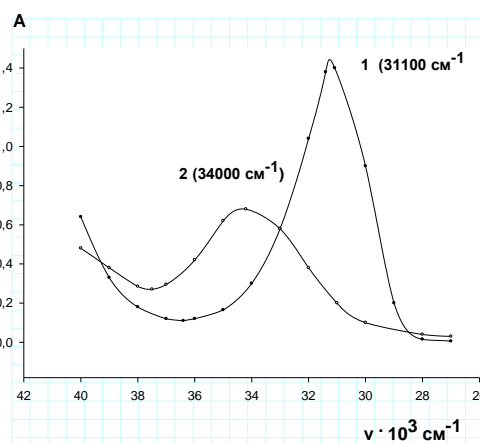


Рис. 8. Спектры поглощения хлоро-комплекса висмута(III) в 1.0 моль/л HCl (1) и экстрагируемых комплексов висмута(III) с ДГСО (2).

Результаты элементного анализа экстрагируемого комплекса и определения концентрации хлорид-ионов также подтвердили состав комплекса ($\text{Bi}:\text{Cl}:\text{L} = 1:3:3$). На основании экспериментальных результатов было показано, что висмут извлекается в органическую фазу в виде нейтрального комплекса состава BiCl_3L_3 .

Для определения места координации L к иону висмута (III) были записаны ИК спектры экстрагента и его экстрагируемого комплекса. В ИК спектре экстрагента валентные колебания $\nu(\text{S}=\text{O})$ проявляются в виде интенсивной полосы при 1017 см^{-1} , а в экстрагируемом комплексе висмута с ДГСО – при 930 см^{-1} . Это подтверждает координацию экстрагента с ионом висмута(III) по атомам кислорода сульфоксидной группы [26].

При сравнении спектра ЯМР ^{13}C L со спектром экстрагируемого комплекса висмута(III) видно, что наибольшие изменения химических сдвигов испытывают сигналы атома углерода в положении 6 в область слабого поля от 52.21 м.д. в ДГСО до 52.67 в извлекаемом комплексе ($\Delta = -0.46$ м.д.) (табл. 1).

Из спектра ЯМР ^1H экстрагента и комплекса следует, что наибольшие изменения, испытывают сигналы протонов метиленовых групп, находящихся в положениях 5 и 6 (табл. 2). Такие изменения в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H подтверждают наше предположение о координации молекул экстрагента к висмуту(III) посредством атома кислорода сульфоксидной группы.

Таблица 1

Химические сдвиги сигналов атомов углерода в спектрах ЯМР ^{13}C дигексилсульфоксида и его комплекса с висмутом(III)
 $\text{R}-\text{SO}-^6\text{CH}_2-^5\text{CH}_2-^4\text{CH}_2-^3\text{CH}_2-^2\text{CH}_2-^1\text{CH}_3$

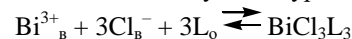
Атомы С	Сигнал ЯМР ^{13}C , м.д.		Δ , м.д.
	L	BiCl_3L_3	
1	13.77	13.94	-0.17
2	22.20	22.37	-0.17
3	22.39	22.59	-0.20
4	28.24	28.38	-0.14
5	31.19	31.29	-0.10
6	52.21	52.67	-0.46

Таблица 2

Химические сдвиги сигналов протонов (м.д.) в спектрах ЯМР ^1H дигексилсульфоксида и его комплексов с соляной кислотой и с висмутом(III)
 $\text{R}-\text{SO}-^6\text{CH}_2-^5\text{CH}_2-^4\text{CH}_2-^3\text{CH}_2-^2\text{CH}_2-^1\text{CH}_3$

Атомы Н	Сигнал ЯМР ^1H (Δ), м.д.		
	L	L-HCl	BiCl_3L_3
1	0.53	0.654 (-0.124)	0.87 (-0.34)
2	0.96	1.085 (-0.125)	1.309 (-0.349)
3	1.075	1.217 (-0.142)	1.437 (-0.362)
4	1.075	1.217 (-0.142)	1.79 (-0.715)
5	1.33	1.52 (-0.19)	2.84 (-1.51)
6	2.29	2.48 (-0.19)	3.17 (-0.80)
H^+	-	7.70	-

Литературные данные о составе хлоридных комплексов висмута в водных растворах противоречивы [20–25]. Поэтому нами на основании полученных результатов и из анализа литературных данных по состоянию комплексов висмута(III) в хлоридных растворах экстракцию висмута(III) дигексилсульфоксидом описали следующим уравнением:



Концентрационная константа экстракции была вычислена по уравнению:

$$K_{\text{конц}} = \frac{[\text{BiCl}_3\text{L}_3]_{\text{о}}}{[\text{Bi}^{3+}]_{\text{в}}[\text{Cl}^{-}]_{\text{в}}^3[\text{L}]_{\text{в}}^3} = \frac{Y_{\text{Bi(III)}}/[X_{\text{Bi(III)}}][1 - 3Y_{\text{Bi(III)}}]^3[\text{L}_{\text{о}} - 3Y_{\text{Bi(III)}}]^3 (\text{моль/л})^{-9}}$$

где L и $\text{L}_{\text{о}}$ исходная и равновесная концентрации экстрагента (моль/л), $Y_{\text{Bi(III)}}$ и $X_{\text{Bi(III)}}$ – равновесные концентрации висмута в органической и водной фазах соответственно, $[\text{Cl}^{-}]_{\text{в}} = 1.0$ моль/л. Рассчитанные значения концентрационных констант экстракции висмута(III) приведены в табл. 3.

Таблица 3

Распределение и концентрационные константы экстракции висмута(III) при извлечении растворами дигексилсульфоксида в толуоле

Исходная концентрация L, моль/л	Равновесные концентрации висмута(III), моль/л		K, (моль/м) ⁻⁹
	$X_{\text{Bi(III)}}$	$Y_{\text{Bi(III)}}$	
0.3	0.002	0.009	277
	0.0028	0.012	266
	0.0039	0.0145	269
	0.005	0.019	265
$K_{\text{конц}} = 269$			
0.25	0.009	0.018	265
	0.014	0.022	249
	0.016	0.024	267
	0.018	0.026	284
$K_{\text{конц}} = 266$			
0.2	0.022	0.018	263
	0.024	0.0196	290
	0.027	0.020	270
	0.030	0.021	272
$K_{\text{конц}} = 278$			
0.1	0.004	0.0010	274
	0.006	0.0015	287
	0.008	0.0020	301
	0.010	0.0023	287
$K_{\text{конц}} = 287$			
$K_{\text{конц}} = 284 \pm 14$			

Среднее значение $K_{\text{конц}} = 284 \pm 14 (\text{моль/л})^{-9}$. Вероятная погрешность определения концентрационных констант экстракции вычислена с коэффициентом Стьюдента 2.78 для доверительной вероятности 0.95 с числом степеней свободы $n = 4$ [25].

Изучение влияния температуры на экстракционное извлечение висмута(III) раствором ДГСО в толуоле в интервале температур 20–50 °C показало, что экстракционная способность ДГСО с ростом температуры уменьшается, т.е. реакция экстракции экзотермична. Коэффициент корреляции равен 0.98.

Из графической зависимости $\lg D = f(1/T)$ вычислено значение энтальпии экстракции: $\Delta H = -2.3Rt\alpha = -4.575 \cdot 2.92 = -13.36$ ккал/моль, $\Delta G = -$

$RT\ln K = -1.982 \cdot 298 \cdot 5.64 = -3.33$ ккал/моль, $\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T = (-13.4 + 3.33)/298 = -33.79$ кал/град. Отрицательное значение изменения энтропии реакции экстракции указывает на экзотермический характер реакции. Извлечение висмута (III) осуществляется за счет энтальпийного фактора.

Реэкстракцию висмута(III) из органической фазы ($C_{\text{Bi(III)орг}} = 0.014$ моль/л, $Y_{\text{Bi(III)}} = 0.011$ моль/л, $C_{\text{дгсо}} = 0.3$ моль/л, $C_{\text{HCl}} = 1.0$ моль/л, O:B = 1:1) осуществляли 3.0 моль/л раствором азотной кислоты при комнатной температуре и времени контакта фаз 5 мин. За одну ступень реэкстракция осуществляется на 98 % (0.0108 моль/л).

Выводы

Изучена экстракция висмута(III) из 1.0 моль/л раствора соляной кислоты дигексилсульфоксидом. Найдены оптимальные условия извлечения. Выделен экстрагируемый комплекс BiCl_3L_3 и охарактеризован методами УФ, ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии и элементным анализом. Установлен координационный механизм экстракции. Рассчитаны концентрационные константы экстракции. Определен тепловой эффект реакции экстракции. Подобраны условия реэкстракции висмута(III) из органической фазы раствором 3 моль/л HNO_3 за одну ступень.

Анализы исследованных соединений выполнены на оборудовании центров коллективного пользования «Химия» (УФИХ УФИЦ РАН) и «Азидель» (УФИЦ РАН). Работа выполнена по теме госзадания №АААА-А20-120011209002-6 «Комплексообразование моно- и полидентатных сера- и азотоорганических соединений с ионами металлов и фармаконами».

ЛИТЕРАТУРА

- Rohr O. Bismuth – The new ecologically green metal for modern lubricating engineering // *Industrial Lubrication and Tribology*. 2002. Vol. 54. No 4. Pp. 153–164. DOI: 10.1108/00368790210431709.
- Zhan Jing, Wang Zhi-jian, Zhang Chuan-fu, Hwang, Jian-yang, XIA Chu ping // Separation and Extraction of Bismuth and Manganese from Roasted Low-Grade Bismuthinite and Pyrolusite: Thermodynamic Analysis and Sulfur Fixing // *JOM: the journal of the minerals, metals and materials society*. 2015. Vol. 67. No 5. Pp. 116–122. DOI: 10.1007/s11837-015-1391-y.
- Yang Jian-guang, Tang Chao-bo, Yang Sheng-hai, HE Jing, Tang Motang. The separation and electrowinning of bismuth from a bismuth glance concentrate using a membrane cell // *Hydrometallurgy*. 2009. Vol. 100. No 1/2. Pp. 5–9.
- Jian-guang Yang, Jian-ying Yang, Mo-tang Tang, Chao-bo Tang, Wei Liu. The solvent extraction and separation of bismuth and molybdenum from a low grade bismuth glance flotation concentrate // *Hydrometallurgy*. 2009. Vol. 96. Iss. 4. Pp. 342–348.
- T K, Kwon. Mohapatra D Selective leaching and recovery of bismuth as Bi_2O_3 from copper smelter converter dust // *Separation and Purification Technology*. 2015. Vol. 142. Pp. 116–12.
- Peng Xing, Baozhong Ma, Chengyan Wang, Yongqiang Chen. Extraction and separation of zinc, lead, silver and bismuth from slag // *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2019. Vol. 55. Is. 1. Pp. 173–183. DOI: <https://doi.org/10.5277/ppmp18119>.
- Tyer J. N., Dhadke P. M. Tyer J. N., Dhadke P. M. Solvent extraction and separation studies of antimony(III) and bismuth(III) by using Cyanex-925 // *Ind. J. Chem. Technol.* 2003. Vol. 10. Iss. 6. Pp. 665–669.
- Abdar A. K, Vanjara A. K. Solvent extraction and separation of Bi(III) and Sb(III) from HCl and HBr media using tri-n-octyl phosphine oxide (TOPO) // *Ind. J. Chem. Technol.* 2001. Vol. 8. Iss. 4. Pp. 239–243.
- Wang Zhi-jian, Ding Feng-hua, Zhan Jing, Zhang Chuan-fu. Solvent extraction mechanism and precipitation stripping of bismuth(III) in hydrochloric acid medium by tributyl phosphate // *J. Cent. South Univ.* 2016. Vol. 23. Pp. 3085–3091. DOI: 10.1007/s11771-016-3373-9.
- Jae Woo Ahn, Jae Chun Lee. Separation of Sn, Sb, Bi, As, Cu, Pb and Zn from Hydrochloric Acid Solution by Solvent Extraction Process Using TBP (tri-n-Butylphosphate) as an Extractant // *Materials Transactions* 2011. Vol. 52. No. 12. Pp. 2228–2232.
- Авторское свидетельство СССР (21) 3653813/22-02(22) 17.10.83(46) 07.10.84. Бюл. Ф 37 (72). Юхин Ю. М., Нафтанович М. Л., Темуржанов Х., Казбан М. А., Файезов Г., Маринкина Г. А., Сахибов З., Саомов Х. И., Ходжиев А. Способ извлечения висмута. URL: <http://www.findpatent.ru/patent/111/1117329/html>
- Yixian Huang, Yu Tong, Chen Wang, Ke Tang and Yanzhao Yang Solvent extraction of palladium(II) with newly synthesized asymmetric branched alkyl sulfoxides from hydrochloric acid // *Royal Society of Chemistry* 2015. Is. 81. No 5. Pp. 66376–66393. URL: <https://doi.org/10.1039/C5RA09166G>
- Yao-Wei Li, Guo-Bang Gu, Hai-Yang Liu, Herman H. Y., Sung, Ian D. Williams, Chi-K. Chang // *Molecules* 2005. No. 10(8). С. 912–921. Doi: 10.3390/10080912. ISSN 1420-3049. URL: <http://www.mdpi.org>
- Preston J. S., du Preez A. C. Solvent extraction of platinum-group metals from hydrochloric acid solutions by dialkylsulphoxides // *Solvent Extraction and Ion Exchange* 2002. No. 20(3). С. 359–374. DOI: 10.1081/SEI-20004810.
- Афзалетдинова Н. Г., Муринов Ю. И. Экстракция висмута из азотнокислых растворов дигексилсульфоксидом // *Вестник БашГУ*. 2018. Т. 23. №3. С. 710–715.
- Бусев А. И. Аналитическая химия висмута. М.: изд-во АН СССР. 1953. 382 с.
- Крешков А. П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ. М.: изд-во «Химия». 1971. С. 458. (стр. 324). URL: www.chem.msu.su/rus/books/korostelev_glava2
- Юхин Ю. М., Михайлов Ю. И. Химия висмутовых соединений и материалов. СО РАН. 2001. С. 9–21, 76–350.
- Newman L., Hume. D. N. A spectrophotometric study of the bismuth chloride complexes // *J. Amer. Chem. Soc.* 1957. Vol. 79. No. 7. Pp. 4576–4581.
- Tooth B. The Hydrothermal Chemistry of bismuth and the liquid bismuth collector model: A Thesis submitted for the degree of doctor of philosophy of the University of Adelaide. January, 2013. P. 125.
- Tooth B., Etschumann B., Pokrovski G. S., Testemale D., Hazemann J. L., Grundler P.V. & Brugger J. Bismuth speciation in hydrothermal fluids: An x-ray absorption spectroscopy and solubility study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2013. Vol. 101. Pp. 156–172.
- Isolation of Bismuth-Chloro derivatives $[\text{Bi}_2\text{Cl}_9]^{3-}$, BiCl_6^{3-} and $\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}^{4-}$ by Using Various Organic Precursors and Physical Properties of Their Respective Inorganic – Organic Hybrid materials. Chapter 5. Pp. 137–172.
- Стоянов Е. С., Спиваков Б. Я., Грибов Л. А., Золотов Ю. А. Изучение хлоридных комплексов висмута(III) в водных растворах и экстрактах на основе триоктиламина с использованием лазерной спектроскопии комбинационного рассеяния // *Координационная химия*. 1975. Т. 1. Вып. 2. С. 228–233.

24. Zolotov Yu. A., Spivakov B. Ya., Stoyanov E. S., Gribov L. A. Studies of bismuth(III)–halogen acid-extractant systems by laser raman spectroscopy // J. of Inorg. And Nucl. Chem. 1979. V. 41. No. 3. Pp. 365–376.
25. Spivakov B. Ya., Stoyanov E. S., Gribov L. A., Zolotov Yu. A. Raman laser spectroscopic studies of bismuth(III) halide complexes in aqueous solutions // J. of Inorg. and Nucl. Chem. 1979. V. 41. No. 4, Pp. 453–455.
26. Васильев В. П. Аналитическая химия. В 2-х кн. Кн. 1: Титриметрический и гравиметрический методы анализа.: учеб. для студ. вузов обучающихся по химико-технол. спец. 5-е изд. стереотип. М.: Дрофа. 2007. 366 (с. 37). ISBN 5-978-5-358-03522-5 (кн. 1) ISBN 5-7107-9658-1.
27. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds in Inorganic Chemistry, John Wiley & Sons. 6th Edition. 2009.

Поступила в редакцию 04.03.2020 г.

После доработки – 04.06.2020 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.3.14

EXTRACTION OF BISMUTH (III) FROM HYDROCHLORIC ACID SOLUTIONS BY DIHEXYLSULFOXIDE

© N. G. Afzaletdinova*, Yu. I. Murinov

*Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center RAS
69 Oktyabrya Avenue, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

**Email: hisam@anrb.ru*

The increasing consumption of bismuth necessitates a more rational use of both bismuth-containing raw materials and concentrates and technological solutions containing it. The extraction of bismuth(III) from a 1.0 mol/l hydrochloric acid solution with dihexylsulfoxide (DGSO) was studied. The optimal extraction conditions were found, and it was found that bismuth(III) with dihexylsulfoxide is extracted by the coordination mechanism at a phase contact time of 20 min. Extractable complexes were isolated and characterized by electron, IR, NMR ^1H and ^{13}C spectroscopy, and elemental analysis. To confirm the coordination of the bismuth(III) ion at the oxygen atom of the sulfoxide group, the IR spectra of the extractant and its recoverable complex were recorded. In the IR spectrum of the extractant, the absorption band of the $\nu(\text{S}=\text{O})$ stretching vibrations of the group is observed in the form of an intense band at 1017 cm^{-1} , and in the extracted bismuth complex with DGSO at 930 cm^{-1} , it shifts by 87 cm^{-1} to the low-frequency region, which confirms the coordination of the bismuth(III) ion over the oxygen atoms of the sulfoxide group. The data of elemental analysis of the complex and the results of determining the concentration of chloride ions by the argentometric method also confirmed its composition determined by the extraction data ($\text{Bi}:\text{Cl}:\text{S} = 1:3:3$). It was shown that the extraction ability of DHSO decreases with increasing temperature, i.e., the extraction reaction is exothermic. The concentration constants of extraction were calculated. The thermal effect of the extraction reaction was determined. Reextraction of bismuth (III) from the organic phase with dihexylsulfoxide is carried out almost completely with a 3 mol/l.0 HNO_3 solution.

Keywords: bismuth(III), dihexylsulfoxide, extraction, hydrochloric acid medium, extractable complex, reextraction.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Rohr O. Industrial Lubrication and Tribology. 2002. Vol. 54. No 4. Pp. 153–164. DOI: 10.1108/00368790210431709.
2. Zhan Jing, Wang Zhi-jian, Zhang Chuan-fu, Hwang, Jian-yang, XIA Chu ping //Separation and Extraction of Bismuth and Manganese from Roasted Low-Grade Bismuthinite and Pyrolusite: Thermodynamic Analysis and Sulfur Fixing. JOM: the journal of the minerals, metals and materials society. 2015. Vol. 67. No 5. Pp. 116–122. DOI: 10.1007/s11837-015-1391-y.
3. Yang Jian-guang, Tang Chao-bo, Yang Sheng-hai, HE Jing, Tang Motang. The separation and electrowining of bismuth from a bismuth glance concentrate using a membrane cell. Hydrometallurgy. 2009. Vol. 100. No 1/2. Pp. 5–9.
4. Jian-guang Yang, Jian-ying Yang, Mo-tang Tang, Chao-bo Tang, Wei Liu. The solvent extraction and separation of bismuth and molybdenum from a low grade bismuth glance flotation concentrate. Hydrometallurgy. 2009. Vol. 96. Iss. 4. Pp. 342–348.
5. T K, Kwon. Mohapatra D Selective leaching and recovery of bismuth as Bi_2O_3 from copper smelter converter dust. Separation and Purification Technology. 2015. Vol. 142. Pp. 116–12.
6. Peng Xing, Baozhong Ma, Chengyan Wang, Yongqiang Chen. Extraction and separation of zinc, lead, silver and bismuth from slag. Physicochem. Probl. Miner. Process. 2019. Vol. 55. Is. 1. Pp. 173–183. DOI: <https://doi.org/10.5277/ppmp18119>.
7. Tyer J. N., Dhadke P. M. Tyer J. N., Dhadke P. M. Ind. J. Chem. Technol. 2003. Vol. 10. Iss. 6. Pp. 665–669.
8. Abdar A. K, Vanjara A. K. Ind. J. Chem. Technol. 2001. Vol. 8. Iss. 4. Pp. 239–243.
9. Wang Zhi-jian, Ding Feng-hua, Zhan Jing, Zhang Chuan-fu. Solvent extraction mechanism and precipitation stripping of bismuth(III) in hydrochloric acid medium by tributyl phosphate. J. Cent. South Univ. 2016. Vol. 23. Pp. 3085–3091. DOI: 10.1007/s11771-016-3373-9.
10. Jae Woo Ahn, Jae Chun Lee. Separation of Sn, Sb, Bi, As, Cu, Pb and Zn from Hydrochloric Acid Solution by Solvent Extraction Process Using TBP (tri-n-Butylphosphate) as an Extractant. Materials Transactions 2011. Vol. 52. No. 12. Pp. 2228–2232.
11. Avtorskoe svidetel'stvo SSSR (21) 3653813(22-02(22) 17.10.83(46) 07.10.84. Byul. F 37 (72). Yukhin Yu. M., Naftanovich M. L., Temurzhonov Kh., Kazban M. A., Faiezov G., Marinkina G. A., Sakhibov Z., Saomov Kh. I., Khodzhiev A. Sposob izvlecheniya vismuta. URL: <http://www.findpatent.ru/patent/111/1117329/html>

12. Yixian Huang, Yu Tong, Chen Wang, Ke Tang and Yanzhao Yang Solvent extraction of palladium(II) with newly synthesized asymmetric branched alkyl sulfoxides from hydrochloric acid. Royal Society of Chemistry 2015. Is. 81. No 5. Pp. 66376–66393. URL: <https://doi.org/10.1039/C5RA09166G>
13. Yao-Wei Li, Guo-Bang Gu, Hai-Yang Liu, Herman H. Y., Sung, Ian D. Williams, Chi-K. Chang. Molecules 2005. No. 10(8). Pp. 912–921. Doi: 10.3390/10080912. ISSN 1420-3049. URL: <http://www.mdpi.org>
14. Preston J. S., du Preez A. C. Solvent Extraction and Ion Exchange .2002. No. 20(3). Pp. 359–374. DOI:10.1081/SEI- 20004810.
15. Afzaletdinova N. G., Murinov Yu. I. Vestnik BashGU. 2018. Vol. 23. No. 3. Pp. 710–715.
16. Busev A. I. Analiticheskaya khimiya vismuta. Moscow: izd-vo AN CCCP. 1953.
17. Kreshkov A. P. Osnovy analiticheskoi khimii. Teoreticheskie osnovy. Kolichestvennyi analiz. Moscow: izd-vo «Khimiya». 1971. Pp. 458. (str. 324). URL: www.chem.msu.su/rus/books/korostelev/glava2
18. Yukhin Yu. M., Mikhailov Yu. I. Khimiya vismutovykh soedinenii i materialov. SO RAN. 2001. Pp. 9–21, 76–350.
19. Newman L., Hume. D. N. J. Amer. Chem. Soc. 1957. Vol. 79. No. 7. Pp. 4576–4581.
20. Tooth B. The Hydrothermal Chemistry of bismuth and the liquid bismuth collector model: A Thesis submitted for the degree of doctor of philosophy of the University of Adelaide. January, 2013. Pp. 125.
21. Tooth B., Etschumann B., Pokrovski G. S., Testemale D., Hazemann J. L., Grundler P.V. & Brugger J. Bismuth speciation in hydrothermal fluids: An x-ray absorption spectroscopy and solubility study. Geochimica et Cosmochimica Acta. 2013. Vol. 101. Pp. 156–172.
22. Isolation of Bismuth-Chloroderivatives [Bi₂Cl₉]³⁻, BiCl₆³⁻ and Bi₂Cl₁₀⁴⁻ by Using Various Organic Precursors and Physical Properties of Their Respective Inorganic – Organic Hybrid materials. Chapter 5. Pp. 137–172..
23. Stoyanov E. S., Spivakov B. Ya., Gribov L.A., Zolotov Yu. A. Koordinatsionnaya khimiya. 1975. Vol. 1. No. 2. Pp. 228–233.
24. Zolotov Yu. A., Spivakov B. Ya., Stoyanov E. S., Gribov L. A. J. of Inorg. And Nucl. Chem. 1979. Vol. 41. No. 3. Pp. 365–376.
25. Spivakov B. Ya., Stoyanov E. S., Gribov L. A., Zolotov Yu. A. J. of Inorg. and Nucl. Chem. 1979. Vol. 41. No. 4, Pp. 453–455.
26. Vasil'ev V. P. Analiticheskaya khimiya. V 2-kh kn. Kn. 1: Titrimetricheskii i gravimetricheskii metody analiza.: ucheb. dlya stud. vuzov obuchayushchikhsya po khimiko-tekhnol. spets. 5 ed. stereotip. Moscow: Drofa. 2007. 366 (s. 37). ISBN 5-978-5-358-03522-5 (kn. 1) ISBN 5-7107-9658-1.
27. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds in Inorganic Chemistry, John Wiley & Sons. 6th Edition. 2009.

Received 04.03.2020.

Revised 04.06.2020.