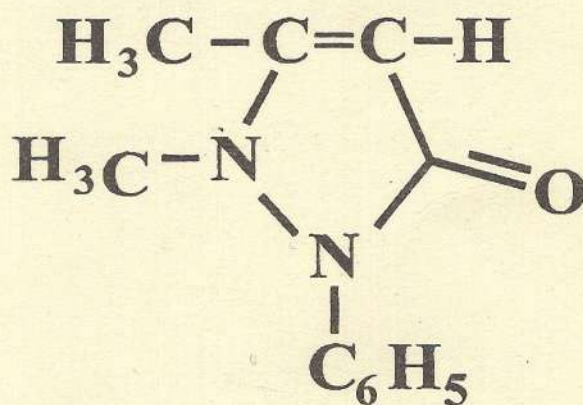


А. А. Юминова, М. И. Дегтев

**РАССЛАИВАЮЩИЕСЯ СИСТЕМЫ  
НА ОСНОВЕ АНТИПИРИНА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ  
МАКРО- И МИКРОКОЛИЧЕСТВ  
ИОНОВ МЕТАЛЛОВ**

МОНОГРАФИЯ



Пермь 2020

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«ПЕРМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

А. А. Юминова, М. И. Дегтев

**РАССЛАИВАЮЩИЕСЯ СИСТЕМЫ  
НА ОСНОВЕ АНТИПИРИНА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ  
МАКРО- И МИКРОКОЛИЧЕСТВ  
ИОНОВ МЕТАЛЛОВ**

МОНОГРАФИЯ



Пермь 2020

УДК 547  
ББК 24.2  
Ю45

**Юминова А. А.**

**Ю45** Расслаивающиеся системы на основе антипирина для извлечения макро- и микроколичеств ионов металлов : монография / А. А. Юминова, М. И. Дегтев ; Пермский государственный национальный исследовательский университет. – Пермь, 2020. – 108 с.

ISBN 978-5-7944-3445-3

В монографии подробно описаны фазовые равновесия и экстракция ионов металлов в расслаивающихся системах, одним из компонентов которых является антипирин. Приведены сведения об оптимальных условиях расслаивания и составе фаз в водных растворах, содержащих антипирин и высаливатель; антипирин, сульфосалициловую кислоту, высаливатель и без него в присутствии неорганических кислот и щелочи.

Также рассмотрена экстракция макро- и микроколичеств трехзарядных катионов железа, галлия, индия, таллия и скандия в системах без органического растворителя антипирин (АП) – сульфосалициловая кислота (ССК) – вода и антипирин – сульфат натрия – вода. Установлен химизм процессов, происходящих в таких экстракционных системах, определены соотношения компонентов в извлекаемых комплексах.

Кроме того, установлена соответствующая корреляция между условиями проведения экстракции и ее результатом, дана сравнительная оценка экстракционной способности с другими или близкими по типу экстракционными системами. Рассмотрено применение водных систем с расслаиванием АП – ССК –  $H_2O$  ( $Na_2SO_4$ ), АП –  $Na_2SO_4$  –  $H_2O$  в практике химического анализа.

Монография предназначена для научных работников, аспирантов, студентов и всех, кто занимается вопросами применения органических реагентов на основе антипирина.

**УДК 547  
ББК 24.2**

*Печатается по решению кафедры аналитической химии и экспертизы  
Пермского государственного национального исследовательского университета*

*Рецензенты:* кафедра аналитической химии Башкирского государственного университета (заведующий кафедрой, д-р хим. наук, профессор *В. Н. Майстренко*);  
заведующий кафедрой аналитической химии Пермской государственной фармацевтической академии, д-р фарм. наук, профессор *Е. В. Вихарева*

ISBN 978-5-7944-3445-3

© Юминова А. А., Дегтев М. И., 2020  
© ПГНИУ, 2020

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие.....	5
Введение .....	6
ГЛАВА 1. ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ С ОДНИМ ЖИДКИМ КОМПОНЕНТОМ – ВОДОЙ .....	7
1.1. Расслаивание в системе «водный раствор – полимер – высаливатель»...	7
1.2. Расслаивание в смешанных водных растворах, содержащих органическое основание и органическую (неорганическую) кислоту.....	12
1.3. Закономерности расслаивания в экстракционных процессах на основе антипирина и органических кислот.....	15
ГЛАВА 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ РАССЛА- ИВАНИЯ И СОСТАВА ФАЗ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ АНТИПИРИН И ВЫСАЛИВАТЕЛЬ; АНТИПИРИН, СУЛЬФОСАЛИЦИ- ЛОВУЮ КИСЛОТУ, ВЫСАЛИВАТЕЛЬ И БЕЗ НЕГО В ПРИСУТСТВИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ И ЩЕЛОЧИ.....	26
2.1. Установление состава ОФ, полученной при расслаивании водных растворов АП, ССК в присутствии $H_2SO_4$ (NaOH), высаливателя и без него.....	26
2.2. Идентификация состава органической фазы в расслаивающейся системе АП – $Na_2SO_4$ – $H_2O$ .....	32
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЯ ЭКСТРАКЦИИ МАКРО- И МИКРОКО- ЛИЧЕСТВ ТРЕХЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ ЖЕЛЕЗА, ГАЛЛИЯ, ИНДИЯ, ТАЛЛИЯ И СКАНДИЯ В ОФ СИСТЕМЫ АП – ССК – $H_2O$ .....	44
3.1. Извлечение ионов $Fe^{3+}$ .....	44
3.2. Извлечение ионов $Ga^{3+}$ .....	51
3.3. Извлечение ионов $In^{3+}$ .....	55
3.4. Извлечение ионов $Tl^{3+}$ .....	59
3.5. Извлечение ионов $Sc^{3+}$ .....	62
3.6. Химико-спектральное определение малых количеств элементов в расслаивающейся системе АП – ССК – $H_2O$ .....	66
3.7. Количественные характеристики и установление взаимосвязи между значениями рН полуэкстракции и ионным радиусом извлекаемых катионов; между $pH_{1/2}$ и поляризующей способностью катионов.....	67
3.8. Сравнительная оценка экстракционной способности 2-х близких по составу водных расслаивающихся систем АП – ССК – $H_2O$ ; ДАМ – СК – $HCl$ – $H_2O$ .....	70
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЯ ЭКСТРАКЦИИ МАКРОКОЛИЧЕСТВ ТРЕХЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ ЖЕЛЕЗА, ГАЛЛИЯ, ИНДИЯ, ТАЛЛИЯ И СКАНДИЯ В ОФ СИСТЕМЫ АП – $Na_2SO_4$ – $H_2O$ .....	73

ГЛАВА 5. ПРИМЕНЕНИЕ ВОДНЫХ СИСТЕМ С РАССЛАИВАНИЕМ АП – ССК – H <sub>2</sub> O (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), АП – Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – H <sub>2</sub> O В ПРАКТИКЕ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА.....	76
5.1. Способ отделения и экстракционно-комплексометрического опре- деления Sc <sup>3+</sup> из модельных растворов, содержащих иттрий и некоторые РЗЭ.....	76
5.2. Методика извлечения микроколичеств ионов железа, галлия, индия, таллия и скандия из сульфатных растворов с применением водной системы АП – ССК – H <sub>2</sub> O и последующим атомно-эмиссионным определением.....	80
5.3. Экстракционное выделение и последующее спектральное определение микроэлементов в стандартном образце.....	82
5.4. Химико-спектральное определение малых количеств элементов в расслаивающейся системе АП – Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – H <sub>2</sub> O.....	84
5.5. Анализ таблетки скандий-иттриевого оксалатного производства.....	86
Выводы.....	89
Сокращения, используемые в работе.....	90
Литература.....	92
Приложение 1. Таблицы функциональных зависимостей показателя преломления жидких фаз от состава навесок в системе АП – ССК – H <sub>2</sub> O....	103
Приложение 2. Пример состава рабочих стандартных растворов.....	106
Приложение 3. Проведение анализа на спектрометре ДФС-458 с фотоэлектрической приставкой ДЭП-454.....	107



## ПРЕДИСЛОВИЕ

В конце XX века и в начале нового столетия перед аналитической химией, охраной окружающей среды – ее главного представителя – человека и сохранности его здоровья были поставлены новые и серьезные задачи и вопросы. Их решение требовало более современных и экспрессных методов избирательного определения ультрамалых количеств ( $10^{-14}$  г/г пробы) различных веществ. Важная роль в решении приведенных проблем принадлежит жидкостной двухфазной экстракции, которая позволяет не только разделять близкие по свойствам вещества, но и концентрировать их малые количества для последующего инструментального определения.

Успехи классической жидкостной экстракции (водная фаза – органический растворитель) в указанных проблемах были бы бесспорны, если убрать один ее недостаток – применение органических растворителей, которые, как правило, легковоспламеняющиеся, горючи и взрывоопасны, а часто и токсичны, что наносит вред природе и здоровью человека.

Расслаивающиеся системы, в которых единственным жидким компонентом является только вода, решают на наш взгляд, указанную выше проблему. К таким системам относят водные растворы полиэтиленгликоля или другого водорастворимого полимера и неорганического высаливателя ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и др.), а также водорастворимых органических оснований и кислот. В качестве оснований представляет интерес легко растворимый в воде антипирин и его производные, а в качестве кислот – монохлоруксусная, трихлоруксусная, сульфосалициловая, салициловая, бензойная, сульфобензойная и др. кислоты.

В настоящем издании рассмотрены именно такие расслаивающиеся системы. Исследованы условия расслаивания, кислотно-основные свойства, механизмы распределения макро- и микроколичеств ионов металлов, влияние на этот процесс неорганических высаливателей, кислотности среды, роль воды в процессе расслаивания и, наконец, их практическое применение в химическом анализе.

Все замечания и конструктивные предложения читателей будут нами внимательно рассмотрены.

## ВВЕДЕНИЕ

Распространенный вариант экстракции «водная фаза – органический растворитель», применяемый для выделения, разделения и концентрирования микропримесей ионов металлов вследствие простоты и невысокой энергоемкости, сделал ее не только привлекательным, но малозатратным направлением в различных областях промышленности и науки. Однако в последние годы все большее внимание привлекает другой тип экстракции, основанный на расслаивании водных систем, содержащих органические основание и кислоту без применения токсичных, легколетучих и небезопасных для здоровья человека органических растворителей. В данной работе исследованы простые и доступные системы на основе антипирина, которые устраняют многие недостатки классической экстракции.

Во-первых, они безопасны по сравнению с обычными экстракционными системами, вследствие отсутствия легколетучих растворителей. Во-вторых, позволяют проводить групповое выделение макро- и микроколичеств элементов в небольшую по объему (~2 мл) водно-органическую фазу, не используя при этом дорогостоящее оборудование. В-третьих, полученные фазы смешиваются в любых отношениях с новой порцией воды, что упрощает и расширяет применение инструментальных методов анализа различных объектов. В-четвертых, в указанных фазах легко растворяются многие фотометрические реагенты (8-оксихинолин, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, 4-(2-пиридилазо) резорцин, трифенилметановые красители и др.), что позволяет расширить ряд экстракционных систем без применения токсичных и вредных для окружающей среды растворителей.

## ГЛАВА 1. ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ С ОДНИМ ЖИДКИМ КОМПОНЕНТОМ – ВОДОЙ

Химическая наука, вступившая на путь ускоренного развития в середине XX века, столкнулась с проблемами утилизации и переработки ядерного топлива и других опасных веществ, полученных искусственным путём в ходе научных экспериментов. Выделение радиоактивных изотопов, обогащение и разделение химических элементов в технологии, получение особо чистых веществ требуют от химиков применения новых подходов и методов получения и анализа веществ. Такие требования были предъявлены и к классическому способу экстракции неорганических и органических соединений.

Принимая во внимание, что многие технологические процессы являются потенциально опасными, то при их осуществлении должна соблюдаться усиленная техника безопасности. Однако, не всегда опасность можно устранить только лишь с помощью различных экранных методов. В последние десятилетия ужесточились требования по охране окружающей среды, к условиям труда и технологической безопасности. Поэтому все большее распространение получают экстракционные методы, исключаящие применение токсичных растворителей [1]. В связи с этим представляют интерес водные расслаивающиеся системы, содержащие органические основания, органические кислоты и неорганические высаливатели [2].

### 1.1. Расслаивание в системе «водный раствор – полимер – высаливатель»

К экстракционным системам данного типа относятся «вода – ацетон (диоксан, пиридин, этанол) – высаливатель». При введении неорганической соли в гомогенную водно-органическую смесь бинарная система с неограниченной смешиваемостью превращается в тройную с ограниченной растворимостью органического растворителя в водном растворе высаливателя [3-6]. Водорастворимым полимером чаще всего является полиэтиленгликоль  $\text{HOCH}_2\text{--}[\text{--CH}_2\text{--O--CH}_2\text{--}]_n\text{--CH}_2\text{OH}$  с различной молекулярной массой; а фазообразователем выступают различные неорганические соли: фосфаты, сульфаты, фториды, иодиды, перхлораты, карбонаты, тиоцианаты [7-9]. Таким образом, в системе, содержащей указанные компоненты, наблюдается расслаивание. Одна из фаз – небольшая по объёму, представляет собой раствор гидратированного полимера, а вторая – водный раствор фазообразующей соли [10-13].



Химическая природа полиэтиленгликолей представляет собой неионогенные линейные полиэфиры с гидроксильными группами на концах молекулы, свойства которых во многом идентичны свойствам низкомолекулярных простых эфиров или спиртов [14, 15]. Молекулярная масса ПЭГ, концентрация неорганической кислоты и высаливателя, а также температура раствора оказывают значительное влияние на гетерогенность указанных систем.

В работе Т. Зваровой и др. [13] показано, что в случае применения ПЭГ с молекулярной массой 2000, а в качестве высаливателя  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в присутствии небольших количеств  $\text{H}_2\text{SO}_4$  образуется органическая фаза (ОФ) объемом 3,0 мл. В ОФ извлекаются микроколичества ( $10^{-5}$  моль/л) ионов  $\text{Fe}(\text{III})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Zn}(\text{II})$ ,  $\text{In}(\text{III})$ ,  $\text{Mo}(\text{V})$ . Как следует из Рисунка 1.1, кривые экстракции всех указанных катионов имеют идентичный характер в зависимости от концентрации тиоцианат-ионов. Если провести горизонтальную ось через точку, отвечающую  $\lg D_{\text{Me}} = 50/50$ , то по экстракционной способности ионы металлов можно расположить в последовательности:  $\text{Zn} > (\text{Cu}, \text{In}) > \text{Mo} > \text{Fe} > \text{Co}$ . По значениям коэффициентов распределения ряд изменяется  $\text{Cu} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{In} > \text{Mo} > \text{Fe}$ . При этом увеличение концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  более 2,0 моль/л уменьшает объем органической фазы (ОФ) и коэффициент распределения всех указанных ионов металлов. Повышение температуры от 273 К до 293 К и более способствует извлечению ионов металлов. Этому же способствует и повышение  $\text{MM}_{\text{ПЭГ}}$ . В указанной работе изложена теория извлечения микроколичеств ряда ионов металлов. Однако, отсутствие сведений по извлечению макроколичеств тех же ионов металлов, роли воды при этом, не позволяет судить об экстракционной емкости такой системы.

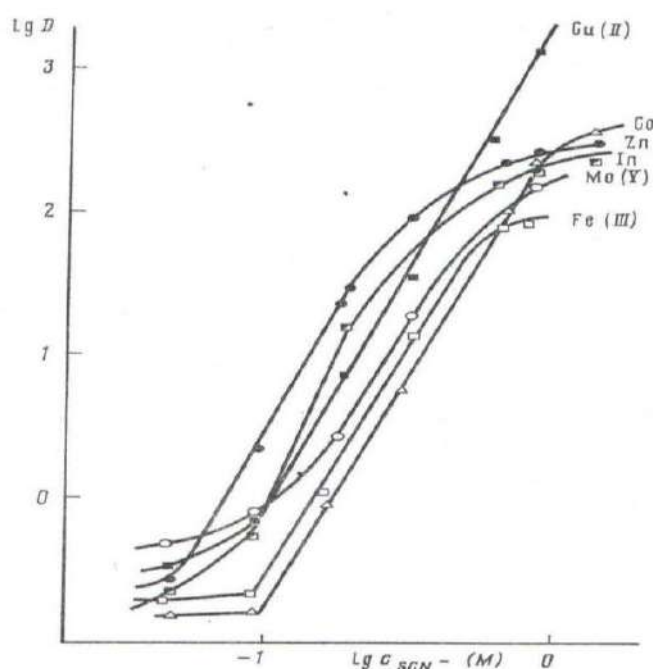


Рисунок 1.1 – Распределение ионов металлов в расслаивающейся системе, содержащей ПЭГ-2000, сульфат аммония и воду в зависимости от концентрации тиоцианата аммония.  $C(\text{ПЭГ-2000}) = 18$  мас. %,  $C((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 18$  мас. %,  $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,0$  моль/л,  $C(\text{Me}) = 5 \cdot 10^{-5}$  моль/л [13].

Авторами [16] предложена экстракционная система ПЭГ – нитрат натрия (аммония) – вода для избирательного извлечения скандия(III) и церия(IV) для их последующего спектрофотометрического или комплексонометрического определения. Экстракционная способность ПЭГ на примере извлечения скандия(III) и церия(IV) близка к данным полученным для трибутилфосфата [13] и диэтилового эфира [17]. Авторы [18-20] предложили и стадию реэкстракции скандия в виде высокозарядных комплексных анионов  $[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$ , а церия в виде  $[\text{Ce}(\text{CO}_3)_5]^{6-}$ .

Аналогичное расслаивание в присутствии высаливателя наблюдается и для растворов некоторых поверхностно-активных веществ [21]. Так, в качестве примера рассмотрены неионогенные (синтанола [22, 23], синтамыды [24, 25]), анионогенные (оксифос Б [26, 27], алкилсульфаты [28]) и катионогенное ПАВ (катамин АБ [29]).

Применение неионогенных ПАВ в процессе экстракции показало, что наиболее близким к ПЭГ строением обладают синтанола – моноалкиловые эфиры полиэтиленгликоля. Однако, расслаивающиеся системы сильно зависят от значений pH, так незначительное подкисление или подщелачивание ведёт к гомогенизации [23]. Хорошее расслаивание с неорганическими солями и кислотами дают синтамыды. Интервал кислотности, в котором существует область расслаивания, достаточно высок. В связи с этим авторами работы [25] была исследована экстракция  $1 \cdot 10^{-4}$  моль ионов металлов Ga(III), Zn(II), Ni(II), Fe(III), Cu(II), Cd(II) в зависимости от концентрации серной кислоты. Так, если в системе вода – синтамид-5 – хлорид аммония отсутствует неорганическая кислота, то степень извлечения элементов составляет, %: Ga – 23, Zn – 13, Ni – 13, Fe – 12, Cu – 10, Cd – 4.

В присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Рисунок 1.2) экстракция галлия(III) становится количественной в интервале кислотности среды, равном 0,3-0,8 моль/л. Максимальное извлечение Tl(III) (90-96 %) наблюдается при концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , равной 0,6-2,5 моль/л, а степень извлечения олова(II) остается постоянной (80-82 %) от 0,3 до 2,5 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Экстракция Fe(III) и Zn(II) возрастает до 22 и 28 % соответственно и удивляет увеличение степени извлечения никеля(II) до 40 % при  $\text{C}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ , равной 2,0 моль/л.

При замене серной кислоты на хлороводородную происходит снижение экстракции ионов металлов, как считают авторы [25], за счет образования многозарядных ацидокомплексов.

Наиболее вероятный механизм экстракции, по мнению авторов, приводящий к извлечению ионов металлов, – анионообменный. При этом реагентом

выступает протонированная форма синтамида. Несмотря на то, что амидная функциональная группа обладает способностью к комплексообразованию, степень извлечения элементов из нейтральных и аммиачных растворов весьма незначительна (не выше 10 % для меди и 14 % для никеля) [25]. Предложенный авторами механизм экстракции не является бесспорным. Во-первых, из всех ионов металлов (Рисунок 1.2) ни один из катионов не образует извлекаемых сульфатных комплексных анионов. Введение хлороводородной кислоты подавляет извлечение катионов авторы объясняют это образованием высокозарядных комплексных анионов. Перечисленные катионы Sn(II), Zn(II), Fe(III), Ga(III) образуют малоустойчивые хлоридные ацидокомплексы, устойчивость которых уменьшается от Sn(II) к Ga(III). Поэтому с увеличением  $C(\text{HCl})$  извлечение хлоридных комплексов должно возрастать. Образование высокозарядных хлоридных комплексных форм для указанных катионов также неизвестно [30].

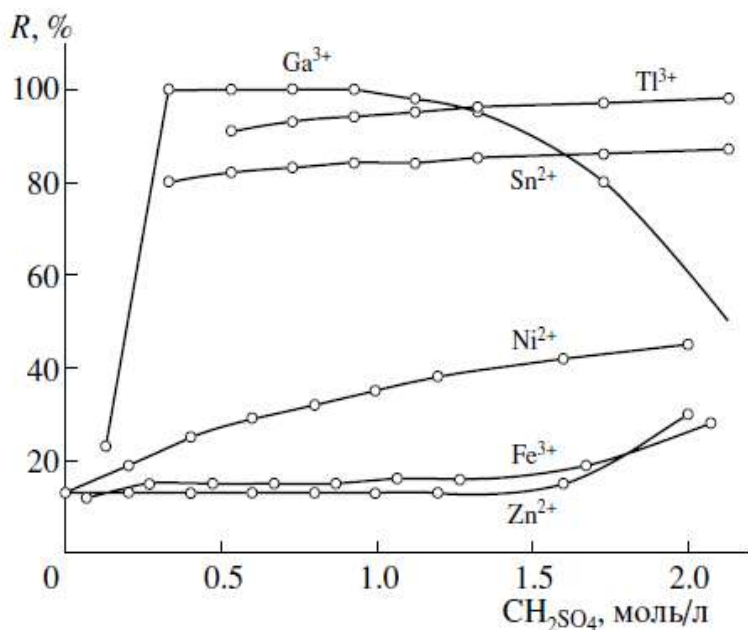


Рисунок 1.2 – Экстракция ионов металлов в расслаивающейся системе  $\text{H}_2\text{O}$  – синтамид-5 –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в зависимости от концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $C(\text{Me}) = 1 \cdot 10^{-4}$  моль [25].

Тем более совсем непонятно, почему ион  $\text{Tl}(\text{III})$ , имея один из самых устойчивых комплексных анионов ( $\text{pK}[\text{TlCl}_4]^- = 18$  [30]), извлекается хуже галлия. К сожалению, нет пояснения и роли  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в системе синтамид-5 –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Если он используется в качестве гомогенизатора (высаливателя), то необходимо было рассмотреть влияние, например, сульфата натрия.

В числе анионогенных ПАВ были исследованы различные алкилсульфонаты и алкилсульфаты в присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и воды [28]. По мнению авторов указанной работы, системы являются условно трехкомпонентными, так как используемые ПАВ являются не индивидуальными веществами, а смесью гомо-

логов. Исследования показали, что экстракция ряда ионов металлов (Sn, Zn, Cd, Sc) в системе триэтаноламиновые соли алкилсульфатов – хлорид аммония – вода незначительна и составляет, %: Sn(II) – 11, Zn – 13, Cd – 15, Sc – 8. Для определения экстракционной эффективности другой системы алкилсульфонат – нитрат аммония – вода теми же авторами [28] было рассмотрено распределение ионов железа(III) из слабокислых растворов. Степень извлечения Fe(III) в тройной системе не превышает 30 %. Таким образом, авторы делают вывод, что ТЭСА и АС в качестве экстрагентов неэффективны [28].

В работах японских и китайский авторов [31-34] были изучены не только технические фракции, но и индивидуальные соединения, например, додецилсульфат или додецилсульфонат натрия. Изучена экстракция золота(III), палладия(II), платины(II) и свинца(II), предложен механизм извлечения комплексов. Аниогенное ПАВ способно выступать в роли фазообразователя, а также входить в качестве противоиона в состав экстрагируемых катионных комплексов [32, 33]. Смесь додецилсульфата и катиогенного ПАВ цетил-триметиламмония бромида может применяться при экстракции некоторых белков [34]. Из других аниогенных ПАВ, образующих расслаивающиеся системы, пригодные для экстракции, рассмотрены оксифос Б – сульфат аммония – вода.

По мнению А. Леснова и др. [35] указанная система обладает характерными свойствами, обеспечивающими экстракцию макроколичеств ионов металлов. По данным авторов (Рисунок 1.3) ряд изученных ионов металлов, кроме Mo(VI), Cd и Ga, при отсутствии неорганических кислот в системе оксифос-Б –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  –  $\text{H}_2\text{O}$ , переходит в осадок.

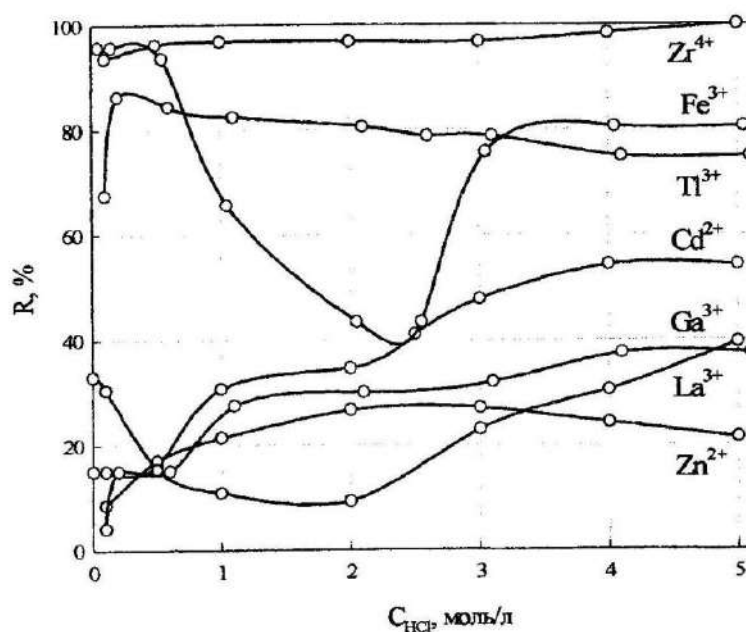


Рисунок 1.3 – Экстракция ионов металлов в системе вода – оксифос Б –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в зависимости от концентрации HCl.  $C(\text{Me}) = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л [35].

К сожалению, авторы не исследовали причины образования осадков также, как и полное извлечение циркония(IV). Поэтому трудно понять аномальное протекание экстракции Zr(IV), Fe(III), Tl(III), Ga(III), La(III) из солянокислых растворов. Tl(III), как и в работе [25], имея самый прочный комплексный анион ( $pK[TlCl_4]^- = 18$ ) извлекается значительно слабее, чем Zr(IV) и Fe(III), образующие малоустойчивые хлоридные комплексные анионы. Однако, в сравнении с данными работы [25] Ga(III) в ряду увеличения степени извлечения занимает место, соответствующее изменению устойчивости комплексных анионов. Не приводится объяснение извлечению ионов лантана, который не образует хлоридных комплексных анионов.

Из класса катионообменных ПАВ в гель-экстракции могут применяться цетил-пиридиний хлорид [36, 37], а для экстракции хлоридных комплексов некоторых платиновых металлов – алкилбензилдиметиламмоний хлорид (катамин АБ). Несмотря на отсутствие в структуре алкилбензилдиметиламмоний хлорида оксиэтиленовых фрагментов, он образует расслаивающиеся системы, которые можно использовать для экстракции. Так как приведенное соединение является аналогом солей четвертичных аммониевых оснований [38], извлекающих ионы металлов по анионообменному механизму, то авторами работы [39] было исследовано распределение тиоцианатных комплексов неорганических катионов в системе вода – катамин АБ – NaCl – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в зависимости от концентрации тиоцианата аммония. Показано, что количественно экстрагируются ( $1 \cdot 10^{-4}$  моль) ионы цинка, меди, железа(III), кобальта(II). Вместе с тем, присутствие в указанной системе высаливателей: тиоцианата аммония и серной кислоты не только понижает растворимость системы, но и уменьшает чувствительность экстракционно-фотометрического определения кобальта.

## **1.2. Расслаивание в смешанных водных растворах, содержащих органическое основание и органическую (неорганическую) кислоту**

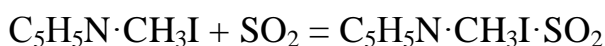
Причиной расслаивания в описываемых системах является, с одной стороны, образование нового химического соединения в результате взаимодействия между органическим основанием и кислотой, а с другой - малой растворимостью полученного соединения – соли в водном растворе [40]. Таким образом, фазообразователем можно считать соль органического основания и кислоты.

Нельзя не учитывать при этом и роль неорганической кислоты, которая в зависимости от ее природы может увеличивать расслаивание или, наоборот, тормозить его.



В работах И. Балтгалве и Г. Рудзита [41, 42] было показано, что гуанидин и дифенилгуанидин способны расслаивать водные растворы трихлоруксусной кислоты на две жидкие фазы. В результате взаимодействия гуанидина илиДФГ с органическими кислотами образуются соли плохо растворимые в воде и, как следствие, выделяются в отдельную фазу [42]. Чтобы такую фазу использовать в качестве экстрагента ионов металлов, авторы [41, 42] предложили вводить дополнительно органический комплексообразователь. Так они показали, что комплекс тория с арсеназо III количественно экстрагируется в системе  $\text{H}_2\text{O}$  – ДФГ – ТХУК –  $\text{HCl}$ . Оптимальными условиями его извлечения являются, моль/л: ДФГ – 1,0; ТХУК – 3,0;  $\text{HCl}$  – 5,0 [41]. Продолжением указанной работы были сведения о том, что комплексы палладия(II) с 1-(2-пиридилазо)-резорцином количественно извлекаются в системе  $\text{H}_2\text{O}$  – сульфат гуанидина – ТХУК из 3,0 моль/л растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [42].

Особого внимания заслуживает работа Д. Шляпникова [43], в которой было впервые показано если диоксидом серы насыщать водные растворы иодметилата пиридина, то происходит расслаивание водной системы на две жидкие фазы. Одна из них представляет собой тяжелое оранжевое или желтое “масло” с высоким содержанием  $\text{SO}_2$ , не смешивающееся с водной фазой. Ниже приведена реакция взаимодействия в водном растворе иодметилата пиридина с сернистым ангидридом:



Образующийся сложный малорастворимый комплекс выделяется из раствора в виде второй фазы (ОФ), которая существенно тяжелее воды. В новой фазе может растворяться некоторый избыток диоксида серы. При ее хранении в эксикаторе (263 К) над сухим  $\text{KOH}$  часть сернистого ангидрида теряется и устанавливается соотношение  $\text{SO}_2$  : иодметилат, равное 1 : 1. Продукт кристаллизуется лишь при 233 К.

В указанной системе в роли сольватирующего агента выступает сернистый ангидрид. Такое же «масло» образуется при взаимодействии бромидов, хлоридов, метилсульфатов и других азотистых оснований, содержащих иодид-ионы. Установлено, что в присутствии  $\text{SO}_2$  расслаиваются растворы галогенидов ряда замещенных пиридина [44], с образованием соединения состава  $[\text{PyR}]\text{Hal}'_n\text{SO}_2$  (где  $\text{Py}$  – пиридин;  $\text{Hal}$  –  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ;  $1 < n < 2$ ). Можно допустить, что такие явления свойственны ониевым солям, содержащим галогенид-ионы. Максимальный объем «тяжелой жидкой фазы» образуется при сравнительно низкой концентрации  $\text{SO}_2$  только в системах с иодид-ионами.

В дальнейшем авторы работ [45-47] применили такие системы для извлечения жестких и мягких ионов металлов по Р. Дж. Пирсону. Оказалось, что большая группа катионов  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $VO^{2+}$  и  $Zr^{4+}$  не экстрагируется полностью и остается в водной фазе. И, наоборот, в тяжелую жидкую фазу извлекаются комплексы мягких ионов металлов – Ag, Bi(III), Cd, W(VI), Hg(II), Cu(II), Pb(II), Sb(III), Zn, Sn(II), Pt(IV) [45-47]. Более того, к некоторым катионам из приведенного ряда (Hg, Cd, Cu, Bi, Zn, W, Mo) ОФ имеет высокую экстракционную емкость.

Следует отметить, что система вода – иодметилат пиридина – диоксид серы стала одной из первых, которая была предложена для целей экстракции ионов металлов. Однако в представленных работах нет конкретных практических методик применения указанных систем. Можно допустить, что вследствие вредных свойств диоксида серы такие расслаивающиеся системы имели только чисто научный интерес и не были затребованы практикой.

В дальнейшем круг таких систем был значительно расширен [40, 48, 49-57]. Так были исследованы расслаивающиеся системы вода – диэтиламин – трихлоруксусная кислота, вода – триэтиламин – салициловая (антраниловая) кислота [48, 49], вода – пирамидон – хлоральгидрат [50], а также ряд систем с амидопирином [51], диантипирилметаном и его гомологами [52], 1-гексил-3-метил-2-пиразолин-5-оном [53], тиопирином [54, 55] и антипирином [52, 56, 57]. Характеристика и особенности расслаивающихся систем с участием антипирина (АП) рассмотрены более подробно.

Е. Журавлевым и И. Крупаткиным [56, 58, 59] впервые были установлены области расслаивания в тройных системах вода – антипирин – органическая кислота. В качестве кислотных компонентов авторы использовали хлоральгидрат, бензойную кислоту [60], салициловую кислоту [61], фенол [62], пирокатехин и резорцин [56]. Значительный вклад в теоретическую часть этого явления внесла работа Е. Журавлева [56]. Его исследования и других [40, 63] показали, что принципиально возможно возникновение расслаивания в тройной системе при полном отсутствии его для любой пары компонентов при любых температурах. Авторы обозначили два необходимых условия, при совпадении которых в тройных системах возникает расслаивание. Первое условие заключается в образовании химического соединения, присутствующего в жидкой фазе. Это необходимое, но недостаточное условие для возникновения расслаивания. Не менее важен характер взаимодействия преобладающей системы с третьим компонентом, при котором образующееся соединение и третий компонент ограниченно растворимы друг в друге. При этом одна или

две двойные подчиненные системы должны обладать признаками скрытно расслаивающихся систем.

Наличие области жидкого расслаивания (ОФ) в тройных системах вода – антипирин – органическая кислота позволило использовать ОФ для извлечения ионов металлов. При этом экстракция может осуществляться как за счет образования координационных комплексов ионов металлов с АП, так и за счет образования ионных ассоциатов – металлгалогенидных комплексных анионов с протонированной формой антипирина.

К настоящему времени проведены подробные исследования, по расслаивающимся системам на основе АП и его конденсированных производных – диантипирилалканов, пирамидона в качестве органических оснований с кислотами, например, пирокатехином, резорцином, галогенуксусными кислотами, бензойной кислотой и ее производными.

Ниже рассмотрены причины расслаивающихся систем АП и галогенуксусных кислот.

### **1.3. Закономерности расслаивания в экстракционных процессах на основе антипирина и органических кислот**

Расслаивающаяся система  $H_2O$  – АП – МХУК впервые была изучена Б. Петровым, С. Рогожниковым и Т. Яковлевой [64].

На Рисунке 1.4 приведен треугольник состава вышеприведенной тройной системы, полученный при 293 К. На треугольнике состава указаны только две основных области из шести: 1 – область ненасыщенных растворов; 2 – область двухфазного жидкого равновесия (ОФ), ограниченное бинодальной кривой  $l_1Kl_2K_1l_1$ . Другие области не представляют практического интереса, так как в основном это двухфазные равновесия кристаллов кислоты, АП, химического соединения и насыщенных в отношении этих компонентов растворов.

С. Рогожниковым отмечено, что в химическом соединении мольное соотношение АП : МХУК составляет 1 : 1 [65]. При 293 К область расслаивания (2) занимает 23 % площади треугольника состава и имеет две критические точки  $l_1$  и  $l_2$ , которые обращены к антипириновой и кислотной вершинам треугольника, обозначая, что оба этих вещества являются гомогенизаторами. Ноды в области ОФ расходятся веером в сторону двойной системы АП – МХУК, подчеркивая взаимодействие между двумя компонентами. Нижняя фаза, как считает автор [57], представляет собой гидратированный и сольватированный молекулами МХУК монохлорацетат антипирина. В ОФ концентрируются АП и кислота, яв-

ляющая поставщиком аниона для катионных антипириновых комплексов внедрения с ионами металлов.

Такая расслаивающаяся система является устойчивой при значениях pH водной фазы равным 1,5-3,5 и соотношении компонентов (моль): АП : МХУК = 0,01 : 0,04. Введение в систему гидроксида натрия или хлороводородной кислоты в количестве, изменяющем указанные значения pH 1,5-3,5, приводит к гомогенизации тройной системы. Такой факт авторы объясняют нарушением взаимодействия между АП и МХУК [64, 65], и, как следствие, в присутствии NaOH наблюдается образование монохлорацетата натрия, а в случае HCl – образование солянокислой соли АП, которые конкурируют образованию соответствующей соли АП с МХУК.

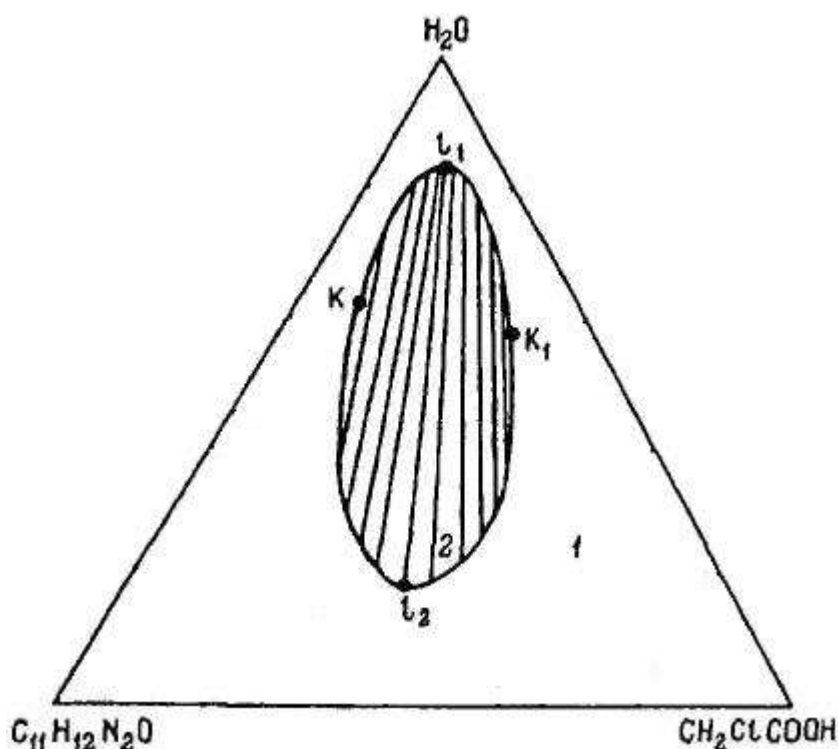


Рисунок 1.4 – Области расслаивания в тройной системе АП – МХУК – H<sub>2</sub>O при 293 К (фрагмент) [57]; 1 – область ненасыщенных растворов, 2 – область двухфазного жидкого равновесия (ОФ).

Экстракционная способность системы АП – МХУК – H<sub>2</sub>O детально изучена в работах [65, 66] на примере распределения 30-ти ионов металлов периодической системы. В ОФ при pH 2,0-3,0 количественно экстрагируются жесткие ионы скандия(III), титана(IV), циркония(IV), хрома(III), молибдена(VI) и железа(III). Максимальное извлечение 0,01 моль/л мягких и промежуточных ионов металлов по классификации Пирсона [67] в ОФ составляет, %: In – 93, Tl(III) – 91, Hg(II) – 90, Ga – 85, V(IV) – 82, Sn(II) – 77, Bi – 55, Pb – 9. Экстракция Be не превышает, % – 73; Al – 65; Y – 19.

При значении pH водной фазы равным 2,0 не извлекаются в ОФ ионы щелочных и щелочноземельных элементов, а также Zn(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Mn(II). Перечень экстрагирующихся катионов может быть расширен при до-

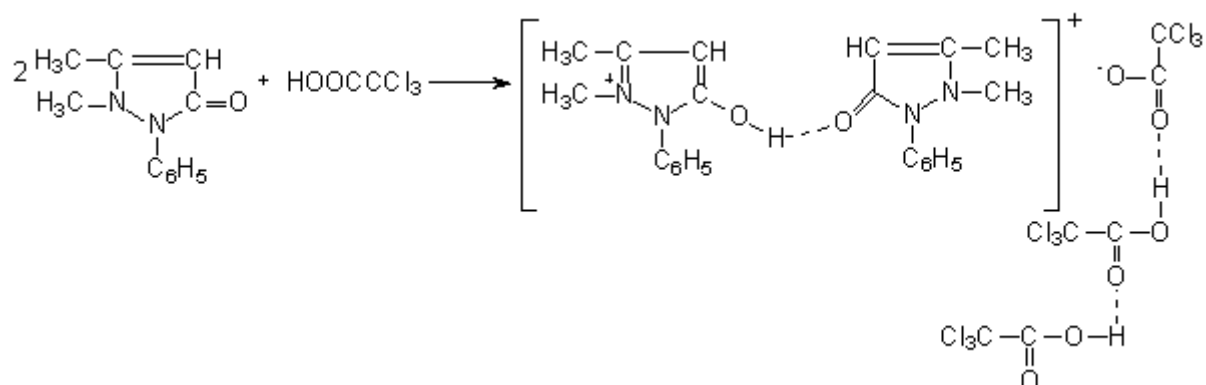
полнительном введении тиоцианат-ионов, которые обеспечивают количественное извлечение  $\text{Co(II)}$ , а иодид-ионов –  $\text{Cd(II)}$  [68, 69].

Другие галогенуксусные кислоты (ДХУК, МБУК, МИУК) также обладают способностью расслаивать водные растворы АП [70, 71]. В указанных работах проведена сравнительная оценка экстракционной способности расслаивающихся систем на основе МХУК, монобромуксусной и монойодоуксусной кислот. Показано, что системы с МБУК [71] являются более эффективными для работы, так как их ОФ более подвижна и обеспечивает быстрое разделение фаз. Однако МХУК является более доступной и выгодной по стоимости, что и определяет ее большую эффективность в практике анализа.

Анализируя полученные данные по распределению ионов металлов в системе АП – МХУК –  $\text{H}_2\text{O}$ , можно сделать заключение о невысокой ее селективности. Одним из способов повышения избирательности экстракции в таких расслаивающихся системах может служить осуществление процесса извлечения в присутствии неорганических кислот ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Такие условия были реализованы при замене МХУК на трихлоруксусную кислоту.

В тройной системе АП – ТХУК –  $\text{H}_2\text{O}$  область расслаивания формируется при гомогенности двойных систем АП –  $\text{H}_2\text{O}$ , ТХУК –  $\text{H}_2\text{O}$  [40, 72]. Область расслаивания при 303 и 333 К имеет вид замкнутых кривых, окруженных областью гомогенных растворов. Уменьшение температуры до 293 К приводит к существенному изменению изотермы растворимости.

В жидкой органической фазе образуется соединение, в котором отношение компонентов АП : ТХУК = 2 : 3 [57]. Соединение такого состава плохо растворимо в воде. Поскольку ТХУК является сильной кислотой ( $\text{pK}(\text{CCl}_3\text{COOH}) = 0,70$  [30]), то ее взаимодействие с АП можно представить уравнением:



Согласно уравнению выделяется соль трихлорацетата диантипиния, которая за счет межмолекулярной водородной связи сольватирована двумя молекулами ТХУК.



Область расслаивания остается в широком интервале кислотности, создаваемой введением минеральных кислот  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . По-видимому, наряду с образованием соли трихлорацетата диантипиния, образуются соли хлорида или сульфата антипиния, которые стабилизируют объем органической фазы.

С целью повышения избирательности выделения ионов металлов в расслаивающуюся систему  $\text{H}_2\text{O}$  – АП –  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  вводится  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в концентрации 0,5-4,0 моль/л. Поскольку сульфатные комплексы ионов металлов с АП и его производными не извлекаются, то их переход в ОФ водных расслаивающихся систем возможен только в виде смешанных (разнолигандных) комплексов. Так в системе АП – ТХУК –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,5-4,0 М) –  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{Hg(II)}$  селективно переходит в ОФ на 93 %. При этом частично экстрагируются  $\text{In}$  и  $\text{Tl(III)}$ . Другие ионы металлов, включая  $\text{Sc}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Sn(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Be}$ ,  $\text{ЩЗМ}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$  и др. вообще не извлекаются. При двукратной экстракции степень извлечения  $\text{Hg(II)}$  превышает 98 %, на чем основан способ ее экстракционно-комплексометрического определения [57].

Замена серной кислоты на  $\text{HCl}$  в указанной системе позволяет извлекать галлий(III) более чем на 90 % при концентрации  $\text{HCl}$  равной 6,0-7,0 моль/л. В работе [73] описан экстракционно-комплексометрический метод определения галлия. Железо(III) в такой системе может извлекаться в виде двух различных комплексов: при концентрации  $\text{HCl} \leq 1,5$  моль/л – в виде катионного комплекса внедрения, а при увеличении концентрации  $\text{HCl} > 2,0$  моль/л – в виде тетрахлоферрата антипиния  $\text{LH}[\text{FeCl}_4]$ , где  $\text{L}$  – АП.

В работах [56, 74] предложена расслаивающаяся система, в которой в качестве органической кислоты исследован пирокатехин. Тройная система АП – ПК –  $\text{H}_2\text{O}$  окружена двойными пограничными системами АП – вода, ПК – вода, АП – ПК. Все три двойные системы отличаются высокой растворимостью компонентов. Третья двойная система АП – ПК характеризуется химическим взаимодействием компонентов.

По мнению авторов [56], изотермы растворимости тройной системы АП – ПК –  $\text{H}_2\text{O}$ , представленные на Рисунке 1.5, свидетельствуют о том, что расслаивание возникает вследствие образования тройных комплексов, с ограниченной их растворимостью в воде. Система имеет обширную область расслаивания, которая возрастает с понижением температуры. При температуре 393 К наблюдается гомогенизация системы.

Поскольку расслаивание в тройной системе связано с малой растворимостью продуктов – сольватов химического взаимодействия АП и ПК, то их устойчивость повышается с понижением температуры. При этом область рас-

слаивания вытянута в сторону превалирующих систем. При более высоких температурах, по мнению авторов [56, 74], наблюдается термическая диссоциация соединений между АП и ПК, с одной стороны, а с другой – увеличивается растворимость их продуктов в воде. Высокие значения температур критических точек подтверждает устойчивость сольватов, проявляющейся в широких интервалах жидкого состояния. По данным Е. Журавлева [56] в системе образуется химическое соединение с соотношением компонентов АП : ПК = 1 : 1.

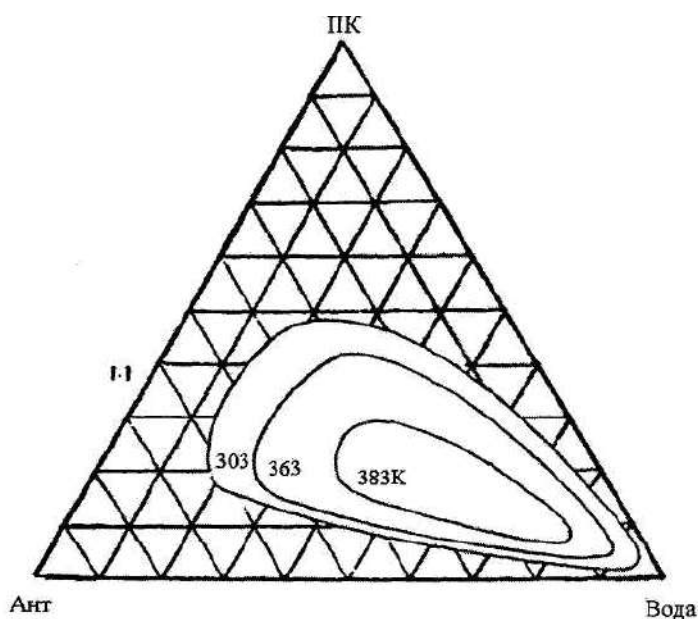


Рисунок 1.5 – Влияние температуры, К на области расслаивания (ОФ) в тройной системе АП – ПК – Н<sub>2</sub>О; концентрации компонентов: мас. % [56].

В работах Б. Петрова и других исследователей [75, 76] приведены сведения о применении расслаивающейся системы АП – ПК – Н<sub>2</sub>О для экстракции микроколичеств ванадия(V), молибдена(VI), вольфрама(VI) и ниобия. При общем объеме водной фазы 20,0 мл и постоянном содержании АП (0,01 моль) органическая фаза появляется при мольном соотношении компонентов АП : ПК = 1,0 : 0,2. При повышении концентрации ПК объем ОФ возрастает, однако, при соотношении АП : ПК = 1,0 : 2,6 происходит кристаллизация ОФ.

Необходимо отметить, что все указанные ранее системы (АП – резорцин – Н<sub>2</sub>О; АП – пирокатехин – Н<sub>2</sub>О, АП – хлораль – Н<sub>2</sub>О [56]) исследованы методом сечений [77]. И. Крупаткин предложил новый вариант изучения таких расслаивающихся систем, в основе которого лежит химическое взаимодействие основных компонентов в двух растворителях. Такой вариант был использован им при изучении тройных систем АП – бензойная кислота – Н<sub>2</sub>О [60] и АП – салициловая кислота – Н<sub>2</sub>О [61]. Метод заключался в рассмотрении химического взаимодействия двойных систем в полярном и неполярном растворителях. Способ двух растворителей позволял проводить исследования по рассло-

нию в результате взаимодействия между компонентами двойной системы даже в том случае, если оно не оказывает или слабо влияет на расслаивание тройной системы.

Так, двойная система АП – БК была исследована на плавкость. В ней обнаружено химическое соединение, содержащее 39 % БК и 61 % АП (молярное отношение 1 : 1), которое плавится при температуре 66 °С. Система БК – Н<sub>2</sub>О также была изучена на плавкость и расслаивание. В ней обнаружено стабильное расслаивание с верхней критической точкой (34 % БК; 116,2 °С).

И. Крупаткиным установлено: в двойной системе БК – АП отношение между молекулами компонентов составляет 2 : 1. По мнению автора, максимумы изотерм не приходятся на состав соединения, установленного по кривым плавкости преобладающей системы. Это отклонение объясняется влиянием сильнополярного растворителя – воды – на реагирующую систему.

Действительно, тройная система АП – БК – Н<sub>2</sub>О содержит полярный растворитель – воду. Компоненты реагирующей системы (БК и АП) способны к сильной гидратации, поскольку АП имеет третичную аминную группу, а БК – сильнополярную карбоксильную ( $\mu = 1 \cdot 10^{18}$ ). В связи с этим в тройной системе преимущественно развиты гидратационные процессы, определяющие характер взаимодействия преобладающей двойной системы с третьим компонентом. То есть, наблюдается влияние полярной водной среды на взаимодействие в реагирующей двойной системе. С одной стороны, сильная гидратация АП не дает возможности стабилизироваться соединению БК : АП состава 1 : 1 в жидкой фазе, а с другой – наличие расслаивания в двойной системе БК – Н<sub>2</sub>О ослабляет взаимодействие между ее основными компонентами (АП и БК). Вследствие этих факторов и высокой полярности бензойной кислоты между ней и соединением, указанного выше состава 1 : 1 усиливается взаимодействие и образуется новый комплекс состава БК : АП = 2 : 1. Взаимодействие БК с АП – это процесс солеобразования. Полученный комплекс способствует возникновению минимумов растворимости на изотермах расслаивания, т.к. компоненты реагирующей системы в отдельности гидратированы сильнее, чем их комплекс.

При повышении температуры в системе БК – Н<sub>2</sub>О наблюдается гомогенизация и происходит усиление гидратации кислоты. Этот процесс вместе с сильной гидратацией АП приводит к диссоциации комплекса и, как следствие, к полной гомогенизации системы.

В более ранней работе [61] И. Крупаткин, применяя метод двух растворителей исследовал расслаивающиеся системы АП – СК – Н<sub>2</sub>О и АП – СК – бензин. В системе АП – СК происходит солеобразование. Исследование системы

на плавкость показало, что в ней образуется химическое соединение, имеющее температуру плавления  $89\text{ }^{\circ}\text{C}$  и состав – 43 % СК и 57 % АП, что соответствует мольному отношению 1 : 1. Двойная система СК –  $\text{H}_2\text{O}$  также была исследована на плавкость и расслаиваемость, при этом в ней обнаружена кривая неустойчивого равновесия между жидкими фазами с верхней критической точкой при  $89,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В обеих тройных системах преобладающей является двойная система АП – СК.

Тройная система АП – СК –  $\text{H}_2\text{O}$  состоит, с одной стороны, из компонентов, способных к сильной гидратации, а с другой – система содержит полярный растворитель – воду. В связи с этим в системе развиты гидратационные (сольватационные) процессы. Последние оказывают значительное влияние на химические процессы в тройной системе и определяют ее взаимодействие с третьим компонентом АП – СК.

В системе АП – СК – бензин расслаивание двойной системы АП – бензин, также, как и в системе с БК, гомогенизируется СК. Бензин является неполярным растворителем, поэтому на первый план выступают другие процессы, а именно, процессы ассоциации молекул и их диссоциация. В неполярной среде химическое соединение может стабилизироваться в результате процессов ассоциации.

Если в качестве органической кислоты использовать нафталин-2-сульфокислоту, то треугольник состава имеет более сложную структуру. На Рисунке 1.6 представлена изотерма растворимости тройной системы АП – НСК –  $\text{H}_2\text{O}$ . При этом мы указали только две области (I и II) из XI, представленных в работе [78].

Область I, на которую приходится 41 % от общей площади треугольника состава, представляет ненасыщенные растворы, а область II – это область новой жидкой фазы (ОФ), на которую приходится 17 % общей площади треугольника состава. Область расслаивания (ОФ) имеет две критические точки  $K_1$  и  $K_2$  и расположенные в ней ноды направлены в сторону двойной системы АП – НСК, указывая на химическое взаимодействие между ними. Антипирин и кислота образуют соль состава АП : НСК = 1 : 1. Нафталин-2-сульфонат антипириния представляет собой порошок белого цвета с  $t_{\text{пл.}} = 97\text{ }^{\circ}\text{C}$  и растворимостью 0,9 г / 100 г  $\text{H}_2\text{O}$  [78].

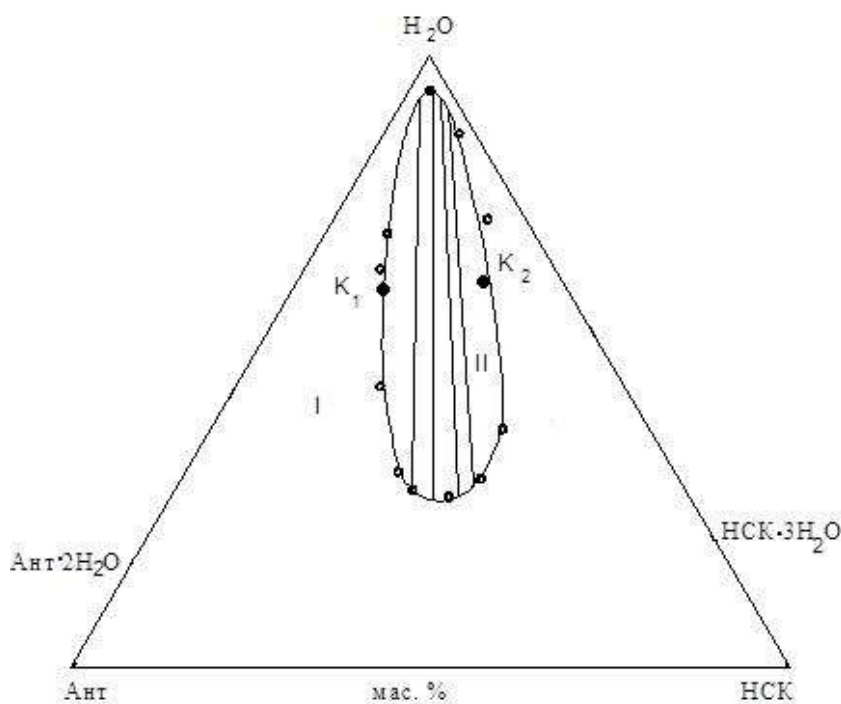


Рисунок 1.6 – Расслаивающаяся система АП – НСК – Н<sub>2</sub>О при 293 К (фрагмент), представленная областью ненасыщенных растворов (I) и областью расслаивания (ОФ) – II; концентрации компонентов: мас. % [78].

Как следует из треугольника состава (Рисунок 1.6) области расслаивания – ОФ и ненасыщенных растворов – I занимают общую площадь, равную 58 %. При этом ОФ образуется в широком интервале концентраций (мас. %): от 28 до 97 воды и при соотношении по массе АП : НСК = 25 : 75 ÷ 70 : 30.

Оптимальный объем ОФ (1,6 мл) образуется при отношении АП : НСК = 1 : 1 и концентрации 0,005 моль каждого из компонентов (АП и НСК). Общий объем водной системы 20,0 мл.

Для оценки экстракционной способности расслаивающейся системы АП – НСК – Н<sub>2</sub>О изучено распределение в ней более десяти ионов металлов [78]. Если в указанную систему не вводить неорганическую кислоту, то в ОФ количественно извлекаются ионы скандия, железа(III) и урана(VI) из 0,01 моль/л растворов. И, наоборот, при введении серной кислоты экстракция указанных ионов резко уменьшается из-за конкуренции Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с НСК за взаимодействие с АП и, как следствие, наблюдается разрушение комплексов внедрения Sc, Fe и U(VI), которые экстрагируются из близких к нейтральным или слабокислым растворам с pH ≥ 2,0. Влияние концентрации HCl на извлечение ионов металлов в системе АП – НСК – Н<sub>2</sub>О приведено на Рисунке 1.7.



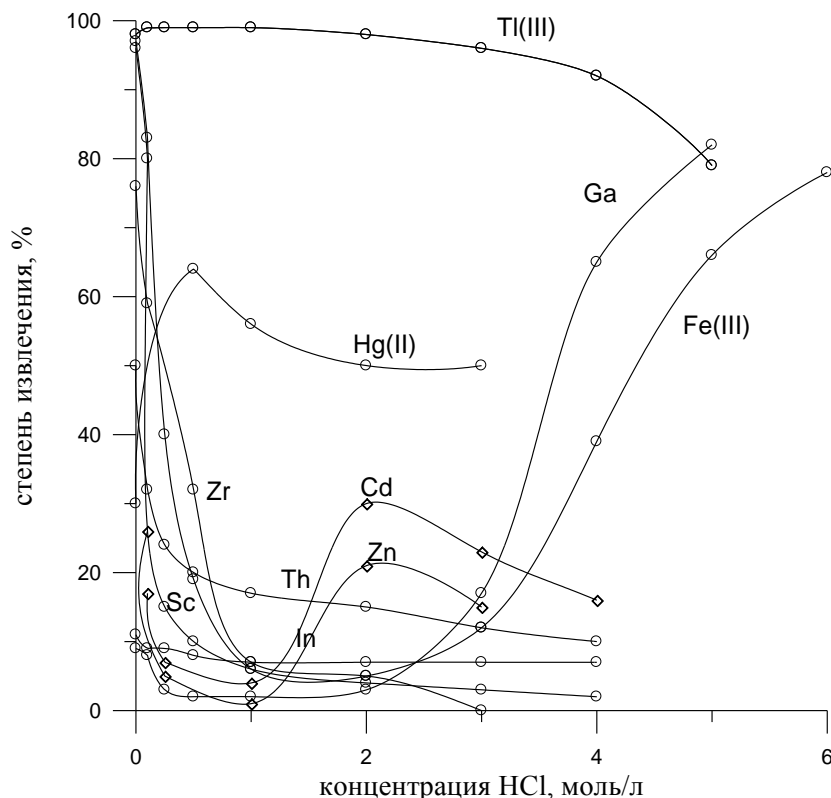


Рисунок 1.7 – Экстракция ионов металлов (0,01 моль/л) в системе АП – НСК – Н<sub>2</sub>О в зависимости от концентрации хлороводородной кислоты ( $n_{\text{АП}} = n_{\text{НСК}} = 0,005$  моль;  $V_{\text{общ.}} = 20,0$  мл) [78].

Как следует из рисунка, ионы металлов, образующие малоустойчивые хлоридные комплексные анионы ( $pK[\text{GaCl}_4^-] = -6,8$  и  $pK[\text{FeCl}_4^-] = -0,85$  [30]), имеют второй максимум извлечения. То есть, вначале извлекается их комплекс внедрения при  $pH = 2,0$ , а затем при увеличении  $C(\text{HCl}) > 5,0-6,0$  моль/л экстрагируются металлхлоридные комплексные анионы с протонированной формой хлорида антипириния. И, наоборот, устойчивый комплексный анион ( $pK[\text{TlCl}_4^-] = 18$  [30]) количественно экстрагируется в широком интервале концентраций HCl от 0,1 до 3,0 моль/л [79].

Опубликовано не так много сведений по извлечению макроколичеств ионов металлов растворами АП в органическом растворителе [80, 81]. Это связано с высокой растворимостью АП в воде ( $> 100$  г / 100 г воды) [82] и низкой устойчивостью его комплексов внедрения и невысокой основностью для образования достаточной концентрации протонированной формы реагента для извлечения металлгалогенидных комплексных анионов. Высокая эффективность расслаивающихся водных систем с АП по сравнению с аналогичными, содержащими органический растворитель, объясняется большой концентрацией реагентов в небольшом объеме ОФ [83].

Необходимо отметить, что в перечисленных выше работах [56-66, 68-81, 83] не указана роль воды в процессе расслаивания водных систем, содержащих органические основания и кислоту, и ее роль при экстракции макро- и микроколичеств ионов металлов в ОФ, не приведены сведения по влиянию на этот процесс неорганических высаливателей, отсутствуют данные о составе извле-

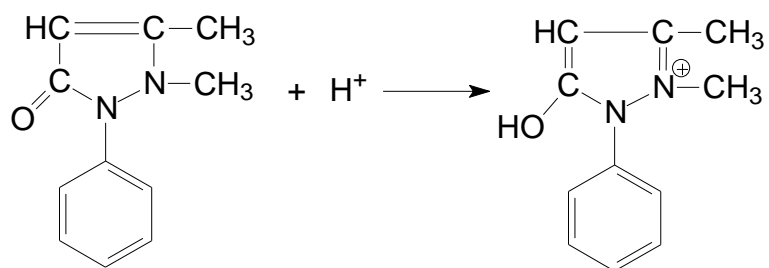
каемых комплексов, и по количественным характеристикам и, как правило, механизм экстракции принимается по аналогии с экстракцией в органический растворитель.

*Расслаивающаяся система антипирин – сульфосалициловая кислота –  $H_2O$ .*

АП и сульфосалициловая кислота – широко известные аналитические реагенты, являющиеся доступными и нетоксичными химическими веществами. Их применение безопасно, удобно и востребовано с позиций «зеленой» химии [82, 84].

Современная аналитическая химия предполагает, что в молекуле АП в кислой среде наблюдается сдвиг электронной плотности от атома азота во втором положении вдоль цепи сопряжения двойных связей к кислороду карбонильной группы [85]. По этой причине на атоме азота возникает положительный заряд [81]. Такое строение определяет значительную полярность АП, его высокую растворимость и гидратированность в воде [85, 86]. Несмотря на данное свойство антипирин образует широкий ряд водных расслаивающихся систем, содержащих кроме АП пирокатехин, бензойную кислоту, хлоральгидрат, салициловую, монохлоруксусную и другие органические кислоты [56, 57, 60, 61, 68, 78], в том числе сульфосалициловую кислоту [83].

Процесс образования протонированной формы катиона антипириния представляется уравнением:



О. Логиновой и С. Темеревым [87-89], установлено, что в системе АП – ССК –  $H_2O$  после встряхивания и отстаивания наблюдаются две области расслаивания с подвижными жидкими фазами. Нижняя фаза занимает ~10 % от общего объема (10,0 мл) водной фазы. Авторы указанных работ установили соотношение компонентов АП : ССК в этой фазе и оно оказалось равным 1-2 : 1. В дальнейшем полученная таким образом ОФ была исследована ими для извлечения из водных растворов ряда ионов металлов (Zn, Pb(II), Cd, Cu(II), Fe(III) [88]).

Было установлено, что макроколичества указанных ионов металлов извлекаются: Zn на  $75\pm 5\%$ , Pb –  $75\pm 5\%$ , Cd –  $76\pm 4\%$ , Cu –  $84\pm 5\%$  и Fe –  $77\pm 6\%$ . То есть, степень извлечения указанных катионов не превышает 75-77 % и для меди – 84 %, при этом в указанную систему АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$  вводили тиоцианат калия (0,1 моль/л). Введение такого активного комплексообразователя как KSCN переводило тройную систему в четырехкомпонентную АП – ССК – KSCN –  $\text{H}_2\text{O}$ , что не позволяло оценить возможности, ранее полученной расслаивающейся системы АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$ .

О. Поповой, в отличие от работ [87, 88], исследованы закономерности извлечения макро- и микроколичеств ионов олова(II, IV) из расслаивающейся системы АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$  в присутствии и без KCl [90]. Оказалось, что 0,01 моль/л растворы олова (II, IV) извлекаются количественно ( $> 99\%$ ) из растворов, содержащих 0,60 моль/л АП и 0,30 моль/л ССК, при концентрации KCl равной 1,5 моль/л. При этом значение pH водной фазы оставалось равным 1,6. Автором также показано, что из 0,05 моль/л растворов KI в указанной системе АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$  экстрагируются ионы Sn(II) на  $\geq 97\%$ . Установлено, что ионы свинца(II) в указанных условиях извлекаются не более чем на 2-8 %, что, по мнению автора [90], можно использовать для разделения макроколичеств олова (II, IV) и свинца (II).

Оценивая работы [87-89], можно отметить их практическую направленность. Однако, авторы указанных работ не исследовали составы комплексов, механизм их извлечения. Не отражена роль воды и высаливателя на процесс расслаивания и на экстракционную емкость системы АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$  [87-90]. При этом объем ОФ можно легко увеличить практически вдвое по сравнению с предложенным ранее [87, 88].

## ГЛАВА 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ РАССЛАИВАНИЯ И СОСТАВА ФАЗ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ АНТИПИРИН И ВЫСАЛИВАТЕЛЬ; АНТИПИРИН, СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВУЮ КИСЛОТУ, ВЫСАЛИВАТЕЛЬ И БЕЗ НЕГО В ПРИСУТСТВИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ И ЩЕЛОЧИ

### 2.1. Установление состава ОФ, полученной при расслаивании водных растворов АП, ССК в присутствии $H_2SO_4$ (NaOH), высаливателя и без него

Как было показано в обзоре литературы, органическая фаза (ОФ), которая возникает в тройной водной системе АП – ССК –  $H_2O$  занимает 10 % от общей площади треугольника [87]. Чтобы оценить оптимальные границы расслаивания и эффективность такой системы, по нашему мнению, необходимо провести анализ её свойств и установить параметры, отвечающие за фазообразование. Необходимым условием для образования ОФ в объёме, достаточном для практических целей, является концентрация реагирующих компонентов АП и ССК, присутствие/отсутствие неорганических кислот ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ). Кроме этого, не менее важным остается соотношение компонентов, а также влияние высаливателя, воды и активных комплексообразователей на процесс расслаивания. Ниже приведены основные характеристики реагентов:

Таблица 2.1 – Основные органические компоненты и их физико-химические характеристики [30, 82, 91]

Наименование характеристики	АП	ССК (дигидрат)
Брутто формула	$C_{11}H_{12}N_2O$	$C_7H_6O_6S \cdot 2H_2O$
ММ, г/моль	188,2	254,2
Температура плавления, °C	109-112	105-110
Температура кипения, °C	319	> 120 разл.
$\rho$ , г/см <sup>3</sup> (20 °C)	1,19	0,80
pK(H <sup>+</sup> )	1,50	-
pKa <sub>2</sub>	-	2,86
pKa <sub>3</sub>	-	11,74

Окончание таблицы 2.1

Растворимость при 20 °С	в воде, этаноле, хлороформе (1000,0 мг/мл); диэтиловый эфир (23,3 мг/мл), диметилсульфоксид (38,0 мг/мл при 25 °С)	в воде (127,1 мг/мл); неограниченно в этаноле, диэтиловом эфире и полярных растворителях
-------------------------	--	--

Для нахождения оптимальной области расслаивания нами изучены пять сечений (Рисунок 2.1), исходящих из вершины треугольника – ССК на сторону АП – Н<sub>2</sub>О в точки с соотношением этих компонентов (мас. %) 10:90; 20:80; 30:70; 40:60 и 50:50.

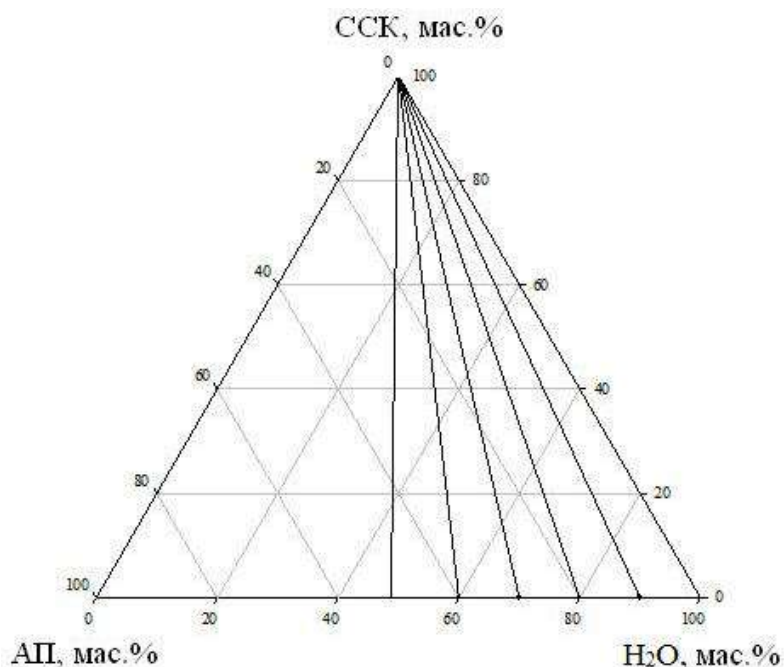


Рисунок 2.1 – Выбранные сечения для установления границ расслаивания водных растворов АП и ССК.

Указанная система изучалась в концентрационной области по ССК до 30 % (Прил. 1-5).

Как следует из Рисунка 2.2 расслаивание представлено длинной и сравнительно небольшой областью, выходящей из вершины треугольника, относящейся к воде на сторону АП – ССК с их соотношением 60 : 40. Верхняя водная фаза бесцветна, а нижняя фаза, образованная насыщенными растворами АП и ССК (ОФ<sub>1</sub>), является более вязкой и окрашена в бледно-желтый цвет.



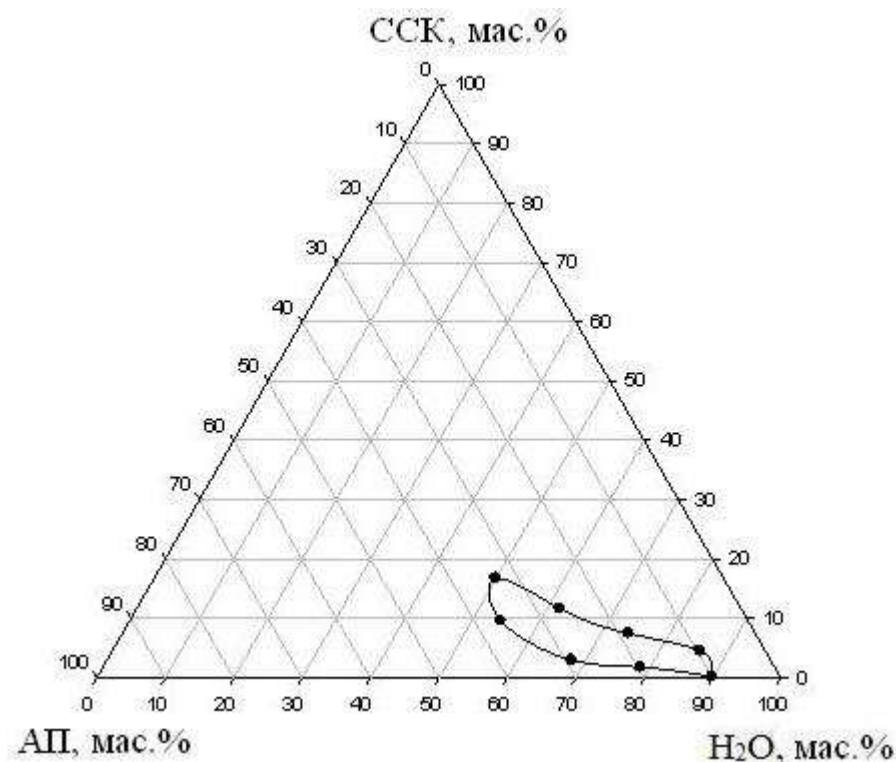
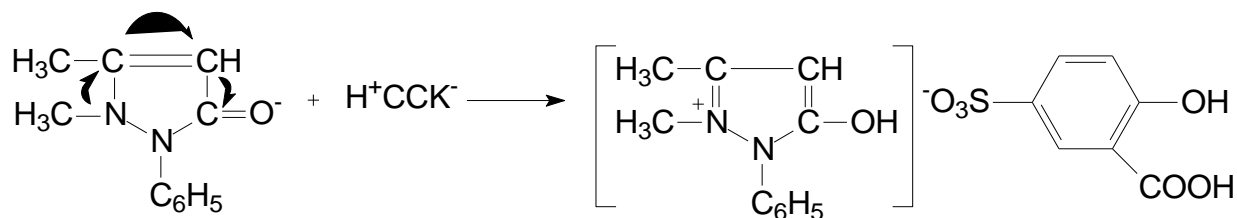


Рисунок 2.2 –  
Границы расслаива-  
ния в системе АП –  
ССК – Н<sub>2</sub>О при 298 К.

Для практических целей экстракции, по нашему мнению, более эффективны растворы, содержащие от 45 до 90 % воды, 35 до 9 % АП и от 17 до 1 % ССК. При этом происходит расслаивание водной системы и образование достаточного для аналитических целей объема ОФ<sub>1</sub>.

В области расслаивания построены ноды, которые направлены в сторону треугольника АП – ССК, что предполагает химическое взаимодействие между основными компонентами. Такое поведение легко объяснить свойствами данных соединений, а именно: АП проявляет свойства органического основания, а ССК – кислотные, имея в своем составе три диссоциирующие группы (-SO<sub>3</sub>H, -COOH, -OH).

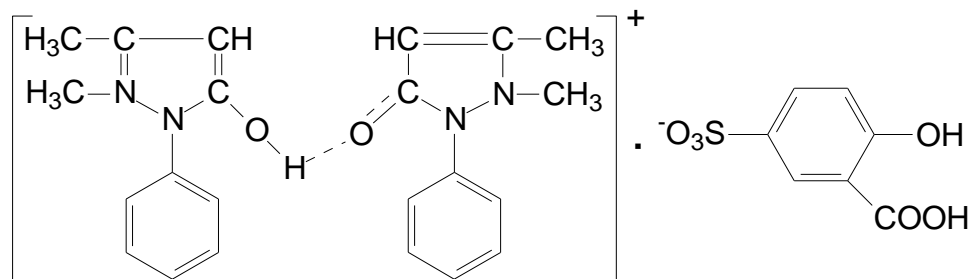
В связи с этим можно допустить, что АП – как слабое основание, а ССК – сильная кислота, склонны образовывать однокислотную соль сульфосалицилата антипириния:



Строение соли, по-видимому, будет аналогичной перхлоратной (АП·Н)СlО<sub>4</sub>·АП или периодатной (АП·Н)IО<sub>4</sub>·АП [82, 92].

Принимая во внимание высокие концентрации АП и ССК, а также низкое значение рK<sub>2</sub>(ССК) = 2,86 (для сравнения рK<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 1,94), можно допустить,

что в сильноокислой среде ОФ расслаивающейся системы АП – ССК – Н<sub>2</sub>О может состоять, по аналогии с работой [93], из ионного ассоциата – сульфосалицилата диантипиния. В последнем вторая молекула АП присоединяется за счет межмолекулярной водородной связи между вначале образовавшимся сульфосалицилатом антипиния и второй молекулой АП. Таким образом, образуется катион сульфосалицилата диантипиния, представленный ниже:



Химическое взаимодействие между компонентами, приводит к образованию указанного выше сульфосалицилата диантипиния, выделяющегося в отдельную фазу. Нельзя не учитывать участие в образовании ОФ воды.

О соединении такого состава [(АП)<sub>2</sub>Н]О<sub>3</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(ОН)COОН·nН<sub>2</sub>О или сульфосалицилата диантипиния опять же свидетельствует самостоятельная ОФ<sub>1</sub>, в которой указанная соль может быть не только гидратирована, но и сольватирована молекулами реагентов.

Если принять во внимание работу [56], рассмотренную ранее в обзоре литературы, то расслаивание в системах АП – ПК – Н<sub>2</sub>О, АП – РЦ – Н<sub>2</sub>О возникает за счет образования химического соединения – сольвата АП·ПК, АП·РЦ с малой растворимостью в воде. Устойчивость таких сольватов повышается с понижением температуры.

Исследуемая нами тройная система АП – ССК – Н<sub>2</sub>О содержит полярный растворитель – воду. Основные компоненты системы (АП и ССК) склонны к сильной гидратации, причем у АП она выражена более (его растворимость 1,0 г/мл воды), чем для ССК (растворимость 0,13 г/мл воды). Их гидратация объясняется наличием у АП третичной аминной группы, а у ССК – сильнополярных сульфо- и карбоксильной групп. Поэтому в системе АП – ССК – Н<sub>2</sub>О сильно развиты гидратационные процессы. Последние и определяют характер взаимодействия продукта реакции – соли АП с ССК – с водой. Так, сильная гидратация АП ослабляет возможность стабилизации соли АП : ССК = 2 : 1, а значительно меньшая гидратация ССК способствует образованию этой соли. То есть взаимодействие АП с ССК – это процесс солеобразования. В результате полученная соль будет иметь меньшую растворимость в воде, поскольку реагирующие компоненты АП и ССК в отдельности гидратированы сильнее, чем их продукт.

Действительно, если температуру расслаивающейся системы АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$  повысить до  $35\text{ }^\circ\text{C}$ , то происходит ее гомогенизация за счет усиления гидратации ССК.

В связи с этим, не только концентрация, но и количественное соотношение компонентов АП и ССК напрямую будет влиять на объем  $\text{ОФ}_1$ . Отклонение от этого соотношения может приводить к гомогенизации расслаивающейся системы. Поэтому, чтобы расслаивающаяся система АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$  была эффективной и могла использоваться для экстракции ионов металлов, необходимо определить и строго соблюдать соотношение АП : ССК в водных растворах.

Проведенные нами исследования при антибатных соотношениях АП и ССК по методу изомолярных серий ( $\Sigma\text{АП, ССК} = 2,0 \cdot 10^{-1}$  моль) и объеме водной фазы 10,0 мл максимальный объем  $\text{ОФ}_1$  образуется при соотношении АП : ССК, равном 2,0-2,1 : 1,0. Указанное отношение реагентов обеспечивает расслаивание водной системы при комнатной температуре.

На Рисунке 2.3 приведены сведения о влиянии концентрации ССК на объем  $\text{ОФ}_1$  при фиксированном содержании [АП]. Из рисунка следует, что повышение концентрации ССК увеличивает объем  $\text{ОФ}$  в пропорциональной зависимости. Последняя практически сохраняется при концентрации АП в интервале 0,4-0,7 моль/л. Если брать отношение компонентов АП : ССК  $\leq 1,5 : 1,0$ , то при выдерживании водно-расслаивающейся системы в течение часа и более наблюдается выделение кристаллических осадков [85].

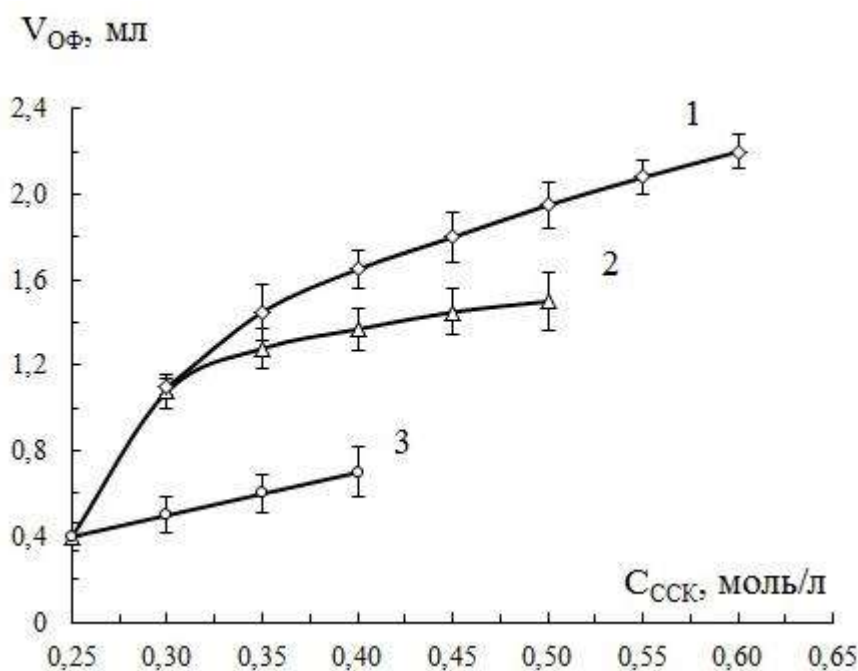


Рисунок 2.3 – Влияние концентрации ССК на объем  $\text{ОФ}$ .  $V(\text{ВФ}) = 10,0$  мл; АП : 1 – 0,70; 2 – 0,60; 3 – 0,40 моль/л [94].

Для последующей экстракции ионов металлов рационально использовать только те соотношения, которые обеспечивают достаточный для аналитических целей объем органической фазы. Исходя из полученных зависимостей, в качестве оптимальных выбраны следующие концентрации компонентов: АП – 0,60 моль/л, ССК – 0,30 моль/л ( $V_{\text{ОФ}} = 1,2$  мл) при объеме водной фазы 10,0 мл.

В указанных оптимальных условиях были проведены измерения значений  $\text{pH}_{\text{равн}}$ . Оказалось, что значение  $\text{pH}_{\text{равн}}$  водной фазы составляет 1,54 (Рисунок 2.4). Поскольку исследуемая система обладает буферными свойствами, то введение неорганических кислот или оснований в допустимых пределах будет незначительно влиять на  $\text{pH}$  раствора. Так, введение серной кислоты в количестве 1,00 мл 1,0 моль/л раствора уменьшает значение  $\text{pH}$  на 0,40, и, наоборот, добавка 2,30 мл 0,5 моль/л NaOH повышает  $\text{pH}$  также на ~0,4 ед. В обоих случаях уменьшается объем ОФ<sub>1</sub>, гомогенизация системы происходит при концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , равной 0,23 моль/л или 0,15 моль/л NaOH.

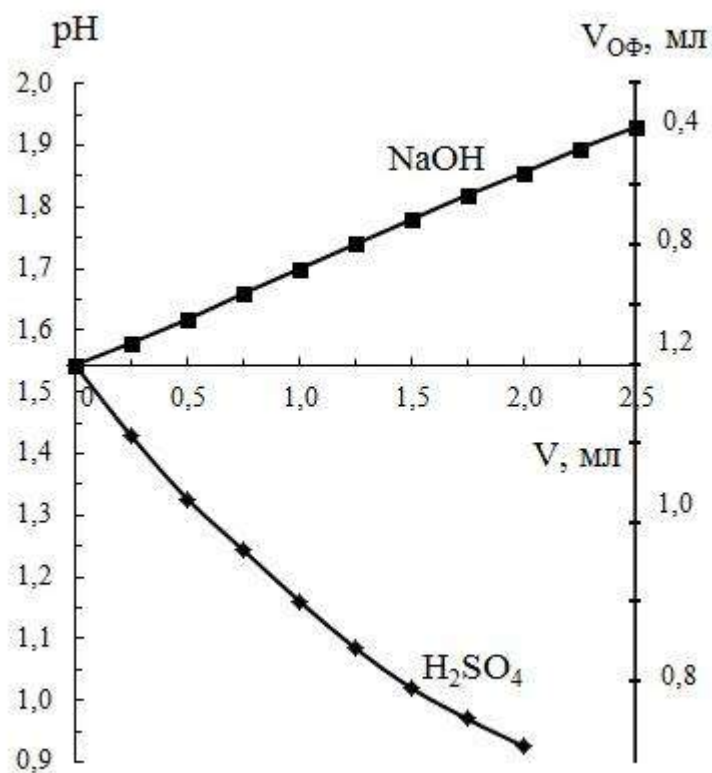


Рисунок 2.4 – Изменение  $\text{pH}_{\text{равн}}$  и объема ОФ<sub>1</sub> в системе АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$  от добавляемого объема (мл) 1,0 моль/л раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или 0,5 моль/л NaOH (АП : ССК = 2 : 1;  $V_{\text{общ}} = 10,0$  мл).

Предварительные опыты по извлечению ОФ<sub>1</sub> (1,2 мл) макроколичеств кобальта(II), железа(III), висмута(III) и титана(IV) дали положительные результаты. При этом возможны различные механизмы извлечения комплексов от катионообменного до смешанных и комплексов внедрения по координационному механизму.

Важным достоинством ОФ<sub>1</sub> является хорошая ее водорастворимость, что упрощает вопросы подготовки экстракта для анализа и расширяет возможности, например, экстракционно-фотометрических методов определения. Нельзя не отметить и такой факт как исключение при экстракции ионов металлов токсичных органических растворителей, а при анализе различных объектов – стадии рекстракции. При этом понижается предел обнаружения, поскольку распределение микропримесей осуществляется в небольшую по объему органическую фазу (1,2 мл). То есть, резюмируя можно утверждать, что водные расслаивающиеся системы, содержащие АП и ССК, повышают уровень экологической безопасности экстракционных методов, напрямую влияющих на здоровье химика-аналитика и состояние окружающей среды.

Следует отметить, что при разбавлении системы до 15,0 мл (при указанных соотношениях АП и ССК) объем органической фазы не изменяется. И, только при объеме водной фазы  $\geq 20$  мл, объем ОФ начинает уменьшаться. При объеме водной фазы 40 мл расслаивание, если сохраняется прежнее отношение компонентов в мл 2,0 моль/л АП : ССК = 3,0 : 1,5, не наблюдается. То есть подтверждается предложенная выше гипотеза: с увеличением объема водной фазы усиливается гидратация ССК, что и приводит к диссоциации соли АП с ССК и, как следствие, к гомогенизации системы. В отличие от работ [87-89], в которых расслаивание в системе АП – ССК – Н<sub>2</sub>О исследовали по классической схеме – концентрация компонентов и температура, мы исследовали этот процесс в присутствии неорганических высаливателей Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Оказалось, что введение последних значительно увеличивает объем органической фазы до 1,8-2,0 мл. При этом высаливатели по эффективности образования ОФ<sub>1</sub> расположены в последовательности Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $\geq$  (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Последняя соль малоэффективна в связи с худшей ее растворимостью в воде. Таким образом, введение Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> увеличивает объем ОФ<sub>1</sub> до 2,0 мл, что, в свою очередь, должно способствовать повышению экстракционной емкости органической фазы при извлечении макроколичеств ионов металлов. Влияние высаливателей на объем и состав органической фазы более подробно будет рассмотрено ниже.

## **2.2. Идентификация состава органической фазы в расслаивающейся системе АП – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Н<sub>2</sub>О**

В ходе выполнения экспериментов впервые была выявлена следующая закономерность: АП способен обеспечивать расслаивание водных растворов при отсутствии ССК. Необходимым условием, в таком случае, для образования



органической фазы является введение в систему высаливателя. Приведенный факт был установлен при концентрации сульфата натрия 1,0 моль/л, при этом концентрация АП оставалась 0,60 моль/л при объеме водной фазы 10,0 мл. Новая органическая фаза ОФ<sub>2</sub> расположена над водной – отличие от приведенной выше ОФ<sub>1</sub>. Объем ОФ<sub>2</sub> не превышает 1,2 мл [95].

При введении в систему сульфата аммония до концентрации 1,0 моль/л, а также при увеличении его концентрации до 2,0 моль/л, фаза с АП не образуется. Следовательно, сульфат натрия обладает большей высаливающей способностью, чем сульфат аммония.

На Рисунке 2.5 приведены сведения о влиянии концентрации высаливателя на объем ОФ<sub>2</sub> при фиксированном содержании АП. Из рисунка следует, что повышение концентрации Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> увеличивает объем ОФ. Последний практически сохраняется при концентрации АП в интервале 0,3-0,8 моль/л. Однако, увеличение концентрации АП выше 0,8 моль/л и выдерживание водно-расслаивающейся системы в течение часа и более приводит к выделению кристаллов. Для практических целей выбрана концентрация АП, равная 0,60 моль/л, обеспечивающая достаточный объем верхней фазы (1,2 мл) при концентрации высаливателя, равной 1,0 моль/л.

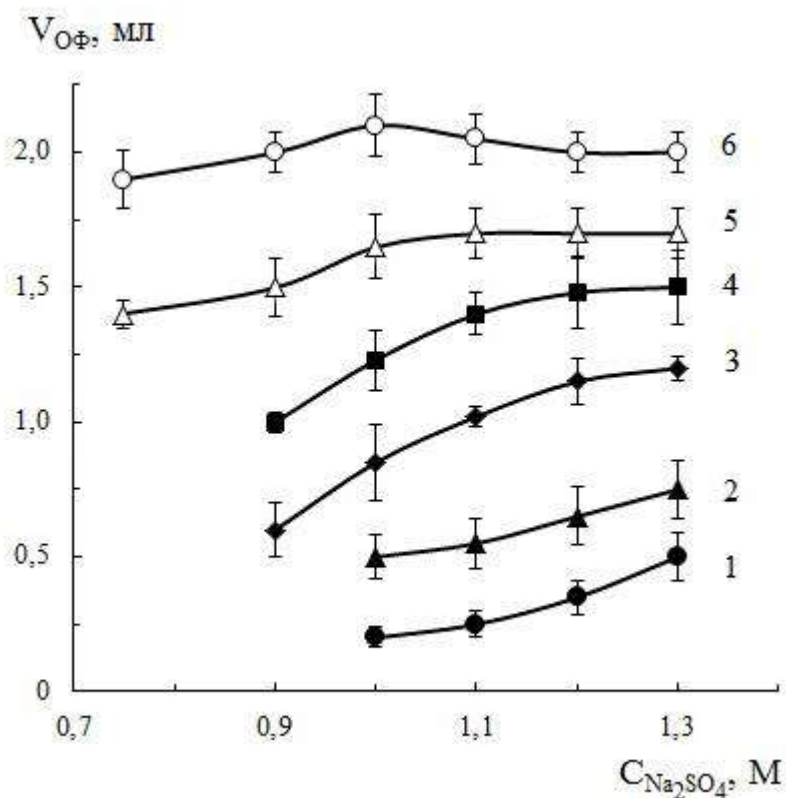
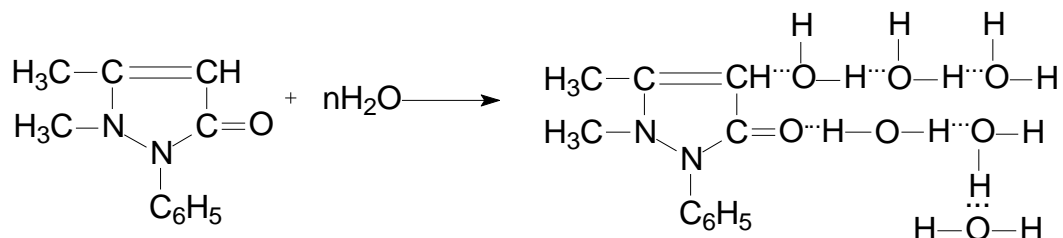


Рисунок 2.5 – Влияние концентрации Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на объем ОФ. V<sub>ВФ</sub> = 10,0 мл; АП: 1 – 0,30; 2 – 0,40; 3 – 0,50; 4 – 0,60; 5 – 0,70; 6 – 0,80 моль/л.

Установлено, что в водном растворе 1,0 моль/л сульфата натрия и 0,60 моль/л антипирина, введение ССК до концентрации 0,04-0,08 моль/л повышает объем ОФ<sub>2</sub>, однако, последняя, по-прежнему, остается сверху, относительно водной фазы. В тоже время увеличение концентрации ССК > 0,08 моль/л переводит ОФ<sub>2</sub> вниз. Приведенные данные свидетельствуют о различной природе образования органической фазы. Если в первом случае (ОФ<sub>1</sub>) фазообразователем служит гидратированная и сольватированная соль сульфосалицилата диантипиния, то во втором (ОФ<sub>2</sub>, без ССК) – фазообразователем является сульфат натрия, который переводит «критическую» гидратированную форму АП в самостоятельную фазу [95].

Чем большей высаливающей способностью обладает неорганическая соль, тем больше будет объем ОФ<sub>2</sub>. Гидратированная форма АП может быть достаточно сложной и зависит от присоединения 2-х и более молекул Н<sub>2</sub>О.

Роль сульфата натрия в расслаивании системы АП – ССК – Н<sub>2</sub>О заключается в подавлении гидратации антипирина и высаливании его в самостоятельную ОФ, значение энергии гидратации сульфат-аниона (249,0) превосходит значение гидратации ОН<sup>-</sup>-группы (111,0 ккал/г-ион). В связи с этим сульфат-ионы в присутствии катиона натрия подавляют, с одной стороны, активность воды, а с другой – регулируют степень гидратации антипирина, уменьшая ее. При этом гидратированная форма АП будет переходить в самостоятельную органическую фазу (АП·nН<sub>2</sub>О).



Приведенные данные подтверждаются зафиксированными показателями плотности исходных растворов реагентов, растворов высаливателей, а также водной и органической фаз (Таблица 2.2).

Таблица 2.2 – Значения плотностей различных растворов [95]

Компонент	Состав	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Фаза
АП	2,0 моль/л	1,0583	-
ССК	2,0 моль/л	1,1940	-

Окончание таблицы 2.2

Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,0 моль/л	1,1196	-
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,0 моль/л	1,0705	-
АП : ССК = 2 : 1 без высаливателя	ОФ <sub>1</sub>	1,2040	Внизу
	ВФ <sub>1</sub>	1,0256	
АП : ССК = 2 : 1 (1,0 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	ОФ <sub>1</sub>	1,2085	Внизу
	ВФ <sub>1</sub>	1,1410	
АП (1,0 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	ОФ <sub>2</sub>	1,1055	Вверху
	ВФ <sub>2</sub>	1,1420	
АП (1,0 М (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	гомогенная система		

«-» – показатели приведены относительно исходных растворов реагентов.

Сведения таблицы подтверждают предложенную выше гипотезу образования органической фазы в присутствии, например, ССК и без нее.

Ниже приведены дополнительные сведения о составе верхней ОФ и распределении основных компонентов системы между фазами (Таблицы 2.3; 2.4).

Таблица 2.3 – Влияние природы высаливателя и соотношения [АП]/[ССК], моль/л на объем органической фазы [146]

Высаливатель	Свыс., моль/л	С(АП), моль/л	С(ССК), моль/л	Положение ОФ	Объем ОФ, мл
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	1,0	0,60	-	вверху	1,2
	1,0	0,60	0,060	вверху	1,4
	1,0	0,30	0,060	внизу	0,8
	1,3	0,60	0,060	вверху	1,7
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1,0	0,60	0,060	внизу	1,1
	2,0	0,60	0,030	внизу	1,3
$\text{K}_2\text{SO}_4$	0,57	0,60	0,060	гомогенная система	

«-» – сульфосалициловая кислота в систему не вводилась.

Таблица 2.4 – Влияние концентрации высаливателя на распределение компонентов между водной и органической фазами [95]

Высали- ватель, моль/л	АП*			ССК*		
	Введено, моль/л	Найдено, %		Введено, моль/л	Найдено, %	
		ВФ	ОФ		ВФ	ОФ
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 1,0	0,60	38,4	63,5	-	-	-
	0,60	31,3	69,7	0,040	35,6	64,4
	0,60	29,7	70,0	0,060	33,9	66,1
	0,60	28,7	70,6	0,080	32,5	67,5
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 1,3	0,60	22,1	78,4	-	-	-
	0,60	14,6	85,3	0,040	26,9	73,2
	0,60	13,2	86,4	0,060	23,6	76,4
	0,60	12,8	86,9	0,080	22,9	77,1

«-» – сульфосалициловая кислота в систему не вводилась; определение антипирина и сульфосалициловой кислоты проводили по следующей схеме:

АП\* – ОФ переносили в мерную колбу на 100,0 см<sup>3</sup> и доводили до метки дистиллированной водой. Отбирали аликвоту 5,00 см<sup>3</sup> в колбу для титрования, приливали 15,0 мл 0,05 моль-экв/л раствора I<sub>2</sub>, 10,0 мл 2,0 М CH<sub>3</sub>COONa и 10,0 мл CHCl<sub>3</sub>. Выдерживали 10 мин. в темноте и титровали избыток I<sub>2</sub> 0,05 моль-экв/л раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в присутствии индикатора – крахмала.

ССК\* – ОФ разбавляли 10,0 мл ИПС, приливали 10,0 мл H<sub>2</sub>O, 5 капель 0,1 %-ного раствора бромкрезолового зеленого и титровали 0,1 моль/л раствором NaOH до перехода окраски индикатора в синий цвет.

Анализируя данные Таблиц 2.3 и 2.4, можно отметить, что АП при его концентрации в водной фазе 0,3-0,6 моль/л и более в присутствии 1,0 моль/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> образует органическую фазу в системе АП – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O. Введение ССК в интервале концентраций 0,04-0,08 моль/л увеличивает объем ОФ<sub>2</sub> на 17-20 %.

Таким образом, можно считать аксиомой: в водном растворе 0,60 моль/л АП и 1,0 моль/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а также наличие соотношения компонентов АП : ССК = 15,0 ÷ 7,5 : 1,0 в присутствии 1,0-1,3 моль/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, обеспечивает образование органической фазы ОФ<sub>2</sub>, расположенной наверху водной.

Поскольку вода играет существенную роль в процессе фазообразования, то представляло интерес определить ее количественно в составе ОФ. Для этого в каждом случае в органической фазе определяли содержание входящих в ее

состав всех компонентов. При этом содержание последних зависело от условий получения ОФ, например, в присутствии высаливателя ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) и без него.

Оказалось, что при соотношении компонентов в водной фазе, моль/л: АП : ССК = 0,60 : 0,30 (2 : 1), их содержание в ОФ<sub>1</sub> (без высаливателя) составляло, мас. %: АП – 44,8; ССК – 25,5;  $\text{H}_2\text{O}$  – 29,6. В присутствии  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (1,0 моль/л) содержание в фазе АП – 50,2 мас. %; ССК – 28,4 мас. % и  $\text{H}_2\text{O}$  – 21,3 мас. %, а объем органической фазы увеличивался до 1,8-1,9 мл. Приведенные данные отвечают следующему соотношению компонентов в органической фазе, полученной без высаливателя: АП : ССК :  $\text{H}_2\text{O}$  = 2 : 1 : 14. В присутствии  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  это соотношение изменяется только по количеству воды – 2 : 1 : 9. Таким образом, ОФ<sub>1</sub>, полученная в присутствии высаливателя и ССК, содержит меньшее количество воды, чем без них [96].

Будучи сильно гидратированным АП при определенной «критической» концентрации образует по аналогии с ПЭГ [7-12] самостоятельную органическую фазу, насыщенную водой – 53,2 % (ОФ<sub>2</sub>), что значительно отличает ее от нижней ОФ<sub>1</sub>. При этом органическая фаза не растворяется в хлороформе, тетрахлоуоглероде, керосине. И, наоборот, легко растворяется в дистиллированной воде.

Несмотря на последнее свойство, органическая фаза (ОФ<sub>1</sub>) способна извлекать макроколичества ионов железа(III), индия(III), таллия(III) и скандия(III). И, напротив, ОФ<sub>2</sub>, содержащая только гидратированную форму АП имеет невысокую экстракционную емкость при экстракции тех же макроколичеств ионов металлов [96].

Данные по определению воды, полученные на анализаторе влажности и методом синхронного термического анализа (СТА), представлены в Таблице 2.5.

Следует отметить ряд параметров, влияющих на установление процентного содержания воды в пробе. Первый метод осуществляется выдерживанием анализируемого вещества при строго фиксированной температуре (105 °C) определение длится в среднем 20-30 минут, изменение массы прибор фиксирует автоматически. Второй метод (прибор Netzsch STA 449 F1) позволяет снимать термограммы в широком интервале температур при скорости нагрева пробы 2 °C/мин. Навеска образца, помещаемая на чашку анализатора влажности, в несколько раз по массе превосходит навеску, перенесенную в закрытый тигель термоанализатора. Вышеперечисленное объясняет незначительную разницу полученных результатов между определениями различными способами.

Таблица 2.5 – Содержание воды в верхней и нижней ОФ, исходных реагентах

Компонент	Навеска, мг	H <sub>2</sub> O, %	
		Данные Ohaus MB35	Данные Netzsch STA 449 F1
ССК·2H <sub>2</sub> O	1054	13,9	-
	5,26	-	13,5
ОФ <sub>1</sub>	1678	29,7	-
	30,03	-	22,8
ОФ <sub>1</sub> (1,0 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	2824	21,3	-
	35,06	-	17,5
ОФ <sub>2</sub> (1,0 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	2112	53,2	-
	38,54	-	51,3

«-» – показатели приведены относительно исходных растворов реагентов.

Метод СТА позволяет судить о термоустойчивости и составе вещества в начальном состоянии, на промежуточных стадиях процесса и о составе остатка.

Термограммы были получены для органических фаз в экстракционных системах АП – ССК – H<sub>2</sub>O (ОФ<sub>1</sub>) и АП – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O (ОФ<sub>2</sub>), а также для АП и ССК.

Условия эксперимента:

- закрытый алюминиевый тигель;
- скорость нагрева: 2°С/мин;
- азотная атмосфера;
- масса навески и температурный интервал варьировались в зависимости от образца.

ТГ-кривая для термического разложения АП имеет одну стадию потери массы (98,6 %) до температуры 320°С, которая обусловлена испарением органической составляющей (Рисунок 2.6). СТА в диапазоне 70-400°С показал эндотермический ДСК пик с энтальпией 115 Дж/г при 112°С, который соответствует плавлению реагента и согласуется с литературными данными (Таблица 2.1). Дальнейшее нагревание образца сопровождается выходом ТГ на плато, остаточная масса равна 1,4 %.

На первом этапе термического разложения ССК в диапазоне 80-120°С протекает дигидратация: убыль массы составляет 13,5 % (теоретическая потеря



массы – 14,1 %). (Рисунок 2.7). При 188°C, что немного выше литературных данных, начинается плавление безводной ССК, сопровождающееся эндотермическим эффектом (энтальпия равна 104 Дж/г). В диапазоне 210-270°C протекает процесс декарбоксилирования (изменение массы: 17,8 %). Совместно с декарбоксилированием предполагается конденсация фенола, сопровождаемая явным экзотермическим эффектом с энтальпией -60 Дж/г. Увеличение температуры выше 500 °C не является целесообразным, остаточная масса составляет 39,4 %.

Термограмма ОФ<sub>1</sub> представлена на Рисунке 2.8. Дегидратация фазы наблюдается уже при 40°C, суммарное изменение массы, обусловленное данным процессом, составляет 22,8 %. Эндотермический пик при 108°C, на наш взгляд, соответствует одновременному протеканию двух процессов: дегидратации фазы и плавлению реагентов.

На Рисунке 2.9 представлена термограмма ОФ<sub>2</sub>, полученная путем высаливания АП сульфатом натрия. Термограмма включает две стадии потери массы до температуры ~250°C, которые обусловлены испарением влаги и испарением органического компонента. Как видно по ТГ-кривой, образец теряет около 52 % массы, дегидратация фазы фиксируется с 50°C. До температуры ~125°C, вероятно, происходят конкурирующие процессы: испарение влаги и плавление антипирина. Суммарная теплота процессов, пропорциональная площади пика на экспериментальной кривой, составляет – 820 Дж/г. Температуры начала плавления фазы (~104,0°C), пика (116,8°C) и конца плавления (124,8°C) отличаются от данных, полученных для фармакопейного препарата, что согласуется с вышеописанным предположением о наличии межмолекулярного взаимодействия между водой и антипирином. Нагревание образца фазы в печи происходит по аналогичной программе (2°C/мин). Между 130°C и 245°C наблюдается испарение АП, которое сопровождается потерей массы, равной 46,3 %.

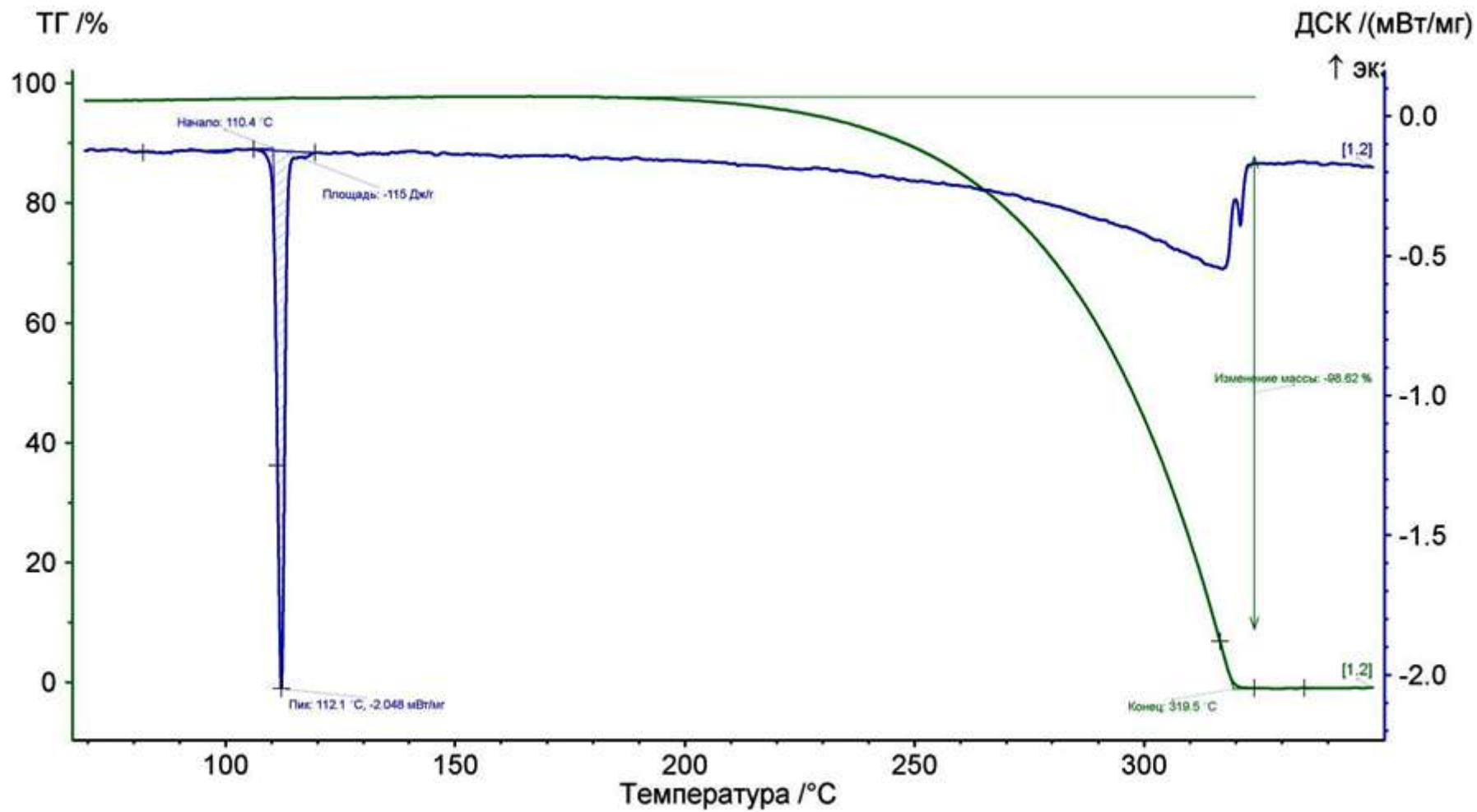


Рисунок 2.6 – ТГ-кривые для термического разложения антипирина (масса образца = 3,28 мг).

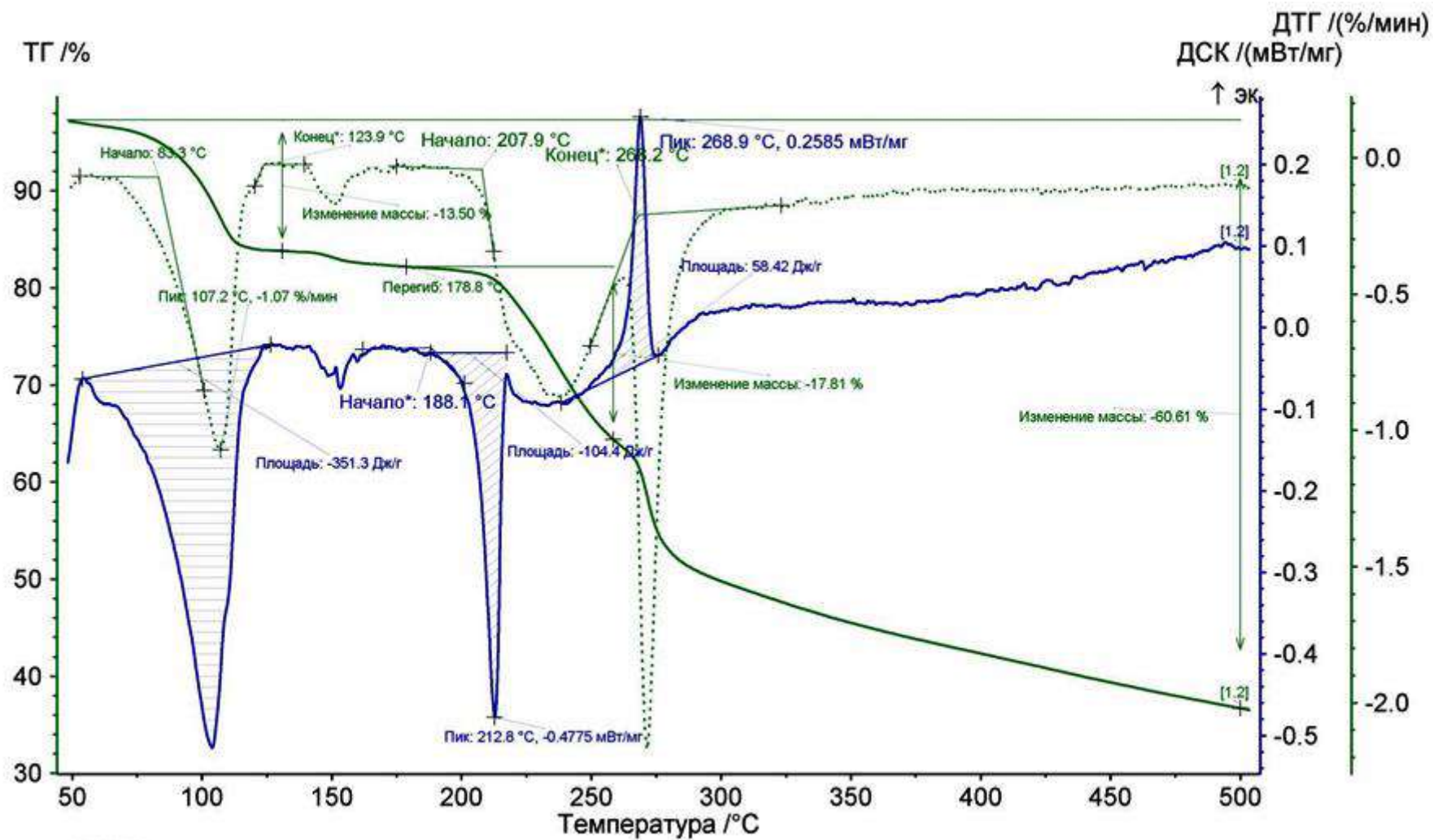


Рисунок 2.7 – ТГ-кривая для термического разложения сульфосалициловой кислоты (масса образца = 5,26 мг).

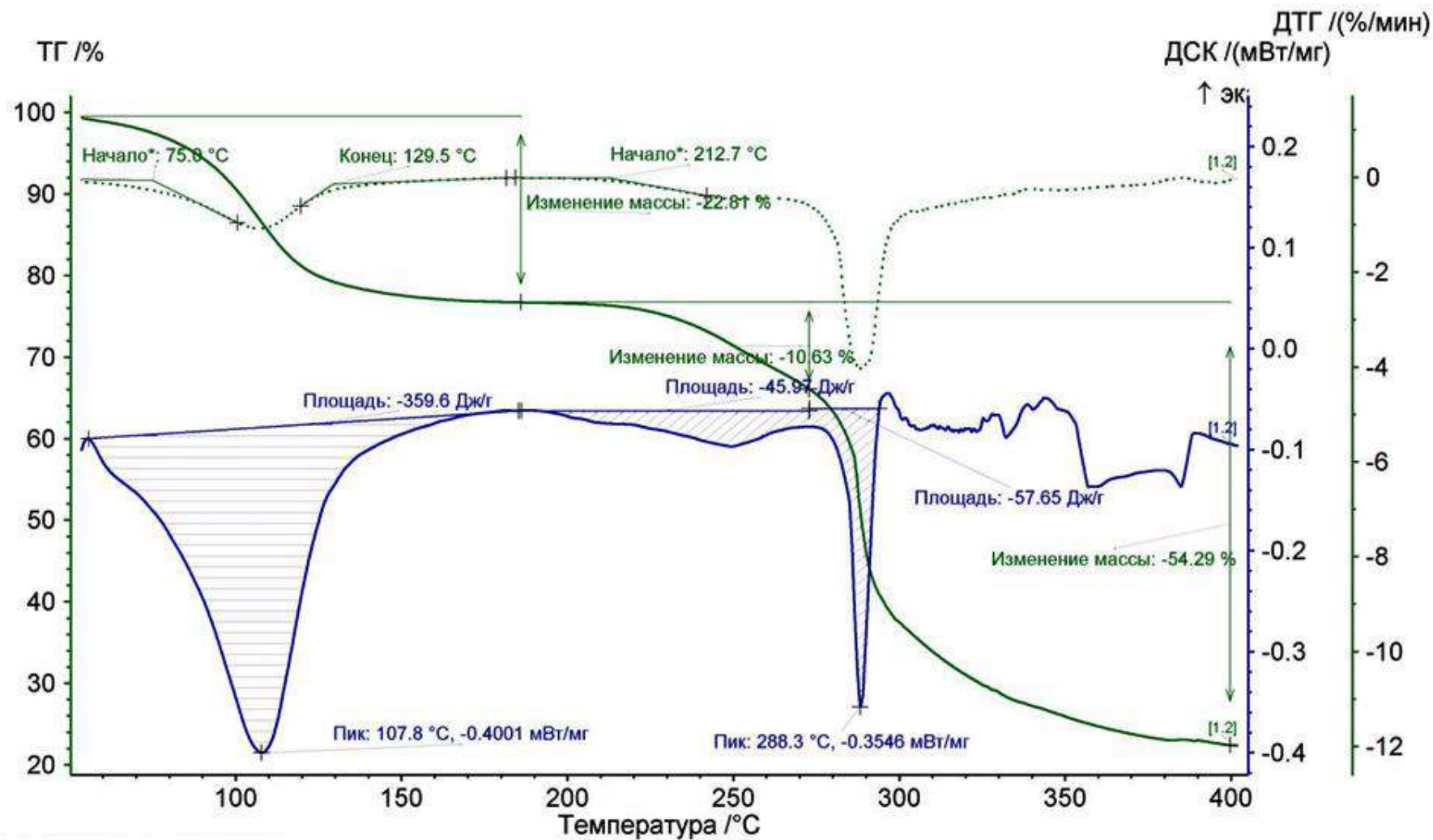


Рисунок. 2.8 – ТГ-кривая для термического разложения ОФ в системе АП – ССК – Н<sub>2</sub>О (масса образца = 30,03 мг).

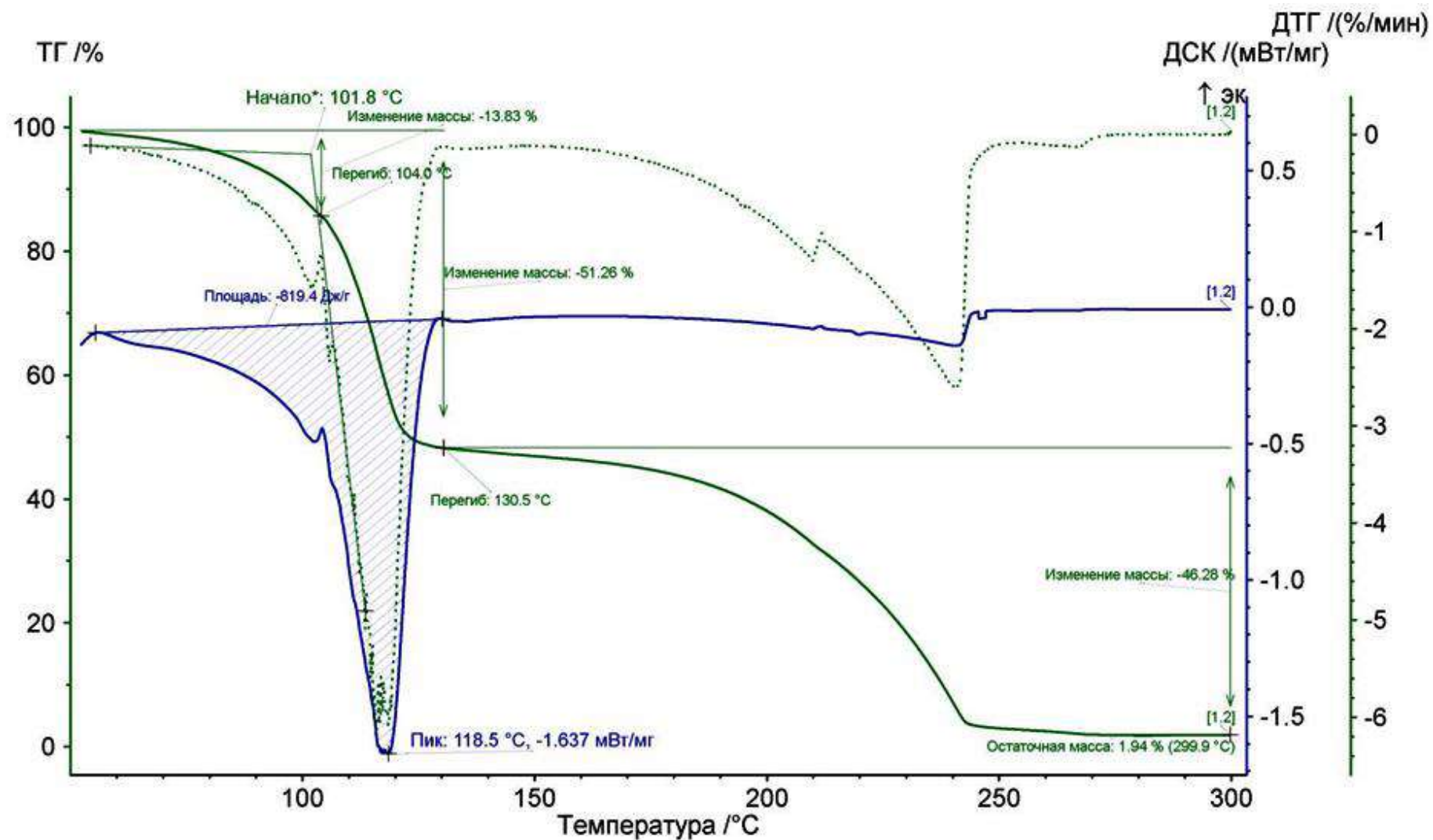


Рисунок 2.9 – ТГ-кривая для термического разложения ОФ в системе АП – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O (масса фазы = 38,54 мг).



### ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЯ ЭКСТРАКЦИИ МАКРО- И МИКРОКОЛИЧЕСТВ ТРЕХЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ ЖЕЛЕЗА, ГАЛЛИЯ, ИНДИЯ, ТАЛЛИЯ И СКАНДИЯ В ОФ СИСТЕМЫ АП – ССК – Н<sub>2</sub>О

В оптимальных для работы условиях расслаивания системы АП – ССК – Н<sub>2</sub>О (АП : ССК = 2 : 1, V<sub>общ</sub> = 10,0 мл) исследована экстракция макро- и микроколичеств железа(III), индия(III), галлия(III), таллия(III) и скандия(III).

#### 3.1. Извлечение ионов Fe<sup>3+</sup>

Известно, что АП с ионами железа(III) в водных растворах образует комплексы внедрения красного цвета [97]. Добавление нескольких капель серной кислоты изменяет красное окрашивание на желтое. Производные АП – ДАМ и его алкильные гомологи – в зависимости от концентрации ионов водорода и состава водной фазы образуют с ионами железа(III) комплексы различного состава [80]. При значениях pH = 1-2 образуются комплексы внедрения [R<sub>2</sub>Fe]X<sub>3</sub>, (где R – реагент, X – Cl<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> – анионы) которые экстрагируются в CHCl<sub>3</sub> или 1,2-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>. При увеличении кислотности среды, например HCl > 0,25 моль/л происходит образование протонированной формы реагента (RH<sup>+</sup>), которая образует с тетрахлофферрат(III)-ионами крупный ассоциат RH[FeCl<sub>4</sub>], извлекаемый органическими растворителями. Для этого необходима высокая концентрация хлорид-ионов (2-4 моль/л и более) в связи с малой устойчивостью комплексного аниона [FeCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (pK[FeCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> = - 0,85 [30]).

При замене хлороводородной кислоты на H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> такая закономерность невозможна в связи с отсутствием сульфатных комплексных анионов железа(III). Поэтому в системе АП – ССК – Н<sub>2</sub>О можно было ожидать другие, а точнее смешанные механизмы экстракции комплексов железа(III). С одной стороны, возможно извлечение внутрикомплексных соединений сульфосалицилата Fe(III), а с другой – экстракция разнолигандных комплексов, например, [(ССК)<sub>n</sub>·Fe·nАП]x<sup>-</sup> или тетрахлофферрата Fe(III).

Поэтому в работе нами исследованы для экстракции ионов железа(III) обе его соли Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O и FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O в зависимости от концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или HCl и высаливателей (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KCl, NaCl, NH<sub>4</sub>Cl, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O).

Как следует из Рисунка 3.1, максимальное извлечение макроколичеств (0,01 моль/л) железа(III) из его соли Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> приближается к 92 % при этом pH<sub>равн</sub> = 1,55 (точка на оси ординат), что значительно отличается от данных работ О. Логи-



новой и С. Темерева [87, 88]. Введение 1,0 моль/л растворов серной кислоты или NaOH в систему уменьшает  $E_{Fe}$ , % (Рисунок 3.1). Неполная экстракция железа(III) при  $pH = 1,55$  объясняется частичной растворимостью ОФ в воде, вследствие чего основная концентрация АП и ССК остается в водной фазе. Так, титриметрически установлено, что в органической фазе концентрация АП и ССК составляла 0,16 и 0,07 моль/л соответственно; в водной фазе концентрация последних была равной:  $[АП] = 0,44$ , а  $[ССК] = 0,23$  моль/л. Кроме того, дополнительное введение в систему АП – ССК –  $H_2O$  серной кислоты приводит не только к уменьшению объема ОФ, но и к частичной протонизации АП с образованием соли, которая склонна извлекать только комплексные анионы ионов металла. Такое кислотно-основное взаимодействие  $H_2SO_4 + АП \leftrightarrow [АП]HSO_4$ , с одной стороны, уменьшает концентрацию свободного основания (АП) в органической фазе, а с другой – оказывает конкуренцию сульфосалициловой кислоте за реагент [98].

Следует отметить, что экстракция ионов железа(III) в ОФ сопровождается окрашиванием последней в темно-красный цвет, при этом окраска водной фазы ослабевает до бледно-розовой. Такое изменение окраски визуально подтверждает извлечение в органическую фазу внутрикомплексного соединения сульфосалицилата железа(III). Таким образом, приведенные выше факты в достаточной мере объясняют понижение степени извлечения (91,8 %) ионов железа(III) в присутствии  $H_2SO_4$ , а также косвенно позволяют предположить тип извлекаемого комплекса.

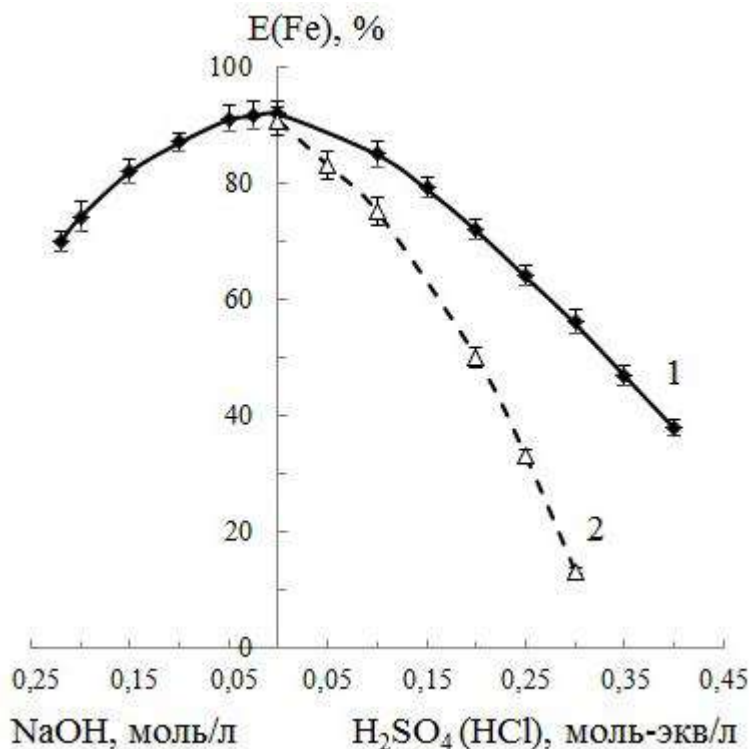


Рисунок 3.1 – Извлечение  $1 \cdot 10^{-4}$  моль ионов железа(III) из его соли  $Fe_2(SO_4)_3$  в зависимости от кислотности среды в системе АП – ССК –  $H_2O$  (моль/л: АП/ССК = 0,60/0,30;  $V_{общ.} = 10,0$  мл), 1 –  $H_2SO_4$ , 2 – HCl.

В случае NaOH наблюдается частичный гидролиз ионов железа, что понижает его извлечение, а также наблюдается уменьшение объема ОФ, о чем было сказано выше (Рисунок 2.4). В присутствии  $H_2SO_4$  можно также допустить частичное разрушение смешанных хелатных комплексов вследствие превращения АП в протонированную форму.

Степень извлечения ионов железа(III) из его соли  $FeCl_3$  составила 90,8 % при встряхивании делительных воронок в течение 30 с., 1 и 5 мин. В дальнейшем была также изучена зависимость степени извлечения Fe(III) от кислотности водной фазы. Для этого в систему, содержащую 3,00 мл 2,0 моль/л АП, 1,50 мл 2,0 моль/л ССК и 1,00 мл 0,10 моль/л раствора  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , вводили различные объемы 1,0 моль/л раствора HCl или 0,5 моль/л раствора NaOH (Таблица 3.1). Из данных таблицы следует, что наибольшее извлечение железа(III) (~91 %) достигается при  $pH = 1,55$ . При такой кислотности образуется максимальный объем органической фазы, а неполная экстракция Fe(III) объясняется невысокой концентрацией сульфосалицилата диантипирина в ОФ вследствие большой растворимости ее в воде. Дополнительное введение в систему HCl или NaOH ведет, как и в случае с  $H_2SO_4$ , к уменьшению  $V_{OF}$ , а, следовательно, и степени извлечения железа(III). Снижение экстракции с увеличением значения pH обусловлено гидролизом ионов металла, а при уменьшении pH – разрушением катионных комплексов вследствие протонирования антипирина.

Таблица 3.1 – Влияние 0,5 моль/л и 1,0 моль/л растворов NaOH и HCl соответственно на извлечение Fe(III) из его хлоридной соли в системе АП – ССК –  $H_2O$

NaOH, моль/л	E(Fe), %	HCl, моль/л	E <sub>Fe</sub> , %
-	90,8	-	90,8
0,03	90,4	0,05	82,8
0,05	90,0	0,10	74,7
0,10	87,1	0,20	50,2
0,15	82,2	0,25	33,6
0,20	74,2	0,30	13,2
0,22	69,8	0,40	гомогенизация

«-» – добавка щелочи/кислоты в систему не вводилась.

С целью повышения степени извлечения железа(III) из его сульфата в условиях  $pH = 1,55$  в отличие от работы [87] исследовано влияние ряда неорганических солей ( $Na_2SO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$ ). Оказалось, что введение сульфата натрия до концентрации 0,60 моль/л ( $V_{общ} = 10,0$  мл) обеспечивает практически полную экстракцию железа  $\geq 99\%$ . При такой же концентрации  $(NH_4)_2SO_4$  или  $K_2SO_4$  степень извлечения железа(III) составляет соответственно 97,8 и 96,4 %. При этом необходимо отметить, что в присутствии вышеуказанных высаливателей наблюдается увеличение объема органической фазы на 0,2-0,3 мл, что способствует повышению степени извлечения Fe(III), т.к. повышается концентрация АП и ССК в ОФ до 78 % и 72 % и, соответственно, соли сульфосалицилата диантипиния в ней [98]. Таким образом, действие неорганической соли как высаливателя заключается в подавлении активности воды, уменьшении степени гидратации и высаливании АП, ССК и их комплекса с ионами железа из водного раствора в ОФ [96]. Сведения о влиянии вышеуказанных солей и сульфата магния на экстракцию Fe(III) из его хлорида приведены в Таблице 3.2.

Экстракция Fe(III) в органическую фазу становится максимальной (99,6 %) при концентрации  $Na_2SO_4$ , равной 0,60 моль/л (табл. 3.2). При этом водная фаза становится бесцветной и прозрачной. Такая же зависимость наблюдается и в случае  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , только полнота извлечения железа обеспечивается при меньшей концентрации высаливателя – 0,50 моль/л. Введение в систему АП – ССК –  $H_2O$  сульфата натрия и сульфата магния увеличивает объем ОФ<sub>1</sub> до 1,8 мл.

Таблица 3.2 – Влияние неорганических солей на степень извлечения Fe(III) из его хлоридной соли

Высаливатель	$C_{выс.},$ моль/л	m навески, г	E(Fe), %	$V_{ОФ},$ мл
$Na_2SO_4$	0,25	0,3551	91,8	1,4
	0,50	0,7102	96,0	1,5
	0,60	0,8523	99,6	1,5
	0,75	1,0653	99,6	1,6
	1,00	1,4204	99,9	1,8
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0,25	0,6162	94,6	1,5
	0,50	1,2324	99,6	1,6
	0,75	1,8486	99,6	1,8

Окончание таблицы 3.2

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,25	0,3304	91,4	1,3
	0,50	0,6607	92,8	1,3
	0,75	0,9911	96,0	1,4
$\text{K}_2\text{SO}_4$	0,25	0,4357	90,2	1,4
	0,50	0,8713	91,6	1,4
	0,75	1,3070	92,8	1,4
$\text{NaCl}$	0,25	0,1362	92,2	1,4
	0,75	0,4086	94,0	1,5
$\text{NH}_4\text{Cl}$	0,25	0,1335	90,8	1,3
	0,75	0,4005	92,8	1,4

Таким образом, впервые показано, что именно повышение концентрации АП и ССК в органической фазе за счет уменьшения их гидратации в водной фазе и, как следствие, высаливания последних из водной способствует полному извлечению Fe(III). По высаливающей способности неорганические соли расположены в последовательности:  $\text{MgSO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > \text{NaCl} > \text{K}_2\text{SO}_4 > \text{NH}_4\text{Cl}$ .

Как следует из таблицы хлориды натрия или аммония незначительно повышают степень извлечения Fe(III) (на 2,2-3,4 %), что косвенно убеждает в отсутствии комплексных анионов  $[\text{FeCl}_4]^-$  в расслаивающейся системе АП – ССК – MeCl –  $\text{H}_2\text{O}$ .

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что в органическую фазу экстрагируются внутрикомплексные соединения сульфосалицилата железа(III), сольватированные солью сульфосалицилата диантипириния. Можно допустить и переход в ОФ смешанного комплекса  $[(\text{ССК})_n\text{Fe}(\text{АП})_n] \cdot n \cdot \text{ССК} \cdot \text{АП}$ . Однако, полностью можно отрицать извлечение тетрахлоферрата Fe, сольватированного солью  $(\text{АП}_2\text{H}) \cdot \text{ССК}$ . В этом убеждают окрашенная в темно-красный цвет органическая фаза, а также влияние концентрации HCl ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и, конечно, высаливателей (сульфаты и хлориды щелочных металлов, аммония и магния).

При отношении АП : ССК, равном 2 : 1 и концентрации высаливателя 0,60 моль/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  исследовано влияние объема водной фазы на коэффициент распределения ионов железа(III). Как следует из Рисунка 3.2, увеличение объема водной фазы до 20,0, 30,0 и 40,0 мл уменьшает  $D(\text{Fe})$  соответственно до 16,8; 9,1 и 0,7 в случае соли  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Из Рисунка 3.2 следует, что экстракция железа(III) из его сульфата предпочтительнее, чем из хлорида. Так, расслаивание системы АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$  – 0,01

моль/л  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  обеспечивает извлечение  $\text{Fe}(\text{III})$  на 40 % при объеме  $V_{\text{ВФ}} = 40,0$  мл в присутствии высаливателя. В тоже время в аналогичной системе в присутствии  $\text{FeCl}_3$  наблюдается ее гомогенизация.

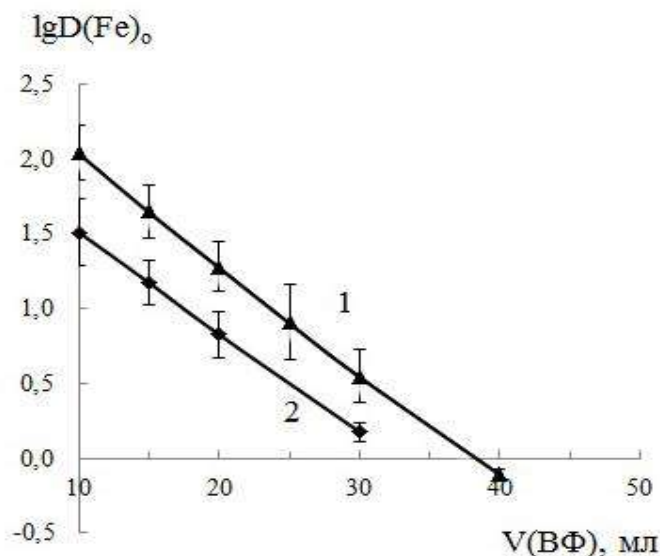


Рисунок 3.2 – Влияние  $V_{\text{ВФ}}$  на коэффициент распределения  $\text{Fe}(\text{III})$  в системе АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$  ( $C_{\text{АП}} = 0,60$  моль/л,  $C_{\text{ССК}} = 0,30$  моль/л,  $C_{\text{Fe}} = 0,01$  моль/л,  $0,60$  моль/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), 1 –  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , 2 –  $\text{FeCl}_3$ .

На Рисунке 3.3 приведена изотерма экстракции железа(III), полученная в условиях  $\text{pH} = 1,55$  и общей концентрации  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , равной  $0,82$  моль/л (учитывали нейтрализацию  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , на которой приготовлен раствор  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ).

При определении состава извлекающегося комплекса  $\text{Fe}(\text{III})$  в расслаивающейся системе АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$  в присутствии сульфат-ионов методом насыщения установлено, что нижняя органическая фаза обладает большой экстракционной емкостью за счет высокой концентрации реагентов. Она способна извлекать  $0,092$  моль/л ионов железа(III) при условии нейтрализации избытка серной кислоты, вводимой с раствором сульфата железа.

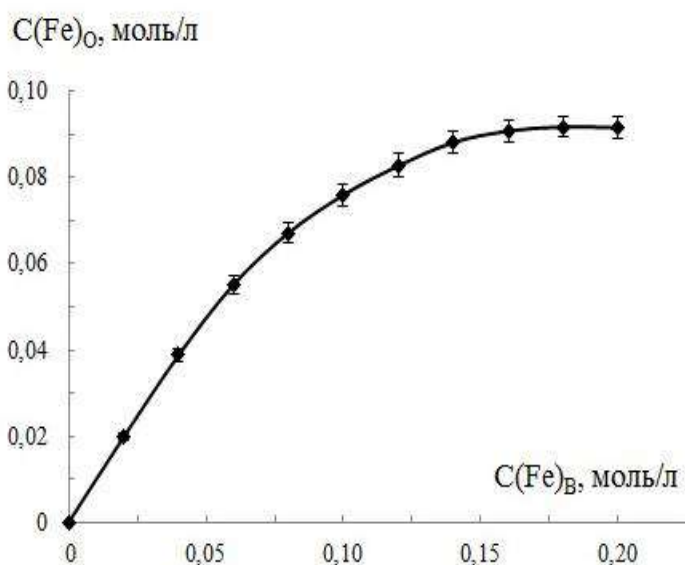


Рисунок 3.3 – Изотерма экстракции  $\text{Fe}(\text{III})$  в системе АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$  ( $C_{\text{АП}} = 0,60$  моль/л,  $C_{\text{ССК}} = 0,30$  моль/л,  $0,75$  моль/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  $V_{\text{общ.}} = 10,0$  мл).

Анализ органической фазы показал, что соотношение  $\text{Fe(III)} : \text{ССК} : \text{АП} : \text{HSO}_4^- : \text{H}_2\text{O}$  в экстрагирующихся комплексах равно 1 : 2 : 4 : 2 : 3. Найденные отношения компонентов можно объяснить полным насыщением органической фазы ионами металла по отношению к ССК и АП, поскольку последние до 20 % и более остаются в водной фазе.

В зависимости от кислотности среды железо с ССК образует ряд комплексных соединений: в кислой среде в интервале рН 1-4 образуется комплексный катион моносulfосалицилата железа [99]. В интервале рН 4-8 образуется комплексный анион дисulfосалицилата железа, в щелочной среде (рН 8-11) образуется также комплексный анион, в состав которого входят три остатка ССК – трисulfосалицилат [100].

Учитывая то обстоятельство, что максимальное извлечение элемента достигается при  $\text{pH} = 1,55$ , следует ожидать его экстракцию в системе АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$  в виде смешанного комплекса с АП и ССК. При большом избытке реагента в расслаивающейся системе выделения осадка не происходит, следовательно, комплексы растворяются в фазе, образованной sulfосалицилатной солью реагента  $(\text{R}_2\text{H})\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{COOH}$ . Содержание воды в экстракте составляет 20,9-21,1 %, что позволяет учитывать ее в составе комплекса.

Принимая во внимание, что sulfат-ионы не образуют анионных комплексов с железом, то представляло интерес исследовать экстракцию  $\text{Fe(III)}$  в присутствии хлорид-ионов, способных переводить железо(III) в комплексные ионы  $[\text{FeCl}_4]^-$  ( $\text{pK} = -0,85$  [30]). Как следует из Рисунка 3.1 (кривая №2), максимум извлечения  $\text{Fe(III)}$ , приготовленного на 0,1 моль/л  $\text{HCl}$ , сохраняется ( $\sim 91\%$ ). Однако, с увеличением концентрации  $\text{HCl}$  в водной фазе  $E(\text{Fe})$ , % уменьшается более резко по сравнению с кривой для sulfата железа(III). То же самое наблюдается и при постоянной концентрации  $\text{HCl}$ , равной 0,1 моль/л, но при введении в расслаивающуюся систему хлоридов натрия или калия. Так, при концентрации  $\text{NaCl}$  или  $\text{KCl}$ , равной 1,0 моль/л, степень извлечения железа уменьшается до  $\sim 63\%$ . Такой факт говорит о конкуренции хлорид ионов и sulfосалициловой кислоты за образование комплекса. Несмотря на это кривые извлечения ионов железа(III) при использовании хлорида и sulfата железа(III) имеют идентичный характер, что свидетельствует об одинаковом механизме экстракции железа. Таким образом, извлечение ионов железа будет определяться разницей в устойчивости извлекаемых комплексов и хлоридных комплексов железа:  $\text{pK}$  комплекса железа с ССК ( $\text{pK}_1 = 15,02$ ,  $\text{pK}_{1,2} = 25,76$ ;  $\text{pK}_{1,2,3} = 32,60$  [30]). Приведенные экспериментальные данные об извлечении железа(III) в системе



АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$  – высаливатель свидетельствуют в пользу экстракции разнолигандного комплекса  $\text{Fe(III)}$  с ССК и АП.

### 3.2. Извлечение ионов $\text{Ga}^{3+}$

Галлий – первый представитель элементов главной подгруппы (галлий, индий и таллий) третьей группы периодической системы. Имея три электрона на внешней оболочке ( $4s^2 4p^1$ ), устойчивость трехвалентных соединений уменьшается в ряду  $\text{Ga} < \text{In} < \text{Tl}$  [101]. Прочность галогенидных комплексов галлия уменьшается при переходе от фторидов к иодидам. Галлий образует устойчивые в растворах комплексы с анионами салициловой кислоты [102]. В тоже время ионы галлия(III) не образуют с АП комплексов внедрения и ионных ассоциатов. Вместе с тем небезынтересно отметить, что в группе  $\text{Al(III)}$ ,  $\text{Ga(III)}$ ,  $\text{In(III)}$ ,  $\text{Tl(III)}$  первые два катиона ( $\text{Al}$ ,  $\text{Ga}$ ) образуют ионные комплексы (т.е. связываются электростатическими силами) и будут давать более прочные комплексы с лигандами низкой поляризуемости [82]. Индий и таллий, наоборот, образуют прочные комплексы с легко поляризуемыми лигандами.

Экспериментально показано (Рисунок 3.4), что экстракция ионов галлия(III) из раствора его сульфатной соли в расслаивающейся системе АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$  не превышает 13,0 %.

Дополнительное введение 0,5 моль/л раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  подавляет степень извлечения галлия, а введение  $\text{NaOH}$  до его концентрации 0,1 моль/л увеличивает экстракцию до 18 %. Замена сульфата галлия на его хлорид не привела к повышению степени извлечения по причине, описанной выше. Т.е., АП как слабое основание, не образует ионного ассоциата с комплексным анионом галлия  $(\text{АП} \cdot \text{H}) \cdot [\text{GaCl}_4]$ . Изменение отношения АП : ССК = 2 : 1 в большую сторону, как и увеличение концентрации исходных компонентов не привело к существенному изменению  $E(\text{Ga})$ , % [95].

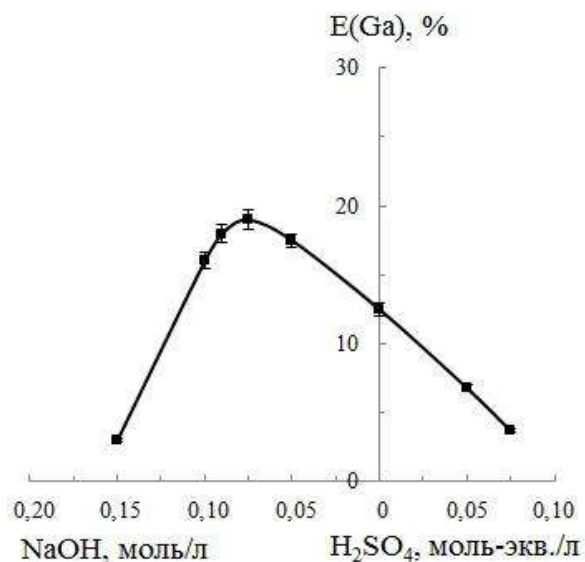


Рисунок 3.4 – Извлечение  $1 \cdot 10^{-4}$  моль ионов галлия(III) в зависимости от кислотности среды в системе АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$ . (моль/л: АП/ССК = 0,60/0,30,  $V_{\text{общ}} = 10,0$  мл;  $C(\text{NaOH}) = 1,0$  моль/л;  $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5$  моль/л).

В расслаивающейся системе было также исследовано влияние неорганических солей, по аналогии с железом(III), на распределение ионов галлия(III). В качестве высаливателей применяли сульфаты  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , масса которых увеличивалась до 1,98 г в объеме 10,0 мл. Введение в расслаивающуюся систему указанных солей приводит к увеличению степени извлечения ионов галлия(III) до 48 % в случае  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 40 % при  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и 26 % при добавлении  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (Рисунок 3.5).

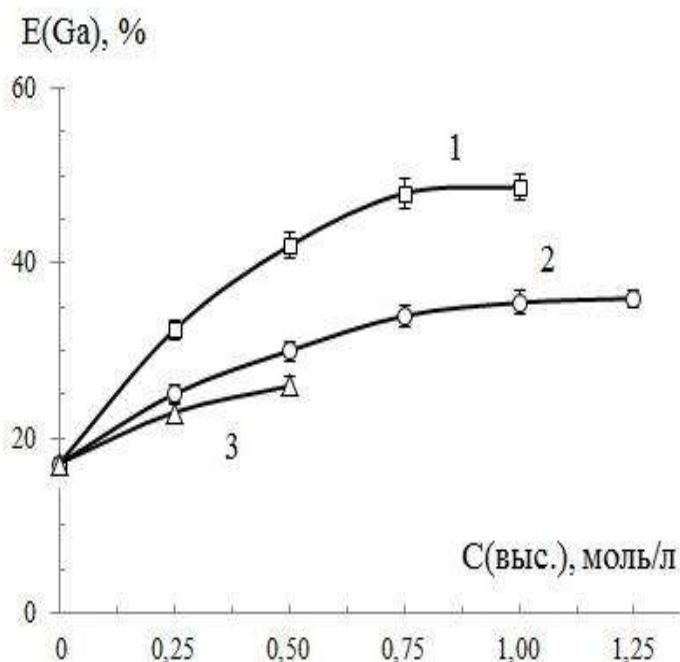


Рисунок 3.5 – Зависимость степени извлечения ионов галлия(III) от концентрации высаливателей в системе АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$ : 1 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 2 –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; 3 –  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . ( $C_{\text{АП}} = 0,60$  моль/л,  $C_{\text{ССК}} = 0,30$  моль/л,  $V_{\text{общ.}} = 10,0$  мл).

Как и в случае экстракции ионов железа(III), сульфат натрия подтверждает высокую эффективность в качестве высаливателя и при извлечении ионов галлия(III). Степень извлечения последнего возрастает на 30 %, что позволяет расположить неорганические соли в ряд  $\text{Na}_2\text{SO}_4 > (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > \text{K}_2\text{SO}_4$ .

С целью повышения степени извлечения ионов галлия в расслаивающейся системе АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$  исследовано влияние уротропина (УТ) в твердом виде и его уротропинового буферного раствора (Рисунок 3.6). Необходимо отметить, что уротропин при совместном присутствии ССК и АП при выдерживании (более 12 ч.) или нагревании дает соль, растворимую в воде. Однако при нейтрализации щелочью или аммиачным буферным раствором с рН 8-10 образуется нерастворимый в воде белый осадок, что затрудняет титрование ионов  $\text{Ga}^{3+}$ .

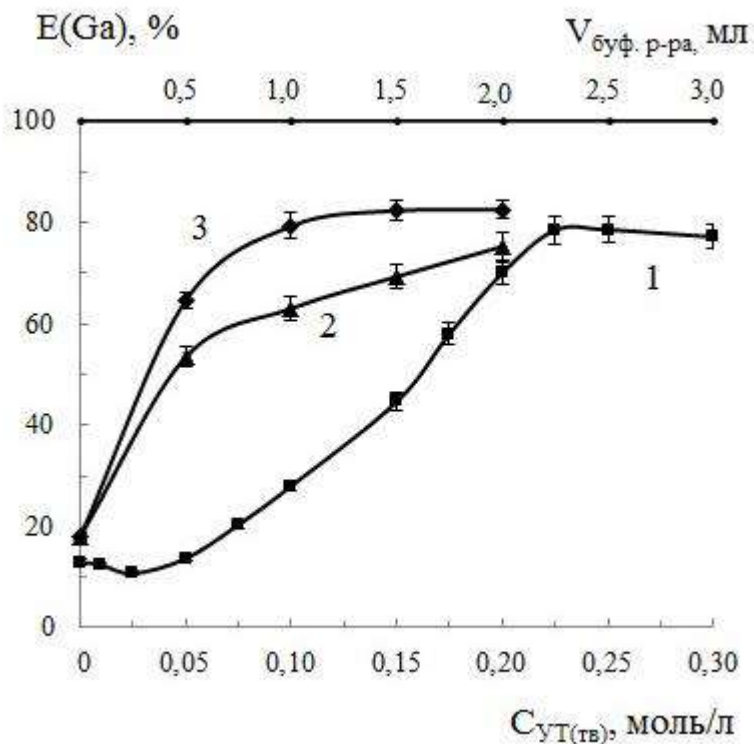


Рисунок 3.6 – Зависимость степени извлечения галлия от концентрации УТ и объема уротропинового буферного раствора ( $pH = 5,01$ ) в системе АП – ССК –  $H_2O$  ( $C_{АП} = 0,60$  моль/л,  $C_{ССК} = 0,30$  моль/л,  $C_{Na_2SO_4} = 1,0$  моль/л,  $V_{общ} = 10,0$  мл), \*

\* 1 - Введение УТ в твердом виде без нейтрализации кислоты, на которой приготовлен исходный раствор соли;

2 - Введение УТ в твердом виде с предварительной нейтрализацией кислоты, на которой приготовлен исходный раствор соли;

3 - Объем введенного уротропинового буферного раствора, мл ( $pH 5,01$ ) в систему после нейтрализации серной кислоты.

При выдерживании ОФ в течение 12 ч. она приобретает розоватый оттенок, при этом наблюдается увеличение объема органической фазы, и, как следствие, степень извлечения галлия возрастает. Без выдерживания системы во времени  $E(Ga)$ , % в ОФ составляет  $\sim 71$  %; при выстаивании этот показатель повышается до 82 %, причем объем ОФ увеличивается до 2,2 мл. При нагревании системы АП – ССК –  $H_2O$  – УТ содержание ионов галлия в органической фазе также возрастает до 82 %, что соизмеримо с результатами, полученными при выдерживании системы в течение длительного времени с добавкой УТ.

При введении УТ в систему без высаливателя (1,0 моль/л  $Na_2SO_4$ ) наблюдается образование гомогенного раствора в количествах, превышающих 0,05 моль УТ на 10,0 мл водной фазы.

В практике экстракционных процессов применяют различные методы установления состава извлекаемых соединений. Одним из распространенных методов является химический анализ экстрагируемого соединения на все компоненты. Для этого в оптимальных условиях экстракции добиваются насыще-

ния экстрагента по металлу и в аликвотных частях экстракта определяют известными методами все предполагаемые компоненты экстрагируемого комплекса [84]. Насыщение органической фазы ионами галлия(III) проводили в оптимальных условиях расслаивания системы АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$  с добавкой уротропина до концентрации 0,15 моль/л, предварительно нейтрализовав избыток серной кислоты, вводимой с раствором сульфата галлия (Рисунок 3.7).

Насыщение органической фазы ионами галлия ( $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ ) наступает при общей концентрации в системе 0,175 моль/л. В ОФ<sub>1</sub> галлий переходит в концентрации 0,099 моль/л. Тангенс угла наклона кривой в интервале концентраций  $\text{Ga}(\text{ВФ})$  0,025 – 0,125 моль/л зависимости  $\lg C(\text{Ga})_{\text{О}} - \lg C(\text{Ga})_{\text{В}}$  близок к 1 (равен 0,95). Это позволяет считать, что экстракция галлия происходит в виде его мономерной формы.

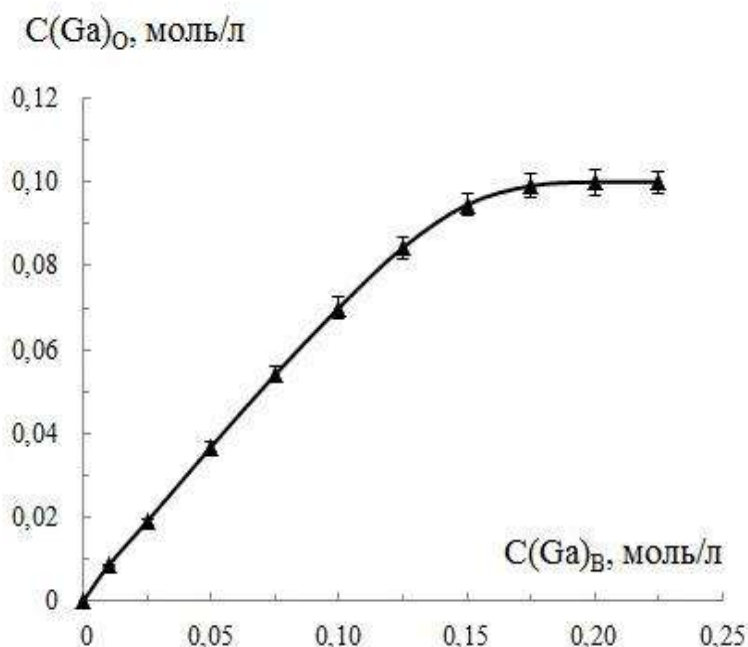


Рисунок 3.7 – Изо-  
терма экстракции ионов  $\text{Ga}^{3+}$  в системе АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$  (моль/л: АП/ССК = 0,60/0,30, 1,0 моль/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,15 моль УТ;  $V_{\text{общ.}} = 10,0$  мл).

Анализ насыщенного экстракта это подтвердил, дав нам отношение  $\text{Ga}(\text{III}) : \text{ССК} : \text{АП} : \text{HSO}_4^- : \text{H}_2\text{O}$  близкое к 1 : 2 : 4 : 2 : 3.

Извлечение элемента даже при дополнительном введении уротропина и нагревании системы, происходит не более чем на 80-85 % (Рисунки 3.4, 3.5). Это свидетельствует о том, что  $\text{Ga}^{3+}$  не образует достаточно прочных для количественного извлечения комплексных соединений. Известные нам литературные данные свидетельствуют об отсутствии прочных комплексов внедрения с АП, а также малопрочный комплекс с ССК ( $pK_{\text{уст}} = 4,61-3,95$  [102]) подтверждают вышеизложенные факты.

### 3.3. Извлечение ионов $\text{In}^{3+}$

Индий с наружной электронной оболочкой атомов  $5s^25p^1$  проявляет валентность 3. Его галогениды образуют в водных растворах комплексные ионы, устойчивость которых растет от фторида к иодиду [103]. Хлоридный комплексный ион  $[\text{InCl}_4^-]$  менее устойчив по сравнению с бромидным  $[\text{InBr}_4^-]$  и тетраиодоиндидом  $[\text{InI}_4^-]$ ; которые легко экстрагируются диэтиловым эфиром или циклогексаном [103]. С антипирином ионы индия(III) не образуют ионных ассоциатов  $(\text{АП} \cdot \text{H})[\text{InX}_4^-]$ , а вот комплексы внедрения легко могут быть получены в присутствии тиоцианат-ионов типа  $[(\text{АП})_3 \cdot \text{In}(\text{SCN})](\text{SCN})_2$  или  $[(\text{АП})_3 \cdot \text{In}(\text{SCN})_3]$  [82].

В связи с этим можно допустить, что в водной расслаивающейся системе АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$  будут экстрагироваться только комплексы внедрения или внутрикомплексные соединения. При этом, природа неорганической кислоты, на которой приготовлен раствор соли индия, казалось бы, не должна влиять на коэффициент его распределения. Однако,  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по-разному влияют на образование однокислотной соли антипирина, например,  $[(\text{АП})_2 \cdot \text{H}]\text{Cl}$  или  $[(\text{АП})_2 \cdot \text{H}]\text{HSO}_4$ , которые будут оказывать при экстракции конкуренцию комплексу внедрения или внутрикомплексному соединению (ВКС) типа  $[(\text{АП})_2 \cdot \text{ССК}]_n \cdot \text{In} \cdot x_{3-n}]$ , где  $x - \text{Cl}^-$  или  $\text{HSO}_4^-$ .

На Рисунке 3.8 приведены сведения по экстракции макроколичеств (0,010 моль/л) ионов индия в ОФ в расслаивающейся системе АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$ .

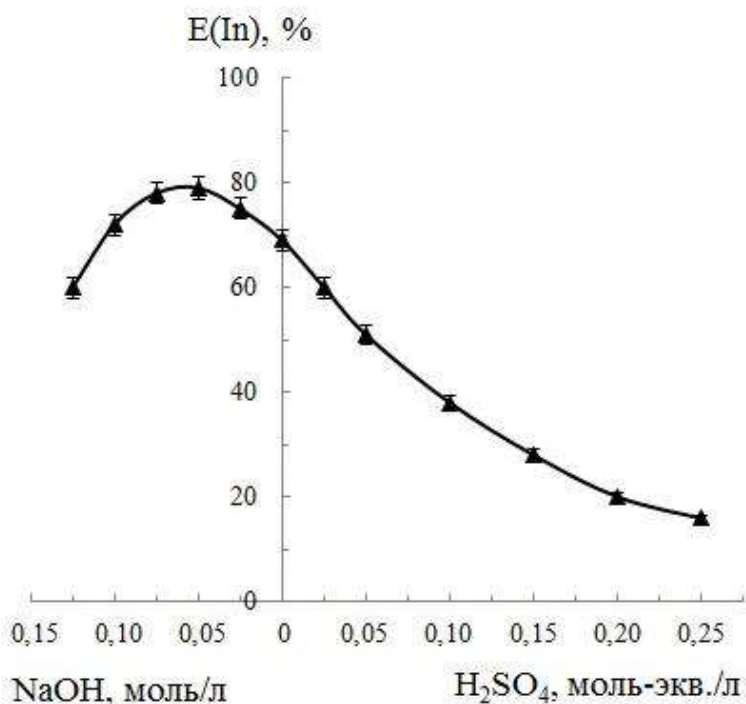


Рисунок 3.8 – Зависимость степени извлечения  $1 \cdot 10^{-4}$  моль ионов индия(III) от кислотности среды в системе АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$  (моль/л: АП/ССК = 0,60/0,30,  $C(\text{NaOH}) = 1,0$  моль/л;  $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,0$  моль/л;  $V_{\text{общ.}} = 10,0$  мл).

Экстракция индия(III) не превышает 70,4 %, что связано с присутствием в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , использованной в приготовлении раствора  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ . Действительно, дополнительное введение 1,0 моль/л раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  уменьшает степень его извлечения, а присутствие  $\text{NaOH}$  в концентрации 0,04 моль/л увеличивает коэффициент распределения до 4 (Рисунок 3.8). Такое поведение расслаивающейся системы связано, также как в случае с  $\text{Fe(III)}$ , с механизмом и составом извлекаемого комплекса. Поскольку  $\text{H}_2\text{SO}_4$  препятствует извлечению хелатных комплексов и комплексов внедрения, то введение  $\text{NaOH}$  (или  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) повышает значение  $\text{pH}_{\text{равн}}$  и подавляет активность воды, что способствует более полному извлечению комплексов индия с ССК и АП [85].

Если проанализировать влияние значений  $\text{pH}$  на коэффициент распределения индия, то, очевидно, максимальное извлечение элемента достигается в интервале  $\text{pH} = 1,67\text{--}1,75$  (Рисунок 3.9).

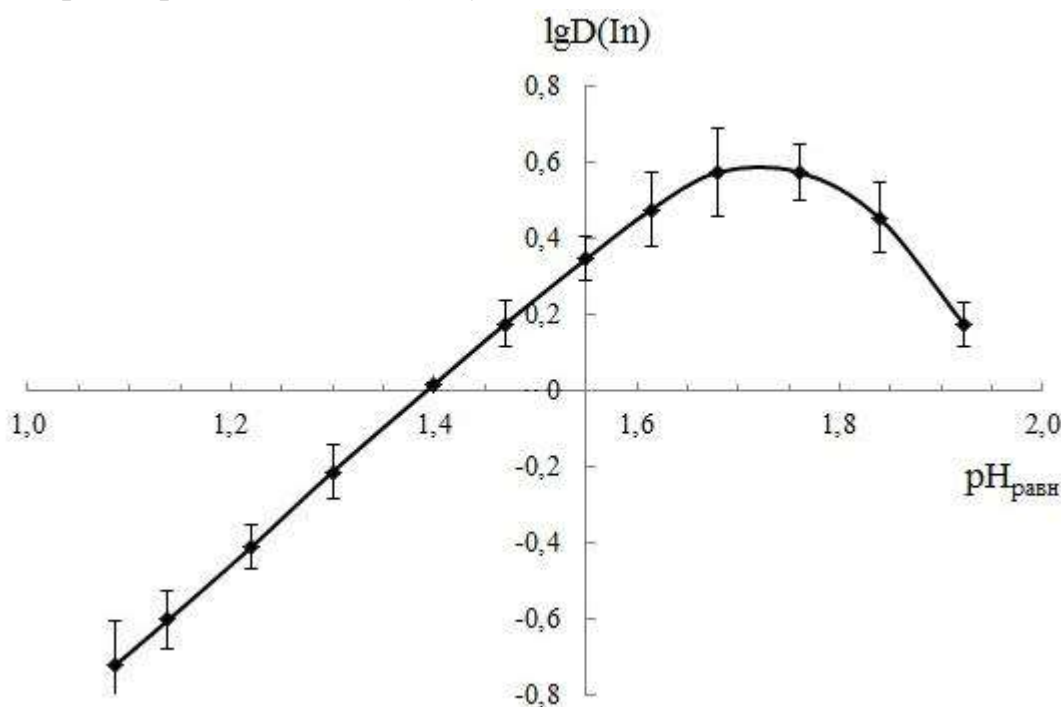


Рисунок 3.9 – Зависимость логарифма коэффициента распределения индия(III) из 0,01 моль/л раствора от  $\text{pH}_{\text{равн}}$  в системе АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$  ( $V_{\text{общ.}} = 10,0$  мл).

Пояснения, приведенные выше, подтверждаются влиянием концентрации высаливателя, в качестве которых применяли  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , на степень извлечения индия(III) (Таблица 3.3). При этом дополнительно вводили 1,50 мл 1,0 моль/л  $\text{NaOH}$  для нейтрализации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  необходимой для приготовления исходного раствора индия(III) и для создания оптимального значения  $\text{pH}_{\text{равн}}$  (1,67) в расслаивающейся системе (Рисунок 3.9) [85].



Таблица 3.3 – Влияние концентрации высаливателя на степень извлечения  $\text{In}^{3+}$  из его 0,01 моль/л раствора в расслаивающейся системе АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$  ( $V_{\text{общ.}} = 10,0$  мл,  $\text{pH} = 1,67$ ) [104]

$C_{\text{выс.}}$ моль/л	Степень извлечения $\text{In}^{3+}$ , %		
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{K}_2\text{SO}_4^{**}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$
0,10	79,0	82,1	83,3
0,25	83,3	88,1	91,7
0,50	89,3	92,9	95,2
0,75	90,5	-*	99,4
1,00	94,6	-*	99,6**

\* Осадок  $\text{K}_2\text{SO}_4$  вследствие его низкой растворимости,

\*\* Экстракцию проводили при нагревании системы до  $70^\circ\text{C}$  в течение 7-10 мин.

Полученные результаты показали, что максимальную степень извлечения обеспечивают  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (99,6 %) и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (94,6 %) при их концентрации, равной 1,0 моль/л. Сульфат калия малоэффективен вследствие невысокой его растворимости. Следует отметить, что введение высаливателя увеличивает объем органической фазы. По высаливающей способности, увеличивающей  $E(\text{In})$ , %, сульфаты щелочных элементов и катиона аммония расположены в последовательности:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 > (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > \text{K}_2\text{SO}_4$ . Механизм их действия тот же, что и в случае извлечения ионов железа(III). Значение  $\text{pH}$  полуэкстракции  $\text{In}$  достигается при 1,36 [85, 104]. В оптимальных условиях извлечения  $\text{In}^{3+}$  построена изотерма экстракции, согласно которой насыщение ОФ происходит при общей концентрации элемента в системе равной 0,225 моль/л (Рисунок 3.10) при этом концентрация индия(III) в органической фазе составляет 0,115 моль/л.

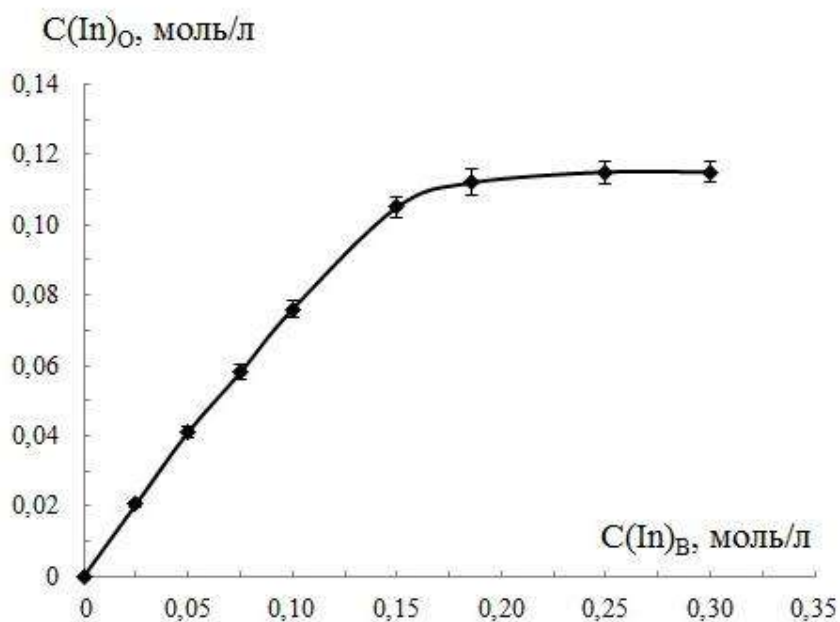


Рисунок 3.10 –  
Изотерма экстракции  
индия(III) в расслаи-  
вающейся системе АП  
– ССК –  $\text{H}_2\text{O}$  (моль/л:  
АП/ССК = 0,60/0,30;  
1,0 моль/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  
 $V_{\text{общ.}} = 10,0$  мл).

Состав извлекающихся комплексов определяли химическим анализом насыщенного элементом экстракта на все компоненты, результаты которого представлены в Таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Химический анализ экстракта, содержащего ионы индия(III)

Определяемый компонент	Содержание компонентов в экстракте, $n \cdot 10^{-4}$ моль
АП	4,73
ССК	2,37
$\text{In}^{3+}$	1,13
$\text{HSO}_4^-$	2,30
$\text{H}_2\text{O}$	3,46

Найденное соотношение компонентов в экстракте отвечает следующим значениям:  $\text{In}^{3+} : \text{ССК} : \text{АП} : \text{HSO}_4^- : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2 : 4 : 2 : 3$ ,

то есть, в органическую фазу извлекается мооядерный комплекс металла, сольватированный сульфосалицилатом диантипириния.

### 3.4. Извлечение ионов $Tl^{3+}$

Для таллия(III) с внешней электронной оболочкой  $6s^2 6p^1$  характерны координационные числа 4 и 6. В растворах образует ацидокомплексы с разнообразными анионами, которые по возрастающей устойчивости комплексов располагаются в последовательности [101]:  $F^- < SO_4^{2-} < Cl^- < CH_3COO^- < C_2O_4^{2-} < Br^- < NO_2^- < I^- < CNS^- < CN^-$ .

Гидрат  $Tl_2O_3 \cdot H_2O$  – малоустойчивое соединение, осаждается, как и гидроксид железа, при 2,0-4,5. В отличие от галлия(III) и индия(III) основные соли при этом не образуются [105].

При распределении таллия(III) в расслаивающейся системе АП – ССК –  $H_2O$  исследована экстракция из растворов его хлоридной и сульфатной солей.

При экстракции таллия(III) из хлоридных растворов установлено, что максимальное распределение ионов таллия наблюдается при  $pH = 1,64$  (Рисунок 3.11, кривая №1). При этом извлечение элемента в ОФ составляет 92,0 %.

Если в систему вводить дополнительно хлороводородную кислоту в концентрации 0,025-0,100 моль/л, то экстракция таллия(III) уменьшается до 40 %. При этом выделяется обильный белый осадок. Незначительное уменьшение распределения  $Tl(III)$  наблюдается при введении  $NaOH$  в концентрации последнего 0,1 моль/л. Однако степень извлечения уменьшается (87,2 %) более плавно, чем при добавлении  $HCl$ . Кривая экстракции  $Tl(III)$  аналогична кривой, полученной для  $Fe(III)$  и  $In(III)$ . Если принять во внимание существование достаточно устойчивого хлоридного ацидокомплекса  $Tl(III)$  ( $pK[TlCl_4]^- = 18$  [30]), то характер влияния концентрации  $HCl$  на степень его извлечения (Рисунок 3.11) свидетельствует о протекании конкурирующих процессов комплексообразования хлоридного комплекса и внутрикомплексного соединения  $[Tl(CCK)_n]^{m-n}$ .

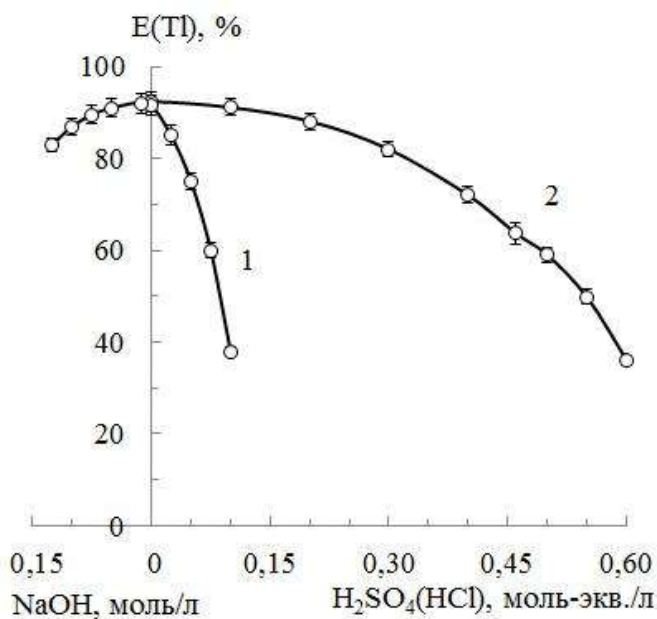


Рисунок 3.11 – Зависимость экстракции  $Tl(III)$  от концентрации  $HCl$  (1), ( $H_2SO_4$  – 2) и  $NaOH$  (1), (моль/л: АП/ССК = 0,60/0,30;  $V_{общ.} = 10,0$  мл).

Действительно, если в систему АП – ССК –  $H_2O$  вводить хлориды калия, натрия или аммония, то экстракция элемента вначале возрастает до 99 % (KCl), 97 % (NaCl) и 97 % ( $NH_4Cl$ ), а затем монотонно уменьшается, начиная с концентрации MeCl, равной 0,75 моль/л. Такая зависимость  $E(Me)$ , % – MeCl, с одной стороны объясняется влиянием высаливателя (MeCl), а с другой – с увеличением концентрации последнего ионы таллия(III) переходят в устойчивый комплексный анион  $[TlCl_4]^-$  не экстрагируемый слабым основанием – АП. То есть наблюдается конкуренция сульфосалициловой кислоты с HCl за органическое основание – АП, что и способствует уменьшению  $E(Tl)$ , % в связи с его переходом в водной фазе в комплексный анион.

Введение в систему в качестве высаливателя  $Na_2SO_4$  обеспечивает количественное извлечение катиона (Рисунок 3.12).

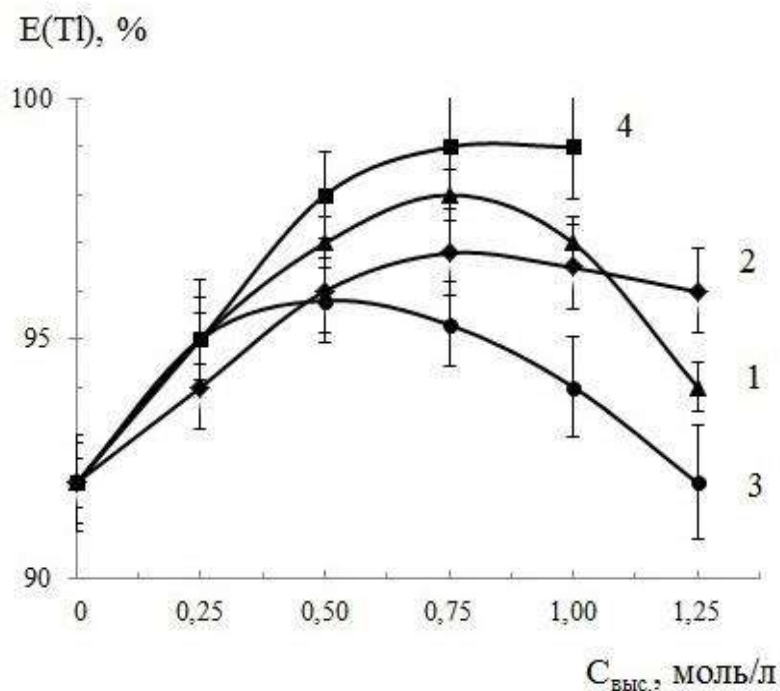


Рисунок 3.12 – Влияние концентрации высаливателей на степень извлечения Tl(III) (моль/л: АП/ССК = 0,60/0,30;  $V_{\text{общ.}} = 10,0$  мл); 1 – KCl\*, 2 – NaCl, 3 –  $NH_4Cl$ , 4 –  $Na_2SO_4$ .

\* при  $C(KCl) > 0,75$  моль/л после охлаждения до 22-25 °C выделяется его осадок, вследствие малой растворимости.

Для более детального обсуждения механизма экстракции ионов таллия(III), состава извлекаемого комплекса исследовано распределение Tl(III) в ОФ в виде его сернокислой соли  $Tl_2(SO_4)_3$ .

На Рисунке 3.11 (кривая №2) представлены сведения об экстракции ионов таллия из сернокислых растворов в органическую фазу в зависимости от кислотности среды. Как следует из рисунка, максимальное извлечение

элемента, взятого в виде сульфатной соли, практически совпадает с данными полученными для хлорида Tl (92,0 %). Однако, уменьшение экстракции Tl(III) с увеличением  $C(H_2SO_4)$  выражено менее резко. Так при  $C(HCl)$ , равной 0,1 моль/л,  $E(Tl)$ , % близко к 40, а в случае такой же концентрации  $H_2SO_4$  остается на уровне 90.

Как и в предыдущих случаях было рассмотрено введение сульфатов  $Na^+$ ,  $K^+$  и  $NH_4^+$  в водную систему после полной нейтрализации серной кислоты, на которой приготовлен раствор сульфата таллия (Таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Влияние концентрации сульфатов щ.э. и аммония на степень извлечения 0,01 моль/л  $Tl^{3+}$  в системе АП – ССК –  $H_2O$ ,  $V_{общ.} = 10,0$  мл

$C_{выс.}, \text{ моль/л}$	Степень извлечения $Tl^{3+}$ , %		
	$(NH_4)_2SO_4$	$K_2SO_4^{**}$	$Na_2SO_4$
0,10	89,2	94,1	93,7
0,25	93,2	96,4	94,4
0,50	93,9	97,9	98,8
0,75	97,2	-*	99,8
1,00	94,3	-*	98,9**

\* В орг. фазе выпадают кристаллы сульфата калия,

\*\* Экстракцию проводили при нагревании системы до 60-70 °С в течение 10 мин.

Из приведенных данных таблицы следует, что сульфат натрия и в этом случае является более эффективным высаливателем, обеспечивающим количественное извлечение таллия без нагревания системы и при меньшей концентрации соли 0,50-0,75 моль/л.

Анализируя полученные результаты по распределению таллия(III), взятого в виде  $TlCl_3$  или  $Tl_2(SO_4)_3$ , можно сделать вывод об одинаковом механизме и составе извлекаемых комплексов. Об этом свидетельствуют: одинаковая степень извлечения элемента независимо от природы соли ( $TlCl_3$ ,  $Tl_2(SO_4)_3$ ), влияние хлоридов щелочных металлов на  $E(Tl)$ , %, обеспечивающих возможность процесса перехода катиона таллия в водной фазе в комплексный анион  $[TlCl_4]^-$ , конкурирующего с образованием внутрикомплексного

соединения Tl – ССК и сульфатов тех же щелочных катионов, способствующих экстракции ВКС.

В оптимальных условиях расслаивания водной системы AP – ССК – H<sub>2</sub>O – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> построена изотерма экстракции ионов таллия(III) (Рисунок 3.13).

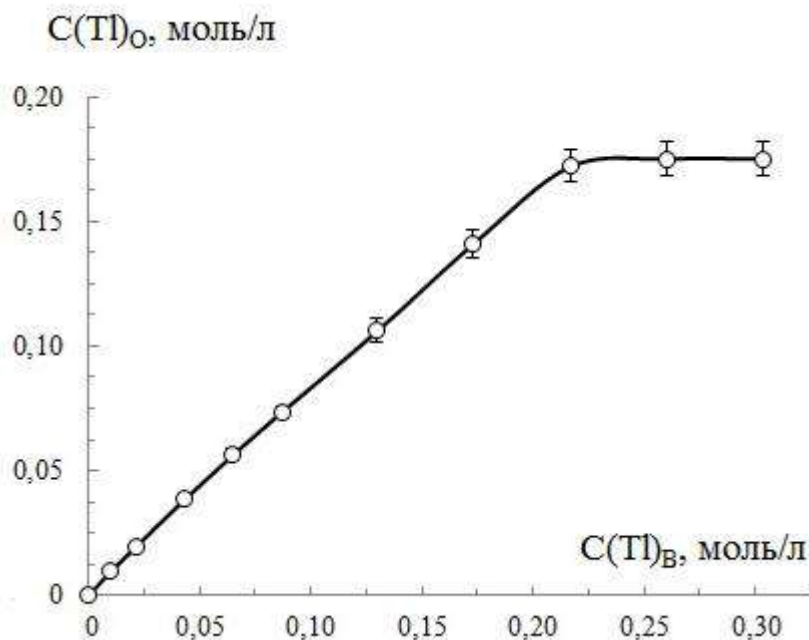


Рисунок 3.13 – Изотерма экстракции Tl<sup>3+</sup> в расслаивающейся системе AP – ССК – H<sub>2</sub>O (моль/л: AP/ССК = 0,60/0,30; 0,5 моль/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; V<sub>общ.</sub> = 10,0 мл).

Согласно Рисунку 3.13 насыщение ОФ ионами таллия достигается при его концентрации в водной фазе  $\geq 0,22$  моль/л. В ОФ таллий переходит в концентрации 0,175 моль/л. Значение  $pH_{1/2}$  составляет 0,73.

При определении состава извлекающегося комплекса Tl(III) в расслаивающейся системе AP – ССК – H<sub>2</sub>O методом насыщения установлено, что соотношения основных компонентов в комплексе составляют: Tl(III) : ССК : AP : HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> = 1 : 1 : 3 : 2. При этом ОФ переходит из жидкого состояния в густое пастообразное. В водной фазе при этом остается 0,075 моль/л AP.

### 3.5. Извлечение ионов Sc<sup>3+</sup>

Скандий(III), имеющий электронное строение 3d<sup>1</sup>4s<sup>2</sup> значительно отличается от рассмотренных выше трехзарядных катионов (Fe, Ga, In, Tl). По классификации Пирсона относится к жестким металлам и не образует, в отличие, от указанных катионов, комплексных анионов [ScX<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, где X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup> - ионы [106].

В связи с этим в водных расслаивающихся системах можно было априори ожидать извлечение только комплексов внедрения или смешанных комплексов, включая и ВКС.



В системе АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$  кривая экстракции Sc проходит через максимум (94,0 %) при  $\text{pH} = 1,55$  (Рисунок 3.14).

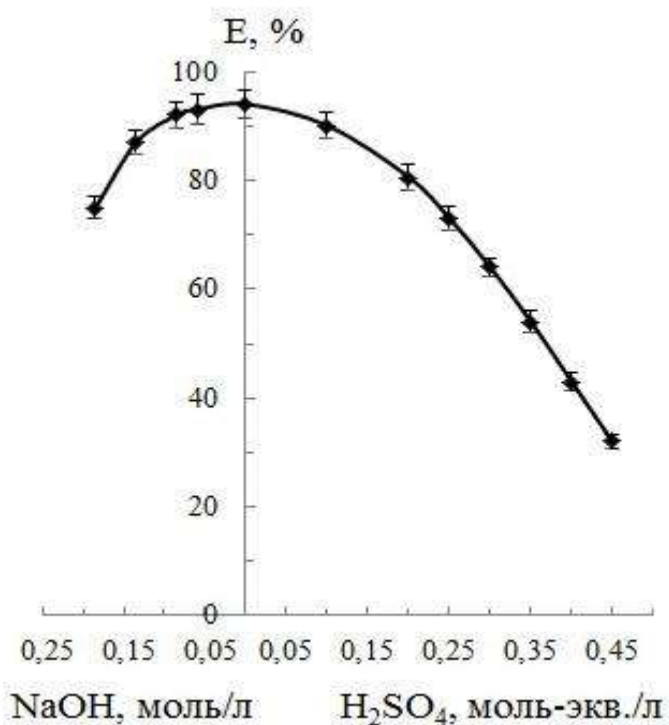


Рисунок 3.14 – Зависимость степени извлечения  $\text{Sc}^{3+}$  от кислотности среды в системе АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$  (моль/л: АП/ССК=0,60/0,30;  $V_{\text{общ.}} = 10,0$  мл).

Увеличение концентрации ионов водорода в системе уменьшает извлечение Sc, однако даже при  $C(\text{H}_2\text{SO}_4)$ , равной 0,2 моль/л,  $E(\text{Sc})$  составляет 40,0 %. По характеру зависимости  $E(\text{Sc})$ , % –  $\text{pH}$  кривая экстракции скандия(III) близка к таковым для ионов Fe(III), In(III), Tl(III) и в меньшей степени для Ga(III). Значение  $\text{pH}$  полуэкстракции скандия(III) достигается при  $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,19$  моль/л и равно 1,23.

Сведения по распределению скандия в зависимости от концентрации сульфатов натрия, калия и аммония, применяемых в качестве высаливателей, приведены в Таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Влияние концентрации высаливателя на степень извлечения  $\text{Sc}^{3+}$  в расслаивающейся системе АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $V_{\text{общ.}} = 10,0$  мл,  $\text{pH} = 1,55$ . Исходный раствор скандия имел концентрацию 0,01 моль/л

$C_{\text{выс.}}$ моль/л	Степень извлечения Sc, %		
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{K}_2\text{SO}_4^{**}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$
0,10	95,7	95,2	96,7
0,25	96,8	96,2	98,2

Окончание таблицы 3.6

0,50	97,4	98,6	99,6
0,75	98,7	—*	99,9
1,00	99,9	—*	99,9**

\* В орг. фазе выпадают кристаллы сульфата калия,

\*\* Экстракцию проводили при нагревании системы до 60-70 °С в течение 10 мин.

По аналогии с приведенными выше данными, в оптимальных условиях извлечения Sc построена изотерма его экстракции (Рисунок 3.15).

Согласно Рисунку 3.15 кривую изотермы экстракции можно разделить на два участка. Тангенс угла наклона зависимости  $\lg C(\text{Sc})_{\text{O}} - \lg C(\text{Sc})_{\text{B}}$  участка кривой №1 в интервале концентраций скандия в водной фазе 0,01 – 0,08 моль/л близок к 1, что позволяет предположить экстракцию скандия в мономерной форме. При условии нейтрализации избытка серной кислоты, вводимой с исходным раствором сульфата скандия, насыщение органической фазы ионами  $\text{Sc}^{3+}$  наступает при его концентрации в водной фазе  $\geq 0,085$  моль/л. При этом в  $\text{OF}_1$  скандий переходит в той же концентрации 0,085 моль/л. При большом избытке реагента в расслаивающейся системе выделения осадка не происходит, следовательно, образующиеся комплексы растворяются в фазе, образованной сульфосалицилатной солью антипирина  $(\text{АП}_2\text{H})\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{COOH}$ .

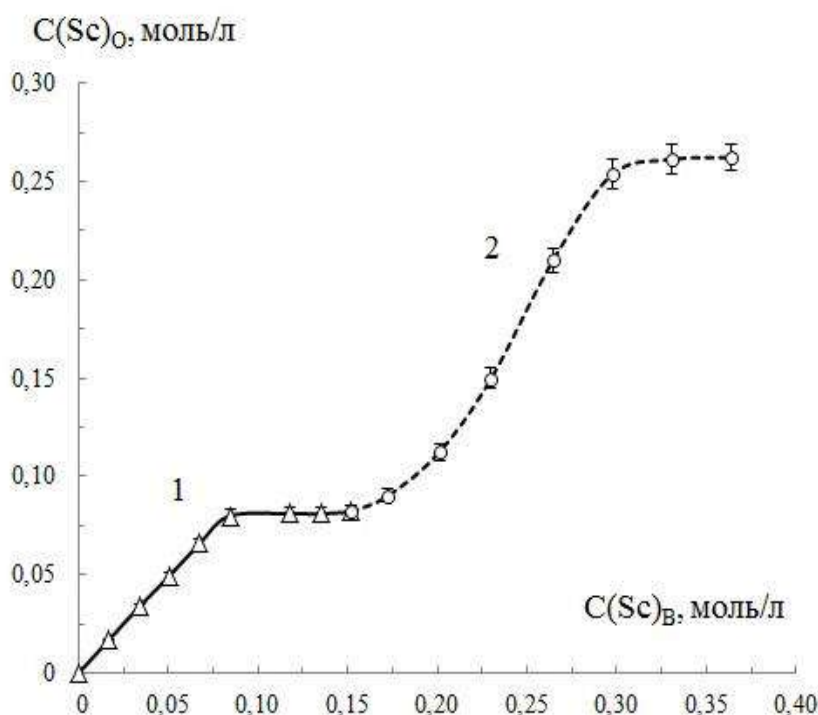


Рисунок 3.15 –  
Изотерма экстракции  
скандия в системе АП –  
ССК –  $\text{H}_2\text{O}$  –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   
(моль/л: АП/ССК =  
0,60/0,30; 0,75 моль/л  
 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  $V_{\text{общ.}} = 10,0$  мл).

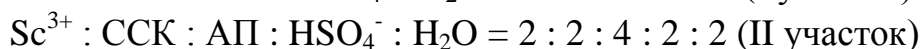
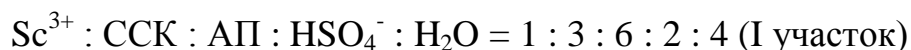
При дальнейшем увеличении концентрации металла в водной фазе  $> 0,15$  моль/л наблюдается еще один скачок на изотерме экстракции, что, по-видимому, связано с извлечением  $\text{Sc}^{3+}$  в виде димерного комплекса (кривая №2). Результаты химического анализа экстрагируемого соединения представлены в Таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Химический анализ экстракта, содержащего ионы скандия(III)

Определяемый компонент	Содержание компонентов в экстракте, $\text{н} \cdot 10^{-4}$ моль	
	I участок	II участок
АП	4,69	5,38
ССК	2,41	2,62
$\text{Sc}^{3+}$	0,80	2,51
$\text{HSO}_4^-$	1,73	2,57
$\text{H}_2\text{O}$	3,34	2,83

Согласно Рисунку 3.15 предельное насыщение ОФ ионами скандия достигается при его концентрации в системе  $\geq 0,3$  моль/л. В ОФ скандий(III) переходит в концентрации 0,26 моль/л. При этом последняя становится густой и малоподвижной.

Из представленных данных таблицы следует, что соотношения компонентов в комплексах на разных участках изотермы экстракции составляют:



рК устойчивости комплексов  $\text{Sc}^{3+}$  с ССК равны: 4,04 для  $\text{ScHL}^+$ ; 11,23 для  $\text{ScL}$ .

Поскольку скандий(III), как и трехзарядные катионы редкоземельных элементов, не образует комплексных анионов с галогенид-, тиоцианат-, нитрат и нитрит-ионами, то следовало ожидать его экстракцию в системе АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$  в виде комплексов внедрения или смешанных комплексов с АП и ССК. Действительно, известен многочисленный ряд работ И. Калмыковой с соавторами [107-110] и без [80, 111] об извлечении комплексов внедрения скандия с ДАМ и его гомологами из галогенидных [108, 109] и тиоцианатных растворов [109, 110]. Автором определен состав комплексов  $[\text{ScL}_3]\text{X}_3$  и механизм их экстракции в хлороформ или дихлорэтан. В работе

С. Рогожникова исследована экстракция скандия в системе АП – МХУК –  $\text{H}_2\text{O}$  [57], а С. Денисовой в системе АП – НСК –  $\text{H}_2\text{O}$  [78]. Однако в перечисленных работах нет сведений о составе извлекаемых комплексов, есть только предположение об извлечении Sc в виде комплексов внедрения.

Принимая во внимание, что скандий с  $\text{KЧ} = 6$  не образует металгалогенидных (тиоцианатных) комплексных анионов и результаты работы И. Калмыковой с сотрудниками [107-111], то можно допустить извлечение смешанного ВКС в расслаивающейся системе, содержащей АП и ССК. По нашему мнению, предложенный выше состав  $\text{Sc}^{3+} : \text{ССК} : \text{АП} = 2 : 2 : 4$  отвечает биядерному комплексу.

### 3.6. Химико-спектральное определение малых количеств элементов в расслаивающейся системе АП – ССК – $\text{H}_2\text{O}$

Исследования по экстракции микроколичеств Fe(III), Ga(III), In(III), Tl(III) и Sc(III) в расслаивающейся системе АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$  из сульфатных растворов подтвердили те же оптимальные условия ( $\text{АП:ССК}=2:1$ ,  $V_{\text{вф}}=10,0$  мл, pH 1,60-2,00, наличие высаливателя –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), которые были предложены при извлечении макроколичеств ионов металлов ранее.

Действительно, экстракция микроколичеств ионов металлов в ОФ показала аналогию с кривыми извлечения их макроколичеств; результаты представлены в виде диаграммы на Рисунке 3.16.

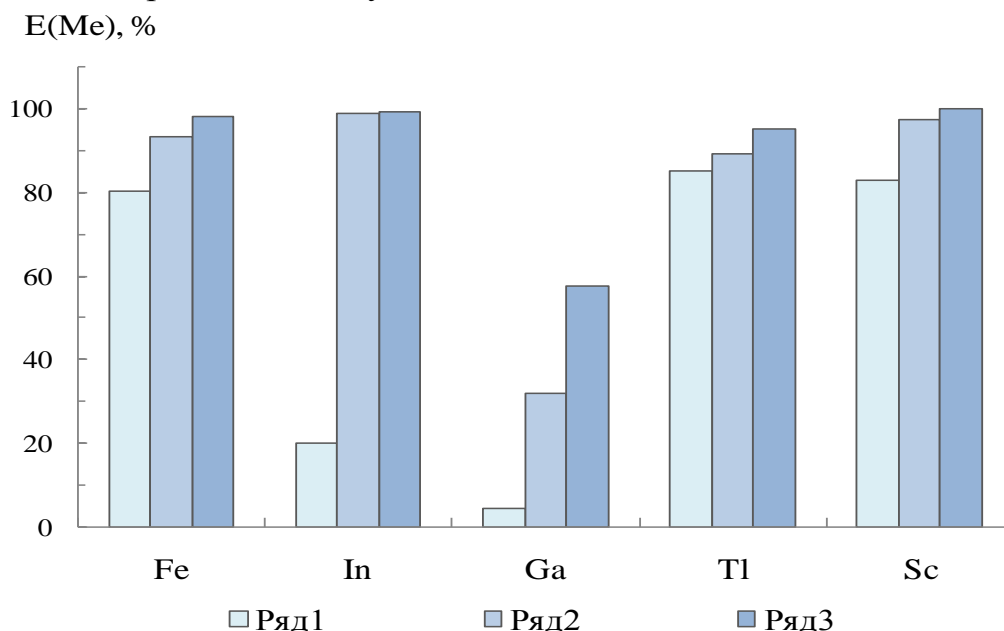


Рисунок 3.16 – Зависимость степени извлечения  $\text{Me}^{3+}$  от условий проведения экстракции в системе АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $C_{\text{Ме}}$  (мкг/мл):  $\text{Fe}^{3+}$  – 11,2; Sc – 10,8; Ga – 10,5; In – 11,5;  $\text{Tl}^{3+}$  – 10,2; ( $C_{\text{АП}} = 0,60$  моль/л,  $C_{\text{ССК}} = 0,30$  моль/л,  $V_{\text{общ.}} = 10,0$  мл).

На рисунке первый столбик показывает извлечение катиона без нейтрализации кислоты, на которой приготовлен исходный раствор соли; 2 – с нейтрализацией кислоты, на которой приготовлен исходный раствор; 3 – введение высаливателя после нейтрализации серной кислоты.

В проведенном эксперименте нейтрализация кислотности исходных сульфатных растворов металлов приводит к повышению степени их извлечения (2), а если оно сопровождается добавлением высаливателя ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) до концентрации 1,0 моль/л (3), то извлечение становится количественным при однократной экстракции. Количественное извлечение галлия при этом не достигается (Глава 3).

Содержание микроколичеств  $\text{Me}^{3+}$  определяли в органической фазе атомно-эмиссионным методом с применением ИСП. Как следует из приведенных данных, Fe (III) экстрагируется из слабокислых растворов (0,16 моль/л)  $\approx$  на 80 %; Sc – 83; Ga – 4; In – 20; Tl – 85 %. При  $\text{pH}_{\text{равн}} = 1,60$  извлечение Fe, Sc и Tl возрастает до 92-94 %, In – 99 и Ga – 32 %. При этом же значении pH и концентрации  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1,0 моль/л, в качестве высаливателя, извлечение микроколичеств ионов металлов становится количественным для Fe, Sc, In, Tl, а в случае галлия E не превышает 57,6 %. При этом  $\lambda$ , нм была: Fe – 261,1; Sc – 255,2; Ga – 287,4; In – 325,6; Tl – 190,8 [95].

Полученные результаты свидетельствует о возможности группового выделения этих элементов.

### **3.7. Количественные характеристики и установление взаимосвязи между значениями pH полуэкстракции и ионным радиусом извлекаемых катионов; между $\text{pH}_{1/2}$ и поляризующей способностью катионов**

Общие сведения об экстракции трехзарядных катионов (Fe, In, Tl, Sc) в расслаивающейся системе АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$  (Рисунок 3.17) дали возможность установить взаимосвязь между ионными радиусами катионов металлов и значениями их pH полуэкстракции ( $\text{pH}_{1/2}$ ) при постоянной концентрации АП, ССК и ионов металла.

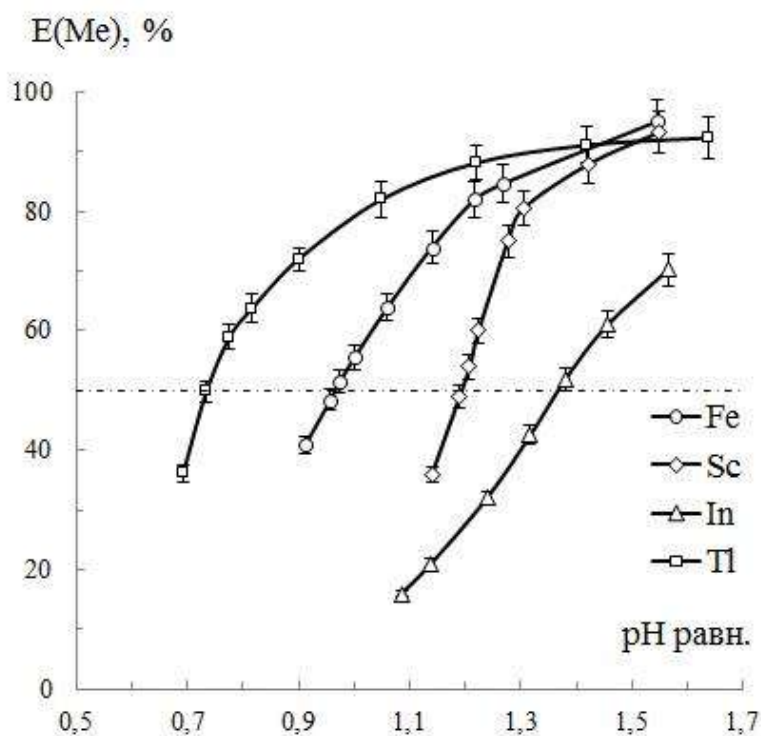


Рисунок 3.17 – Зависимость степени извлечения  $\text{Me}^{3+}$  из 0,01 моль/л растворов их солей от  $\text{pH}_{\text{равн}}$  в системе АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$  ( $V_{\text{общ.}} = 10,0$  мл).

Можно графически соотнести  $\text{pH}_{1/2}$  исследованных ионов с их ионными радиусами (Рисунок 3.18).

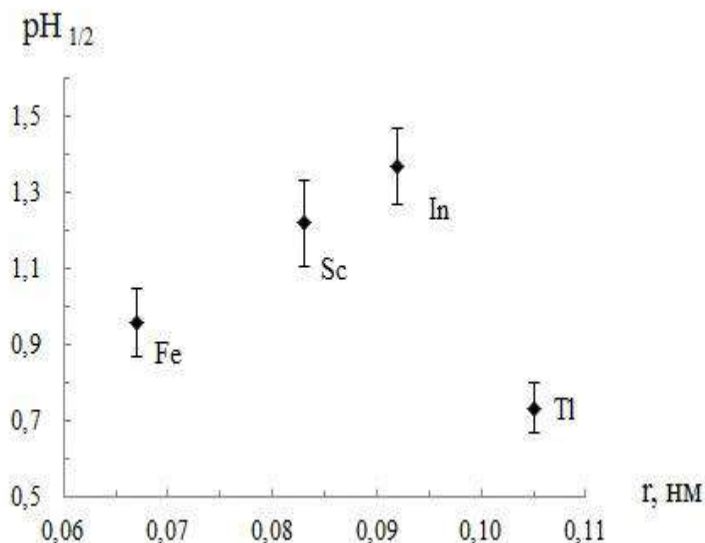


Рисунок 3.18 – Соотношение между радиусом иона и значением  $\text{pH}$  его полуэкстракции ( $\text{pH}_{1/2}$ ).

Из этого ряда зависимости выпадают значения  $\text{pH}_{1/2}$  для таллия. Так, значение  $\text{pH}_{1/2}$  для таллия(III) составляет 0,73, что свидетельствует о значительной кислотности водной фазы. Увеличение кислотности способствует уменьшению коэффициента распределения комплекса таллия с АП, с одной стороны, а с другой – уменьшению объема органической фазы вплоть до гомогенизации системы.

Известно [112, 113], что с позиций поляризационных представлений можно охарактеризовать прочность комплексных соединений, а также



возможность их извлечения в органический растворитель. В представленной работе впервые величина поляризующей способности (ПС) использована для обсуждения экстракции ионов железа(III), индия, скандия и таллия(III).

Наибольшая поляризующая способность характерна для высокозарядных ионов малого радиуса. Значения ПС трехзарядных ионов металлов рассчитывали по формуле:

$$PC = \frac{Z \cdot e}{r_{Me^{3+}}},$$

где  $Z$  – заряд катиона,  $e$  – элементарный заряд ( $4,8 \cdot 10^{-10}$  эл. ст. ед. см<sup>-1</sup>),  $r$  – радиус катиона, нм [112, 113].

Поскольку ионный радиус и ПС (Таблица 3.8) являются обратнозависимыми величинами, то можно также графически соотнести изменение  $pH_{1/2}$  ионов металлов с изменением их ПС (Рисунок 3.19).

Таблица 3.8 – Значения ионных радиусов, ПС ионов металлов [39] и значения их  $pH_{1/2}$

$Me^{3+}$	$r (Me^Z), \text{ нм}$	ПС ( $Me^{Z+}$ ), эл. ст. ед. см <sup>-1</sup> /нм	$pH_{1/2}$
Fe	0,067	0,215	0,96
In	0,092	0,156 (0,157)	1,37
Sc	0,083	0,174	1,22
Tl	0,105	0,137	0,73

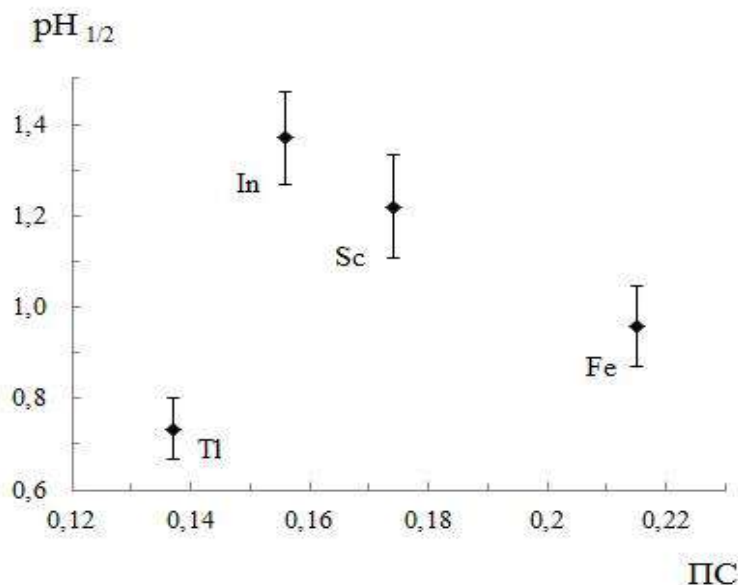
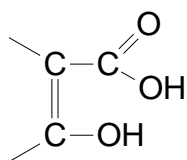


Рисунок 3.19 – Соотношение между ПС иона и значением  $pH$  его полуэкстракции ( $pH_{1/2}$ ).

Таллий(III) по классификации Пирсона [67] относится к мягким катионам, что указывает на его высокую поляризуемость. Тем более, его электронная структура, по аналогии с Hg(II) и Sn(IV), в более высокой степени окисления способна к обратной координации, т.е. передавать электронную пару на свободную орбиталь донорного атома лиганда, обладающего  $\pi$ -акцепторной способностью. Сульфосалициловая кислота – жесткий реагент, содержащий донорные атомы только кислорода, обладающего малой поляризуемостью и энергией стабилизации поля лиганда. Лиганд, в котором донорный атом не является  $\pi$ -акцептором не образует прочных комплексов с мягкими катионами по классификации Пирсона. То же самое относится и к антипирину – жесткому лиганду.

### 3.8. Сравнительная оценка экстракционной способности 2-х близких по составу водных расслаивающихся систем АП – ССК – H<sub>2</sub>O; ДАМ – СК – HCl – H<sub>2</sub>O

Для выявления эффективности экстракционной системы АП – ССК – H<sub>2</sub>O, ее экстракционной емкости, а также механизма извлечения ионов металлов проведена сравнительная оценка с изученной ранее водной системой, содержащей ДАМ, СК, HCl и воду. Диантипирилметан – по сути удвоенный антипирин и салициловая кислота, имеющая ту же функциональную аналитическую группировку



, что и в ССК, должны быть очень близки по комплексообразованию с ионами металлов и их экстракции. Для их сравнительной оценки в оптимальных условиях образования расслаивающихся систем (АП – ССК – H<sub>2</sub>O, моль/л: АП – 0,60; ССК – 0,30; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 1,0. ДАМ – СК – HCl – H<sub>2</sub>O, моль/л: ДАМ – 0,100-0,125; СК – 0,100-0,125; HCl – 0,1-4,0) исследована экстракция макроколичеств 0,01-0,40 моль/л ионов Fe(III) и Ti(III). Как следует из Рисунка 3.20, извлечение ионов железа в системе ДАМ – СК – HCl – H<sub>2</sub>O растет с увеличением концентрации HCl и становится количественным при C(HCl)  $\geq$  3,0 моль/л.

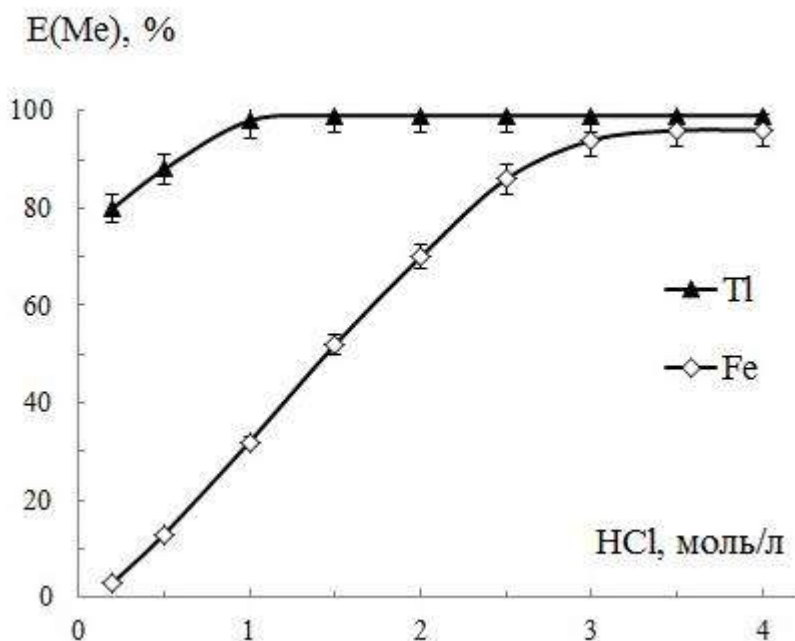


Рисунок 3.20 – Распределение ионов Fe(III) и Tl(III) в системе ДАМ – СК – HCl – H<sub>2</sub>O в зависимости от концентрации хлороводородной кислоты ( $C_{\text{ДАМ}} = 0,100-0,125$  моль/л;  $C_{\text{СК}} = 0,125$  моль/л).

Экстракция таллия(III) достигает максимального значения  $> 99\%$  при  $C(\text{HCl})$ , равной 1,0 моль/л, что объясняется большим значением  $pK[\text{TlCl}_4^-] = 18$  по сравнению с  $pK[\text{FeCl}_4^-] = -0,85$ . Приведенные данные резко отличаются от результатов, полученных в расслаивающейся системе АП – ССК – H<sub>2</sub>O (Рисунок 3.1, Рисунок 3.11). Основное различие связано с механизмом экстракции комплексов железа и таллия. В системе с салициловой кислотой экстрагируются тетрахлоферрат и тетрахлороталлат диантипирилметания, а в системе с ССК – смешанные внутрикомплексные соединения Fe и Tl, содержащие во внутренней координационной сфере АП, ССК и хлорид-ионы.

В обоих случаях комплексы сольватируются солью салицилата диантипирилметания или сульфосалицилата диантипиния.

Различие состоит в том, что расслаивание в системе с СК происходит при нагревании до 80-85 °С, а в присутствии ССК расслаивание происходит без нагревания и, наоборот, в этой системе нагревание до 35-40 °С приводит к гомогенизации системы.

Серьезные различия наблюдаются при анализе экстрактов на содержание извлекаемого иона металла и основных компонентов системы. Так, экстракт, содержащий СК, необходимо растворять в органическом растворителе (хлороформ, спирты), а экстракт с ССК смешивается в любых отношениях с дистиллированной водой и не требует для анализа применения токсичных и летучих растворителей, что расширяет перечень инструментальных методов анализа.

Различия проявляются и в экстракционной емкости систем. Так, в системе с СК насыщение экстракта ионами железа происходит при концентрации

Fe(III) в водной фазе, равной 0,40 моль/л, а в случае с ССК при  $C(\text{Fe}) = 0,175$  моль/л. И, наконец, различие в том, что система с СК и ДАМ требует высокой концентрации хлороводородной кислоты, а предлагаемая водная система, содержащая АП и ССК не требует применения неорганических кислот.

#### ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЯ ЭКСТРАКЦИИ МАКРОКОЛИЧЕСТВ ТРЕХЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ ЖЕЛЕЗА, ГАЛЛИЯ, ИНДИЯ, ТАЛЛИЯ И СКАНДИЯ В ОФ СИСТЕМЫ АП – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O

Оценка экстракционной способности ОФ<sub>2</sub> была проведена на примере извлечения макроколичеств ионов железа. Оказалось, что при экстракции 1,0 мг Fe(III) в условиях 0,60 моль/л раствора АП и 1,0 моль/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $V_{\text{общ}} = 10,0$  мл) в органическую фазу переходит 99,8 % железа. При экстракции 7,0 мг Fe(III) последнее переходит в ОФ только на 43 % и, наконец, при извлечении 14,0 мг Fe(III) степень его извлечения уменьшается до 9 %. То есть с увеличением концентрации железа в водной фазе степень извлечения элемента в ОФ уменьшается.  $E(\text{Fe})$ , % возрастает до 89 % при введении в систему ССК до ее концентрации 0,04 моль/л. При этом содержание Fe(III) в водной фазе может изменяться от 7 до 14 мг. Его увеличение до 21 мг уменьшает  $E(\text{Fe})$  до 63 %, а при дальнейшем увеличении концентрации железа(III) органическая фаза ОФ<sub>2</sub> переходит вниз.

В оптимальных условиях расслаивания системы АП – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O исследована экстракция макроколичеств Ga, In Tl и Sc (Рисунок 4.1). Распределение указанных катионов между фазами проводили с учетом предварительной нейтрализации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, поскольку в кислых растворах расслаивание в системе не происходит. Как следует из рисунка, насыщение ОФ ионами галлия (0,009 моль/л) наступает при его исходной концентрации в ВФ, равной 0,15 моль/л.

Дальнейшее увеличение  $C(\text{Ga})$  приводит к гомогенизации системы. Для установления состава экстрагируемого комплекса применяли химический анализ насыщенного экстракта на содержание АП, Ga(III) и HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> ионов. Найденное соотношение компонентов в экстракте отвечает следующим значениям, моль:  $\text{Ga}^{3+} : \text{АП} : \text{HSO}_4^- = 1 : 22 : 3$ .

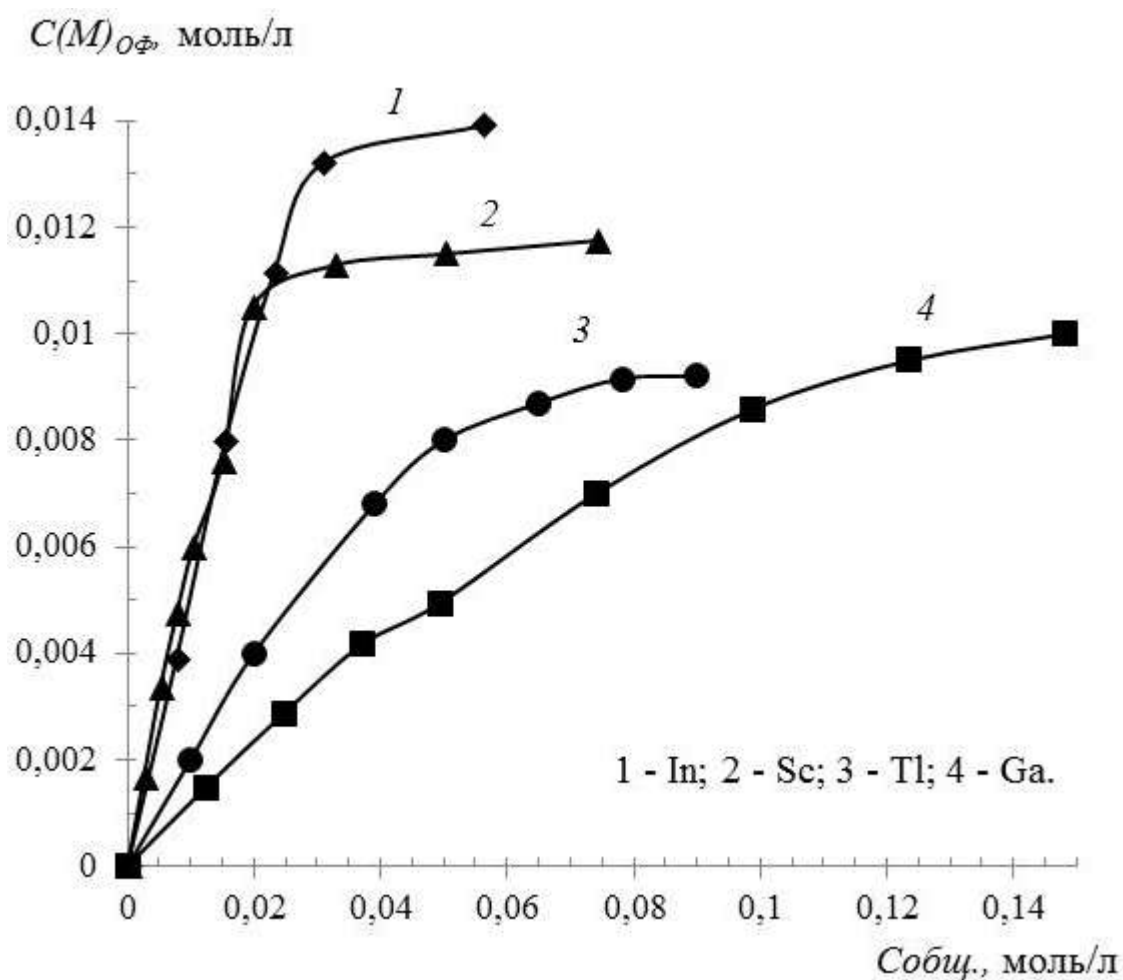


Рисунок 4.1. Изотермы экстракции Ga(III), In(III), Tl(III) и Sc(III) в расслаивающейся системе AP – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O (моль/л: AP = 0,60, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 1,0).

Крутизна начальных участков изотермы извлечения индия свидетельствует о высоком экстракционном сродстве AP к иону металла (Рисунок 4.1). Предполагаемый состав комплекса [In(HSO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(AP)<sub>3</sub>] подтвержден химически (Таблица 4.1).

Кривая экстракции Tl(III) по степени извлечения совпадает с экстракцией галлия. В обоих случаях в OF переходит 0,0097 моль/л Ga или Tl(III). Отношение компонентов в комплексе следующее: Tl : AP : HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> = 1 : 20 : 3 (Таблица 4.1).

Ионы скандия, наоборот, по степени извлечения близки к индию (рисунок). Изотерма экстракции катиона свидетельствует о том, что насыщение OF скандием наблюдается при C(Sc) в водной фазе 0,074 моль/л.



Таблица 4.1. Химический анализ насыщенных катионами металлов экстрактов, моль/л: АП – 0,60, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 1,0

Определяемый компонент	Содержание компонентов в экстракте, $n \cdot 10^5$ моль			
	Ga(III)	In(III)	Tl(III)	Sc(III)
АП	215,6	275,0	215,2	243,0
Me	9,8	13,1	9,8	11,6
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	31,1	40,2	30,9	35,0

В ОФ переход 0,01175 моль/л скандия. Анализ насыщенного скандием экстракта на все компоненты подтвердили соотношение Sc : АП : HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> = 1 : 21 : 3 (Таблица 4.1). Скандий по классификации Пирсона жесткий катион, который не образует комплексных анионов, поэтому можно ожидать извлечение комплексов внедрения или смешанных комплексов.

Поскольку ОФ расслаивающейся системы АП – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O содержит до 51 % воды, то маловероятно наличие последней во внутренней координационной сфере комплексов, так как ее активность подавляется высаливанием Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Кроме этого, объем ОФ 1,2–1,4 мл, требует высокой концентрации АП (0,6 моль/л), который находится в гидратированной форме. В связи с этим можно утверждать, что все извлекаемые комплексы сольватированы во внешней сфере большим избытком гидратированного антипирина.

Приведенные данные убеждают в том, что ОФ в расслаивающейся водной системе АП – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O не обладает высокой экстракционной емкостью.

Таким образом, верхняя ОФ<sub>2</sub> может использоваться для извлечения только микроколичеств ионов металлов.

## ГЛАВА 5. ПРИМЕНЕНИЕ ВОДНЫХ СИСТЕМ С РАССЛАИВАНИЕМ АП – ССК – $\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), АП – $\text{Na}_2\text{SO}_4$ – $\text{H}_2\text{O}$ В ПРАКТИКЕ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Исследования фазовых равновесий двух близких по составу расслаивающихся систем: антипирин – сульфосалициловая кислота – вода (I система), антипирин – сульфат натрия – вода (II система), выявление роли воды и высаливателя в процессе фазообразования, а также определение оптимальных условий для извлечения макро- и микроколичеств элементов позволили разработать методики выделения и определения ионов металлов в различных объектах.

### 5.1. Способ отделения и экстракционно-комплексометрического определения $\text{Sc}^{3+}$ модельных растворов, содержащих иттрий и некоторые РЗЭ

*Методика определения.* В делительную воронку на 25 или 50 мл вводили 2,0 моль/л растворы АП и ССК (3,00 и 1,50 мл соответственно), анализируемый раствор, содержащий 0,45-3,00 г/л скандия(III) и необходимое количество щелочи для нейтрализации 0,5 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , на которой приготовлен раствор скандия(III). В качестве высаливателя вводили навеску сульфата натрия до концентрации 1,0 моль/л и доводили общий объем водной системы до 10 мл дистиллированной водой. Делительную воронку встряхивали в течение 5 мин., что достаточно для количественного извлечения скандия однократной экстракцией.

После расслаивания органическую фазу количественно отделяли и определяли скандий прямым титрованием 0,025 моль/л раствором ЭДТА при  $\text{pH} = 2,02$ , предварительно растворив экстракт в дистиллированной воде. Для создания необходимого значения  $\text{pH}$  при титровании к растворенному в воде экстракту добавляли 5,0 мл ацетатного буферного раствора с  $\text{pH} 2,02$ . Контроль за содержанием ионов  $\text{Sc}^{3+}$  в экстракте осуществляли также по его остатку в водной фазе по указанному выше методу. В качестве индикатора применяли 0,5 мл 0,1 % раствора ксиленолового оранжевого. Изменение окраски в точке эквивалентности фиксировалось фотометрическим сенсором DP5 Phototrode при 520 нм. Предварительно задавали режим титрования (до точки эквивалентности), скорость перемешивания (30 об/мин), шаг дозирования титранта (0,04 ml) и величину порогового значения (120 mV/ml). С помощью фототрода фиксировалось изменение потенциала от объема введенного титранта, получали кривую

титрования и ее первую производную, с помощью которой автоматически идентифицировалась точка эквивалентности (Рисунок 5.1).

Результаты комплексонометрического определения ионов скандия приведены в Таблице 5.1.

Из приведенных результатов (Таблица 5.1) следует, что значительные количества введенных солей иттрия, тербия, лантана, иттербия и гадолиния не мешают селективному и количественному выделению (4,50-45,00 мг) скандия. При этом относительное стандартное отклонение находится в пределах 0,012-0,018.

Таблица 5.1 – Определение макроколичеств скандия в модельных растворах, содержащих Y, La, Tb, Yb, Gd (моль/л: C(АП) = 0,60; C(ССК) = 0,30; C(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 1,0) V<sub>ВФ</sub> = 10,0 мл, λ = 520 нм, n = 3, p = 0,95)

Введено Sc <sup>3+</sup> , мг/10 мл	Введено Y <sup>3+</sup> ; Tb <sup>3+</sup> , мг	Введено La <sup>3+</sup> ; Yb <sup>3+</sup> , Gd <sup>3+</sup> , мг	Найдено Sc <sup>3+</sup> ( $\bar{x}$ ), мг	S <sub>r</sub>	Доверительный интервал, $\Delta x = \pm \frac{t_{f,n} \cdot S_n}{\sqrt{n}}$
4,50	8,90; 16,00	-	4,41	0,015	0,12
7,50	8,90; 16,00	-	7,48	0,014	0,19
11,25	-	13,90; 17,30; 7,85	11,23	0,012	0,24
15,00	17,80; 23,95	-	14,96	0,014	0,38
18,75	-	20,85; 8,65; 15,70	18,70	0,018	0,62
30,00	17,80; 23,95	-	29,97	0,017	0,94

«-» – добавка Y<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> (La<sup>3+</sup>; Yb<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>) в систему не вводилась.

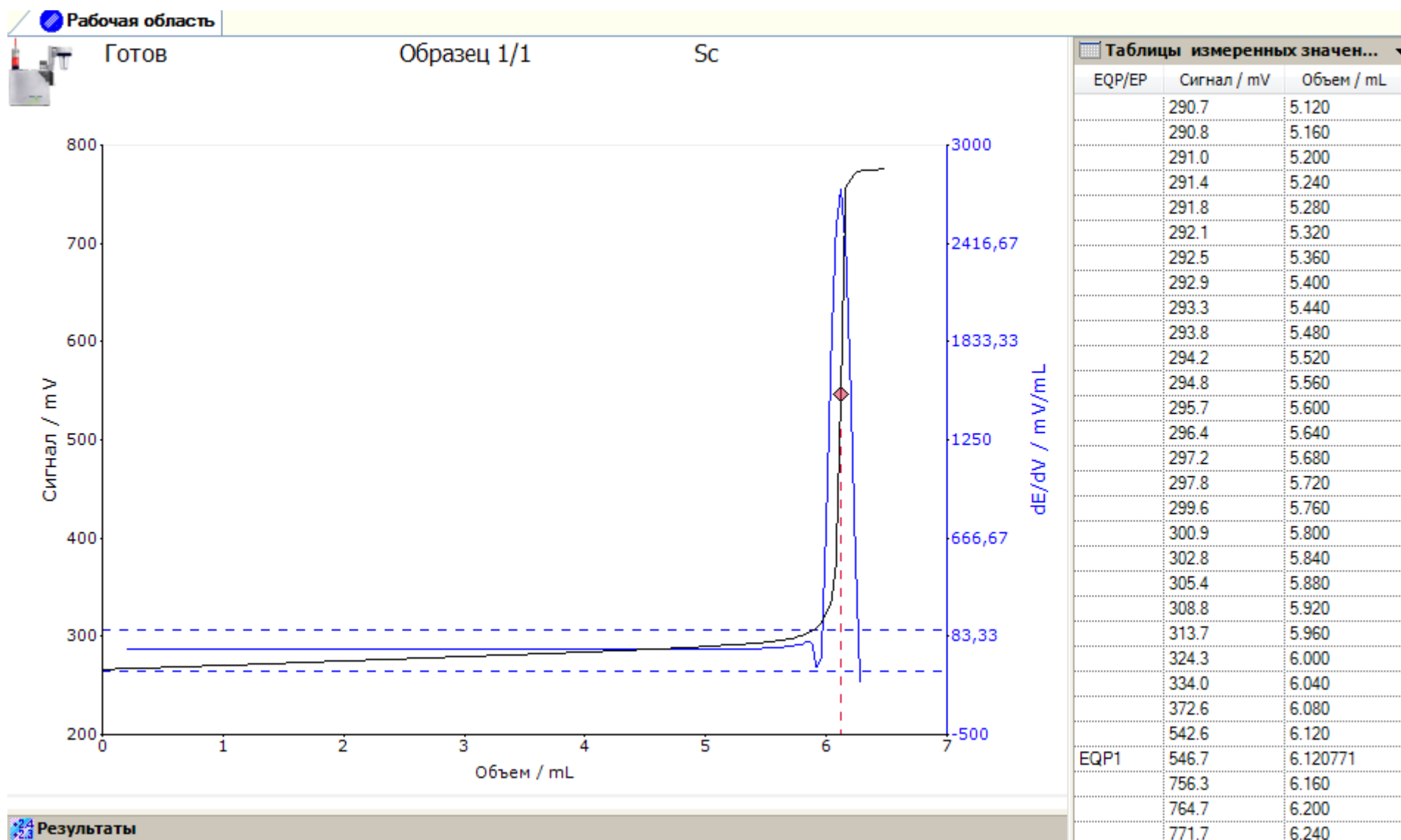


Рисунок 5.1 – Зависимость аналитического сигнала (mV) от объема введенного титранта (ml) на примере Sc(III).

**5.2. Методика извлечения микроколичеств ионов железа, галлия, индия, таллия и скандия из сульфатных растворов с применением водной системы АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$  и последующим атомно-эмиссионным определением**

*Методика определения.* В делительную воронку на 50 мл вносят сульфатный раствор соли металла и соответствующие количества реагентов: 3,00 мл 2,0 моль/л АП, 1,50 мл 2,0 моль/л ССК. Концентрацию высаливателя (1,0 моль/л) создавали введением навески твердого препарата  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в общем объеме водной системы 10,0 мл. Поскольку исходные растворы ионов металлов приготовлены на 0,5 моль/л растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , то в систему вводили раствор гидроксида натрия для нейтрализации кислотности. Воронки встряхивали в течение 5 мин и оставляли до полного расслоения и просветления фаз (~30 мин). Органическую фазу отделяли от водной, а к последней приливали 1,50 мл и 0,75 мл растворов АП и ССК соответственно и проводили повторную экстракцию. В объединенных экстрактах анализировали содержание вышеперечисленных элементов атомно-эмиссионным методом с применением индуктивно-связанной плазмы (iCAP 6500), полученные данные представлены в Таблице 5.2.

Для построения градуировочных графиков готовили серию градуировочных растворов и бланк. Введение АП и ССК обязательно, так как они изменяют вязкость среды, что, в свою очередь, влияет на работу распылительной системы и сказывается на результатах определения.

Степень извлечения микроколичеств ионов  $\text{Ga(III)}$  не превышает 57 %, что коррелирует с данными, полученными при извлечении их макроколичеств (глава 3).

Степень извлечения Ga можно повысить до 82 %, если в расслаивающуюся систему вводить уротропин в количестве 0,1 моль/л.



Таблица 5.2 – Результаты определения микроколичеств ионов  $\text{Me}^{3+}$  в модельных растворах ( $C_{\text{АП}} = 0,60$  моль/л,  $C_{\text{ССК}} = 0,30$  моль/л,  $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 1,0$  моль/л,  $V_{\text{общ}} = 10,0$  мл,  $n = 3$ ,  $p = 0,95$ )

$\text{Me}^{3+}$	Введено $\text{Me}^{3+}$ , мкг	Найдено $\text{Me}^{3+}$ ( $\bar{x}$ ), мкг	$S_r$	Доверительный интервал, $\Delta x = \pm \frac{t_{f,n} \cdot S_n}{\sqrt{n}}$	$\lambda$ , нм
Fe	111,7	111,3	0,040	8,2	261,1
Tl	102,2	101,4	0,017	3,2	190,8
In	114,8	114,5	0,046	9,7	325,6
Sc	107,9	107,2	0,005	1,0	255,2
Ga	104,6	60,2	-	-	287,4

«-» – оценка правильности для определения ионов галлия не проводилась.

### 5.3. Экстракционное выделение и последующее спектральное определение микроэлементов в стандартном образце

Извлечение элементов из нитратных растворов вызывает особый интерес, так как в процессе пробоподготовки вскрытие проб, как правило, осуществляется азотной кислотой или ее смесью с серной. Расслаивающаяся система АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$ , доказавшая свою эффективность в сульфатных растворах, была исследована на возможность группового выделения микроколичеств элементов из азотнокислых растворов.

В качестве объекта выбраны стандартные растворы, приготовленные на 5 %  $\text{HNO}_3$  (Internal Standard Mix. Agilent Part Number: 5183-4681; Initial calibration verification standard. Agilent Part Number: 5183-4682). Состав и концентрации последних указаны в Приложении 2.

Методика эксперимента. 1,00 мл каждого эталона переносили в делительную воронку на 50 мл, вводили 3,00 мл 2,0 моль/л раствора АП и 1,50 мл ССК. Поскольку указанные стандарты приготовлены на 5 %  $\text{HNO}_3$ , то при экстракции приливали 0,8 мл 2,0 моль/л раствора  $\text{NaOH}$  для нейтрализации данной кислотности. В качестве высаливателя вводили сульфат натрия до концентрации 1,0 моль/л в объеме водной фазы  $V = 10,0$  мл. Экстракцию ионов металлов проводили в течение 5 мин., после отстаивания и разделения фаз к водной фазе приливали еще 1,50 мл АП и 0,75 мл ССК и проводили повторную экстракцию. Органическую фазу количественно переносили в мерную колбу на 100,0 мл и доводили дистиллированной водой до метки. В объединенных экстрактах атомно-эмиссионным методом с применением индуктивно-связанной плазмы определяли содержание входящих в состав эталона компонентов (Таблицы 5.3, 5.4) [95].

Таблица 5.3 – Количественное извлечение элементов экстракцией в системе АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$  ( $C_{\text{АП}} = 0,60$  моль/л,  $C_{\text{ССК}} = 0,30$  моль/л,  $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 1,0$  моль/л,  $V_{\text{общ}} = 10,0$  мл,  $n = 3$ ,  $p = 0,95$ ) [95]

Me	Введено Me, мкг	Найдено Me ( $\bar{x}$ ), мкг	Доверительный интервал, $\Delta x = \pm \frac{t_{f,n} \cdot S_n}{\sqrt{n}}$	$\lambda$ , нм
Fe	1000,0	997,5	73,3	261,1
In	10,00	9,88	0,84	325,6

Окончание таблицы 5.3

Sc	10,00	9,98	0,09	361,3
Tl	10,00	9,76	0,36	190,8
Mo	10,00	9,85	0,20	202,0
Th	10,00	9,66	0,71	401,9

Таблица 5.4 – Степень извлечения других элементов в ОФ ( $C_{АП} = 0,60$  моль/л,  $C_{ССК} = 0,30$  моль/л,  $C_{Na_2SO_4} = 1,0$  моль/л,  $V_{общ} = 10,0$  мл,  $n = 3$ ,  $p = 0,95$ )

Э	Е, %	Э	Е, %	Э	Е, %
Ag	29,8	Cr	2,0	Sb	-
Al	6,8	Cu	-	Se	-
As	20,6	Ge	28,4	Sr	1,4
Ba	20,3	K	3,4	Tb	-
Be	49,1	Li	4,4	U	95,5
Bi	80,2	Mg	1,7	V	80,0
Ca	3,0	Mn	-	Y	-
Cd	2,8	Ni	-	Zn	-
Co	-	Pb	9,4	Na	*

«-» – не обнаружены в экстракте,

\* – завышенные результаты из-за введения 1,0 моль/л  $Na_2SO_4$  в систему.

Аналитические сигналы обрабатывались программным обеспечением спектрометра, основываясь на построенных градуировочных линейных регрессиях с учетом коррекции фона (4,50 мл АП и 2,25 мл ССК), а также с учетом влияния спектральных наложений. Результат определения каждого элемента представлен как среднее из нескольких (обычно 3-х) параллельных измерений анализируемого образца. Пример состава калибровочных растворов приведен в Приложении 2.

Данные по извлечению микроколичеств в органическую фазу говорят о перспективности использования расслаивающейся системы АП – ССК –  $H_2O$  для группового извлечения ряда элементов из нитратных сред (Fe, In, Sc, Tl, Mo, Th).

Таким образом, из 33 элементов, присутствовавших в стандартных образцах, практически не извлекаются Co, Cu, Mn, Ni, Sb(III), Se, Tb, Y, Zn, Cr (2,0 %), Mg (1,7 %), Sr (1,4 %). Извлечение Al, Ca, Cd лежит в интервале от 2,8 до 6,8 %. Следует отметить высокую степень извлечения Be, Bi, U и V(V).

Примечание. Несмотря на одинаковую ионную силу раствора  $\text{NaNO}_3$  с концентрацией 3,0 моль/л в качестве высаливателя не столь эффективен по сравнению с 1,0 моль/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Так, в присутствии нитрата натрия степень извлечения некоторых элементов (%) уменьшается, например: Fe (93,1 %), In (88,9), Tl (13,2), Th (83,6), U (86,6).

#### 5.4. Химико-спектральное определение малых количеств элементов в расслаивающейся системе АП – $\text{Na}_2\text{SO}_4$ – $\text{H}_2\text{O}$

Содержание микроколичеств  $\text{Me}^{3+}$  в органической фазе определяли атомно-эмиссионным методом с применением индуктивно-связанной плазмы (iCAP 6500). В качестве анализируемых растворов выбраны стандартные образцы, в состав которых входит 33 элемента (Приложение 2).

*Методика эксперимента.* В делительную воронку на 50 мл вводили 3,00 мл 2,0 моль/л раствора АП, 1,00 мл каждого эталона, прибавляли 0,8 мл 2,0 моль/л раствора NaOH для нейтрализации 5 %  $\text{HNO}_3$ , на которой приготовлены стандартные растворы, и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  до 1,0 моль/л. Разбавляли полученную смесь дистиллированной водой до общего объема в 10 мл и встряхивали 5 мин. После отстаивания и разделения фаз к водной фазе приливали еще 1,50 мл АП и проводили повторную экстракцию. Органическую фазу количественно переносили в мерную колбу на 100,0 мл и доводили дистиллированной водой до метки. В объединенных экстрактах определяли содержание входящих в состав эталона компонентов (Таблица 5.5, Таблица 5.6).

Таблица 5.5 – Количественное извлечение элементов экстракцией в системе АП –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  –  $\text{H}_2\text{O}$  ( $C_{\text{АП}} = 0,60$  моль/л,  $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 1,0$  моль/л,  $V_{\text{общ}} = 10,0$  мл,  $n = 3$ ,  $p = 0,95$ )

Me	Введено Me, мкг	Найдено Me ( $\bar{x}$ ), мкг	Доверительный интервал, $\Delta x = \pm \frac{t_{f,n} \cdot S_n}{\sqrt{n}}$	$\lambda$ , нм
Fe	1000,00	987,5	72,6	261,1
In	10,00	9,54	0,81	325,6
Sc	10,00	9,68	0,09	361,3

Окончание таблицы 5.5

Mo	10,00	9,60	0,19	202,0
Th	10,00	9,59	0,71	401,9

Для построения градуировочных графиков готовилась серия растворов путем смешивания исходных многоэлементных стандартных растворов, и последующего разбавления с введением реагента (4,50 мл АП). Состав таких растворов приведен в Приложении 2. Построение градуировочной зависимости, обработка и хранение результатов калибровки выполнены в программном обеспечении спектрометра.

Приведенные результаты (Таблица 5.5) свидетельствуют о том, что расслаивающаяся система АП –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  –  $\text{H}_2\text{O}$  эффективна для группового выделения микроколичеств индия, скандия, молибдена, тория из смеси, содержащей, в том числе, 1,0 мг железа(III). При этом последнее также переходит на 99 % в органическую фазу. Другие элементы, включая Al, As, Be, Bi, Cd, имеют близкую степень извлечения, что и в случае водной системы АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$  (в присутствии  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Относительная ошибка определения 10,0 мкг In, Sc, Mo, Th и 1,0 мг Fe не превышает 4,7 %.

Таблица 5.6 – Степень извлечения других элементов в ОФ ( $C_{\text{АП}} = 0,60$  моль/л,  $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 1,0$  моль/л,  $V_{\text{общ}} = 10,0$  мл,  $n = 3$ ,  $p = 0,95$ )

Э	E, %	Э	E, %	Э	E, %
Ag	12,4	Cr	2,4	Sb	-
Al	8,8	Cu	-	Se	-
As	18,3	Ge	8,4	Sr	2,2
Ba	5,1	K	4,5	Tb	-
Be	45,2	Li	4,3	Tl	6,6
Bi	61,8	Mg	3,1	U	87,7
Ca	1,2	Mn	-	V	70,7
Cd	4,9	Ni	-	Y	-
Co	-	Pb	4,1	Zn	-
				Na	*

«-» – не обнаружены в экстракте,

\* – завышенные результаты из-за введения 1,0 моль/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в систему.

Следует отметить возможность прямого фотометрического определения железа в условиях системы, так как ионы Fe(III) образуют окрашенный комплекс с АП.

### 5.5. Анализ таблетки скандий-иттриевого оксалатного производства

В разных технологических схемах получения оксида скандия, как правило, выделяют три этапа: 1) вскрытие руды; 2) получение технического оксида скандия (или богатого скандием концентрата); 3) очистка с целью получения чистого ( $> 99\%$ ) оксида. Каждый из этапов состоит из ряда технологических операций и выделить скандий за одну операцию из какой-то группы элементов не позволяет ни один из известных способов. Экстракцию рационально применять для очистки скандиевых концентратов с содержанием скандия  $> 0,5\%$  [19].

В данной работе приведены сведения по анализу таблетки оксалатного производства скандия и иттрия. Для получения такой таблетки проводилось вскрытие тортвейтита сплавлением со щелочью с дальнейшим выщелачиванием и осаждение оксалатов при определенных условиях.

В нашем случае был проведен анализ третьего этапа в получении чистого оксида скандия. Таблетка содержала скандия  $13,1\%$ , иттрия –  $62,1\%$ , обнаруженные примеси составили не более  $3,56$  мкг/г пробы ( $0,0004\%$ ).

Разложение навесок измельченного образца, массой  $50,0$ ;  $52,2$  и  $53,1$  мг, проводили в  $10,0$  мл концентрированной  $\text{HNO}_3$ , используя лабораторную микроволновую систему закрытого типа для высокотемпературной подготовки проб Mars 5. Давление в герметичных сосудах составляло  $1,17$  МПа; температура смеси –  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Разложение протекало в течение  $25$  мин. Далее содержимое автоклавов количественно переносили в мерную колбу на  $100,0$  мл.

Для получения сведений об общем элементом составе был проведен атомно-эмиссионный спектральный анализ с применением ИСП. В качестве стандартных образцов использовались: Internal Standard Mix. Agilent Part Number: 5183-4681; Initial calibration verification standard. Agilent Part Number: 5183-4682. Состав стандартных образцов приведен в приложении. Результаты представлены в Таблице 5.7.

Как и предполагалось, основными компонентами являются скандий и итрий. Величины их концентраций имеют один порядок, другие найденные элементы содержатся в образце в значительно меньших количествах.



Экстракция компонентов в расслаивающейся системе АП – ССК – Н<sub>2</sub>О проводилась в оптимальных для извлечения условиях (АП : ССК = 2 : 1, V<sub>вф</sub>=10,0 мл, pH 1,5-2,0, высаливатель – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), по той же схеме, как и в главе 5 (методика 5.1). Анализ проводился методом комплексонометрического титрования (C(ЭДТА) = 0,01 моль/л), поскольку количества металлов в таблетке скандий-иттриевого производства для этого достаточны (Таблица 5.7).

Таблица 5.7 – Содержание различных элементов в таблетке скандий-иттриевого производства\*, \*\*

Э	мкг/г	Э	мкг/г	Э	мкг/г
Al	0,336	Ba	0,071	Ca	1,094
Cr	0,062	Fe	0,045	K	0,156
Mg	0,036	Mn	0,018	Mo	0,116
Na	1,341	Pb	0,034	Sc	1,31·10 <sup>5</sup>
Tb	0,177	V	0,070	Y	6,21·10 <sup>5</sup>

\* – элементы, имеющиеся в ст. образце, но не содержащиеся в таблетке скандий-иттриевого производства в таблицу не включены;

\*\* – в таблице приведено среднее из трех полученных для каждого элемента значений.

В дальнейшем для разложения масса навески была увеличена в пять раз (Таблица 5.8), объем кислоты – до 35 мл. Полученный раствор переносили в мерную колбу на 50,0 мл. Объем аликвоты для экстракции составлял 5,00 мл, также требовалась предварительная нейтрализация кислоты, на которой был приготовлен образец.

Таблица 5.8 – Определение количеств скандия и иттрия в таблетке скандий-иттриевого производства (моль/л: C(АП) = 0,60; C(ССК) = 0,30; C(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 1,0) V<sub>ВФ</sub> = 10,0 мл, λ = 520 нм, n = 3, p = 0,95)

Me <sup>3+</sup>	m навески образца, г	Найдено Me <sup>3+</sup> ( $\bar{x}$ ) в ОФ, мг/л	S <sub>r</sub>	Доверительный интервал, $\Delta x = \pm \frac{t_{f,n} \cdot S_n}{\sqrt{n}}$	Найдено Me <sup>3+</sup> ( $\bar{x}$ ) в ВФ, мг/л	S <sub>r</sub>	Доверительный интервал, $\Delta x = \pm \frac{t_{f,n} \cdot S_n}{\sqrt{n}}$
Sc <sup>3+</sup>	0,2514	656,1	0,013	15,7	2,29·10 <sup>-3</sup>	-	-
Y <sup>3+</sup>		9,71·10 <sup>-4</sup>	-	-	3106,1	0,014	79,9

«-» – статистическая обработка не проводилась.

Скандий количественно переходит в ОФ расслаивающейся системы, а иттрий остается в водной фазе. Для определения следовых количеств скандия в водной фазе и иттрия в органической вновь воспользовались методом атомно-эмиссионного спектрального анализа с применением ИСП (Таблица 5.8).

Оптимальным для экстракции скандия является диапазон pH 1,5-2,0. Поскольку иттрий, как более основной ион металла, в этом диапазоне не извлекается, то становится возможным их эффективное разделение. Иттрий можно перевести в ОФ расслаивающейся системы АП – ПК – Н<sub>2</sub>О при pH 5-6 согласно методике, описанной в работе [114].

Результаты также были подтверждены атомно-эмиссионным анализом на спектрометре ДФС-458. Параметры съемки приведены в Приложении 3. В полученных спектрах органической фазы отсутствуют самые чувствительные линии иттрия, что свидетельствует о том, что иттрий переходит в органическую фазу только в следовых количествах.

## ВЫВОДЫ

В данной работе приведены сведения об оптимальных условиях расслаивания и составе фаз в водных растворах, содержащих антипирин и высаливатель; антипирин, сульфосалициловую кислоту, высаливатель и без него в присутствии неорганических кислот и щелочи.

Расслаивание в системе АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$  происходит за счет химического взаимодействия АП, ССК и воды с образованием соли сульфосалицилата диантипиния, которая и является фазообразователем ОФ. Объем органической фазы увеличивается от 1,4 до 2 мл и более при введении неорганического высаливателя ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , моль/л – 0,5-1,0). Последний обладает высокой энергией гидратации ( $-\Delta G'_h$ , ккал/моль = 443), подавляет активность воды и, как следствие, вытесняет АП, ССК и продукт их взаимодействия в ОФ. Органическая фаза, кроме АП и ССК, содержит воду, отношение компонентов без высаливателя масс., %: АП – 44,8; ССК – 25,5;  $\text{H}_2\text{O}$  – 29,6. В присутствии  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (1,0 моль/л): АП – 50,2; ССК – 28,4;  $\text{H}_2\text{O}$  – 21,3. Несмотря на такое содержание воды, ОФ обладает высокой экстракционной емкостью, извлекая макроколичества, моль/л:  $\text{Fe}^{3+}$  – 0,092;  $\text{In}^{3+}$  – 0,115;  $\text{Tl}^{3+}$  – 0,175;  $\text{Sc}^{3+}$  – 0,260. Процесс расслаивания и извлечения комплексов происходит в одну стадию. Экстракция комплексов может протекать по различным механизмам, включая комплексы внедрения, смешанные комплексы (ион металла, АП, ССК, однозарядный анион) и ионные ассоциаты (внешняя сфера – протонированный катион АП, внутренняя – металлкомплексный анион). Во всех случаях извлекаемые комплексы сольватируются солью сульфосалицилата диантипиния.

Расслаивающаяся система АП –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , –  $\text{H}_2\text{O}$  отличается от предыдущей тем, что фазообразователем является гидратированный антипирин, при этом ОФ содержит масс., %: АП – 48,6;  $\text{H}_2\text{O}$  – 51,3. Экстракционная емкость ОФ невысокая, однако ее можно применять для концентрирования микроколичеств ионов металлов.

Таким образом, водные расслаивающиеся системы, содержащие антипирин, просты и доступны для извлечения как макро- так и микроколичеств катионов металлов, не требуют применения токсичных, легколетучих органических растворителей, безопасны для здоровья человека и окружающей среды и не требуют больших финансовых затрат.

## СОКРАЩЕНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В РАБОТЕ

АП	антипирин (1-фенил-2,3-диметилпиразол-5-он);
АС	алкилсульфонат;
БК	бензойная кислота;
ВКС	внутрикомплексное соединение;
ВФ	водная фаза;
ВФ <sub>1</sub>	водная фаза в системе АП – ССК – H <sub>2</sub> O;
ВФ <sub>2</sub>	водная фаза в системе АП – Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – H <sub>2</sub> O;
ДСК	дифференциальная сканирующая калориметрия;
ДТГ	дифференциально-термогравиметрическая кривая;
ДФГ	дифенилгуанидин;
ДХУК	дихлоруксусная кислота;
ИПС	изопропиловый спирт;
ИСП	индуктивно-связанная плазма;
МБУК	монобромуксусная кислота;
МИУК	монойодуксусная кислота;
ММ	молекулярная масса;
МХУК	моноклоруксусная кислота;
НСК	нафталин-2-сульфокислота;
ОФ	органическая фаза;
ОФ <sub>1</sub>	нижняя органическая фаза в системе АП – ССК – H <sub>2</sub> O;
ОФ <sub>2</sub>	верхняя органическая фаза в системе АП – Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – H <sub>2</sub> O;
ПАВ	поверхностно-активное вещество;
ПК	пирокатехин;
ПС	поляризующая способность;
ПЭГ	полиэтиленгликоль;
РЗЭ	редкоземельные элементы;
РЦ	резорцин;
СК	салициловая кислота;

ССК	сульфосалициловая кислота;
СТА	синхронный термический анализ;
ТГ	кривая термогравиметрического анализа;
ТХУК	трихлоруксусная кислота;
ТЭСА	триэтаноламиновые соли алкилсульфатов;
УТ	уротропин;
ЭДТА	динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты;
C	концентрация, моль/л;
D	коэффициент распределения;
E, %	степень извлечения;
Hal	галоген;
S	твердая фаза;
L	гомогенная система;
$L_1 + L_2$	двухфазная жидкая система;
$L_1 + L_2 + S$	двухфазная жидкая система, содержащая осадок;
K	константа диссоциации;
$K_{уст.}$	константа устойчивости;
$n_D$	показатель преломления;
$\rho$	плотность раствора;
M	моль/л;
$Me^{z+}$	ион металла;
Pu	пиридин;
$V_{ВФ}$	объем водной фазы, мл;
$V_{ОФ}$	объем органической фазы, мл;
$\lambda_{max}$	длина волны максимального светопоглощения, нм.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Золотов, Ю. А. В каких средах мы работаем / Ю. А. Золотов // Журн. аналит. химии. – 2003. – Т. 58, № 3. – С. 229.
2. Лобанов, Ф. И. Экстракция неорганических соединений расплавами органических веществ / Ф. И. Лобанов // Итоги науки и техники. Серия Неорганическая химия. – 1980. – Т. 7. – С. 84.
3. Зварова, Т. И. Экстракция комплексов металлов с водорастворимыми реагентами в двухфазных водных растворах полиэтиленгликоль – соль – вода – органический реагент / Т. И. Зварова, В. М. Шкинев, Г. А. Воробьева, Б. Я. Спиваков, Ю. А. Золотов // Журн. аналит. химии. – 1988. – Т. 43, № 1. – С. 37.
4. Ермолаева, Т. Н. Закономерности образования экстракционных систем на основе растворителей, смешивающихся с водой / Т. Н. Ермолаева // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и хим. технология. – 1998. – Т. 41, № 2. – С. 131.
5. Шевчук, И. А. Закономерности экстракции анионов в системе вода – неорганическая соль – полярный органический растворитель / И. А. Шевчук, А.Я. Махно // Украинский химический журн. – 1989. – Т. 55, № 4. – С. 398.
6. Махно, А. Я. Экстракция хелатов изопропанолом из концентрированных солевых растворов / А. Я. Махно, И. А. Шевчук // Укр. хим. журн. – 1992. – Т. 58, № 7. – С. 559.
7. Нифантьева, Т. И. Двухфазные водные системы на основе полиэтиленгликоля и неорганических солей / Т. И. Нифантьева, В. Матоушева, З. Адамцова, В. М. Шкинев // Высокомолекулярные соединения. – 1989. – Т. 31, № 10. – С. 2131.
8. Rogers, R. D. Aqueous biphasic systems for liquid-liquid extraction of f-elements utilizing polyethylene glycols / R. D. Rogers, A. H. Bond, C. B. Bauer // Separation science and technology. – 1993. – Vol. 28, № 1. – P. 139.
9. Rogers, R. D. Metal-ion separations in polyethylene glycol-based aqueous biphasic systems / R. D. Rogers, A. H. Bond, C. B. Bauer // Separation science and technology. – 1993. – Vol. 28, № 5. – P. 1091.
10. Eisenberg, H. Aqueous solutions of polyvinylsulfonic acids phase separation and specific interaction with ions, viscosity, conductance and potentiometry / H. Eisenberg, G. E. Ram Mohan // J. Phys. Chem. – 1959. – Vol. 63, № 5. – P. 671.
11. Альбертсон, П. О. Разделение клеточных частиц и макромолекул / П. О. Альбертсон. – М.: МИР, 1974. – 381 с.



12. Красноперова, А. П. Нетрадиционные экстракционные системы / А. П. Красноперова, В. В. Ткаченко, Г. Д. Юхно // Ученые записки Таврического национального ун-та им. В. И. Вернадского. Серия Биология, химия. – 2011. – Т. 24(63), № 3. – С. 132.
13. Зварова, Т. И. Жидкостная экстракция в системе водный раствор соли – водный раствор полиэтиленгликоля / Т. И. Зварова, В. М. Шкинев, Б. Я. Спиваков, Ю. А. Золотов // Доклады АН СССР. – 1983. – Т. 273, № 1. – С. 107.
14. Красноперова, А. П. ЯМР  $^1\text{H}$  и ИК спектры растворов полиэтиленгликолей / А. П. Красноперова, Ю. Н. Суров, Н. С. Пивненко // Журн. общей химии. – 1995. – Т. 65, № 12. – С. 2053.
15. Heymann, B. Elastic properties of poly(ethylene-glycol) studied by molecular dynamics stretching simulation / B. Heymann, H. Grubmüller // Chemical Physics Letters. – 1999. – Vol. 307. – P. 425.
16. Симонова, Т. Н. Экстракционное извлечение и определение разнзарядных ацидокомплексов скандия (III) и церия (VI) в двухфазных водных системах / Т. Н. Симонова, А. Н. Федотов // Вестник Харьковского нац. ун-та. Серия Химия. – 2007. – № 770, вып. 15(38). – С. 132.
17. Нифантьева, Т. И. Экстракция роданидных и галогенидных комплексов металлов в двухфазных водных системах полиэтиленгликоль – соль – вода / Т. И. Нифантьева, В. М. Шкинев, Б. Я. Спиваков, Ю. А. Золотов // Журн. аналит. химии. – 1989. – Т. 44, № 8. – С. 1368.
18. Комиссарова, Л. Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия / Л. Н. Комиссарова. – М. : УРСС, 2001. – 512 с.
19. Коршунов, Б. Г. Скандий / Б. Г. Коршунов, А. М. Резник, С. А. Семенов. – М. : Металлургия, 1987. – 184 с.
20. Яцимирский, К. Б. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов / К. Б. Яцимирский, Н. А. Костромина, В. А. Щека. – Киев : Наукова Думка, 1966. – 494 с.
21. Леснов, А. Е. Применение расслаивающихся систем вода – поверхностно-активное вещество – высаливатель для целей экстракции / А. Е. Леснов, С. А. Денисова, О. С. Кудряшова, А. В. Чепкасова, Е. Ю. Катаева, Н. Н. Мохнаткина // Журн. приклад. химии. – 2010. – Т. 83, № 8. – С. 1379.
22. Денисова, С. А. Фазовые равновесия в системах вода – тиоцианат калия – синтанол ДС-10 или синтанол АЛМ-10 / С. А. Денисова, О. С. Кудряшова, А. Е. Леснов, М. А. Попова // Вестник Пермского университета. Серия Химия. – 2011. – Вып. 3(3). – С. 83.

23. Кудряшова, О. С. Фазовые и экстракционные равновесия в системах вода – неорганический высаливатель – алкиловые эфиры полиэтиленгликоля / О. С. Кудряшова, С. А. Денисова, А. Е. Леснов, М. А. Попова // Журн. физ. химии. – 2008. – Т. 82, № 4. – С. 786.
24. Головкина, А. В. Фазовые и экстракционные равновесия в системе вода – синтамид-5 – карбонат калия / А. В. Головкина, С. А. Денисова, О. С. Кудряшова, А. Е. Леснов, Е. В. Мошева // Вестник Пермского университета. Серия Химия. – 2012. – Вып. 1 (5). – С. 47.
25. Леснов, А. Е. Фазовые и экстракционные равновесия в системе вода – хлорид аммония – синтамид-5 / А. Е. Леснов, О. С. Кудряшова, С. А. Денисова, А. В. Чепкасова // Журн. физ. химии. – 2008. – Т. 82, № 6. – С. 1180.
26. Кудряшова, О. С. Фазовые равновесия в системах вода – сульфаты щелочных металлов или аммония – оксифос-Б / О. С. Кудряшова, Н. Н. Мохнаткина, А. Е. Леснов, С. А. Денисова // Журн. неорг. химии. – 2010. – Т. 55, № 10. – С. 1712.
27. Кудряшова, О. С. Фазовые равновесия в системах вода – оксифос Б – соли алюминия / О. С. Кудряшова, А. Е. Леснов, С. А. Денисова, В. В. Некрасова, Н. Н. Останина // Вестник Пермского университета. Серия Химия. – 2012. – Вып. 3(7). – С. 108.
28. Леснов, А. Е. Фазовые и экстракционные равновесия в системах вода – алкилсульфонаты – неорганический высаливатель / А. Е. Леснов, О. С. Кудряшова, С. А. Денисова // Вестник Пермского университета. Серия Химия. – 2011. – Вып. 1(1). – С. 71.
29. Кудряшова, О. С. Растворимость в системах вода – катамин-АБ – хлориды щелочных металлов или аммония / О. С. Кудряшова, К. А. Бортник, Е. Ю. Чухланцева, А. Е. Леснов // Журн. неорг. химии. – 2013. – Т. 58, № 2. – С. 290.
30. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – 3-е изд., стер. – М. : Химия, 1967. – 390 с.
31. Tagashira, S. Surfactant gel extraction of gold(III), palladium(II), platinum(II), and lead(II) as thiourea-complexes / S. Tagashira, S. Kimoto, K. Nozaki, Y. Murakami // Analytical Sciences. – 2009. – Vol. 25, № 5. – P. 723.
32. Murakami, Y. An X-ray study of the surfactant gel extraction method separation mechanism and its application to separate nickel(II) from copper(II) and as ammine-complexes using the anionic surfactant SDS / Y. Murakami, A. Kajii, Y. Sasaki, K. Nozaki, I. Fujiwara, S. Tagashira // Solvent extraction research and development, Japan. – 2010. – Vol. 17. – P. 237.

33. Nakai, T. The ion-pair formation between dodecylsulfate and ammine-complexes of copper(II), nickel(II), zinc(II), palladium(II) and platinum(II), and the extraction behavior of the ammine-complexes by using sodium dodecylsulfate / T. Nakai, Y. Murakami, Y. Sasaki, S. Tagashira // *Talanta*. – 2005. – Vol. 66, № 1. – P. 45.
34. Teng, H. Extraction separation of BSA in aqueous two-phase systems of anionic and cationic surfactant mixtures / H. Teng, N. Li, X. Zhu, Y. Chen // *Journal of dispersion science and technology*. – 2011. – Vol. 32, № 6. – P. 829.
35. Леснов, А. Е. Гель-экстракция поверхностно-активными веществами / А. Е. Леснов, С. А. Денисова // *Вестник Пермского университета. Серия Химия*. – 2014. – Вып. 1(13). – С. 79.
36. Murakami, Y. The separation of platinum(II), palladium(II) and rhodium(III) by surfactant gel extraction and an abnormal dependence of metal concentrations on the extractability of chloro-complexes into the cationic surfactant phase / Y. Murakami, Y. Dobashi, Y. Sasaki, I. Fujiwara, A. Noritaka, S. Tagashira // *Solvent extraction research and development, Japan*. – 2008. – Vol. 15. – P. 121.
37. Dobashi, Y. The separation of platinum(II) and palladium(II) and rhodium(III) by surfactant gel extraction (part II) / Y. Dobashi, Y. Murakami, I. Fujiwara, A. Noritaka, S. Tagashira // *Solvent extraction research and development, Japan*. – 2009. – Vol. 16. – P. 133.
38. Межов, Э. А. Экстракция аминами и четвертичными аммониевыми основаниями : справочник / Э. А. Межов. – М. : Энергоатомиздат, 1999. – 376 с.
39. Денисова, С. А. Экстракция тиоцианатных комплексов ионов металлов в системе вода – катамин АБ – хлорид натрия / С. А. Денисова, А. Е. Леснов, А. А. Тризна, Е. Ю. Чухланцева // *Вестник Пермского университета. Серия Химия*. – 2013. – Вып. 1(9). – С. 69.
40. Крупаткин, И. Л. О тройных системах, содержащих двойные в состоянии скрытого расслаивания / И. Л. Крупаткин, Е. П. Роженцова // *Журн. физ. химии*. – 1971. – Т. 45, № 3. – С. 556.
41. Балтгалве, И. В. Экстракция тория(IV) в расслаивающейся системе вода – дифенилгуанидин – трихлоруксусная кислота / И. В. Балтгалве, Г. П. Рудзит, Б. И. Петров, Н. Б. Пуце // *Изв. АН Латв. ССР. Серия Химия*. – 1988. – № 5. – С. 582.
42. Rudzitis, G. Extraction of metal ions in stratifying systems water - trichloroacetic acid – guanidine – mineral acid / G., I. Baltgalve // *Int. Solv. Extr. Conf. 1990. (ISEC), Abstr. Kyoto*. – 1990. – P. 107.

43. Шляпников, Д. С. Разделение фаз и комплексообразование в системе вода –  $\text{SO}_2$  – иодид N-метилпиридиния / Д. С. Шляпников // Журн. общей химии. – 1970. – Т. 40, № 5. – С. 956.
44. Шляпников, Д. С. Взаимодействие галогеналкилатов азотсодержащих гетероциклов с двуокисью серы в водном растворе / Д. С. Шляпников // Химия гетероциклических соединений. – 1972. – № 7. – С. 966.
45. Шляпников, Д. С. Разделение жидких фаз и распределение металлов в системах вода – иодистые N-алкилпиридинии / Д. С. Шляпников // Доклады АН СССР. – 1977. – Т. 236, № 6. – С. 1434.
46. Шляпников, Д. С. Распределение металлов при расслоении в системах вода –  $\text{SO}_2$  – иодистые N-алкилпиридинии / Д. С. Шляпников // Журн. общей химии. – 1978. – Т. 4, № 1. – С. 17.
47. Шляпников, Д. С. Комплексы меди и золота в расслаивающейся системе  $\text{PyR}^+ \text{I} - \text{H}_2\text{O} - \text{SO}_2$  / Д. С. Шляпников // Журн. неорг. химии. – 1983. – Т. 28, № 9. – С. 2281.
48. Ерофеева, Л. И. Равновесие жидких фаз в системе триэтиламин – вода – салициловая кислота / Л. И. Ерофеева, Е. Ф. Журавлев // Учен. зап. Перм. ун-та. – 1966. – № 166. – С. 46.
49. Ерофеева, Л. И. Равновесие жидких фаз в системе триэтиламин – вода – антраниловая кислота / Л. И. Ерофеева, Е. Ф. Журавлев // Учен. зап. Перм. ун-та. – 1966. – № 166. – С. 54.
50. Журавлев, Е. Ф. О системах с нижней тройной критической точкой / Е. Ф. Журавлев // Журн. общей химии. – 1958. – Т. 29, № 10. – С. 3178.
51. Крупаткин, И. Л. Исследование фазовых равновесий в системе пиридон – салициловая кислота – вода / И. Л. Крупаткин // Журн. общей химии. – 1955. – Т. 25, № 12. – С. 2189.
52. Петров, Б. И. Фазовые равновесия и распределение элементов в системах вода – диантипирилметан или его производное – органическая кислота / Б. И. Петров, А. Е. Леснов, С. А. Денисова // Известия АГУ. – 2004. – № 33. – С. 30.
53. Леснов, А. Е. Экстракционные равновесия в системах различных типов, содержащие производные пиразолона : автореф. дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.04 / Леснов Андрей Евгеньевич. – Пермь, 2004. – 36 с.
54. Петров, Б. И. Фазовые равновесия в водных расслаивающихся системах с антипирином (тиопирином) и трихлоруксусной кислотой / Б. И. Петров, В. М. Чукин, Т. П. Яковлева // Журн. общей химии. – 1991. – Т. 61, № 5. – С. 1052.

55. Егорова, Л. С. Физико-химический анализ расслаивающихся систем вода – антипирин (тиопирин, дитиопирилметан) – трихлоруксусная кислота, ортофосфорная кислота при 25 °С и их экстракционные возможности : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.00 / Егорова Людмила Сергеевна. – Барнаул, 2004. – 144 с.

56. Журавлев, Е. Ф. О системах с верхней тройной критической точкой / Е. Ф. Журавлев // Учен. зап. Молот. ун-та. – 1954. – Т. 8, вып. 3. – С. 3.

57. Рогожников, С. И. Аналитическое использование экстракции элементов в расслаивающихся системах, образованных водой, антипирином и хлоруксусными кислотами : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.02 / Рогожников Сергей Иванович. – Рига, 1985. – 16 с.

58. Крупаткин, И. Л. О теории расслаивания жидкостей / И. Л. Крупаткин // Журн. неорг. химии. – 1956. – Т. 26, № 6. – С. 1210.

59. Крупаткин, И. Л. О возникновении расслаивания в тройных системах с гомогенными двойными / И. Л. Крупаткин // Журн. общей химии. – 1956. – Т. 26, № 2. – С. 370.

60. Крупаткин, И. Л. Приложение способа двух растворителей к изучению взаимодействия в жидких системах / И. Л. Крупаткин // Журн. общей химии. – 1957. – Т. 27, № 3. – С. 567.

61. Крупаткин, И. Л. О способе двух растворителей / И. Л. Крупаткин // Журн. общей химии. – 1955. – Т. 25, № 12. – С. 2189.

62. Крупаткин, И. Л. Исследование иррациональных систем способом двух растворителей / И. Л. Крупаткин // Журн. общей химии. – 1957. – Т. 27, № 5. – С. 1113.

63. Крупаткин, И. Л. О поведении двойных скрытно расслаивающихся систем в тройных системах / И. Л. Крупаткин, Е. П. Роженцова // Журн. физич. химии. – 1970. – Т. 44, № 4. – С. 1036.

64. Петров, Б. И. Об использовании расслаивающихся систем с пограничной тройной системой антипирин – монохлоруксусная кислота – вода для экстракции элементов / Б. И. Петров, С. И. Рогожников, Т. П. Яковлева // Журн. прикл. химии. – 1992. – Т. 65, № 5. – С. 1000.

65. Петров, Б. И. Распределение элементов в расслаивающейся системе вода – антипирин – галогензамещенные уксусной кислоты / Б. И. Петров, С. И. Рогожников // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и хим. технология. – 1985. – Т. 28, № 8. – С. 40.

66. Петров, Б. И. Аналитическое использование экстракции элементов в расслаивающейся системе вода – антипирин – монохлоруксусная кислота /

Б. И. Петров, С. И. Рогожников // Журн. аналит. химии. – 1985. – Т. 40, № 2. – С. 247.

67. Пирсон, Р. Дж. Жесткие и мягкие кислоты и основания / Р. Дж. Пирсон // Успехи химии. – 1971. – Т. 40, № 7. – С. 1259.

68. А. с. 1125544 СССР, МКИ<sup>3</sup> G 01 N 31/22, B 01 D 11/04. Способ определения кобальта / Б. И. Петров, С. И. Рогожников, Н. Н. Тарасова (СССР). – № 3541805/23–26; заявл. 19.01.83; опубл. 23.11.84, Бюл. № 43. – 4 с.

69. Петров, Б. И. Новый вариант роданидного метода определения кобальта / Б. И. Петров, С. И. Рогожников, Н. Н. Тарасова // Заводская лаборатория. – 1984. – Т. 50, № 9. – С. 9.

70. Петров, Б. И. Распределение элементов в расслаивающихся системах вода – антипирин – галогензамещенные уксусной кислоты / Б. И. Петров, С. И. Рогожников // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и хим. технология. – 1985. – Т. 28, № 8. – С. 40.

71. Яковлева, Т. П. Растворимость антипирина в водных растворах монобромуксусной и серной кислот при 20°C / Т. П. Яковлева, Б. И. Петров, В. М. Чукин, И. В. Детнева // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и хим. технология. – 1992. – Т. 35, № 9. – С. 52.

72. Петров, Б. И. Образование новых экстракционных систем при протолитическом взаимодействии и высаливании органических соединений / Б. И. Петров, Т. П. Яковлева, В. М. Чукин, Л. С. Егорова // Журн. прикл. химии. – 1993. – Т. 66, № 8. – С. 1751.

73. А. с. 1357760 СССР, МКИ<sup>3</sup> G 01 N 1/28. Способ выделения галлия из водных растворов, содержащих хлоруксусную кислоту / Б. И. Петров, С. И. Рогожников (СССР). – № 3975107/31–26; заявл. 14.11.85; опубл. 07.12.87, Бюл. № 45. – 2 с.

74. Петров, Б. И. Об устранении основного недостатка процессов жидкостной экстракции неорганических соединений / Б. И. Петров, Г. Ю. Афендикова // Журн. прикл. химии. – 1985. – Т. 58, № 10. – С. 2194.

75. А. с. 1130762 СССР, МКИ<sup>3</sup> G 01 N 1/28, B 01 D 11/04. Способ выделения хрома(III) из растворов / Б. И. Петров, С. И. Рогожников, Т. П. Яковлева, М. Р. Трошева (СССР). – № 3541807/23–26; заявл. 19.01.83; опубл. 23.12.84, Бюл. № 47. – 3 с.

76. Петров, Б. И. Экстракция металлов солями антипирина и диантипирилметана из неводных растворов, а также в системах без органического растворителя / Б. И. Петров, В. П. Живописцев // Talanta. – 1987. – Vol. 34, № 1. – Р. 175.



77. Никурашина, Н. И. Метод сечений. Применение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем / Н. И. Никурашина, Р. П. Мерцлин. – Саратов: Саратовский ун-т, 1969. – 121 с.

78. Денисова, С. А. Жидкофазные и экстракционные равновесия в системах вода – антипирин или его производное – нафталин-2-сульфокислота : дисс. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Денисова Светлана Александровна. – Пермь, 2000. – 142 с.

79. Петров, Б. И. Межфазное распределение некоторых элементов в системе вода – антипирин – нафталин-2-сульфокислота / Б. И. Петров, С. А. Денисова, А. Е. Леснов, Г. Е. Шестакова // Изв. Вузов. Химия и хим. Технология. – 1999. – Т. 42, № 1. – С. 21.

80. Диантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты – Учен. зап. Перм. ун-та, 1974. – № 324. – 280 с.

81. Петров, Б. И. Антипирин как аналитический реагент (обзор) / Б. И. Петров, С. И. Рогожников // Органические реагенты в аналитической химии. – Пермь, 1985. – С. 3.

82. Дегтев, М. И. Физико-химические свойства антипирина и его производных / М. И. Дегтев, Е. Н. Аликина. – Пермь : Перм. гос. ун-т, 2009. – 174 с.

83. Петров, Б. И. Фазовые равновесия и распределение элементов в системах вода – антипирин – органическая кислота / Б. И. Петров, А. Е. Леснов, С. А. Денисова // Известия АГУ. – 2003. – № 3(29). – С. 28.

84. Дегтев, М. И. Экстракция в аналитической химии: учебное пособие по спецкурсу / М. И. Дегтев. – 3-е изд., перераб. и доп. – Пермь : Перм. гос. ун-т, 2012. – 131 с.

85. Дегтев, М. И. Расслаивающаяся система антипирин – сульфосалициловая кислота – вода для извлечения и определения макроколичеств ионов индия (III) / М. И. Дегтев, А. А. Юминова, Е. Н. Аликина // Вода: химия и экология. – 2014. – № 1(66). – С. 86.

86. Коган, В. Б. Справочник по растворимости: в 2 т. – Т. 1, кн. 1. – М. –Л. : Изд-во АН СССР, 1961. – 470 с.

87. Логинова, О. Б. Новые расслаивающиеся системы с производными пиразолона в задачах мониторинга / О. Б. Логинова, С. В. Темерев // Теория и практика электроаналитической химии: сб. тр. симп. – Томск : Изд-во Томского политехн. ун-та, 2010. – С. 118.

88. Логинова, О. Б. Применение новых расслаивающихся систем с производными пиразолона для извлечения и определения ионов меди, свинца, кадмия и

цинка из водных растворов / О. Б. Логинова, С. В. Темерев // Известия АГУ. – 2011. – № 3/1(71). – С. 126.

89. Темерев, С. В. Экстракционная вольтамперометрия микроэлементов / С. В. Темерев, Б. И. Петров, О. Б. Логинова // Известия АГУ. – 2007. – № 3(55). – С. 93.

90. Попова, О. Н. Закономерности распределения олова(II, IV) и свинца(II) в расслаивающихся системах антипирина, его производных, салициловой и сульфосалициловой кислот : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Попова Ольга Николаевна. – Пермь, 2013. – 146 с.

91. Antiryrine [<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2206>]; Sulfosalicylic acid [<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7322>].

<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>. [Электронный ресурс].

92. Акимов, В. К. Комплексные соединения антипирина и некоторых его производных (обзор) / В. К. Акимов, А. И. Бусев // Журн. аналит. химии. – 1971. – Т. 26, № 1. – С. 134.

93. Акимов, В. К. О строении соединений антипирина и некоторых его производных с металлами / В. К. Акимов, А. И. Бусев, Б. Е. Зайцев, В. П. Живописцев // Журн. общей химии. – 1967. – Т. 37, № 3. – С. 658.

94. Дегтев, М. И. Расслаивающаяся система с антипирином и сульфосалициловой кислотой для экстракции ионов металлов / М. И. Дегтев, А. А. Юминова, О. Н. Попова, М. Д. Копылова // Вестник Пермского университета. Серия Химия. – 2014. – № 1(13). – С. 28.

95. Дегтев, М. И. Способ концентрирования микроколичеств галлия, индия, железа (III), скандия и таллия (III) без применения органического растворителя / М. И. Дегтев, А. А. Юминова, А. С. Максимов // Вода: химия и экология. – 2015. – № 10(88). – С. 73.

96. Дегтев, М. И. Расслаивающиеся системы антипирина, сульфосалициловой кислоты, сульфата натрия и воды для извлечения макроколичеств ионов металлов / М. И. Дегтев, А. А. Юминова, А. А. Аминджанов, А. С. Максимов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2014. – Т. 57, № 4. – С. 315.

97. Бусев, А. И. Производные пиразолона как аналитические реагенты / А. И. Бусев, В. К. Акимов, С. И. Гусев // Успехи химии. – 1965. – Т. 34, №3. – С. 565.

98. Дегтев, М. И. Распределение ионов железа(III) в расслаивающейся системе антипирина, сульфосалициловой кислоты и высаливателя / М. И. Дегтев, А. А. Юминова, М. Д. Копылова // Приволжский научный вестник. . – 2013. – № 11(27). – С. 32.

99. Основы аналитической химии: в 2 кн. / под ред. Ю. А. Золотова – 3-е изд. – Кн. 2. Методы химического анализа. М. : Высшая школа, 2004. – 503 с.
100. Пешкова, В. М. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии : учебное пособие / В. М. Пешкова, М. И. Громова. – М. : Высшая школа, 1976. – 280 с.
101. Плющев, В. Е. Химия и технология редких и рассеянных элементов : учебное пособие / В. Е. Плющев, С. Б. Степина, П. И. Федоров. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высшая школа, 1976. – 308 с.
102. Дымов, А. М. Аналитическая химия галлия / А. М. Дымов, А. П. Савостин. – М. : Наука, 1968. – 256 с.
103. Бусев, А. И. Аналитическая химия индия / А. И. Бусев. – М. : Изд-во АН СССР, 1958. – 243 с.
104. Пат. 2555463. Российская Федерация, МПК G 01 N 31/00, C 01 G 15/00, B 01 D 11/04. Способ извлечения ионов индия(III) / М. И. Дегтев, А. А. Юминова, Е. Н. Аликина; заявитель и патентообладатель Пермский государственный национальный исследовательский университет. – № 2013134583/05; заявл. 23.07.13; опубл. 27.01.15, Бюл. № 3. – 9 с.
105. Коренман, И. М. Аналитическая химия таллия / И. М. Коренман. – М. : Изд-во АН СССР, 1960. – 173 с.
106. Комиссарова, Л. Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия / Л. Н. Комиссарова. – М. : Эдиториал УРСС, 2001. – 512 с.
107. Живописцев, В. П. К вопросу о составе комплексов скандия с диантипирилметаном, экстрагирующихся из кислых сред / В. П. Живописцев, И. С. Калмыкова // Учен. зап. Перм. ун-та. – 1968. – № 178. – С. 183.
108. Живописцев, В. П. Комплексообразование в системе скандий – диантипирилметан - иодид / В. П. Живописцев, И. С. Калмыкова // Журн. неорган. химии. – 1965. – Т. 10, № 5. – С. 1126.
109. Живописцев, В. П. Нитратные, роданидные и йодидные комплексы скандия с диантипирилметаном / В. П. Живописцев, И. С. Калмыкова // Учен. зап. Перм. ун-та. – 1970. – № 207. – С. 192.
110. Живописцев, В. П. Экстракционное отделение скандия от других элементов в виде роданидного комплекса и диантипирилметаном / В. П. Живописцев, И. С. Калмыкова // Учен. Зап. Перм. ун-та. – 1963. – Т. 25, вып. 2. – С. 120.
111. Калмыкова, И.С. Комплексные соединения скандия с диантипирилметаном и их применение в неорганическом анализе : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.02 / Калмыкова Ия Спиридоновна. – Пермь, 1965. – 214 с.

112. Некрасов, Б. В. Основы общей химии: в 2 т. – Т. 2. – М.: Химия, 1973. – 688 с.

113. Ватолин, Н. А. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов / Н. А. Ватолин, Э. А. Пастухов. – М. : Химия, 1980. – 192 с.

114. Денисова, С. А. Фазовые и экстракционные равновесия в системе антипирин – пирокатехин – вода / С. А. Денисова, О. С. Кудряшова, А. Е. Леснов, Е. А. Сазонова // Журн. общей химии. – 2007. – Т. 77, № 11. – С. 1794.

Таблицы функциональных зависимостей показателя преломления жидких фаз от состава навесок в системе АП – ССК – H<sub>2</sub>O.

Таблица П.1 – Сечение I (10 % АП, 90 % воды)

№	Масс. % АП	Масс. % ССК	Масс. % воды	Состояние	n <sub>D</sub> водн / n <sub>D</sub> орг
1	9,8	2,0	88,2	L	1,3570
2	9,6	4,0	86,4	L	1,3595
3	9,5	5,0	85,5	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>	1,3524/1,4761
4	9,3	7,0	83,7	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>	1,3516/1,4917
5	9,1	9,0	81,9	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>	1,3506/1,4920
6	9,0	10,0	81,0	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>	1,3486/1,4923
7	8,7	13,0	78,3	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub> +S	-
9	8,5	15,0	76,5	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub> +S	-
10	8,0	20,0	72,0	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub> +S	-
11	7,5	25,0	67,5	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub> +S	-
12	7,0	30,0	63,0	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub> +S	-

Таблица П.2 – Сечение II (20 % АП, 80 % воды)

№	Масс. % АП	Масс. % ССК	Масс. % воды	Состояние	n <sub>D</sub> водн/n <sub>D</sub> орг
1	19,0	5,0	76,0	L	1,3843
2	18,6	7,0	74,4	L	1,3866
3	18,4	8,0	73,6	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>	1,3765/1,4653
4	18,2	9,0	72,8	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>	1,3645/1,4750

Окончание таблицы П.2

5	18,0	10,0	72,0	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>	1,3605/1,4810
6	17,8	11,0	71,2	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>	1,3563/1,4860
7	17,4	13,0	69,6	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>	1,3510/1,4917
8	17,0	15,0	68,0	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub> +S	-
9	16,0	20,0	64,0	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub> +S	-
10	15,0	25,0	60,0	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub> +S	-
11	14,4	28,0	57,6	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub> +S	-
12	14,0	30,0	56,0	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub> +S	-

Таблица П.3 – Сечение III (30 % АП, 70 % воды)

№	Масс. % АП	Масс. % ССК	Масс. % ВОДЫ	Состояние	n <sub>D</sub> водн / n <sub>D</sub> орг
1	27,9	7,0	65,1	L	1,4100
2	27,0	10,0	63,0	L	1,4134
3	26,4	12,0	61,6	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>	1,3840/1,4500
4	25,5	15,0	59,5	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>	1,3590/1,4830
5	24,6	18,0	57,4	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>	1,3534/1,4930
6	24,0	20,0	56,0	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>	1,3546/1,4923
7	23,1	23,0	53,9	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>	1,3565/1,4879
8	22,5	25,0	52,5	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>	1,3618/1,4776
9	21,9	27,0	51,1	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub> +S	-
10	21,6	28,0	50,4	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub> +S	-
11	21,0	30,0	49,0	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub> +S	-



Таблица П.4 – Сечение IV (40 % АП, 60 % воды)

№	Масс. % АП	Масс. % ССК	Масс. % воды	Состояние	$n_D$ водн / $n_D$ орг
1	36,0	10,0	54,0	L	1,4385
2	34,0	15,0	51,0	L	1,4433
3	33,2	17,0	49,8	$L_1+L_2$	1,3732/1,4667
4	32,4	19,0	48,6	$L_1+L_2$	1,3620/1,4696
5	32,0	20,0	48,0	$L_1+L_2$	1,3595/1,4830
6	30,8	23,0	46,2	$L_1+L_2$	1,3560/1,4900
7	30,0	25,0	45,0	$L_1+L_2$	1,3554/1,4875
8	29,2	27,0	43,8	$L_1+L_2+S$	-
9	28,8	28,0	43,2	$L_1+L_2+S$	-
10	28,0	30,0	42,0	$L_1+L_2+S$	-

Таблица П.5 – Сечение V (50 % АП, 50 % воды)

№	Масс. % АП	Масс. % ССК	Масс. % воды	состояние	$n_D$ водн/ $n_D$ орг
1	45,0	10,0	45,0	$L_1+L_2+S$	-
2	42,5	15,0	42,5	$L_1+L_2+S$	-
3	41,5	17,0	41,5	$L_1+L_2+S$	-
4	40,0	20,0	40,0	$L_1+L_2+S$	-
5	37,5	25,0	37,5	$L_1+L_2+S$	-
6	35,0	30,0	35,0	$L_1+L_2+S$	-

Пример состава рабочих стандартных растворов

Исходные стандартные растворы	Концентрация, мг/л	Элементы	Калибровочные растворы, мкг/л		
			2	20	200
Agilent Part Number: 5183-4681	10 мг/л	Li, Sc, Ge, Y, In, Tb, Bi			
Agilent Part Number: 5183-4682	1000 мг/л	Fe, K, Ca, Na, Mg	200	2000	20000
	100 мг/л	Sr	20	200	2000
	10 мг/л	Ag, Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V, Zn, Th, U	2	20	200

Проведение анализа на спектрометре ДФС-458  
с фотоэлектрической приставкой ДЭП-454

Экстракт (органическую фазу), содержащий скандий, переносили в тигель на 20 мл, вносили навеску спектральночистого угольного порошка (120,0 мг), добавляли 1,0 мл 5 %  $\text{NH}_4\text{OH}$  в термостате при 120 °С в течение 30 мин. тигель переносили в муфельную печь, нагревали до 400 °С и выдерживали еще 30 мин. Содержимое тигля, после охлаждения тщательно перемешивали и полученную смесь набивали в два угольных электрода с диаметром отверстия 3,6 мм. Спектры снимали в режиме: сила тока (I) – 7 А, время экспозиции – 30 с., промежуточная диафрагма – 5 мм., аналитический промежуток – 1,7 мм, спектральная линия Y – 324,228 нм.

*Научное издание*

**Юминова Александра Александровна**  
**Дегтев Михаил Иванович**

**Расслаивающиеся системы  
на основе антипирина для извлечения макро-  
и микроколичеств ионов металлов**

Монография

Издается в авторской редакции  
Компьютерная вёрстка: *О. К. Кардакова*

---

Подписано в печать 20.03.2020. Формат 60×84/16.  
Усл. печ. л. 6,28. Тираж 100 экз. Заказ 10

---

Издательский центр  
Пермского государственного  
национального исследовательского университета.  
614990 г. Пермь, ул. Букирева, 15

Отпечатано на ризографе  
ООО Учебный центр «ИНФОРМАТИКА»  
614990 г. Пермь, ул. Букирева, 15