

УДК 542.61:547.775

DOI 10.17072/2223-1838-2021-2-126-138

И.А. Стариченко, М.И. Дёгтев, Ю.Б. Ельчищева, П.В. Мельников

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Россия, Пермь

**ЭКСТРАКЦИЯ МАКРОКОЛИЧЕСТВ ИОНОВ СКАНДИЯ (III)
В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ АНТИПИРИН – БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА – ВОДА
БЕЗ ПРИМЕНЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ**

Определены оптимальные условия расслаивания водной системы, содержащей антипирин, бензойную кислоту, хлороводородную или азотную кислоты, неорганические высаливатели и воду при 85°C. Образующаяся органическая фаза содержит соль бензоат антипириния, который является фазообразователем. Показано, что концентрация хлороводородной и азотной кислот в интервале 0,01–0,20 моль/л способствует расслаиванию системы, а выше 0,4 моль/л приводит к гомогенизации. Найдены условия количественного или максимального извлечения макроколичеств скандия (III) в исследованных системах и определена их экстракционная емкость. Неорганические высаливатели обеспечивают расслаивание даже в присутствии 0,5 моль/л хлороводородной или азотной кислоты, при этом значительно повышается степень извлечения ионов скандия (III).

Ключевые слова: расслаивающиеся системы; антипирин; бензойная кислота; хлороводородная кислота; азотная кислота; неорганические высаливатели; экстракция; скандий (III).

Поступила в редакцию 02.03.2021; после доработки 12.05.2021; принята к публикации 25.05.2021

I.A. Starichenko, M.I. Degtev, Y. B. Elchishcheva, P.V. Melnikov

Perm State University, Russia, Perm

**EXTRACTION OF MACRO QUANTITIES OF SCANDIUM (III)
IN ANTIPYRINE – BENZOIC ACID – WATER SEGREGATE SYSTEM
WITHOUT THE USE OF ORGANIC SOLVENTS**

The optimal conditions of separation of aqueous system containing antipyrine, benzoic acid, hydrochloric or nitric acids, inorganic salting-out agents, and water at 85 ° C have been determined. The resulting organic phase contains the antipyrinium benzoate salt, which is a phase former. It is shown that the concentration of hydrochloric and nitric acids in the range of 0,01–0,20 mol/l promotes the stratification of the system, and above 0.4 mol l leads to homogenization. The conditions for the quantitative or maximum extraction of macroquantities of scandium (III) in the studied systems were found and their extraction capacity was determined. Inorganic salting-out agents provide separation even in the presence of 0,5 mol/l hydrochloric or nitric acid, while the degree of extraction of scandium (III) ions is significantly increased.

Keywords: segregating system; antipyrine; benzoic acid; hydrochloric acid; nitric acid; inorganic salting-out agents; extraction; scandium (III).

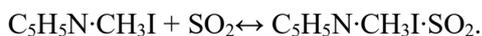
Received 02.03.2021; revised 12.05.2021; accepted 25.05.2021

© Стариченко И.А., Дёгтев М.И., Ельчищева Ю.Б., Мельников П.В., 2021



Данная статья распространяется на условиях лицензии
Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная.

Во второй половине XX столетия были предложены различные варианты экстракции ионов металлов в расслаивающихся системах без органического растворителя. Без сомнения, можно отметить работы Д. Шляпникова [1–3], в которых показано, что при насыщении диоксидом серы водных растворов иодметилата пиридиния происходит расслаивание с образованием двух жидких фаз. Одна из них – тяжелое «масло» – не смешивается с водой и содержит высокую концентрацию SO₂. Взаимодействие последнего с иодметилатом пиридиния в водном растворе протекает по уравнению [2]:



Образовавшийся малорастворимый комплекс выделяется в виде новой органической фазы (ОФ), в которой соотношение SO₂: иодметилат пиридиния равно 1 : 1. Дальнейшие исследования Д. Шляпникова по распределению катионов металлов в такой системе показали, что в ОФ экстрагируются комплексы Ag, Cu (II), Cd, Hg, Pb, Zn, Sn (II), Bi (III), Sb (III) и Pt (IV). При этом катионы щелочноземельных элементов, Co, Ni, Fe (III), Cr (III) и др. остаются в водном растворе [3].

Следует также указать на работы И. Плетнёва и О. Кальней [4, 5] по применению ионных жидкостей (ИЖ) для экстракции ионов металлов. ИЖ состоят из объемных органических катионов и неорганических или органических анионов, которые фактически играют роль растворителей. Расслаивание в таких системах происходит в результате ограниченной растворимости двух жидкостей. Природа такой ОФ будет принципиально иной по сравнению с классической жидкостной экстракцией. И если оценивать роль ИЖ в экстракции, то

необходимо указать на ряд проблем, среди которых высокая стоимость метода и малая доступность ИЖ, ограниченность набора анионов, образующих гидрофобные ИЖ, проблема их потерь и трудности утилизации. Поэтому указанные недостатки не позволяют считать ионные жидкости широко распространенными экстрагентами.

Другой тип жидкостной экстракции, предложенный В. Кузнецовым [6, 7] и детально изученный Ф. Лобановым [8], – использование легкоплавких органических реагентов – также не привел к успеху. Поскольку экстракция катионов металлов легкоплавкими экстрагентами осуществляется при повышенной температуре, а при охлаждении ОФ застывает, то для реэкстракции извлеченных катионов применяются токсичные органические растворители. Поэтому безопасность экстракционных процессов оставалась нерешенной.

И, наконец, в 1980-е гг. в работах Ю.А. Золотова и Б.Ф. Мясоедова с сотрудниками [9–11] предложено использовать для экстракции высокомолекулярный полиэтиленгликоль (ПЭГ), серную кислоту и сульфат аммония. Водная фаза, содержащая указанные компоненты в определенных соотношениях их концентраций, расслаивается на две фазы: рафинат и ОФ (которая располагается наверху водной). Органическая фаза, фазообразователем которой был сульфат аммония, представляла собой раствор гидратированного полимера [9, 10], извлекающего микроколичества ($1 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) Zn, Cu (II), In (III), Mo (VI), Fe (III) и Co (II). В указанных работах предложена теория экстракции индикаторных количеств ионов металлов, но отсутствуют сведения по извлечению макроколичеств катионов метал-

лов, что не позволяет судить об экстракционной емкости подобных систем [9]. К подобным системам можно отнести и системы на основе неионных ПАВ – синтанолов, синтамидов, анионогенных (оксифос Б) и катионогенных ПАВ (катамин АБ) [12–15].

В 1954–1960-е гг. на кафедре неорганической химии Пермского государственного университета Е. Журавлёвым исследована тройная расслаивающаяся система антипирин (АП) – бензойная кислота (БК) – вода [16–17]. На рис. 1 приведены изотермы растворимости тройной системы АП – БК – H₂O при температурах 363, 373, 408 и 418 К [16].

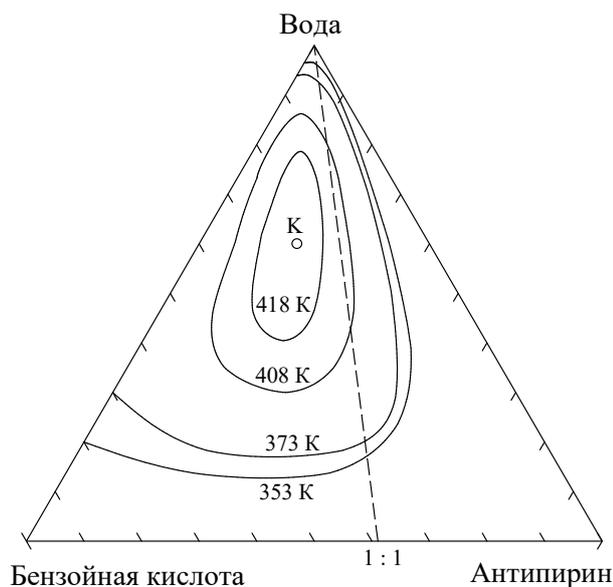


Рис. 1. Изотермы растворимости тройной системы АП–БК–H₂O [16]

Изотермы при 353 и 373 К начинаются от разрывов растворимости двойной системы БК – вода и переходят внутрь призмы тройной системы. Изотермы при 408 и 418 К имеют формы замкнутых кривых. То есть АП является гомогенизатором для двойной расслаивающейся системы вода – БК. Система гомогенизируется при 423 К, верхней критической точке отвечает состав 23 мас. % БК, 17 мас. % АП

и 60 мас. % воды. Взаимодействие АП с БК – это процесс солеобразования, при котором функциональные карбонильные и карбоксильные группы реагируют между собой. Компоненты этой системы склонны к сильной гидратации, поэтому в тройной системе развиты преимущественно гидратационные процессы. Гидратация АП не позволяет стабилизироваться соединению с мольным отношением компонентов АП : БК=1 : 1 в жидкой фазе, а расслаивание в системе БК – H₂O ослабляет взаимодействие ее компонентов. Эти два фактора и высокая полярность БК способствует тому, что между БК и химическим соединением АП – БК состава 1 : 1 усиливается химическое взаимодействие.

Объем образующейся органической фазы будет зависеть как от концентрации реагирующих компонентов, так и от наличия неорганических кислот, например, HCl, HBr, HI, а также их смесей HCl + NaCl, H₂SO₄ + KBr. Поскольку АП более склонен к образованию комплексов внедрения, как катионных, так и смешанных, то можно допустить повышенную его концентрацию в системе по сравнению с органической кислотой. Можно также предположить, что избыток АП, образуя комплексы внедрения первого или второго типа, будет выступать еще и в роли сольватирующего агента указанных комплексов. Это тот случай, когда можно экстрагировать в равной степени как макро- так и микроколичества катионов металлов. В то же время, вследствие высокой гидратированности антипирина, возможно наличие воды в органической фазе. Поэтому в каждой конкретной расслаивающейся системе необходимо будет учитывать ее содержание,

особенно при установлении состава комплексов и расчете количественных характеристик.

В данной работе исследована экстракция скандия (III) в водной расслаивающейся системе антипирин – бензойная кислота – вода.

Экспериментальная часть

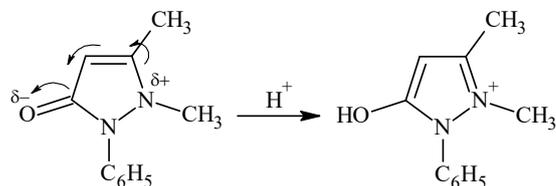
В работе применяли бензойную кислоту и антипирин квалификации «ч.д.а.». Антипирин готовили в виде 2 моль/л раствора в дистиллированной воде. Растворы скандия (III) с концентрацией 0,1 моль/л готовили растворением соответствующих солей ScCl_3 и $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ в 0,1 моль/л HCl или HNO_3 . Концентрацию растворов устанавливали комплексометрически [18].

Расслаивание водных систем проводили в градуированных пробирках на 20 или 25 мл с притертыми пробками при нагревании на водяной бане до 358 К. Для этого помещали в пробирки навески бензойной кислоты из расчета 0,15–0,3 моль/л в объеме водной фазы 10 мл. Приливали 1,5 или 2,0 мл 2 моль/л раствора антипирина, при необходимости, вводили HCl или HNO_3 для создания определенной кислотности среды, неорганический высаливатель (NaCl , KCl , NH_4Cl , NaNO_3 , KNO_3 , NH_4NO_3) и доводили до 10 мл дистиллированной водой. Пробирки помещали в водяную баню, нагревали в течение 15 мин и не менее 5 раз перемешивали содержимое пробирок по 1 мин. После отстаивания водную фазу сливали через фильтр с белой или красной лентой в коническую колбу на 250 мл, а ОФ растворяли в изопропиловом спирте и количественно переносили в коническую колбу для определения ионов скандия (III) комплексометрически в обеих фазах по отдельности [18]. При построении изотермы экстракции в оптимальных

условиях извлечения вводили разные количества 0,10 моль/л и 0,20 моль/л растворов ScCl_3 и $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ соответственно, в объеме водной фазы 10 мл. После расслаивания ОФ растворяли в изопропиловом спирте или CHCl_3 , количественно переносили в мерную колбу на 25 мл, отбирали аликвоты по 5 мл и отдельно определяли ионы скандия комплексометрически и кислотность среды – титриметрически, раствором 0,1 моль/л NaOH с бромкрезоловым зеленым.

Обсуждение результатов

С точки зрения современных теоретических представлений, в молекуле антипирина наблюдается сильный сдвиг электронной плотности вдоль цепи сопряжения двойных связей к кислороду карбонильной группы, за счет чего на атоме кислорода в пятом положении возникает частичный отрицательный заряд, а на атоме азота во втором положении – частичный положительный заряд [19–22]. Такое строение определяет значительную полярность антипирина и его высокую растворимость в воде. В кислых средах наблюдается протонирование атома кислорода в карбонильной группе. Процесс протекает согласно уравнению



О присоединении протона к карбонильной группе с последующим образованием гидроксогруппы свидетельствуют ИК-спектры солей антипирина, в которых полоса поглощения карбонильной группы 1660 см^{-1} либо совсем исчезает, либо смещается в низкочастотную область более чем на 100 см^{-1} . В области же

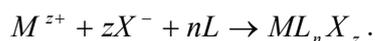
поглощения гидроксогруппы, наоборот, возникают широкие интенсивные полосы (3500–3000 см^{-1}) [20–22].

Существующий в кислых средах катион антипириния со многими анионами, в том числе металлокомплексными, образует ионные ассоциаты:

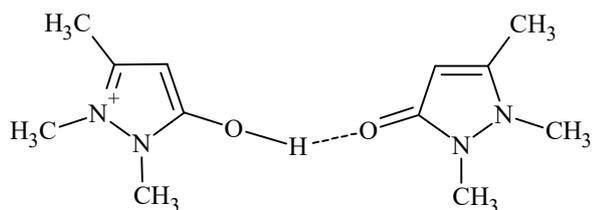


где M^{z+} – ион металла, X^- – однозарядный анион, L – антипирин.

В нейтральной же или слабокислой средах, где равновесие $LH^+ + X^- \rightarrow (LH)X$ сдвинуто влево, образуются комплексы внедрения:



Известны соединения антипирина и аномального состава $(L_2H)_{m-z}[M^{z+} X_m]$. ИК-спектры этих соединений в кристаллическом состоянии практически не отличаются от спектров соединений обычного состава, что свидетельствует о связывании всех молекул антипирина через кислород карбонильной группы. Соединения являются ионными ассоциатами аммониевого катиона диантипириния, в котором возникает межмолекулярная водородная связь между первоначально образовавшимся катионом антипириния и молекулой антипирина [20–22].



Приведенные данные по строению антипирина, его химическим свойствам в кислой или слабокислой средах использованы для объяснения причин расслаивания в системах на его

основе и механизма комплексообразования с ионами металлов в зависимости от кислотности водной фазы.

Для практических целей объем ОФ, полученный в результате расслаивания водной системы АП – БК – H_2O , зависит от соотношения концентраций АП : БК. Методом изомольярных серий было установлено, что максимальный объем ОФ, равный 1,0 мл, достигается при отношении, моль/л: АП : БК=0,3 : 0,3. Уменьшение концентрации АП при постоянной концентрации БК 0,3 моль/л приводит к уменьшению объема ОФ. То же самое наблюдается при уменьшении концентрации БК до 0,15 моль/л при постоянной концентрации АП 0,3 моль/л. Введение HCl или HNO_3 до концентрации в интервале 0,01–0,20 моль/л увеличивает объем ОФ до 1,10–1,15 мл при общем объеме равном 10 мл. Такая же ситуация возникает при введении в систему неорганических высаливателей, например NaCl , NaNO_3 , в концентрации 2 моль/л. ОФ содержит соль АП с БК – бензоат антипириния, которая, как было сказано выше, и способствует фазообразованию [16, 17, 23]. Фаза хорошо растворяется в этаноле, изопропиловом спирте, хлороформе; в воде растворение возможно при нагревании [23]. Исследование распределения Sc (III) (0,01 моль/л) в расслаивающейся системе АП – БК – H_2O от концентрации HCl показало, что максимальное извлечение Sc (III) наблюдается без дополнительного введения HCl (соль ScCl_3 приготовлена на 0,1 моль/л HCl) и не превышает 78,2 %. При этом $\text{pH}_{\text{равн.}}$ не превышал 2,0 (рис. 2). При увеличении концентрации HCl извлечение скандия уменьшается и при концентрации HCl 0,06 моль/л степень извлечения скандия составляет 68,0 %. В то же время введение в рас-

слаивающуюся систему NaCl в концентрации 1,0 моль/л обеспечивает количественную экстракцию Sc (III) в интервале концентрации HCl 0,01–0,02 моль/л (рис. 2, кривая 2). Такие зависимости $E(\text{Sc}) - C(\text{HCl})$, а также $E(\text{Sc}) - 1,0-2,0$ моль/л NaCl при содержании HCl 0,01 моль/л, по аналогии с работами [19, 22] позволяют допустить извлечение комплексов внедрения.

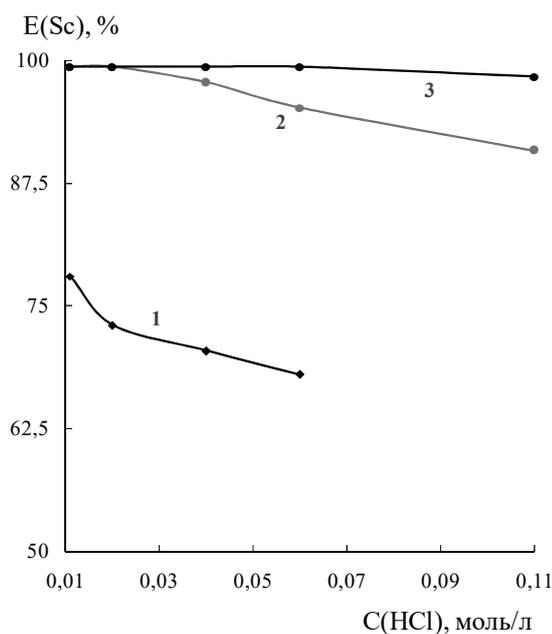


Рис. 2. Влияние концентрации HCl на степень извлечения скандия в расслаивающейся системе AP – BK – $\text{ScCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ без высаливателя (1), в присутствии 1,0 моль/л (2) и 2,0 моль/л NaCl (3).

Данные рис. 2 также свидетельствуют о том, что повышение концентрации NaCl до 2,0 моль/л обеспечивает полноту экстракции скандия (III) в более широком интервале концентраций HCl от 0,01 до 0,08 моль/л. Уменьшение степени извлечения Sc (III) начинается при кислотности среды, равной 0,08 моль/л ($E(\text{Sc}) = 98,9 \%$), а при концентрации HCl 0,11 моль/л степень извлечения становится равной 97,1% (рис. 2, кривая 3). При этом гомогенизация системы наблюдается при содержании HCl

более 0,06 моль/л без добавок NaCl (рис. 2, кривая 1).

На рис. 3 приведены данные о влиянии хлоридов калия или аммония на степень извлечения Sc (III) в сравнении с результатами в присутствии NaCl.

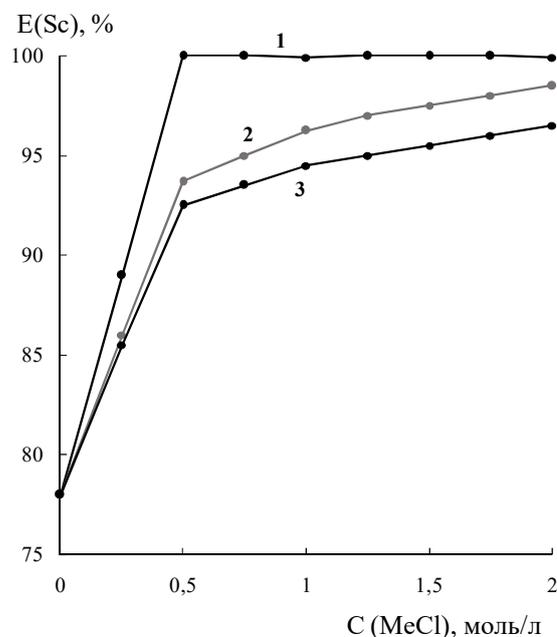


Рис. 3. Влияние высаливателей на извлечение Sc (III) в расслаивающейся системе AP – BK – $\text{ScCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при концентрации HCl 0,011 моль/л: 1 – NaCl; 2 – KCl; 3 – NH_4Cl

Данные рис. 3 убеждают в эффективности высаливателя NaCl, что объясняется значительной энергией гидратации катиона натрия – 97 ккал/г-ион, по сравнению с K^+ – 79 и NH_4^+ – 72 ккал/г-ион [25]. Поэтому хлорид натрия в большей степени подавляет активность воды, в отличие от K^+ или NH_4^+ , что способствует большему переходу AP и BK из водной фазы в органическую.

По аналогии с экстракцией хлорида скандия (III) в расслаивающейся системе AP – BK – H_2O исследовано распределение нитрата скандия (III) при той же концентрации компонентов, моль/л: Sc – 0,01; AP – 0,3; BK – 0,3; $V_{\text{вф}}$ –

10 мл. Экстракцию проводили из растворов HNO_3 без высаливателя и в присутствии NaNO_3 . Как следует из рис. 4, степень извлечения Sc (III) из растворов азотной кислоты имеет максимальное значение 87,5 % при концентрации HNO_3 равной 0,01 моль/л.

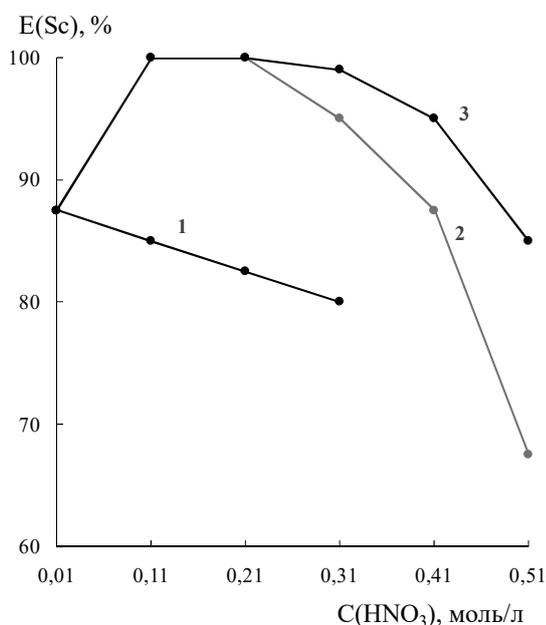


Рис. 4. Зависимость $E(\text{Sc}), \%$ от концентрации азотной кислоты в расслаивающейся системе АП – БК – H_2O без высаливателя (1) и в присутствии 1,0 моль/л NaNO_3 (2) и 2,0 моль/л NaNO_3 (3)

Дальнейшее увеличение концентрации HNO_3 уменьшает извлечение скандия и при содержании HNO_3 равном 0,31 моль/л не превышает 80 %. Экстракция Sc (III) становится количественной при введении в систему NaNO_3 в концентрации 1,0 моль/л. При этом степень извлечения 99,8 % остается постоянной в интервале концентрации HNO_3 от 0,10 до 0,20 моль/л, а при дальнейшем повышении концентрации HNO_3 степень извлечения Sc (III) уменьшается и при 0,5 моль/л HNO_3 извлечение не превышает 68 %. Увеличение концентрации NaNO_3 до 2 моль/л также, как и в случае NaCl , обеспечивает извлечение Sc

(III) в более широком концентрационном интервале HNO_3 (рис. 4, кривая 3).

Влияние других высаливателей KNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ в сравнении с NaNO_3 показано на рис. 5. Оказалось, что наиболее эффективными при экстракции $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ являются нитраты натрия и магния, обеспечивающие не только полноту экстракции скандия, но и расширение интервала кислотности до 0,30 моль/л. При концентрации HNO_3 более 0,3 моль/л наблюдается уменьшение степени извлечения Sc (III), но при этом не происходит гомогенизация системы АП – БК – HNO_3 – NaNO_3 – H_2O даже при содержании HNO_3 0,5 моль/л. Из приведенных данных следует, что извлечение комплекса в расслаивающейся системе АП – БК – HNO_3 – NaNO_3 – H_2O аналогично результатам хлоридных растворов.

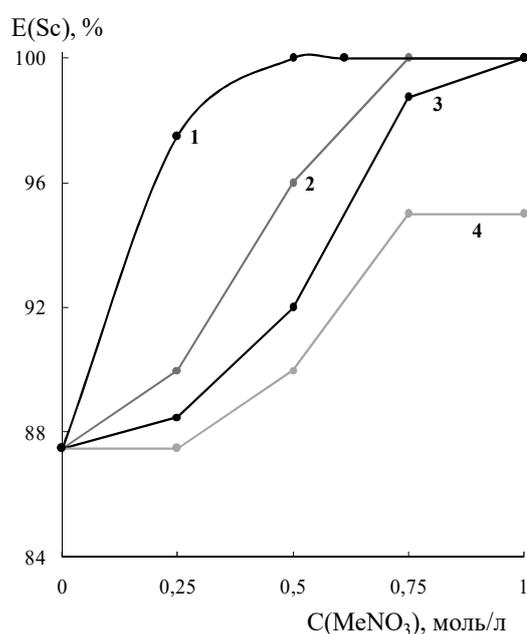


Рис. 5. Влияние высаливателей на извлечение Sc (III) в системе АП – БК – $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ – H_2O при концентрации HNO_3 0,01 моль/л: 1 – $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; 2 – NaNO_3 ; 3 – KNO_3 ; 4 – NH_4NO_3

В оптимальных условиях экстракции солей скандия в расслаивающихся системах с уча-

ствием HCl, NaCl, а также HNO₃ и NaNO₃ построены изотермы экстракции (рис. 6). Полученная зависимость C(Sc)_{оф} – C(Sc)_{вф} для системы с участием HCl и 2 моль/л NaCl свидетельствует о том, что насыщение ОФ достигается при концентрации ScCl₃ в водной фазе, равной 0,095 моль/л. При этом в экстракт переходит 0,080 моль/л Sc (III). Если эту концентрацию Sc³⁺ сравнить с исходной концентрацией АП 0,3 моль/л, то получается соотношение близкое к АП : Sc (III) = 0,3 : 0,1.

В системе с HNO₃ и 2,0 моль/л NaNO₃ насыщение ОФ происходит при концентрации Sc(NO₃)₃ в водной фазе равной 0,12 моль/л. В экстракте в этих условиях найдено 0,102 моль/л Sc³⁺, что соответствует соотношению АП : Sc (III) = 0,3 : 0,1. Из приведенных данных следует, что расслаивающаяся система АП – БК – HNO₃– NaNO₃– H₂O обладает большей экстракционной емкостью, которая в 1,25 раза превосходит хлоридную систему.

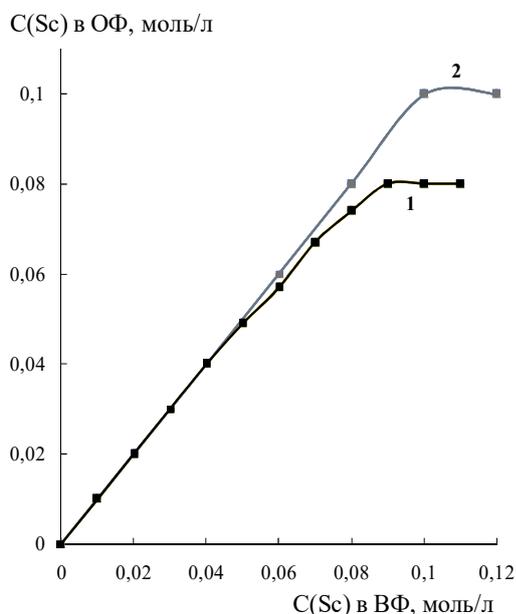


Рис. 6. Изотермы экстракции Sc (III) в системах АП – БК – HCl – H₂O (1) и АП – БК – HNO₃ – H₂O (2); моль/л: C(АП) = C(БК) = 0,3; C(NaCl) = C(NaNO₃) = 2,0; C(HCl) = 0,01; C(HNO₃) = 0,01; V_{вф} = 10 мл

Процессы в расслаивающейся системе АП – БК – H₂O – НХ (где НХ – HCl, HNO₃) можно описать уравнениями:



По аналогии с HCl такие же реакции АП протекают с HNO₃. Согласно уравнению (1), образуется бензоат антипириния, который образует самостоятельную органическую фазу и может служить растворителем. По уравнению (2) получается раствор, который не образует самостоятельной фазы, но увеличивает объем ОФ. Можно допустить, что в ОФ образуется сложный сольват химического соединения (АП·Н)C₆H₅COO·(Н·АП)Cl, который принимает участие в экстракции комплексов в зависимости от механизма комплексообразования.

Результаты изучения извлечения макроколичеств Sc (III) в расслаивающихся систем АП – БК – HCl – MeCl – H₂O, АП – БК – HNO₃ – MeNO₃ – H₂O свидетельствуют о преимуществе исследованных систем перед классической экстракцией с органическими растворителями, которые, как правило, пожароопасны, летучи и токсичны, что влияет как на здоровье человека, так и на окружающую среду. Полученные результаты свидетельствуют о высокой экстракционной емкости изученных систем. Дальнейшее исследование расслаивающихся водных систем с участием антипирина, его производных в присутствии органических и неорганических кислот и высаливателей позволит расширить круг извлекаемых катионов металлов. При этом в равной степени могут решаться вопросы выделения, разделения и определения макроколичеств ионов металлов, а также эффективных схем концентрирования микропримесей химических элементов.

Список литературы

1. Шляпников Д.С. Разделение фаз и комплексобразование в системе вода – SO₂ – иодид N-метилпиридиния // Журнал общей химии. 1970. Т. 40, № 5. С. 956.
2. Шляпников Д.С. Взаимодействие галогеналкилатов азотсодержащих гетероциклов с двуокисью серы в водном растворе // Химия гетероциклических соединений. 1972. № 7. С. 966.
3. Шляпников Д.С. Разделение жидких фаз и распределение металлов в системах вода – иодистые N-алкилпиридинии // Доклады АН СССР. 1977. Т. 236, № 6. С. 1434.
4. Плетнёв И.В., Смирнова С.В., Хачатурян К.С., Зернов В.В. Применение ионных жидкостей в экстракции // Российский химический журнал. 2000. Т. 48, № 6. С. 51.
5. Кальней О.С. Экстракция галогенидных и тиоцианатных комплексов галлия (III), индия (III) ионными жидкостями // Исследования в области естественных наук. 2012, № 8. URL: <https://science.snauka.ru/2012/08/907> (дата обращения: 12.04.2021).
6. Кузнецов В.И., Серякова И.С. Легкоплавкие экстрагенты в аналитической химии // Журнал аналитической химии. 1959. Т. 14, № 2. С. 161.
7. Кузнецов В.И., Серякова И.В. Экстракционное разделение элементов с применением легкоплавких органических веществ // Заводская лаборатория. 1957. Т. 23, № 10. С. 1176.
8. Лобанов Ф.И. Экстракция неорганических соединений расплавами органических веществ // Итоги науки и техники. Серия Неорганическая химия. М., ВИНТИ АН СССР, 1980. Т. 7. С. 84.
9. Зварова Т.И., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я., Золотов Ю.А. Жидкостная экстракция в системе водный раствор соли – водный раствор полиэтиленгликоля // Доклады АН СССР. 1983. Т. 273, № 1. С. 107.
10. Зварова Т.И., Шкинев В.М., Воробьева Г.А., и др. Экстракция комплексов металлов с водорастворимыми реагентами в двухфазных водных растворах полиэтиленгликоль – соль – вода – органический реагент // Журнал аналитической химии. 1988. Т. 43, № 1. С. 37.
11. Молочникова Н.П., Френкель В.Я., Мясоедов Б.Ф., и др. Экстракция америция в различных состояниях окисления в двухфазной системе на основе полиэтиленгликоля // Радиохимия. 1983. Т. 29, № 1. С. 39.
12. Денисова С.А., Кудряшова О.С., Леснов А.Е., Попова М.А. Фазовые равновесия в системах вода – тиоцианат калия – синтанол ДС-10 или синтанол АЛМ-10 // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2011. № 3(3). С. 83.
13. Леснов А.Е., Кудряшова О.С., Денисова С.А., Чепкасова А.В. Фазовые и экстракционные равновесия в системе вода – хлорид аммония – синтаид-5 // Журнал физической химии. 2008. Т. 82, № 6. С. 1180.
14. Кудряшова О.С., Мохнаткина Н.Н., Леснов А.Е., Денисова С.А. Фазовые равновесия в системах вода – сульфаты щелочных металлов или аммония – оксифос Б // Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55, № 10. С. 1712.
15. Кудряшова О.С., Бортник К.А., Чухланцева Е.Ю., Леснов А.Е. Растворимость в системах вода – катамин АБ – хлориды щелоч-

- ных металлов или аммония // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58, № 2. С. 290.
16. Журавлёв Е.Ф. О системах с верхней тройной критической точкой // Ученые записки Молотовского университета. 1954. Т.8, № 3. С. 3.
17. Журавлёв Е.Ф. О системах с нижней тройной критической точкой // Журнал общей химии. 1958. Т. 29, № 10. С. 3178.
18. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1967. 390 с.
19. Диантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты: сб. науч. тр. Пермь: Перм. ун-т, 1974. 280 с.
20. Петров Б.И., Рогожников С.И. Антипирин как аналитический реагент (обзор) // Органические реагенты в аналитической химии: сб. науч. тр. Пермь: ПГУ, 1985. С. 3.
21. Дёгтев М.И., Аликина Е.Н. Физико-химические свойства антипирина и его производных. Пермь: ПГНИУ, 2009. С. 174.
22. Акимов В.К., Бусев А.И., Зайцев Б.Е., Животисцев В.П. О строении соединений антипирина и некоторых его производных с металлами // Журнал общей химии. 1967. Т. 37, № 3. С. 658.
23. Алексеева А.А., Бородулина Н.Д., Дёгтев М.И. Об экстракции макроколичеств железа (III) в расслаивающихся системах антипирин – бензойная (салициловая) кислоты – вода // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2017. Т. 7, № 1. С. 28.
24. Юминова А.А., Дёгтев М.И., Аликина Е.Н. Расслаивающаяся система антипирин – сульфосалициловая кислота – вода для извлечения и определения макроколичеств ионов индия (III) // Вода: Химия и экология. 2014. № 1 (66). С. 86–91.
25. Некрасов Б.В. Основы общей химии: в 2 т. М.: Химия, 1973. Т. 2. 688 с.

References

1. Shlyapnikov D.S. (1970) Razdeleniye faz I kompleksoobrazovaniye v sisteme voda – SO₂ – iodide N-metilpiridiniya [Phase separation and complexation in water – SO₂ – N-methylpyridinium iodide system], *Zhurnal obshchey khimii*, vol. 40, no. 5, p. 956 (in Russian).
2. Shlyapnikov D.S. (1972) Vzaimodeystviye galogenalkilatov azotsoderzhashchik hgeterotsiklov s dvoukis'yu sery v vodnom rastvore [Interaction of haloalkylates of nitrogen-containing heterocycles with sulfur dioxide in aqueous solution], *Khimiya geterotsiklicheskikh soyedineniy*, no. 7, p. 966 (in Russian).
3. Shlyapnikov D.S. (1977) Razdeleniye zhidkikh faz I raspredeleniye metallov v sistemakh voda – iodistyie N-alkilpiridiniya [Separation of liquid phases and distribution of metals in water-iodide N-alkylpyridinium systems], *Doklady AN SSSR*, vol. 236, no. 6, p. 1434 (in Russian).
4. Pletnev I.V., Smirnova S.V., Khachatryan K.S. and Zernov V.V. (2000) Primeneniye ionnykh zhidkostey v ekstraktsii [The use of ionic liquids in extraction], *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, vol.48, no. 6, p. 51 (in Russian).
5. Kal'ney O.S. (2012) Ekstraktsiya galogenidnykh I tiotsianatnykh kompleksov galiya (III), indiya (III) ionnymi zhidkostyami [Extraction of halide and thiocyanate complexes of gallium (III), indium (III) by ionic liquids], *Issledovaniya v oblasti estestvennykh nauk*, vol. 8. Available from: <https://science.snauka.ru>

- /2012/08/907 [Accessed 12th April 2021] (in Russian).
6. Kuznetsov V.I. and Seryakova I.S. (1959) Legkoplavkiye ekstragenty v analiticheskoy khimii [Low-melting extractants in analytical chemistry], *Zhurnal analiticheskoy khimii*, vol. 14, no. 2, p. 161. (in Russian).
 7. Lobanov F.I. (1980) Ekstraktsiya neorganicheskikh soyedineniy rasplavami organicheskikh veshchestv [Extraction of inorganic compounds by melts of organic substances]. In *Ito-gi nauki I tekhniki. Seriya Neorganicheskaya khimiya* [Results of Science and Technology. Series Inorganic Chemistry], VINITI RAN SSSR, Woscow, p. 84. (in Russian).
 8. Kuznetsov V.I. and Seryakova I.V. (1957) Ekstraktsionnoye razdeleniye elementov s primeneniym legkoplavkikh organicheskikh veshchestv [Liquid extraction in the system water solution of salt-water solution of polyethylene glycol], *Zavodskaya laboratoriya*, vol.23, no. 10, p. 1176 (in Russian).
 9. Zvarova T.I., Shkinev V.M., Spivakov B.Ya. and Zolotov Yu.A. Zhidkostnaya ekstraktsiya v sisteme vodnyy rastvor soli – vodnyy rastvor polietilenglikolya [Liquid extraction in the system water solution of salt-water solution of polyethylene glycol], *Doklady AN SSSR*, vol. 273, no. 1, p. 107. (in Russian).
 10. Zvarova T.I., Shkinev V.M., Vorob'yeva G.A., Spivakov B.Ya. and Zolotov Ya.A. (1988) Ekstraktsiya kompleksov metallov s vodorastvorimymi reagentami v dvukhfaznykh vodnykh rastvorakh polietilenglikol' – sol' – voda – organicheskiy reagent [Extraction of metal complexes with water-soluble reagents in two-phase aqueous solutions of polyethylene glycol-salt-water-organic reagent], *Zhurnal analiticheskoy khimii*, vol.43, no. 1, p. 37 (in Russian).
 11. Molochnikova N.P., Frenkel' V.Ya., Myasoyedov B.F., Shkinev V.M. and Spivakov B.Ya. (1983) Ekstraktsiya ameritsiya v razlichnykh sostoyaniyakh okisleniya v dvukhfaznoy sisteme na osnove polietilenglikolya [Extraction of americium in various oxidation states in a two-phase system based on polyethylene glycol], *Radiokhimiya*, vol.29, no. 1, p. 39 (in Russian).
 12. Denisova S.A., Kudryashova O.S., Lesnov A.E. and Popova M.A. (2011) Fazovyye ravnovesiya v sistemakh voda – tiotsionat kaliya – sintanol DS-10 ili sinatanol ALM-10 [Phase equilibria in systems water – potassium thiocyanate – sintanol DS-10 or sinatanol ALM-10], *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya Khimiya*, no. 3(3), p. 83. (in Russian).
 13. Lesnov A.E., Kudryashova O.S., Denisova S.A. and Chepkasova A.V. (2008) Fazovyye i ekstraktsionnyye ravnovesiya v sisteme voda – khlorid ammoniya – sintamid-5 [Phase and extraction equilibria in the water – ammonium chloride – syntamide-5 system], *Zhurnal fizicheskoy khimii*, vol.82, no. 6, p. 1180 (in Russian).
 14. Kudryashova O.S., Mokhnatkina N.N., Lesnov A.Ye. and Denisova S.A. (2010) Fazovyye ravnovesiya v sistemakh voda – sul'faty shchelochnykh hmetallov ili ammoniya – oksifos B [Phase equilibria in systems water - alkali metal sulfates or ammonium - oxyphos B], *Zhurnal neorganicheskoy khimii*, vol. 55, no. 10, p. 1712 (in Russian).
 15. Kudryashova O.S., Bortnik K.A., Chukhlantseva Ye.YU., Lesnov A.Ye. (2013) Rastvorimost' v sistemakh voda – katamin AB

- khlорidy shchelochnykh metallov ili ammoniya [Solubility in systems water-catamine-AB-chlorides of alkali metals or ammonium], *Zhurnal neorganicheskoy khimii*, vol.58, no. 2, p. 290 (in Russian).
16. Zhuravlev E.F. (1954) O sistemakh s verkhney troynoy kriticheskoy tochkoй [On systems with an upper triple critical point], *Uchenyye zapiski Molotovskogo universiteta*, vol.8, no. 3, p. 3 (in Russian).
17. Zhuravlev E.F. (1958) O sistemakh s nizhney troynoy kriticheskoy tochkoй [Systems with a lower triple critical point], *Zhurnal obshchey khimii*, vol. 29, no. 10, p. 3178 (in Russian).
18. Lur'ye Yu.Yu. (1967) Spravochnik po analiticheskoy khimii [Analytical Chemistry Handbook], Khimiya, Moscow. (in Russian).
19. Gusev S.I. (ed.) (1974) Diantipirilmetan i ego gomologi kak analiticheskiye reagenty [Diantipyrilmethane and its homologues as analytical reagents], Perm University, Perm (in Russian).
20. Petrov B.I. and Rogozhnikov S.I. (1985) Antipirin kak analiticheskiy reagent [Antipyrine as an analytical reagent], In *Organicheskiye reagenty v analiticheskoy khimii*, Perm University, Perm (in Russian).
21. Degtev M.I. and Alikina E.N. (2009) Fiziko-khimicheskiye svoystva antipirina i ego proizvodnykh [Physicochemical properties of antipyrine and its derivatives], Perm State University, Perm. (in Russian).
22. Akimov V.K., Busev A.I., Zaytsev B.Ye. and Zhivopistsev V.P. (1967) O stroyenii soyedineniy antipirina I nekotorykh ego proizvodnykh s metallami [On the structure of compounds of antipyrine and some of its derivatives with metals], *Zhurnal obshchey khimii*, vol.37, no.3, p. 658 (in Russian).
23. Alekseyeva A.A., Borodulina N.D. and Degtev M.I. (2017) Ob ekstraktsii makrokolichestv zheleza (III) v rasslaivayushchikhsya sistemakh antipirin – benzoynaya (salitsilovaya) kisloty – voda [Extraction of iron (III) macroquantities in exfoliating systems antipyrine – benzoic (salicylic) acid – water], *Vestnik Permskogo universiteta. khimiya*, vol.7, no. 1, p. 28 (in Russian).
24. Yuminova A.A., Degtev M.I., Alikina E.N. and Degtev M.I. (2014) Rasslaivayushchaya sistema antipirin – sul'fosalitsilovaya kisloty – voda dlya izvlecheniya i opredeleniya makrokolichestv ionov indiya (III) [The exfoliating system antipyrine – sulfosalicylic acid – water for the extraction and determination of macroquantities of indium (III) ions], *Voda: Khimiya i ekologiya*, no.1 (66), pp. 86-91 (in Russian).
25. Nekrasov B.V. (1973) Osnovy obshchey khimii [Fundamentals of General Chemistry], Khimiya, Moscow. (in Russian).

Об авторах

Ирина Алексеевна Стариченко,
студент кафедры аналитической химии и
экспертизы
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, Пермь, ул. Букирева, 15.
nad.stari4encko@yandex.ru

About the authors

Irina Alekseevna Starichenko,
Student, Department of Analytical Chemistry
and Expertise
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990.
nad.stari4encko@yandex.ru

Михаил Иванович Дёгтев,
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой аналитической химии
и экспертизы
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, Пермь, ул. Букирева, 15.
alchem@psu.ru

Mikhail I. Degtev,
Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of Department of Analytical Chemistry
and Expertise
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990.
alchem@psu.ru

Юлия Борисовна Ельчищева,
кандидат химических наук,
доцент кафедры аналитической химии и экс-
пертизы
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, Пермь, ул. Букирева, 15.
analitik1973@mail.ru

Yulia B. Elchischeva,
Candidate of Chemistry Sciences,
Associate Professor, Department of Analytical
Chemistry and Expertise
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990.
analitik1973@mail.ru

Павел Викторович Мельников,
старший преподаватель кафедры аналитиче-
ской химии и экспертизы
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
melnikovpv@psu.ru

Pavel V. Melnikov,
Senior lecturer, Department of Analytical
Chemistry and Expertise
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990.
melnikovpv@psu.ru

Информация для цитирования:

Стариченко И.А., Дёгтев М.И., Ельчищева Ю.Б., Мельников П.В. Экстракция макроколичеств ионов скандия (III) в расслаивающейся системе антипирин – бензойная кислота – вода без применения органических растворителей // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2021. Т. 11, вып. 2. С. 126–138. DOI: 10.17072/2223-1838-2021-2-126-138.

Starichenko I.A., Degtev M.I., Elchishcheva Yu.B., Melnikov P.V. *Ekstraktsiia makrokoli-chestv ionov skandiia (III) v rasslaivaiushcheisia sisteme antipirin – benzoinaia kislota – voda bez primeneniia organicheskikh rastvoritelei* [Extraction of macro quantities of scandium (III) in antipyrine – benzoic acid – water segregate system without the use of organic solvents] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2021. Vol. 11. Issue 2. P. 126–138 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2021-2-126-138.