

УДК 541.123:542.61:547.775

DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-187-193

С.А. Денисова¹, А.Е. Леснов²

¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

² Пермская государственная сельскохозяйственная академия, Пермь, Россия

ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМАХ ВОДА – ПРОИЗВОДНОЕ АНТИПИРИНА – НАФТАЛИН-1-СУЛЬФОКИСЛОТА

Предложено использовать для целей экстракции расслаивающиеся системы вода – антипирин (диантипирилалкан) – нафталин-1-сульфокислота. Установлены концентрационные границы существования области жидкого двухфазного равновесия в системах с антипирином, диантипирилбутаном, диантипирилгептаном. Изучено влияние HCl и H₂SO₄ на процесс расслаивания систем. Изучено распределение некоторых ионов металлов в системе вода – антипирин – нафталин-1-сульфокислота. Найдены условия селективного извлечения таллия (III).

Ключевые слова: расслаивающиеся системы; экстракция; антипирин; диантипирилалканы

S.A. Denisova¹, A.E. Lesnov²

¹ Perm State University, Perm, Russia

² Perm State Agricultural Academy, Perm, Russia

EXTRACTION OF METAL IONS IN WATER – DERIVATIVES OF ANTIPYRINE – NAPHTHALENE-1-SULFONIC ACID STRATIFIED SYSTEMS

Use of water – antipyrine or a derivative thereof diantipyrylalkane – naphthalene-1-sulfonic acid segregable systems were proposed for extraction purposes. The existence border concentration of region of the liquid two-phase equilibrium in systems with antipyrine, diantipyrylbutane and diantipyrylseptane was established. The effect of HCl and H₂SO₄ for the process of exfoliation systems was studied. The distribution of some metal ions in the water - antipyrine - naphthalene-1-sulfonic acid system were studied. The conditions for the selective extraction of thallium (III) were found.

Keywords: segregable systems; extraction; antipyrine; diantipyrylalkanes

Известно, что применение экстракционных систем без органического растворителя [1] позволяет устранить основной недостаток жидкостной экстракции, заключающийся в необходимости применения токсичных и пожароопасных органических растворителей. В этом случае двухфазная жидкая система может образоваться за счет высаливания водорастворимых полимеров или поверхностно-активных веществ [2], а также за счет химического взаимодействия между компонентами водного раствора [3]. Наибольшее распространение среди расслаивающихся систем с химическим взаимодействием получили системы на основе антипирина (Ант) [4] и его конденсированных производных – диантипирилалканов [5].

Одним из наиболее перспективных кислотных компонентов расслаивающихся систем на основе производных антипирина является нафталин-2-сульфо кислота (β -НСК). β -НСК нашла применение при экстракции ионов металлов в расслаивающихся системах с Ант [6], диантипирилметаном [7], диантипирилгептаном [8]. Кроме того, разработаны гибридные методики экстракционно-фотометрического определения железа [9], титана [10], кобальта [11], экстракционно-комплексометрического определения скандия [12], экстракционно-комплексометрического и экстракционно-атомно-эмиссионного определения галлия (III) [13].

Представляло интерес изучить процессы расслаивания и межфазное распределение ионов металлов в присутствии в системе нафталин-1-сульфо кислоты (α -НСК).

Экспериментальная часть

В работе использовали антипирин (Ант) фармакопейный. Диантипирилметан (ДАМ), диан-

типирилбутан (ДАБ), диантипирилгептан (ДАГ), синтезированные по методу [14]. Синтез α -НСК проводили сульфированием нафталина по методике [15] при 80°C в течение 15 мин. Очищали пересаживанием из водного раствора концентрированной хлороводородной кислотой. Остальные использованные реактивы квалификации «чда» или «хч».

Изучение процессов расслаивания в системах проводили в градуированных пробирках. Для этого брали соответствующие навески компонентов, добавляли рассчитанное количество неорганической кислоты и доводили общий объем до 20 мл дистиллированной водой. Для ускорения растворения диантипирилалканов содержимое пробирок нагревали на водяной бане до 70°C. После интенсивного встряхивания пробирки выдерживали при комнатной температуре до полного разделения фаз.

Распределение 0,01 моль/л растворов ионов металлов в системе вода – Ант – α -НСК изучали, помещая в пробирки с притертой пробкой по 0,005 моль реагентов (0,94 г Ант и 1,22 г α -НСК), необходимое количество неорганической кислоты, 2 мл 0,1 моль/л раствора соли металла и доводили общий объем системы до 20 мл дистиллированной водой. Далее содержимое пробирки встряхивали в течение 3 мин и оставляли при комнатной температуре до полного расслоения. Содержание металлов в фазах определяли комплексометрически. Для этого 10 мл профильтрованного рафината переносили в колбу для титрования, добавляли буферный раствор с нужным значением pH и соответствующий металлохромный индикатор. Для растворения экстракта использовали 10 мл ацетона, количественно переносили полученный раствор в колбу для титрования, добавляли дистиллированную

воду, соответствующий буферный раствор и индикатор.

Результаты и их обсуждение

Методом изомолярных серий определена зависимость объема нижней фазы тройной системы вода – Ант (его производное) – α -НСК от соотношения твердых компонентов при их суммарном содержании (0,01 моль в случае Ант и 0,005 моль в случае производных ДАМ) и общем объеме системы 20 мл.

В случае Ант область жидкого двухфазного расслаивания существует в интервале соотношений $C_{\text{Ант}} : C_{\text{НСК}}$ от 4:1 до 1:4. Максимальный объем нижней фазы – 1,2 мл – соответствует соотношению компонентов 1:1. Область расслаивания существует в широком интервале кислотности – до 5 моль/л по HCl и 4 моль/л по H₂SO₄. При мольном соотношении твердых компонентов 1:1 объем нижней фазы, равный 1,6 мл, с увеличением кислотности плавно уменьшается вплоть до полной гомогенизации системы. По сравнению с расслаивающейся системой вода – Ант – β -НСК устойчивость области расслаивания к действию кислот ниже. В аналогичных условиях система с β -НСК сохраняет постоянный объем нижней фазы, равный 1,6 мл до концентрации 3 моль/л по HCl и 4 моль/л по H₂SO₄. Гомогенизация наступает при концентрации кислот более 5 моль/л.

Изучение процессов расслаивания в системе вода – ДАМ – α -НСК привело к неожиданному результату. Область жидкого двухфазного равновесия, в отличие от аналогичной системы с β -НСК, существующей в интервале концентраций HCl и H₂SO₄ до 5 моль/л, отсутствует. Во всех случаях – при кислотности от 0 до 3 моль/л по HCl и H₂SO₄ – выпадали белые кристаллические

осадки. По данным химического анализа, осадок соответствует диантипирилметанию нафталин-1-сульфо кислоты ($C_{23}H_{24}O_2N_4 \cdot C_{10}H_7SO_3H$), $T_{\text{пл}} = 136^\circ\text{C}$ ($T_{\text{пл}} \text{ ДАМ} \cdot \beta\text{-НСК} = 215^\circ\text{C}$).

В системах вода – ДАБ – α -НСК и вода – ДАГ – α -НСК были обнаружены области монотектического равновесия двух жидких фаз и осадка. Область жидкого двухфазного равновесия существует в интервале соотношений вода : ДАБ от 1:1,5 до 1:5 и сохраняется до 5 моль/л по HCl и 3 моль/л по H₂SO₄. Более высокие концентрации серной кислоты вызывают появление осадков в системе. Объем нижней фазы составляет около 1,3 мл. В случае ДАГ интервал соотношений вода : ДАГ – 1:2–1:5. Расслаивание существует до 8 моль/л HCl и до 5 моль/л H₂SO₄. В системе вода – ДАГ – α -НСК до кислотности 3 моль/л по HCl нижняя фаза мутная. Объем нижней фазы 1,4 мл сохраняется постоянным до 3 моль/л концентрации неорганической кислоты.

Сравнивая полученные результаты по фазовым равновесиям в системах на основе α -НСК с аналогичными системами с β -НСК, следует отметить более низкую устойчивость области расслаивания к кислотам в системе на основе Ант. Главным отличием систем на основе α -НСК является отсутствие области жидкого двухфазного равновесия при использовании ДАМ.

Изучены экстракционные возможности системы вода – Ант – α -НСК. Влияние концентрации HCl на степень извлечения ионов металлов представлено на рис. 1. При отсутствии HCl в системе жесткие (по классификации Пирсона) катионы железа (III) и циркония (IV), способные образовывать катионные комплексы с антипирином, извлекаются на 84,5 и 66 % соответственно. При повышении кислотности происходит разрушение комплексов внедрения и экстракция этих

ионов резко падает. В отличие от аналогичной системы с β -НСК, второй максимум извлечения железа (III), характерный для извлечения хлоридного ацидокомплекса, не наблюдается. Это

различие можно объяснить более узким интервалом кислотности существования области расслаивания в системе с α -НСК. При $C_{HCl}=3$ объем нижней фазы всего 0,4 мл.

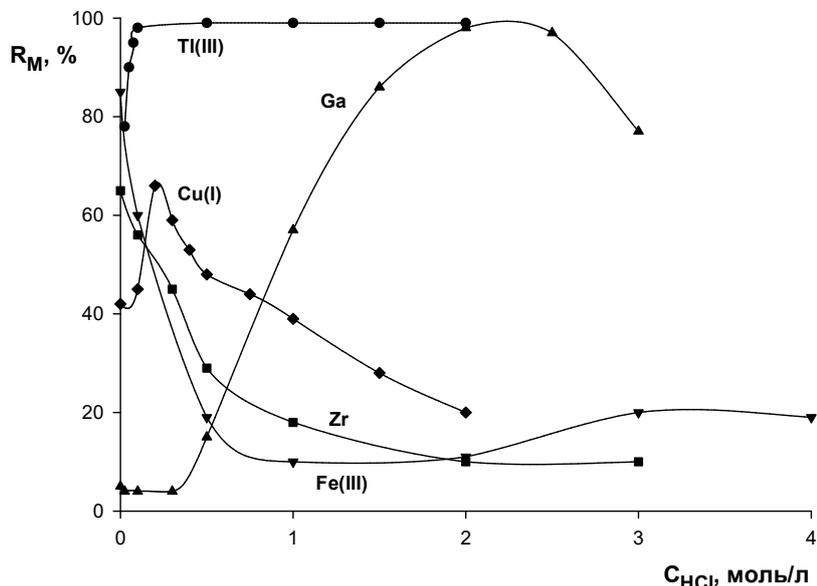


Рис. 1. Зависимость степени извлечения 0,01 моль/л растворов ионов металлов в системе вода – Ант – α -НСК от концентрации хлороводородной кислоты

Наибольший интерес представляет количественное извлечение таллия (III). Селективность его выделения можно повысить, проводя экстракцию в присутствии малых количеств хлорид-

ионов из сернокислых растворов. На рис. 2 представлены результаты исследования извлечения ионов Tl (III), Ga (III), Fe (III) из 2 моль/л растворов H_2SO_4 в зависимости от концентрации HCl.

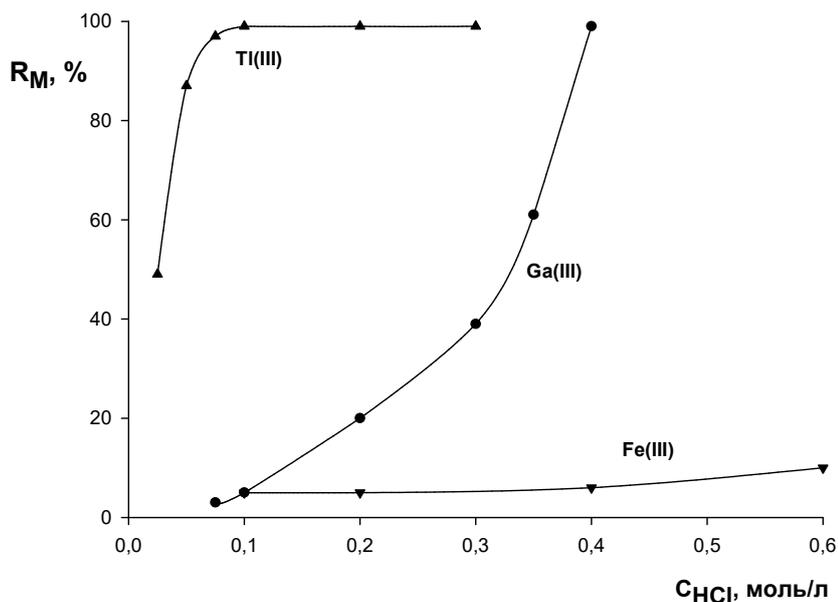


Рис. 2. Зависимость степени извлечения 0,01 моль/л растворов ионов Tl (III), Ga (III), Fe (III) в системе вода – Ант – α -НСК – 2 моль/л H_2SO_4 от концентрации хлороводородной кислоты

Максимальная избирательность экстракции таллия (III) достигается при проведении процесса в присутствии 0,075–0,1 моль/л хлорид-ионов.

Таким образом, нафталин-1-сульфокислоту можно использовать в качестве кислотного компонента экстракционных систем на основе производных антипирина, не содержащих органического растворителя. По своим экстракционным свойствам системы вода – Ант или его производное – α -НСК уступают аналогичным на основе β -НСК. В частности, применение α -НСК не позволяет использовать широко распространенный реагент – ДАМ.

Библиографический список:

1. Леснов А.Е., Денисова С.А. Жидкостная экстракция без органического растворителя // Вестник Пермского научного центра. 2010. № 1. С. 26–34.
2. Леснов А.Е., Денисова С.А. Гель-экстракция поверхностно-активными веществами // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2014. Вып. 1 (13). С. 79–93.
3. Петров Б.И., Леснов А.Е., Денисова С.А. Фазовые и экстракционные равновесия в водных расслаивающихся системах с протолитическим взаимодействием // Журнал аналитической химии. 2015. Т. 70, № 6. С. 563–576.
4. Петров Б.И., Леснов А.Е., Денисова С.А. Фазовые равновесия и распределение элементов в системах вода – антипирин – органическая кислота // Известия Алтайского государственного университета. 2003. № 3 (29). С. 28–36.
5. Петров Б.И., Леснов А.Е., Денисова С.А. Фазовые равновесия и распределение элементов в системах вода – диантипирилметан или его производное – органическая кислота // Известия Алтайского государственного университета. 2004. № 3 (33). С. 30–37.
6. Петров Б.И., Денисова С.А., Леснов А.Е. и др. Межфазное распределение некоторых элементов в системе вода – антипирин – нафталин-2-сульфокислота // Известия вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42, № 1. С. 21–23.
7. Денисова С.А., Леснов А.Е., Петров Б.И. Фазовые равновесия и распределение ионов металлов в системе вода – диантипирилметан – нафталин-2-сульфокислота – хлороводород // Журнал неорганической химии. 2003. Т. 48, № 8. С. 1381–1385.
8. Петров Б.И., Денисова С.А., Леснов А.Е. Межфазные равновесия и распределение комплексов металлов в системе вода – диантипирилгептан – нафталин-2-сульфокислота // Журнал неорганической химии. 1999. Т. 44, № 1. С. 141–143.
9. Петров Б.И., Денисова С.А., Леснов А.Е. и др. Применение водной расслаивающейся системы, содержащей диантипирилметан и нафталин-2-сульфокислоту для экстракции ионов некоторых металлов // Журнал аналитической химии. 1998. Т. 53, № 3. С. 587–590.
10. Денисова С.А., Леснов А.Е., Петров Б.И. Экстракционно-фотометрическое определение титана в сплавах с использованием водной расслаивающейся системы вода – нафталин-2-сульфокислота – диантипирилметан // Заводская лаборатория. 1998. Т. 64, № 8. С. 6–8.
11. Денисова С.А., Леснов А.Е., Петров Б.И. Экстракция тиоцианатных комплексов металлов в расслаивающейся системы вода – диантипирилметан – нафталин-2-сульфокислота // Известия АГУ. 2013. Т. 1, № 3. С. 151–156.

12. Денисова С.А., Головкина А.В., Леснов А.Е. Извлечение скандия диантипирилалканами из нафталин-2-сульфонатных растворов в экстракционных системах различного типа // Журнал аналитической химии. 2015. Т. 70, № 2. С. 115–120.
13. Денисова С.А., Леснов А.Е. Экстракция галлия (III) с использованием расслаивающихся систем вода – антипирин или диантипирил-гептан – нафталин-2-сульфоокислота // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79, № 12. С. 20–23.
14. Диантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты // Учен. зап. Перм. гос. ун-та. 1974. № 324. С. 252.
15. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1968. С. 568.
5. Petrov B.I., Lesnov A.E., Denisova S.A. Phase equilibria and distribution of elements in the water – diantipyrylmethane or its derivatives – organic acid systems // Izvestiya Altayskogo universiteta. 2004. N 3 (33). P. 30-37. (In Russ.).
6. Petrov B.I., Denisova S.A., Lesnov A.E., Shestakova G.E. Interphase distribution of certain elements in the water - antipyrine - naphthalene-2-sulfonic acid system // Izvestiya vuzov. Khimiya i chim. tekhnol. 1999. V. 42, N 1. P. 21-23. (In Russ.).
7. Denisova S.A., Lesnov A.E., Petrov B.I. Phase equilibria and metal ion distribution in the water-diantipyrylmethane-naphthalene-2-sulfonic acid-hydrogen chloride system // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2003. V. 48, № 8. P. 1252-1256.
8. Petrov B.I., Denisova S.A., Lesnov A.E. Interfacial Equilibria and the Partition of Metal Complexes in the Water-Diantipyrylheptane-Naphthalene-2-Sulfonic Acid System // Russian journal of inorganic chemistry. V. 44, N 1. P. 134-136.
9. Petrov B.I., Denisova S.A., Lesnov A.E., Yakovleva T.P. Use of the aqueous biphasic diantipyrylmethane-2-naphthalenesulfonic acid system for the extraction of some metal ions // Journal of analytical chemistry. V. 53, N 3. P. 254-257.
10. Denisova S.A., Lesnov A.E., Petrov B.I. Extraction-photometric determination of titanium in alloys using an aqueous demixing system of water-naphthalene-2-sulfonic acid-diantipyrylmethane // Industrial laboratory. 1998. V. 64, N 8. P. 489-491.
11. Denisova S.A., Lesnov A.E., Petrov B.I. The extraction of thiocyanate complexes of metals in water – diantipyrylmethane – naphthalene-2-sulfonic acid exfoliating systems // Izvestiya

References

- Altayskogo universiteta. 2013. V. 1, N 3. P. 151-156.
12. Denisova S.A., Golovkina A.V., Lesnov A.E. Extraction of scandium by diantipyrylalkanes from naphthalene-2-sulfonate solutions in the extraction systems of different types // Journal of Analytical Chemistry. 2015. V. 70. N. 2. P. 107-112.
13. Denisova S.A., Lesnov A.E. Extraction of thallium (III) using a water - antipyrine or diantipyrilgeptan - naphthalene-2-sulfonic acid stratified system // Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov. 2013. V. 79, N 12. P. 20-23.
14. Diantipyrylmethane and its homologues as analytical reagents // Uch. zap. Perm. un-ta. 1974. N 324. P. 252. (In Russ.).
15. Veygand-Khilgetag. Experiment methods in organic chemistry. M.: Khimiya, 1968. P. 568. (In Russ.).

Поступила в редакцию 21.03.2017

Об авторах

Денисова Светлана Александровна,
кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Леснов Андрей Евгеньевич,
доктор химических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Пермская государственная сельскохозяйственная академия»
614013, г. Пермь, ул. Королева, 3
lesnov_ae@mail.ru

About the authors

Denisova Svetlana Aleksandrovna,
candidate of chemistry, associate professor of the
Department of analytical chemistry
614990, Perm State University. 15, Bukirevast.,
Perm, Russia.

Lesnov Andrey Evgen'evich,
Doctor of Chemical Sciences, Professor
Perm State Agricultural Academy,
614013, 3, Koroleva st., Perm, Russia.
lesnov_ae@mail.ru

Информация для цитирования

Денисова С.А., Леснов А.Е. Экстракция ионов металлов в расслаивающихся системах вода – производное антипирина – нафталин-1-сульфокислота // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2017. Т.7. Вып. 2. С. 187–193. DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-187-193.

Denisova S.A., Lesnov A.E. *Ekstraktsiya ionov metallov v rasslaivayushchikhsya sistemakh voda – proizvodnoe antipirina – naftalin-1-sul'fokislota* [Extraction of metal ions in water – derivatives of antipyrine – naphthalene-1-sulfonic acid stratified systems] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» – Bulletin of Perm University. Chemistry. 2017. Vol. 7. № 2. P. 187–193. (In Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-187-193.