

УДК 544.344.01:542.61:547.775

С.А. Заболотных<sup>1</sup>, С.А. Денисова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия

<sup>2</sup> Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ДИАНТИПИРИЛАЛКАНАМИ  
В СИСТЕМАХ ВОДА – СУЛЬФОНОЛ (ИЛИ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТ  
НАТРИЯ) – НЕОРГАНИЧЕСКАЯ КИСЛОТА**

*Изучено распределение ряда ионов металлов в системах на основе анионных поверхностно-активных веществ (сульфонола и додецилсульфата натрия) и неорганической кислоты при введении дополнительного комплексообразователя (диантипирилметана, диантипирилпентана и диантипирилгептана). Определены оптимальные условия для применения систем в экстракции.*

**Ключевые слова:** экстракция; расслаивающиеся системы; поверхностно-активные вещества; диантипирилалканы.

S.A. Zabolotnykh<sup>1</sup>, S.A. Denisova<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russia

<sup>2</sup> Perm State University, Perm, Russia

**EXTRACTION OF METAL IONS WITH DIANTIPYRYLALKANES FROM WATER –  
SULPHONOL (OR SODIUM DODECYL SULPHATE) –  
INORGANIC ACID SYSTEMS**

*The distribution of a number of metal ions in systems based on anionic surfactants (sulphonol and sodium dodecylsulphate) and inorganic acid with the complexing agent addition (diantipyrylmethane, diantipyrylpentane and diantipyrylheptane) was studied. The optimal conditions for use in extraction systems were determined.*

**Keywords:** extraction; exfoliating system; surfactants; diantipyrylalkanes.

## Введение

Диантипирилметан (ДАМ) и его гомологи, предложенные в середине XX в. В.П. Живописцевым в качестве экстракционных реагентов, нашли широкое применение для извлечения, концентрирования и определения большого количества металлов [1, 2]. Большинство комплексов металлов с производными ДАМ были выделены препаративно и всесторонне изучены. Кроме того, были разработаны методики качественного и количественного определения большинства элементов в присутствии мешающих ионов с предварительным экстракционным выделением.

Отметим, что одной из важных характеристик ДАМ и его гомологов является их высокая комплексообразующая способность с ионами металлов. Экстракцию диантипириллаканами (ДАА) обычно проводят в органические растворители – хлороформ, дихлорэтан и некоторые другие, которые являются токсичными, легколетучими и пожароопасными веществами. Для того чтобы исключить из экстракционных процессов вредные вещества, проводится поиск новых нетрадиционных экстракционных систем. Расслаивание в подобных случаях достигается либо за счет химического взаимодействия слабого основания и кислоты (что приводит к образованию нерастворимого в воде ионного ассоциата) [3], либо вследствие высаливания [4].

Высаливание различных водорастворимых полимеров, например полиэтиленгликоля (ПЭГ) с образованием второй жидкой фазы, широко известно и изучено [5]. Позже расслаивание было обнаружено для растворов многих поверхностно-активных веществ (ПАВ), содержащих в своей структуре полиэтиленгликольные группы: оксифос Б [6], синтанолы [7], синтамыды [8].

Помимо этого, явление расслаивания наблюдалось в водных растворах ПАВ, не содержащих фрагменты ПЭГ [9, 10], в присутствии различных неорганических высаливателей (солей, кислот, оснований). К подобным ПАВ относятся алкилсульфаты и алкилсульфонаты, в частности додецилсульфат натрия [11–14].

В связи с этим, изучены фазовые и экстракционные равновесия в водных расслаивающихся системах на основе сульфанола и додецилсульфата натрия (SDS) с целью определения возможности применения подобных систем в экстракции.

## Экспериментальная часть

В работе использованы анионные ПАВ: сульфанола (натрий алкилбензосульфонаты на основе керосина  $C_nH_{2n-1}C_6H_4SO_3Na$ , где  $n = 12-18$ ) и додецилсульфат натрия ( $C_{12}H_{25}OSO_3Na$  квалификации ч.д.а.) [15].

В качестве экстракционных реагентов исследованы диантипирилметан (ди-(1,5-диметил-2-фенил-4-пиразолин-3-он-4-ил)метан) (ДАМ) квалификации ч.д.а., диантипирилпентан (ди-(1,5-диметил-2-фенил-4-пиразолин-3-он-4-ил)пентан) (ДАП) квалификации ч.д.а., диантипирилгептан (ди-(1,5-диметил-2-фенил-4-пиразолин-3-он-4-ил)гептан) (ДАГ) квалификации ч.д.а.

Исходные растворы – 0,1 моль/л солей металлов – готовили растворением их точных навесок (марки х.ч. и ч.д.а.) в дистиллированной воде или растворах кислот.

Экстракцию осуществляли в градуированных пробирках на 20 мл с притертыми пробками, в которые помещали рассчитанные количества ПАВ и ДАМ (или его гомолога), 2 мл раствора соли металла, создавали необходимую кислотность добавлением раствора кислоты и доводили

объем системы до 20 мл дистиллированной водой. Содержимое пробирок выдерживали в термостатирующей бане ТЖ-ТБ-01/16 при  $75,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  в течение 30 мин., периодически встряхивая. Было выявлено, что при охлаждении до комнатной температуры фаза ПАВ объемом 1,5–2,0 мл часто застывает в виде мутного геля, что практически удобно для разделения фаз. Распределение ионов металлов между фазами контролировали по их содержанию в водной и органической фазах комплексометрически.

### Результаты и обсуждение

Фазовые диаграммы тройных систем вода – сульфенол (или SDS) – HCl (или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) изучены и описаны ранее [16, 17]. Для всех систем найде-

ны оптимальные условия для экстракции (интервалы кислотности, количества ПАВ). Однако использованные ПАВ обладают слабой комплексообразующей способностью и выступают исключительно в качестве фазообразователей, следовательно, не обеспечивают количественного извлечения ионов металлов.

Установлено, что введение дополнительных комплексообразователей: ДАМ, ДАП или ДАГ в рассматриваемые системы сохраняет область двухфазного жидкого равновесия в широком интервале концентраций кислоты. Концентрационные параметры систем, оптимальные для проведения экстракции, представлены в таблице.

**Концентрационные параметры проведения экстракции при введении органического реагента при  $75^\circ\text{C}$  ( $V_{\text{общ}} = 20$  мл)\***

Система	$m_{\text{ПАВ}}$ , г	$m_{\text{реаг}}$ , г	Интервал концентраций HCl, моль/л
Вода – сульфенол – ДАМ – HCl	1,2	0,8	0,3–7,0
Вода – сульфенол – ДАП – HCl	1,2	0,5	0,3–7,0
Вода – сульфенол – ДАГ – HCl	1,2	0,6	0,3–7,0
Вода – SDS – ДАМ – HCl	1,5	0,5	0,3–6,0
Вода – SDS – ДАП – HCl	1,5	0,5	0,5–6,0
Вода – SDS – ДАГ – HCl	1,5	0,6	0,5–6,0
Вода – сульфенол – ДАМ – H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,2	0,8	0,1–7,0
Вода – SDS – ДАМ – H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,5	0,5	0,2–7,0
Вода – сульфенол – ДАП – H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,2	0,5	0,2–7,0
Вода – SDS – ДАП – H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,5	0,5	0,25–7,0

Примечание: \* объем фазы ПАВ при кислотности 2 моль/л во всех случаях ~1,8 мл

В связи с существованием области расслаивания в кислых средах следовало предположить возможность экстракции ионов металлов, способных извлекаться в виде хлоридных ацидокомплексов, например Fe (III), Ga (III), а также Co (II). Исследования показали, что степень извлечения ионов галлия (III) и железа (III) существенно увеличивается при введении в системы

диантипирилатканов. Максимальное извлечение кобальта (II) не превышает 40 %, так как образующиеся хлоридные ацидокомплексы неустойчивы.

Как видно из рис. 1, с увеличением длины радикала реагента в случае обоих ПАВ уменьшается концентрация кислоты, при которой начинается количественное извлечение железа. Наибо-

лее пригодным реагентом в данном случае является ДАГ. Следует заметить, что при кислотно-

сти среды более 3 моль/л в системе возможно образование осадков.

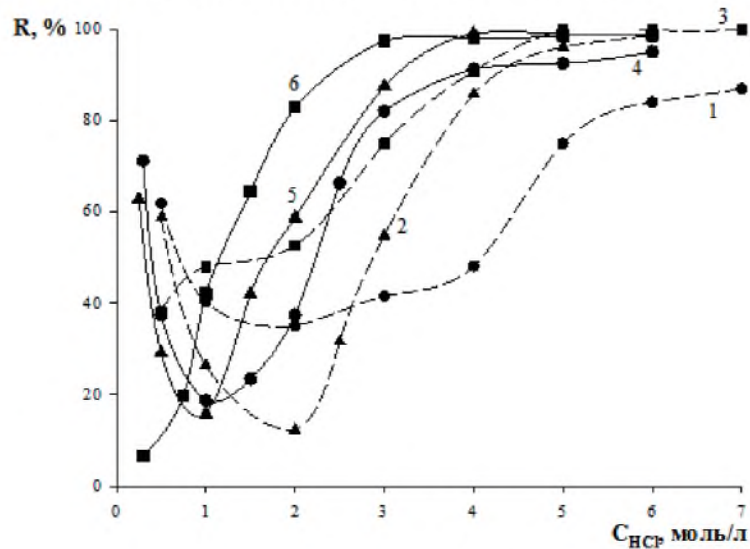


Рис. 1. Распределение  $2 \cdot 10^{-4}$  моль ионов Fe(III) в системах: (1) вода – сульфенол – ДАМ – HCl; (2) вода – сульфенол – ДАП – HCl; (3) вода – сульфенол – ДАГ – HCl; (4) вода – SDS – ДАМ – HCl; (5) вода – SDS – ДАП – HCl; (6) вода – SDS – ДАГ – HCl

В случае экстракции галлия значительных изменений при смене реагента или ПАВ замечено не было (рис. 2). Интерес вызывает тот факт, что кривые извлечения рассмотренных ионов с производными ДАМ в традиционных системах и в изученных системах без органического раство-

рителя имеют подобный характер. Таким образом, привлекая большой массив опубликованных экспериментальных данных по экстракции диантипирилалканами [18], можно прогнозировать поведение ионов металлов в исследуемых расслаивающихся системах.

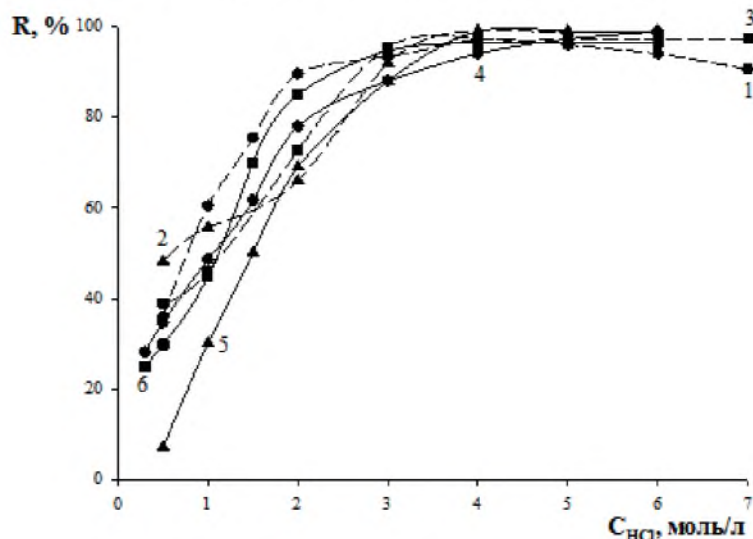


Рис. 2. Распределение  $2 \cdot 10^{-4}$  моль ионов Ga(III) в системах: (1) вода – сульфенол – ДАМ – HCl; (2) вода – сульфенол – ДАП – HCl; (3) вода – сульфенол – ДАГ – HCl; (4) вода – SDS – ДАМ – HCl; (5) вода – SDS – ДАП – HCl; (6) вода – SDS – ДАГ – HCl

Согласно данным таблицы, расслаивание в системах с  $H_2SO_4$  начинается при меньшей ки-

слотности среды. Это представляло возможность исследования в них экстракции жестких (по

классификации Пирсона) ионов Sc (III) и Zr (IV), которые с ДАМ образуют координационные комплексы. Так, количественное извлечение Sc (более 95 %) наблюдается в системах в присутствии ДАМ при концентрации кислоты менее 0,5 моль/л (рис. 3).

К примеру, цирконий (IV) в зависимости от среды способен образовывать либо комплексы

внедрения, либо ацидокомплексы [2]. Из разбавленных растворов  $H_2SO_4$  извлечение Zr (IV) с ДАМ превышает 95 % (рис. 4). В системах, содержащих HCl и ДАГ, также возможна количественная экстракция Zr, однако для этого необходима концентрация кислоты более 7 моль/л.

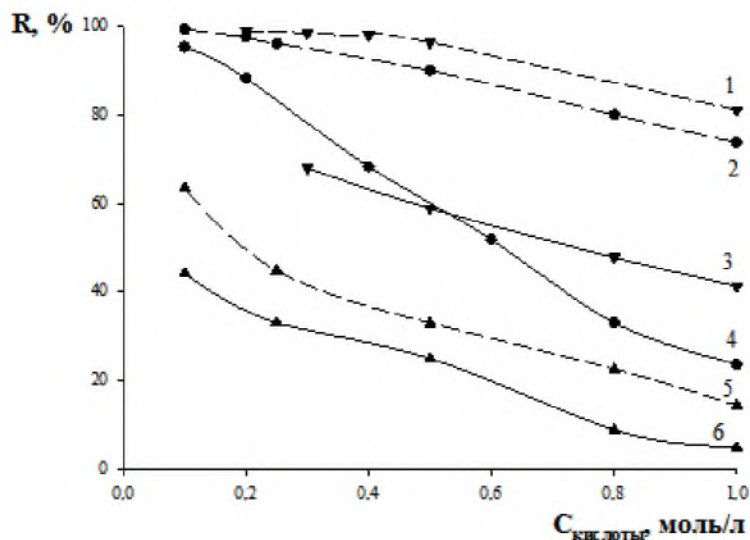


Рис. 3. Распределение  $2 \cdot 10^{-4}$  моль ионов Sc(III) в системах: (1) вода – сульфенол – ДАМ – HCl; (2) вода – сульфенол – ДАМ –  $H_2SO_4$ ; (3) вода – SDS – ДАМ – HCl; (4) вода – SDS – ДАМ –  $H_2SO_4$ ; (5) вода – сульфенол – ДАП –  $H_2SO_4$ ; (6) вода – SDS – ДАП –  $H_2SO_4$

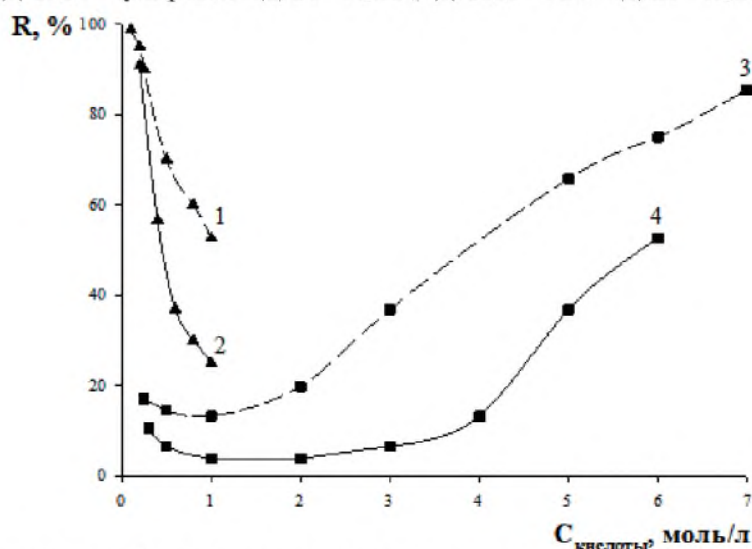


Рис. 4. Распределение  $2 \cdot 10^{-4}$  моль ионов Zr(IV) в системах: (1) вода – сульфенол – ДАМ –  $H_2SO_4$ ; (2) вода – SDS – ДАМ –  $H_2SO_4$ ; (3) вода – сульфенол – ДАГ – HCl; (4) вода – SDS – ДАГ – HCl

### Выводы

Проведен сравнительный анализ экстракционных возможностей систем вода – сульфенол (додecilсульфат натрия) – ДАМ (ДАП, ДАГ) –

неорганическая кислота. Установлено, что увеличение алкильного радикала улучшает экстракцию по анионообменному механизму в связи с увеличением гидрофобности образующихся

комплексов, и снижает извлечение ионов металлов по координационному механизму из-за стерического фактора, препятствующего комплексообразованию.

Согласно проведенным исследованиям, системы на основе сульфанола оказались более пригодными для экстракции как из разбавленных, так и из концентрированных растворов кислот. При этом в системах с додецилсульфатом натрия количественное извлечение веществ наблюдается преимущественно из сильноокислых сред.

Отметим, что природа кислоты также влияет на экстракцию ионов металлов. Например, хлорид-ионы участвуют в процессах комплексообразования в качестве лигандов, что способствует экстракции по анионному механизму. В системах с  $H_2SO_4$  преимущественно образуются комплексы внедрения, а с увеличением концентрации кислоты их устойчивость падает вследствие протонирования реагентов.

Таким образом, учитывая влияние компонентов на экстракционные свойства, рассмотренные системы можно использовать для выделения и разделения ионов металлов с их последующим аналитическим определением.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-03-96006\_Урал\_а.*

#### Библиографический список

1. Заболотных С.А., Денисова С.А., Леснов А.Е. Пермская школа жидкостной экстракции: становление и развитие // Вестник Пермского научного центра. 2015. № 3. С. 51–60.
2. Диантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты. // Ученые записки. № 324. Пермь, 1974. 280 с.
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. Леснов А.Е., Денисова С.А. Гель-экстракция поверхностно-активными веществами // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2014. Вып. 1 (13). С. 79–93.
5. Зварова Т.И., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я. и др. Жидкофазная экстракция в системе водный раствор соли – водный раствор полиэтиленгликоля // Докл. АН СССР. 1983. Т. 273, №1. С.107–110.
6. Денисова С.А., Останина Н.Н., Леснов А.Е. и др. Экстракционные возможности расслаивающейся системы вода – оксифос Б – сульфат натрия // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. Т. 21, № 5. С. 475–478.
7. Кудряшова О.С., Денисова С.А., Попова М.А. Фазовые равновесия в системах вода – сульфат щелочного металла или аммония – синтанол // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58, № 2. С.286–289.
8. Головкина А.В., Кудряшова О.С., Леснов А.Е. Фазовые и экстракционные равновесия в системе вода – синтаמיד-5 – сульфат аммония и вода – синтаמיד-5к – сульфат аммония // Журнал физической химии. 2013. Т. 87, № 9. С.1518–1521.
9. Кудряшова О.С., Бортник К.А., Чухланцева Е.Ю. Растворимость в системах вода – катамин АБ – хлориды щелочных металлов или аммония // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58, № 2. С.290–293.
10. Dobashi Y., Murakami Y., Fujiwara I. et al. The separation of platinum(II) and palladium(II) by surfactant gel extraction (part II) // Solvent ex-

- traction research and development – Japan. 2009. Vol. 16. P. 133–138.
11. Леснов А.Е., Кудряшова О.С., Денисова С.А. Фазовые и экстракционные равновесия в системах вода – алкилсульфаты или алкилсульфонаты – неорганический высаливатель // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2011. Вып. 1(1). С.71–75.
  12. Tagashira S., Kimoto S., Nozaki K. et al. Surfactant Gel Extraction of Gold (III), Palladium (II), Platinum (II), and Lead (II) as Thiourea-complexes // Analytical Sciences. 2009. Vol. 25, №. 5. P. 723–726.
  13. Tagashira S., Ichimaru T., Nozaki K. et al. Surfactant Gel Extraction of Metal Ammine Complexes Using SDS and KCl at Room Temperature, and a Small-angle X-ray Diffraction Study of the Surfactant Phase // Solvent extraction Research and Development, Japan. 2013. Vol.20.P.39–52
  14. Murakami Y., Kajii A., Sasaki Y. et al. 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 // Solvent Extraction Research and Development, Japan. 2010. Vol. 17. P. 237–242.
  15. Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаевой Г.М. и др. Поверхностно-активные вещества: Справочник / под ред. А.А. Абрамзона и Г.М. Гаевого. Л.: Издательство «Химия», 1979. 376 с. /ил./
  16. Заболотных С.А., Денисова С.А. Изучение водных расслаивающихся систем на основе сульфанола // Вестник пермского университета. Серия Химия. 2014. Вып. 1 (13). С. 50–57.
  17. Заболотных С.А., Леснов А.Е., Денисова С.А. Фазовые и экстракционные равновесия в системе вода – додецилсульфат натрия – неорганическая кислота // Органические реагенты в практике химического анализа объектов окружающей среды: материалы VI регион. молодеж. конф., посвящ. 100-летию со дня рождения В.П. Живописцева (г. Пермь, 12–13 окт. 2015 г.) Пермь: ПГНИУ, 2015. С. 40–43.
  18. Петров Б.И. Диантипирилметаны как экстракционные реагенты // Журнал аналитической химии. 1983. Т. 38, № 11. С. 2051–2076.

### References

1. Zabolotnykh, S.A., Denisova, S.A. and Lesnov, A.E. (2015), "Perm liquid extraction School: formation and development // *Vestnik Permskogo nauchnogo centra – Bulletin of Perm Science Centre*. no. 3. pp. 51–60. (In Russ.).
2. *Diантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты. Ученые записки Пермского университета* [Diантипирилметан and its homologues as analytical reagents. The researchers note. № 324]. (1974) Perm, SU. (In Russ.).
3. Petrov, B.I., Lesnov, A.E. and Denisova S.A. (2015), "Phase and extraction equilibrium in aqueous systems with stratified proteolytic interaction", *Journal of Analytical Chemistry*. Vol. 70, no. 6. pp. 563–576. (In Russ.).
4. Lesnov, A.E. and Denisova, S.A. (2014), "Gel Extraction by surfactants", *Bulletin of Perm University. CHEMISTRY*. no. 1 (13). pp. 79–93. (In Russ.).
5. Zvarova, T.I., Shkinev, V.M., Spivakov, B.Ya. et al. (1983), "Liquid-phase extraction system in the aqueous solution of the salt – the aqueous solution of polyethyleneglycol", *Doklady akademii nauk SSSR*. Vol. 273. no. 1. pp.107–110. (In Russ.).

6. Denisova, S.A., Ostanina, N.N., Lesnov, A.E. et al. (2013), "Extraction Capabilities Inherent in the Delaminating System Water – Oxyphos B – Sodium Sulphate"// *Chemistry for Sustainable Development*. Vol. 21, no 5. pp. 475–478. (In Russ.).
7. Kudryashova, O.S., Denisova, S.A., and Popova, M.A. (2013), "Phase equilibria in the water – alkali metal or ammonium sulfate – synthanol systems"// *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. Vol. 58, no. 2. pp. 246–249. (In Russ.).
8. Golovkina, A.V., Lesnov, A.E., Kudryashova, O.S. et al. (2013), "Phase and extraction equilibria in water-syntamide-5-ammonium sulfate and water-syntamide-5k-ammonium sulfate systems", *Russian journal of physical chemistry A*, Vol. 87, no. 9. pp. 1518–1521. (In Russ.).
9. Kudryashova, O.S., Bortnik, K.A., Denisova, S.A., et al. (2013), "Solubility in the water-Catamine AB-(alkali metal or ammonium chloride) systems"// *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 58, no. 2. pp. 250–252. (In Russ.).
10. Dobashi, Y., Murakami, Y., Fujiwara, I., et al (2009), "The separation of platinum(II) and palladium(II) by surfactant gel extraction (part II)", *Solvent extraction research and development*, Vol. 16. pp. 133–138.
11. Lesnov, A.E., Kudryashova, O.S. and Denisova, S.A (2011), "Phase and extraction equilibrium in the systems of water – alkyl sulphates or alkyl sulphonates – inorganic salting-out component", *Bulletin of Perm University. CHEMISTRY*, no. 1(1). pp. 71–75. (In Russ.)
12. Tagashira, S., Kimoto, S., Nozaki, K. et al. (2009), "Surfactant Gel Extraction of Gold(III), Palladium(II), Platinum(II), and Lead(II) as Thiourea-complexes", *Analytical Sciences*, Vol. 25, no. 5, pp. 723–726.
13. Tagashira, S., Ichimaru, T., Nozaki, K. and Murakami Y. (2013) "Surfactant Gel Extraction of Metal Ammine Complexes Using SDS and KCl at Room Temperature, and a Small-angle X-ray Diffraction Study of the Surfactant Phase", *Solvent extraction Research and Development*, Vol. 20, pp. 39–52.
14. Murakami, Y., Kajii, A., Sasaki, Y., et al. (2010) "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", *Solvent Extraction Research and Development*, Vol. 17, pp. 237–242.
15. Abramzon, A.A., (1979), *Poverhnostno-aktivnyye veshchestva: Spravochnik* [Surfactants: A Handbook], in Abramzon, A.A., Gaevoy G.M. (ed.), Chemistry, Leningrad, SU. (In Russ.).
16. Zabolotnykh, S.A. and Denisova S.A. (2014), "Study of water stratifying systems based on sulphonol", *Bulletin of Perm University. CHEMISTRY*. No. 1 (13), pp. 50–57. (In Russ.).
17. Zabolotnykh, S.A., Lesnov, A.E. and Denisova, S.A. (2015) "Phase and extraction equilibrium in the systems of water – sodium dodecylsulphate – inorganic acid, *Materialy VI regionalnoy molodyozhnoy konferentsii posvyashchyonnoy 100-letiyu so dnya rozhdeniya Viktora Petrovicha Zhivopistseva* [Proceedings of the VI regional youth conference devoted to the 100th anniversary of the birth of Victor Petrovicha Zhivopistseva], *Organicheskie reagenty v praktike himicheskogo analiza obektov okruzhayushchey sredy* [Organic reagents in the practice of chemical analysis of objects of the



environment], Perm, Russian Federation, 12-13 October 2015, pp. 40–43. (In Russ.).

18. Petrov, B.I. (1983), Diantipyrylmethanes as the extraction reagents, *Journal of analytical chemistry*, Vol. 38, no 11, pp. 2051–2076. (In Russ.).

Поступила в редакцию 16.02.2016

#### Об авторах

Заболотных Светлана Александровна,  
аспирант  
ФГБУН «Институт технической химии уральского  
отделения российской академии наук»  
614013, г. Пермь, ул. Королева, 3;  
zabolotsveta@mail.ru

Денисова Светлана Александровна,  
кандидат химических наук, доцент кафедры ана-  
литической химии  
ФГБОУ ВПО «Пермский государственный на-  
циональный исследовательский университет»  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

#### About the authors

Zabolotnykh Svetlana Aleksandrovna,  
graduate student  
Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of the  
Russian Academy of Sciences  
614013, 3, Koroleva st., Perm, Russia;  
zabolotsveta@mail.ru

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

#### Информация для цитирования

*Заболотных С.А., Денисова С.А.* Экстракция ионов металлов диантипирилалканами в системах вода – сульфонол (или додецилсульфат натрия) – неорганическая кислота // *Вестник Пермского университета. Серия «Химия»*. 2016. Вып. 1(21). С. 7–15.

Zabolotnykh S.A., Denisova S.A. (2016), "Extraction of metal ions with diantipyrylalkanes from water – sulphonol (or sodium dodecylsulphate) – inorganic acid systems", *Bulletin of Perm University. CHEMISTRY*, no. 1(21), pp. 7–15 (in Russ.).