

УДК 542.61:547.775

М.И. Дегтев, Е.Н. Аликина, А.А. Юминова, К.А. Волкова

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ЭКСТРАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ВОДНЫХ  
РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМ АНТИПИРИН (ЕГО ПРОИЗВОДНОЕ) –  
ОРГАНИЧЕСКАЯ КИСЛОТА – ВОДА  
НА ПРИМЕРЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (III) И СКАНДИЯ (III)**

*Приведены сведения об извлечении макроколичеств ионов Fe (III) и Sc (III) в расслаивающихся водных системах антипирин – сульфосалициловая кислота – вода, диантипирилалкан – салициловая (бензойная, о-бромбензойная) кислота – хлороводородная кислота – вода, диантипирилалкан – салициловая (бензойная) кислота – азотная кислота – бромид калия – вода. Определены оптимальные условия расслаивания водных систем, а также извлечения ионов металлов, состав комплексов и механизм экстракции катионов металлов. Показано преимущество одних систем перед другими, разработана схема разделения и последовательного определения железа и скандия в модельных объектах.*

**Ключевые слова:** антипирин; сульфосалициловая; бензойная; о-бромбензойная; салициловая; хлороводородная; азотная кислота; диантипирилалкан; железо (III); скандий; расслаивающиеся системы; степень извлечения; механизмы экстракции; комплексы.

M.I. Degtev, E.N. Alikina, A.A. Yuminova, K.A. Volkova

Perm State University, Perm, Russia

**THE COMPARATIVE EVALUATION OF EXTRACTION ABILITY OF AQUEOUS STRATIFIED  
SYSTEMS ANTIPYRINE (ITS DERIVATIVES) – ORGANIC ACID – WATER  
FOR IRON (III) AND SCANDIUM (III) IONS EXTRACTION**

*The data of macroamounts Fe (III) and Sc (III) ions extraction in stratified water systems antipyrine – sulfosalicylic acid – water, diantipirilalkane – salicylic (benzoic acid, o-bromobenzoic acid) – hydrochloric acid – water, diantipirilalkane – salicylic (benzoic acid) – nitric acid – potassium bromide – water were listed. The optimal conditions of water systems delamination, of metal ions extraction, the complexes composition and metal ions extraction mechanism were defined. The advantage of one system over the other was shown. the scheme of separation and consistent determination of iron and scandium in model objects was developed.*

**Keywords:** antipyrine; sulfosalicylic; benzoic; o-bromobenzoic; salicylic; hydrochloric; nitric acid; diantipirilalkane; iron (III); scandium; stratified systems; degree of extraction; extraction mechanisms; complexes.

## Введение

Экстракция – один из экспрессных методов выделения и разделения компонентов, основанный на их распределении из водной матрицы в органический растворитель [1–5]. Последние, как правило, легколетучи, токсичны, пожароопасны и тем самым наносят вред живой природе, во главе которой стоит человек. Поэтому все большее предпочтение отдается экстракционным системам без органического растворителя, которые обеспечивают и высокие коэффициенты распределения химических компонентов (веществ), и безопасность работы, сохраняя при этом окружающую среду [6–9].

Водные расслаивающиеся системы, содержащие антипирин (АП), сульфосалициловую кислоту (ССК) и неорганический высаливатель, предложенные кафедрой аналитической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, отвечают таким требованиям. При определенном соотношении исходных компонентов водная система расслаивается на две фазы, одна из которых (называемая органической фазой (ОФ)), содержит гидратированный антипирин или гидратированную соль сульфосалицилата антипириния. При расслаивании водных систем с участием диантипирилметана (или его гомологов) фазообразователем являются соли органической и неорганической кислот с реагентом.

Расслаивание происходит без нагревания или при нагревании до 353 К. Полученная ОФ объемом от 2 до 3 мл является эффективным экстрагентом макро- и микроколичеств ионов металлов. Расслаивание водной системы и одновременное извлечение компонентов в органическую фазу является одноступенчатым процессом.

Органическая фаза, содержащая сульфосалицилат антипириния, легко смешивается с новой порцией воды, что расширяет спектр инструментальных методов анализа.

Данное исследование посвящено водным расслаивающимся системам на основе антипириния и его производных с бензойной, *o*-бромбензойной, салициловой и сульфосалициловой кислотами, разработке теории и практики таких систем, их применению в методах анализа на содержание макро- и микроколичеств ионов металлов.

## Экспериментальная часть

Диантипирилметан, его алкильные гомологи – диантипирилалканы (ДАА) синтезировали по методу [10, 11], антипирин – фармакопейный. Салициловую, бензойную, *o*-бромбензойную, хлороводородную, азотную кислоты использовали марки ч.д.а. В качестве неорганических высаливателей применяли хлориды ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ), сульфаты ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ), а также  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KBr}$  марки ч.д.а. Растворы ионов железа (III) с концентрацией 0,1 – 0,2 моль/л готовили растворением навесок солей  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  в 0,10 – 0,15 моль/л растворах  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Растворы ионов скандия с концентрацией 0,1–0,4 моль/л готовили растворением навесок солей  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$  или  $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$  в 0,10 моль/л растворах  $\text{HNO}_3$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Концентрацию иона металла устанавливали комплексонометрически [12]. Растворы 0,020–0,025 моль/л ЭДТА и  $\text{MgSO}_4$  готовили растворением навесок в дистиллированной воде с последующей их стандартизацией [13] в аммиачном буферном растворе с pH 8–10.

Расслаивание и экстракцию ионов Fe (III) и Sc (III) изучали в делительных воронках на 50 мл или в градуированных пробирках с притертыми

пробками, помещая в них 3,0 и 1,5 мл 2 моль/л растворов АП и ССК соответственно или соответствующие навески органического основания – ДАА и органической кислоты из расчета 0,1 – 0,125 моль/л в объеме 20 мл, и раствора соли ионов  $Fe^{3+}$  или  $Sc^{3+}$ . Вводили неорганическую кислоту для создания определенного значения pH среды в случае АП или определенной концентрации ионов водорода в системах с участием диантипирилметана (ДАМ) или ДАА, высаливатель, и доводили общий объем водной смеси до 10 мл в системе АП – ССК –  $H_2O$  или 20 мл в системе ДАА – БК (СК) – неорганическая кислота –  $H_2O$ . Делительные воронки с содержанием АП встряхивали в течение 30 с – 1 мин. при комнатной температуре и оставляли на 30 мин. до полного расслаивания фаз. Для ускорения процесса расслаивания, в случае систем с ДАА, градуированные пробирки термостатировали при 343–353 К в течение 8–10 мин, периодически встряхивая 4 раза по 30 с, после чего пробирки охлаждали до комнатной температуры и полного просветления фаз.

Распределение микроколичеств (0,01–0,02 моль/л) ионов  $Fe^{3+}$  и  $Sc^{3+}$  контролировали комплексонометрически по содержанию ионов металлов в обеих фазах. Для этого отбирали аликвоту водной фазы или (в случае систем с АП) растворяли органическую фазу после ее отделения от водной в новой порции дистиллированной воды и определяли содержание  $Fe^{3+}$  и  $Sc^{3+}$  по методу [12]. Для определения содержания ионов металлов в ОФ в присутствии ДАА последнюю растворяли в 10 мл пропанола-2, количественно переносили в коническую колбу для титрования, добавляли 30–40 мл дистиллированной воды и вели определение по методу [12].

## Результаты и обсуждение

В расслаивающей системе АП – ССК –  $H_2O$  концентрации реагентов были 0,6 и 0,3 моль/л соответственно при объеме водной фазы 10 мл. Содержание ионов Fe (III) или Sc (III) варьировали в интервале 0,01–0,02 моль/л. После встряхивания раствора в делительной воронке или градуированной пробирке в течение 1 мин. водная система расслаивается на две фазы. Нижняя фаза объемом 1,2 мл, содержащая соль сульфосалицилата антипиния, является экстрагентом ионов железа (III) и скандия (III).

Известно, что водные растворы АП с растворами хлорида железа (III) образуют комплексы внедрения красного цвета. Добавление нескольких капель серной кислоты переводит красное окрашивание в желтое. При значениях pH 1–2 выделяются комплексы внедрения  $[(АП)_4Fe]X_3$ , (где X –  $Cl^-$ ,  $ClO_4^-$  – анионы), а при увеличении кислотности среды, например  $C_{HCl} > 0,25$  моль/л, происходит образование протонированной формы реагента ( $АП \cdot H^+$ ). Последняя образует с тетрахлоферрат(III)-ионами крупный ассоциат  $(АП \cdot H)[FeCl_4]$ , извлекаемый органическими растворителями [10, 11]. В отличие от Fe (III), ионы скандия (III) вообще не образуют комплексных анионов с галогенид- или тиоцианат-ионами, а образуют только комплексы внедрения [10].

При замене хлороводородной кислоты на серную такая закономерность невозможна в связи с отсутствием сульфатных комплексных анионов железа (III). Поэтому в системе АП – ССК –  $H_2O$  можно было ожидать другие, а точнее, смешанные механизмы экстракции комплексов железа (III).

С одной стороны, возможно извлечение внутримолекулярных соединений сульфосалицилата Fe (III), а с другой – экстракция разнолигандных

комплексов, например  $[(\text{ССК})_n \cdot \text{Fe} \cdot n\text{АП}]^{\text{н}} \cdot \text{Fe}(\text{III})$ , сольватированного тетрагидроферрата Fe (III), сольватированного солью сульфосалицилата антипириния.

Поэтому в работе исследована экстракция ионов железа (III) в виде его солей  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и скандия в виде  $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$  в зависимости от концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{HCl}$  и высаливателей ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

Таким образом, максимальное извлечение 0,01 моль/л железа (III) из его соли  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  приближается к 92 %, а скандия – 94 %, при этом  $\text{pH}_{\text{равн}} = 1,55$ , что значительно отличается от ранее известных работ [14]. Введение 1 моль/л раствора серной кислоты или 1 моль/л раствора  $\text{NaOH}$  в систему уменьшает степень извлечения  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Sc}^{3+}$  (рис. 1). Неполная экстракция катионов металлов объясняется повышенной растворимостью ОФ в воде, вследствие чего 0,44

моль/л АП и 0,23 моль/л ССК остаются в водной фазе. Кроме того, введение в систему АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{АП} \leftrightarrow [\text{АП} \cdot \text{H}]\text{HSO}_4$ , с одной стороны, уменьшает концентрацию свободного основания (АП) в органической фазе, а с другой – оказывает конкуренцию сульфосалициловой кислоте за реагент.

Следует отметить, что экстракция ионов железа (III) в ОФ сопровождается окрашиванием последней в темно-красный цвет. Такое изменение окраски визуальное подтверждает извлечение в органическую фазу внутрикомплексного соединения сульфосалицилата железа (III).

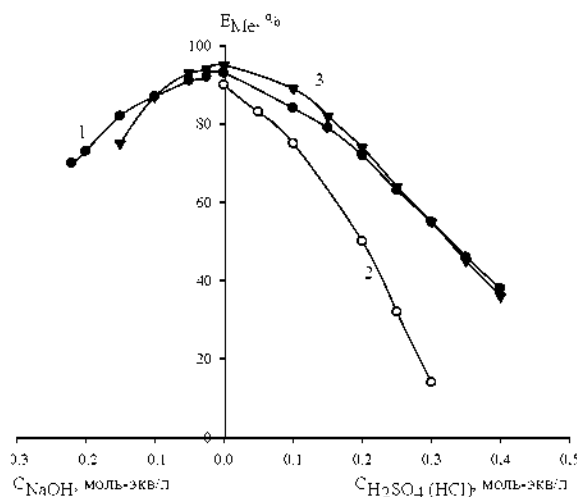


Рис. 1. Извлечение  $1 \cdot 10^{-4}$  моль ионов железа(III) и скандия (III) из их солей  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$  в зависимости от кислотности среды в системе АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$ .  
1 – Fe.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 2 – Fe.  $\text{HCl}$ ; 3 – Sc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $C_{\text{АП}} = 0,6$  моль/л.  $C_{\text{ССК}} = 0,3$  моль/л,  $V_{\text{общ}} = 10$  мл)

В случае  $\text{NaOH}$  наблюдается частичный гидролиз ионов железа и скандия, что понижает их извлечение, но и также влечет за собой уменьшение объема ОФ, о чем было сказано выше. В присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  можно также допустить частичное разрушение смешанных хелатных ком-

плексов вследствие превращения АП в протонированную форму.

Степень извлечения ионов железа (III) из его соли  $\text{FeCl}_3$  составила 91 % при встряхивании делительных воронок в течение 30 с, 1 и 5 мин.

Была также изучена зависимость степени извлечения Fe (III) от введения различных объемов 1 моль/л раствора HCl или 0,5 моль/л раствора NaOH (табл. 1). Экспериментальные данные показали, что максимальное извлечение железа (III) (91 %) достигается при pH  $\approx$  1,55. Введение в систему HCl или NaOH приводит, как и в случае

с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, к уменьшению V<sub>ОФ</sub>, а, следовательно, и степени извлечения железа (III).

По характеру зависимости E<sub>Me</sub>, % – pH кривые экстракции Fe и Sc в присутствии растворов H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> близки, что предполагает одинаковый механизм их извлечения.

Таблица 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<sub>2</sub>O**

| NaOH, моль/л | E <sub>Fe</sub> , % | HCl, моль/л | E <sub>Fe</sub> , % |
|--------------|---------------------|-------------|---------------------|
| 0            | 90,8                | 0           | 90,8                |
| 0,025        | 90,4                | 0,05        | 82,8                |
| 0,050        | 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                | 0,4         | гомогенизация       |

Введение сульфата натрия в концентрации 0,5 – 0,6 моль/л обеспечивает полную экстракцию железа и скандия  $\geq$  99 %. При такой же концентрации (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> степень извлечения железа (III) составляет соответственно 97,8 и 96,4 %. При этом в присутствии вышеуказанных высаливателей наблюдается увеличение объема ОФ на 0,2 – 0,3 мл, что и способствует повышению степени извлечения катионов, так как повышается концентрация АП и ССК в ОФ до 78 % и 72 % и, соответственно, соли сульфосалицилата антипириния в ней. Таким образом, действие неорганической соли как высаливателя заключается в подавлении активности воды и высаливании АП, ССК и их комплексов с ионами железа и скандия из водного раствора в ОФ.

Впервые показано, что именно повышение концентрации АП и ССК в органической фазе за счет высаливания последних из водной способствует полному извлечению Fe (III). По высаливающей способности неорганические соли расположены в последовательности: MgSO<sub>4</sub> > Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > NaCl > K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > NH<sub>4</sub>Cl.

Как следует из табл. 2, хлориды натрия или аммония незначительно повышают степень извлечения Fe (III), что убеждает в отсутствии комплексных анионов [FeCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> в расслаивающейся системе АП – ССК – MeCl – H<sub>2</sub>O.

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

| Высаливатель                              | $C_{\text{выс.}}$ , моль/л | $m$ навески, г | $E_{\text{Fe}}$ , % | $V_{\text{ОФ}}$ , мл |
|---|----------------------------|----------------|---------------------|----------------------|
| $\text{Na}_2\text{SO}_4$                  | 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                  |
| $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 0,25                       | 0,6162         | 94,6                | 1,5                  |
|   | 0,50                       | 1,2324         | 99,6                | 1,6                  |
|   | 0,75                       | 1,8486         | 99,6                | 1,8                  |
| $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$              | 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                  |
| 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                  |

Приведенные результаты позволяют допустить, что в органическую фазу экстрагируются внутрикомплексные соединения сульфосалицилата железа (III), сольватированные солью сульфосалицилата антипириния следующего состава  $[(\text{ССК})_n\text{Fe}(\text{АП})_n] \cdot n\text{ССК} \cdot \text{АП}$ .

При отношении АП:ССК, равном 2:1 и 0,6 моль/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  увеличение объема водной фазы до 20–40 мл уменьшает  $D_{\text{Fe}}$ , взятого в виде  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  до 16,8; 9,1 и 0,66.

Экстракция железа (III) из его сульфата предпочтительнее, чем из хлорида: в случае скандия

эффективными являются нитратные и сульфатные растворы.

На рис. 2 приведены изотермы экстракции железа (III) и скандия (III), полученные в условиях  $\text{pH}=1,55$  и общей концентрации  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , равной 1,0 моль/л (учитывая нейтрализацию  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , на которой приготовлены растворы  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ ).

Установлено, что органическая фаза обладает большой экстракционной емкостью и способна извлекать 51,2 мг ионов железа (III).

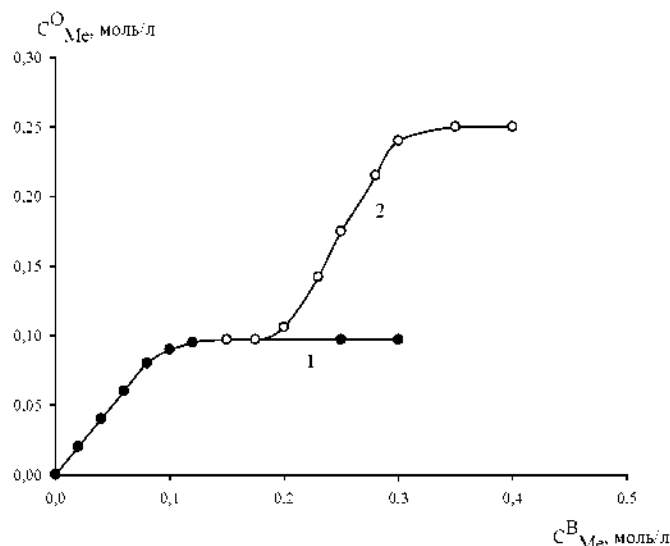
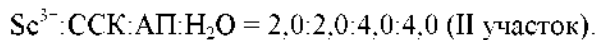
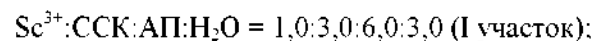


Рис. 2. Изотермы экстракции Fe (III) и Sc (III) в системе AP – CCK – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O, C, моль/л: AP – 0.6; CCK – 0.3; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 0.75; V<sub>общ</sub> = 10 мл

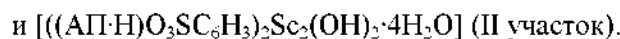
Согласно данным рис. 2, кривую изотермы экстракции Sc можно разделить на два участка. Тангенс угла наклона участка кривой в интервале концентрации Sc в водной фазе 0,01–0,08 моль/л зависимости  $\lg C_{sc}^o - \lg C_{sc}^e$  близок к 1, что предполагает извлечение скандия в мономерной форме. Насыщение ОФ ионами скандия наступает при его концентрации в водной фазе  $\geq 0,32$  моль/л, при этом в ОФ переходит 0,26 моль/л скандия.

Следует отметить, что при увеличении концентрации ионов металла в водной фазе  $> 0,17$

моль/л наблюдается еще один скачок на изотерме экстракции, что, по-видимому, связано с извлечением Sc<sup>3+</sup> в виде димерного комплекса. Результаты химического анализа экстрагируемого соединения показали следующие результаты:



На основании полученных данных и вида изотермы экстракции можно предположить наличие комплексов следующего состава:



Анализ органической фазы с ионами Fe (III) показал, что соотношение Fe (III):CCK:AP:H<sub>2</sub>O в экстрагирующихся комплексах равно 1:1,92:4,06:3,2.

Учитывая то обстоятельство, что максимальное извлечение Fe (III) достигается при pH = 1,55

и приведенное выше отношение компонентов извлекаемого комплекса в системе AP – CCK – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O, можно выразить структуру комплекса Fe следующей формулой:



При большом избытке реагента в расслаивающейся системе выделения осадка не происходит, следовательно, комплексы растворяются в фазе, образованной сульфосалицилатной солью реагента  $(AP \cdot H)O_3SC_6H_3(OH)COOH$ . Содержание воды в экстракте составляет 21,1 %, что соответствует трем ее молекулам в составе комплекса на одну молекулу антипирина.

Замена АП на диантипирилметан (ДАМ) связана с тем, что последний не образует области расслаивания с бензойной или салициловой кислотами в отсутствие неорганических кислот ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ). Вместе с тем ионы железа и скандия образуют комплексы внедрения как с АП, так и с ДАМ или его гомологами [10]. В то же время, ионы  $Fe(III)$  склонны к образованию внутрикомплексных соединений с салициловой (СК) или сульфосалициловой кислотами [6].

Сопоставляя полученные экспериментальные данные по железу (III) и скандию (III) в системах с участием ДАМ и его гомологов, можно более корректно установить механизм извлечения ионов металлов в указанных расслаивающихся системах: АП – СКК –  $H_2O$ , ДАМ (гексилДАМ) – БК (*o*-BrБК) –  $HCl$  –  $H_2O$ , ДАМ (ДАА) – *o*-BrБК –  $HCl$  –  $H_2O$ , ДАМ (гексилДАМ) – СК –  $HCl$  –  $H_2O$ .

Ниже приведены сведения об экстракционной способности систем без органического растворителя ДАА – БК (СК) –  $HCl$  –  $H_2O$  на примере извлечения ионов железа (III). Показано, что в системах, содержащих БК, *o*-BrБК или СК, преимущество в экстракционной способности имеют алкильные гомологи диантипирилметана, начиная с пропилДАМ.

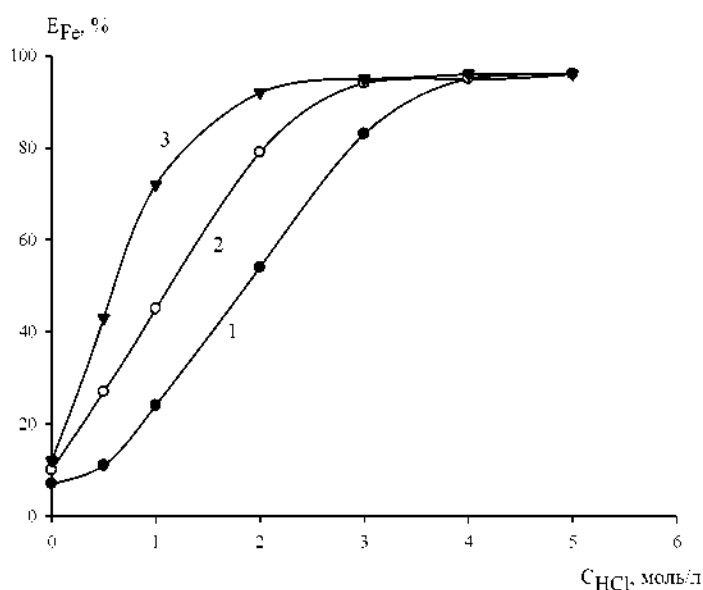


Рис. 3. Влияние концентрации  $HCl$  на степень извлечения  $Fe(III)$  в расслаивающихся системах ГДАМ – органическая кислота (ОК) –  $HCl$  –  $H_2O$ . 1 – БК, 2 – СК, 3 – *o*-BrБК ( $C_{ГДАМ} = 0,10$  моль/л,  $C_{ОК} = 0,10$  моль/л,  $V_{общ} = 20$  мл)

Как следует из рис. 3, извлечение железа (III) гексилдиантипирилметаном (ГДАМ) в трех расслаивающихся системах повышается с концентрацией  $HCl$  и достигает максимального извлечения для БК при  $C_{HCl} \geq 4$  моль/л. Концентрация

$HCl$  смещается на единицу (до 3 моль/л) при извлечении железа из растворов, содержащих ГДАМ и СК. Если вместо БК брать *o*-бромбензойную кислоту, то концентрация  $HCl$



уменьшается еще на единицу (до 2 моль/л), обеспечивая количественное извлечение Fe (III).

То есть, с увеличением рК органической кислоты извлечение Fe (III) смещается в область меньших концентраций HCl. С другой стороны, увеличение основности алкильных гомологов по сравнению с ДАМ также подтверждает эту зави-

симость. Кроме того, с ростом алкильного радикала у центрального углеродного атома молекулы ДАМ повышается экстракционная емкость реагентов и их способность к образованию ОФ большего объема.

Таблица 3

### Влияние концентрации NaCl (KCl) на степень извлечения железа (III) в системе

*ГДАМ – БК – 1,0 моль/л HCl – H<sub>2</sub>O*

| Соль | C <sub>соли</sub> , моль/л | m <sub>навески</sub> , г | E <sub>Fe</sub> , % |
|------|----------------------------|--------------------------|---------------------|
| NaCl | 0,10                       | 0,1169                   | 74,4                |
|      | 0,25                       | 0,2922                   | 79,2                |
|      | 0,50                       | 0,5843                   | 83,9                |
|      | 1,00                       | 1,1686                   | 92,9                |
| KCl  | 0,10                       | 0,1491                   | 79,5                |
|      | 0,25                       | 0,3728                   | 83,3                |
|      | 0,50                       | 0,7455                   | 89,7                |
|      | 1,00                       | 1,4911                   | 94,7                |

С целью повышения E<sub>Fe</sub>, % исследовано влияние неорганических солей (NaCl, KCl, NH<sub>4</sub>Cl) на фазообразование и распределение ионов железа. Как следует из табл. 3 и 4, экстракция железа (III) возрастает с увеличением концентрации соли при постоянном содержании HCl. То есть, введение MeCl, с одной стороны, повышает концентрацию хлорид-ионов, что способствует об-

разованию комплексного аниона [FeCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, а с другой – подавляет активность воды в качестве высаливателя. По высаливающей способности и максимальной степени извлечения Fe<sup>3+</sup> неорганические соли расположены в последовательности KCl > NaCl > NH<sub>4</sub>Cl.

Таблица 4

### Влияние концентрации KCl (NH<sub>4</sub>Cl) на степень извлечения железа (III) в системе

*ГДАМ – о-ВгБК – 0,50 моль/л HCl – H<sub>2</sub>O*

| Соль               | C <sub>соли</sub> , моль/л | m <sub>навески</sub> , г | E <sub>Fe</sub> , % |
|--------------------|----------------------------|--------------------------|---------------------|
| KCl                | 0,50                       | 0,7455                   | 89,6                |
|                    | 1,0                        | 1,4911                   | 94,8                |
|                    | 2,0                        | 2,9822                   | 98,2                |
| NH <sub>4</sub> Cl | 0,50                       | 0,5349                   | 79,6                |
|                    | 1,0                        | 1,0698                   | 84,8                |
|                    | 2,0                        | 2,1396                   | 91,6                |

На рис. 4 представлена экстракция ионов железа (III) различными диантипириалканами в присутствии салициловой кислоты. Отметим, что степень извлечения Fe (III) возрастает с увеличе-

нием содержания HCl и становится количественной при концентрации неорганической кислоты больше 3 моль/л. Введение алкильного радикала в молекулу ДАМ значительно повышает экс-

тракционную способность реагентов, что объясняется, как было сказано выше, их большей основностью. Таким образом, подтверждается ранее установленная закономерность, а именно:

при экстракции металгалогенидных комплексных анионов наиболее эффективными являются алкильные гомологи диантипирилметана:  $\text{НДАМ} \geq \text{ГДАМ} > \text{БДАМ} > \text{и-БДАМ} > \text{ПДАМ} > \text{ДАМ}$ .

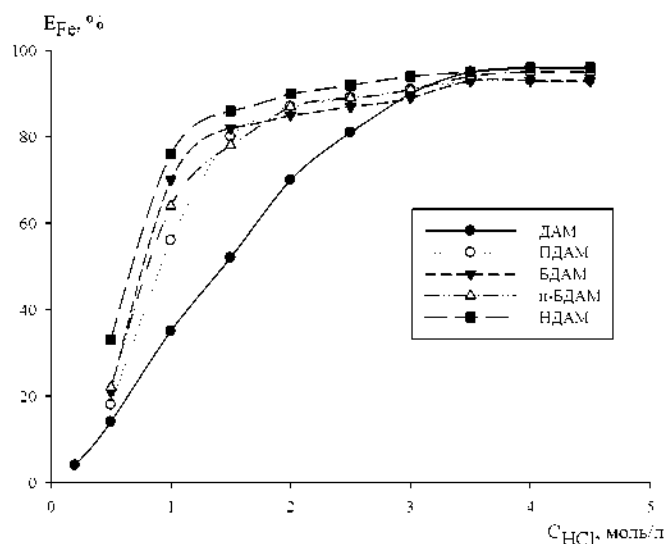


Рис. 4. Зависимость степени извлечения  $2 \cdot 10^{-4}$  моль ионов железа (III) от концентрации HCl различными диантипирилкаманами в системе ДДА – СК – HCl – H<sub>2</sub>O ( $n_{\text{ДДА}} = n_{\text{СК}} = 0,0025$  моль,  $V_{\text{общ}} = 20$  мл)

В оптимальных условиях извлечения ионов железа построены изотермы его экстракции в системах ГДАМ – БК – 3 моль/л HCl – 0,5 моль/л KCl – H<sub>2</sub>O и ГДАМ – *o*-BrБК – 2 моль/л HCl – 0,5 моль/л KCl – H<sub>2</sub>O. Экстракционная емкость системы с *o*-бромбензойной кислотой незначительно больше по сравнению с БК (рис. 5). Экстракционная емкость для *o*-BrБК по Fe (III) составила 19,8 мл 0,1 моль/л ионов железа в 2 мл ОФ или 109,4 мг Fe (III), а для БК она составила 18,2 мл

0,1 моль/л ионов железа в 2 мл ОФ или 101,5 мг Fe в 2 мл органической фазы.

Для установления состава извлекающихся комплексов Fe (III) применяли метод насыщения, метод билогарифмической зависимости  $\lg D_{\text{Fe}} - \lg C_{\text{R}}$ ;  $\lg D_{\text{Fe}} - \lg C_{\text{Cl}}$ , а также химический анализ экстрактов на все компоненты R:H<sup>+</sup>:Fe<sup>3+</sup>:Cl<sup>-</sup>:СК (БК):H<sub>2</sub>O. Билогарифмические зависимости приведены на рис. 5 и 6.

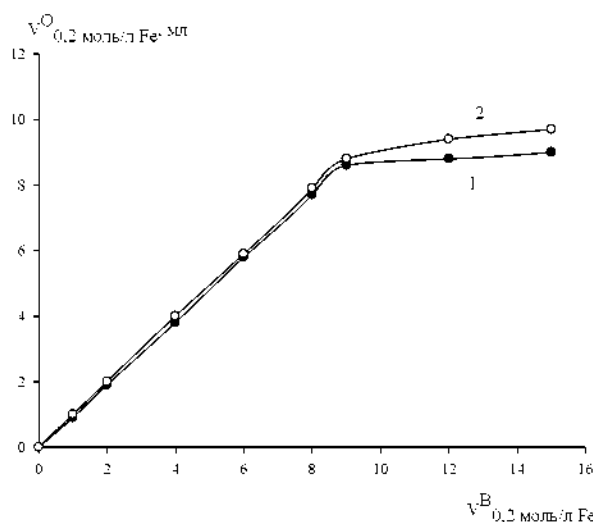


Рис. 5. Изотерма экстракции железа (III) для системы ГДАМ – БК – 3 моль/л HCl – 0.5 моль/л KCl – H<sub>2</sub>O (1) и ГДАМ – o-BrБК – 2 моль/л HCl – 0.5 моль/л KCl – H<sub>2</sub>O (2) ( $n_{\text{ГДАМ}} = n_{\text{БК}} = 0,002$  моль,  $V_{\text{общ}} = 20$  мл)

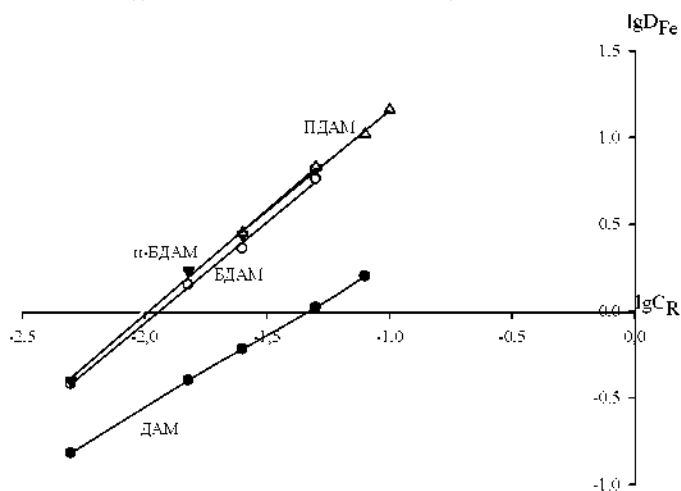


Рис. 6. Билогарифмическая зависимость коэффициента распределения ионов Fe (III) от концентрации реагента в системе ДАА – СК – 3,0 моль/л HCl – H<sub>2</sub>O ( $n_{\text{ДАА}} = n_{\text{СК}} = 0,0025$  моль,  $V_{\text{общ}} = 20$  мл)

Как следует из рис. 6, тангенс угла наклона прямых составил: для ДАМ – 0,9; ПДАМ, и-БДАМ – 1,0; БДАМ – 1,1. Во всех случаях извлекается комплекс с соотношением R:Fe = 1:1.

Данные логарифмической зависимости  $\lg D_{\text{Fe}} - \lg C_{\text{Cl}}$  (рис. 7) свидетельствует о том, что в органическую фазу экстрагируется комплекс железа с соотношением компонентов  $\text{Fe}^{3+}:\text{Cl}^- = 1:4$ .

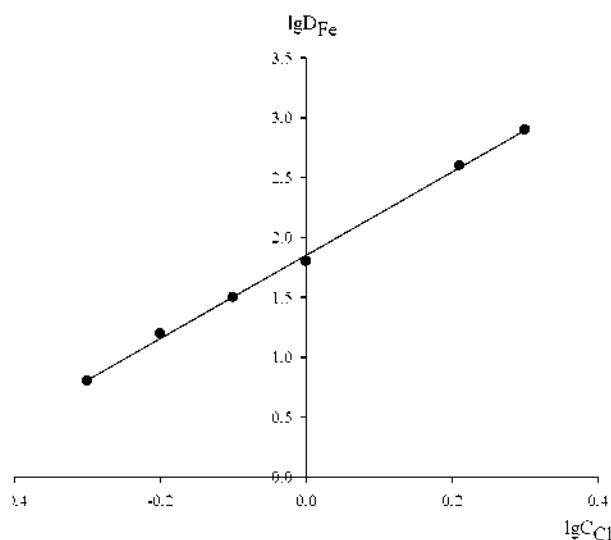


Рис. 7. Билогарифмическая зависимость коэффициента распределения ионов Fe (III) от концентрации хлорид-ионов в системе *БДАМ – СК – 1,5 моль/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – KCl – H<sub>2</sub>O* ( $n_{БДАМ} = n_{СК} = 0,0025$  моль,  $V_{общ} = 20$  мл)

Полученные соотношения позволяют считать, что ДАА образуют комплекс железа состава  $(R \cdot H)[FeCl_4]$ , который переходит в органическую фазу вследствие его сольватации солью салицилата диантипирилалканя. Результаты химиче-

ского анализа насыщенного ионами железа (III) экстракта (табл. 5) подтвердили результаты, приведенные выше. Аналогичные сведения получены и в системах *ДАА – БК – HCl – H<sub>2</sub>O*.

Таблица 5

**Результаты химического анализа экстракта, содержащего ионы железа**

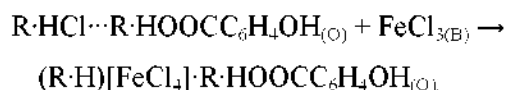
| Определяемый компонент | Найдено, моль/л |
|------------------------|-----------------|
| ГДАМ                   | 0,0885          |
| H <sup>+</sup>         | 0,2800          |
| Cl <sup>-</sup>        | 0,3345          |
| Fe <sup>3+</sup>       | 0,0646          |
| <i>o</i> -BrБК         | 0,0540          |

Результаты химического анализа, приведенные в табл. 5, свидетельствуют о том, что отношение  $Fe^{3+}:ГДАМ:H^+:Cl^-:o\text{-}BrБК = 1:1,4:4,3:5,2:0,84$ , а также, что исследуемый ион железа экстрагируется в микрофазу в виде полиядерного комплекса



который сольватируется солью *o*-бромбензойной кислоты с реагентом. При насыщении фазы железом коэффициент *n* уменьшается и становится меньше единицы (0,84).

Согласно вышеизложенному, механизм экстракции хлоридных комплексов железа в органическую фазу можно представить уравнением



Следовательно, хлоридные ацидокомплексы ионов металлов в жидкой ОФ сольватированы салицилатной солью реагента.

Основной процесс образования ацидокомплекса железа (III) можно описать уравнением



константу образования и экстракции которого можно представить в виде:

$$K_E = \frac{[FeCl_4^-]_o}{[FeCl_3]_в \cdot [Cl^-]_в} = \frac{P}{K_D}, \quad (2)$$

где  $P$  – константа распределения комплексного иона  $[FeCl_4^-]$  между органической и водной фазами,  $K_D$  – константа диссоциации комплексного аниона  $[FeCl_4^-]$  в водной фазе:

$$K_D = \frac{[FeCl_3]_в \cdot [Cl^-]_в}{[FeCl_4^-]_о} = \frac{K_{1,2,3,4}}{K_{1,2,3}}, \quad (3)$$

Из приведенных уравнений (1) – (3) можно рассчитать значение константы распределения  $[FeCl_4^-]$  между органической и водной фазами, при условии, что при значении 50 %-ной экстракции Fe (III) наблюдается равенство концентраций  $[FeCl_4^-]_о = [Fe^{3+}]_в$ , тогда

$$K_E = \frac{1}{[Cl^-]_{1/2}}, \quad (4)$$

где  $[Cl^-]_{1/2}$  – концентрация хлорид-ионов,

при которой ионы железа извлекаются на 50 %.

Следовательно, при концентрации хлорид-ионов, обеспечивающей половинную экстракцию (50 %) железа, величина константы его распределения между водной и органической фазами может быть вычислена по формуле

$$P = K_E \cdot K_D. \quad (5)$$

Результаты такого расчета значений констант распределения и экстракции ионов железа в системах с ДАА приведены в табл. 6.

Таблица 6

Приближенные значения констант экстракции и распределения хлоридных комплексов железа (III) в системах ДАА – СК –  $H_2SO_4$  –  $H_2O$

| Реагент | $[Cl^-]_{1/2}$ , моль/л | $K_E$ | lgP   |
|---------|-------------------------|-------|-------|
| ДАМ     | 1,425                   | 0,70  | -2,10 |
| ПДАМ    | 0,725                   | 1,38  | -1,78 |
| БДАМ    | 0,175                   | 5,71  | -1,19 |
| и-БДАМ  | 0,480                   | 2,08  | -1,60 |
| ГДАМ    | 0,470                   | 2,01  | -0,50 |

Согласно данным табл. 6, составлен ряд реагентов по их способности извлекать хлоридный комплекс железа (III) (в порядке уменьшения констант экстракции и констант распределения комплекса): ГДАМ > БДАМ > и-БДАМ > ПДАМ > ДАМ, согласно которому лучшим реагентом является гексилдиантипирилметан.

Экстракция ионов скандия (III) была исследована в расслаивающихся системах ГДАМ

(ПДАМ) – СК – HCl –  $H_2O$ , ГДАМ – БК – HCl –  $H_2O$ . Выбор этих систем основан на том, что при их расслаивании в небольшом объеме ОФ ( $\approx 2,4$  мл) сосредоточена соль органического основания (ПДАМ, ГДАМ) с органической и неорганической кислотами. Именно эта соль и является экстрагентом ионов скандия и фазообразователем в водной расслаивающейся системе. Кроме того, соль с органической кислотой является, как пра-

вило, сольватирующей частью, а сам реагент образует комплексы внедрения с ионами скандия.

Образование органической фазы происходит в интервале температур 70–85°C. С ростом последней процесс образования двухфазного равновесия ускоряется. При охлаждении после экстракции органическая фаза представляет собой вязкую жидкость, имеет оранжево-желтую окраску (ПДАМ – СК – HCl – H<sub>2</sub>O) или телесную

(ГДАМ – СК – HCl – H<sub>2</sub>O, ГДАМ – БК – HCl – H<sub>2</sub>O).

Объем органической фазы не превышает 0,4–2,4 мл, что составляет 2–12 % от объема водной фазы. При этом объем органической фазы увеличивается с повышением кислотности водной среды.

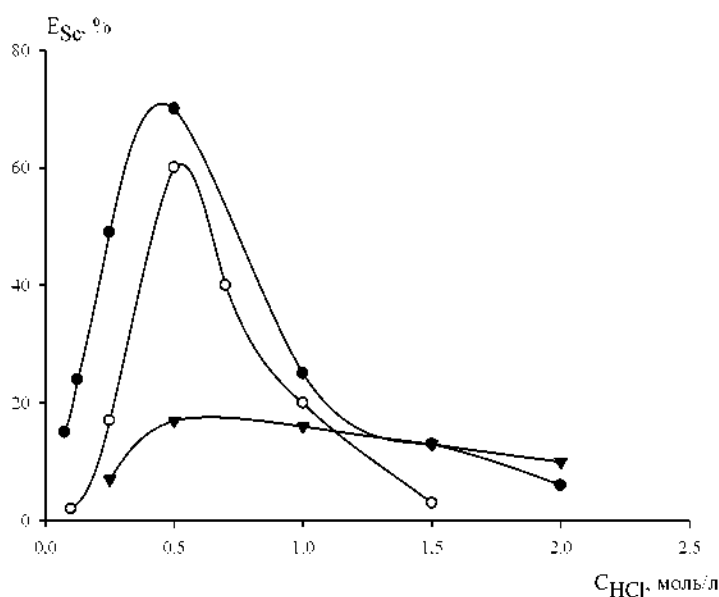


Рис. 8. Зависимость степени извлечения скандия от концентрации HCl в системах ГДАМ – СК – HCl – H<sub>2</sub>O (1), ГДАМ – БК – HCl – вода (2), ПДАМ – СК – HCl – H<sub>2</sub>O (3) (C<sub>ГДАМ</sub> = C<sub>ПДАМ</sub> = 0,125 моль/л, C<sub>СК</sub> = C<sub>БК</sub> = 0,1 моль/л, V<sub>общ</sub> = 10 мл)

Максимальное извлечение Sc (III) в системах с салициловой кислотой ГДАМ – СК – HCl – H<sub>2</sub>O (69 %) и ПДАМ – СК – HCl – H<sub>2</sub>O (18 %) наблюдается при кислотности водной фазы 0,5 моль/л HCl (рис. 8). При этом извлечение Sc (III) в системе с ГДАМ значительно выше, чем в системе с ПДАМ, что объясняется основностью реагентов и, как следствие, большим объемом ОФ в системе с ГДАМ. Последний обеспечивает не только больший объем ОФ, но и высокое содержание в ней реагирующих компонентов ГДАМ – СК, ГДАМ – HCl, что и определяет повышенную степень извлечения комплекса. Поскольку скандий не образует комплексных анионов, то можно

допустить экстракцию следующих комплексов внедрения.

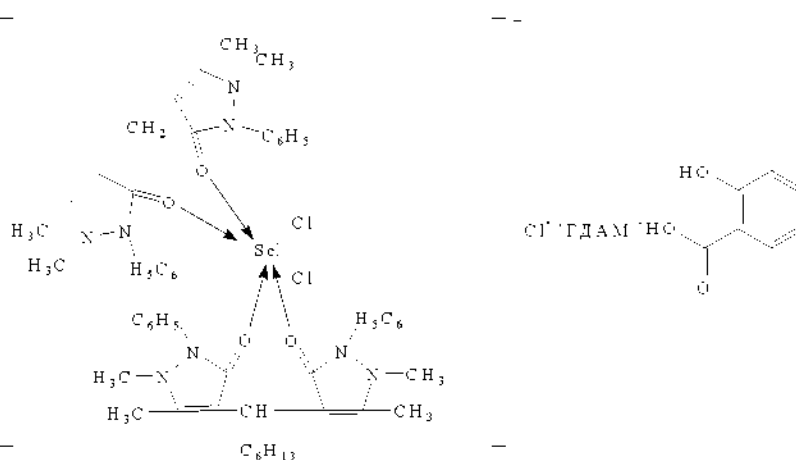
Исходя из данных, представленных на рис. 8, для системы ГДАМ – БК – HCl – H<sub>2</sub>O оптимальными условиями извлечения является кислотность 0,5 моль/л HCl. Степень извлечения (≈ 61 %) немного ниже, чем в случае с СК, что объясняется большим значением рК салициловой кислоты по сравнению с рК бензойной кислоты [15].

Из приведенных структур комплексов Sc в расслаивающейся системе ГДАМ – СК – HCl – H<sub>2</sub>O наиболее вероятной является третья, поскольку кислотность системы обеспечивает 0,5

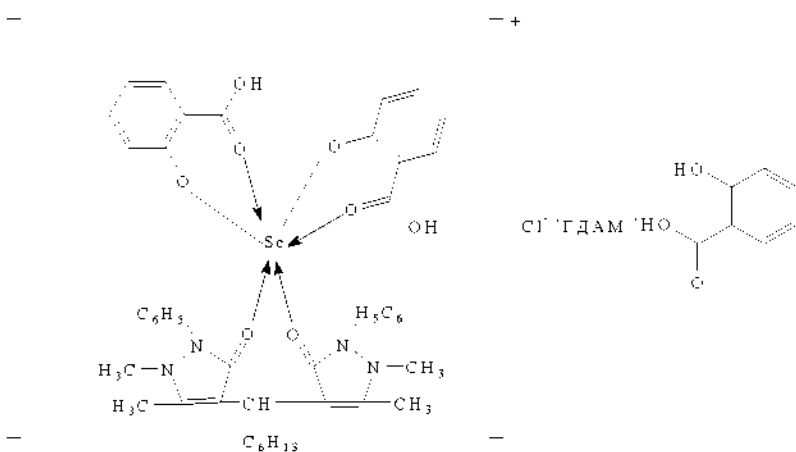
моль/л HCl, а СК участвует в качестве комплексообразователя в виде одной молекулы и два координационных места во внутренней сфере комплекса занимают бидентатная молекула реагента

– ГДАМ. При этом комплекс сольватируется солью салицилата гексилдиантипирилметания.

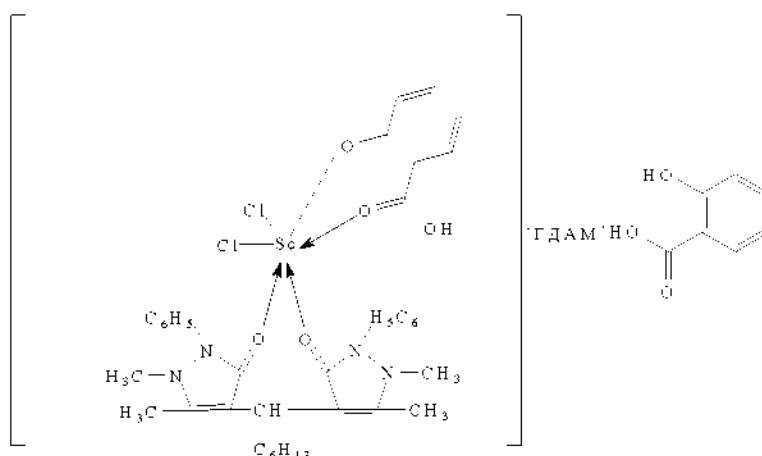
1.  $[\text{Sc}(\text{ГДАМ})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot\text{ГДАМ}\cdot\text{СК}$



2.  $[\text{Sc}(\text{СК})_2\text{ГДАМ}]\text{Cl}\cdot\text{ГДАМ}\cdot\text{СК}$



3.  $[\text{Sc}(\text{СК})\cdot\text{ГДАМ}\cdot\text{Cl}_2]\cdot\text{ГДАМ}\cdot\text{СК}$



Необходимо отметить следующий факт: если в системах ГДАМ – СК – HCl – H<sub>2</sub>O, ПДАМ – СК – HCl – H<sub>2</sub>O заменить хлороводородную на азотную кислоту, то содержание остальных компо-

нентов остается без изменения. Окраска ОФ меняется от ярко-желтой до темно-коричневой, при этом объем ОФ значительно больше, чем в случае применения HCl.

В обоих случаях степень извлечения скандия в присутствии 0,1 моль/л  $\text{HNO}_3$  увеличивается в пять раз по сравнению с  $\text{HCl}$ . Так, ГДАМ обеспечивает извлечение Sc более, чем на 85 %, а ПДАМ – на 44 %. Введение в расслаивающуюся систему дополнительного комплексообразователя – 0,4 моль/л раствора  $\text{KBr}$  приводит к количественному извлечению Sc в присутствии ГДАМ, а в случае ПДАМ степень извлечения скандия не превышает 88 %. В обоих случаях экстракция скандия из растворов азотной кислоты или смеси  $\text{HNO}_3$  –  $\text{KBr}$  подтверждает его извлечение по координационному механизму.

Анализируя приведенные результаты можно сделать следующие выводы. Водные расслаивающиеся системы, содержащие антипирин, сульфосалициловую кислоту и неорганический высаливатель при определенном соотношении исходных компонентов, расслаиваются на две фазы. Одна из них, называемая органической фазой, содержит гидратированный антипирин или гидратированную соль сульфосалицилата антипириния.

Расслаивание происходит без нагревания в течение 30 с, а полученная ОФ объемом от 2 до 3 мл является эффективным экстрагентом макро- и микроколичеств ионов металлов. Расслаивание водной системы и одновременно извлечение компонентов является одноступенчатым процессом.

Органическая фаза содержит до 21 % воды и легко смешивается с новой порцией воды, что расширяет спектр инструментальных методов анализа.

Перечень опубликованных нами работ [16–37] свидетельствует о том, что макроколичества ионов металлов ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Tl}$ ,  $\text{Sc}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cd}$  и др.) извлекаются в системе  $\text{АП} - \text{ССК} - \text{H}_2\text{O}$  по коорди-

национному механизму, образуя смешанные внутрикомплексные соединения с участием АП, ССК и аниона неорганической соли. Помимо этого определена экстракционная емкость ОФ, которая, несмотря на присутствие воды в ОФ, является высокой по сравнению с экстракционными системами «вода – органический растворитель».

Расчет коэффициентов распределения 0,01 моль/л растворов солей катионов металлов ( $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Cu}$  (I),  $\text{Ga}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Tl}$ ,  $\text{Fe}$  (III),  $\text{Sn}$  (II, IV),  $\text{Pb}$  (II),  $\text{Mn}$  (II) и др.) в расслаивающихся водных системах  $\text{ДАА} - \text{БК} (o\text{-BrБК. СК}) - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$  выявил, что в случае применения бензойной кислоты оптимальные условия извлечения металлов находятся в интервале 1–4 моль/л  $\text{HCl}$ . В присутствии СК и  $o\text{-BrБК}$  условия максимального извлечения указанных ионов металлов находятся в более узком интервале концентраций  $\text{HCl}$  (0,50 – 0,75 моль/л). При этом достигаются более высокие коэффициенты распределения  $\text{Au}$  (III),  $\text{Pd}$  (II),  $\text{Pt}$  (IV),  $\text{Cu}$  (I),  $\text{Tl}$  (III),  $\text{Sn}$  (II, IV).

Значения степеней извлечения ионов металлов в системах  $\text{ДАА} - \text{СК} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$  обнаруживают в целом схожие зависимости с БК как от величины алкильного радикала у центрального углеродного атома молекулы ДАА, так и от кислотности систем. Также обнаружено, что использование более сильной кислоты – фазообразователя – СК сдвигает положения максимумов степени извлечения металлов в менее кислую область интервала концентраций хлороводородной кислоты при прочих равных условиях, при этом максимальное извлечение  $\text{Cd}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Cu}$  (I),  $\text{Sn}$  (II, IV),  $\text{Tl}$  (III) также возрастает по сравнению с аналогичными значениями в системах с БК. Предположительно, данный факт связан с тем, что в слабокислых расслаивающихся системах



ДАА – СК – HCl – H<sub>2</sub>O салициловая кислота, более сильная, чем БК и склонна к протонизации реагента при меньшей кислотности, позволяющей взаимодействовать с молекулами ДАА с образованием катионной формы (ДАА·H)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)COO<sup>-</sup>, достаточной для образования органической фазы для извлечения металлокомплексных анионов.

Диантипирилалканы, в отличие от антипирина, извлекают из водных систем, содержащих БК (СК) и HCl, металлхлоридные комплексные анионы, в которых внешняя сфера представлена протонированной формой ДАА. Как правило, такой крупный ионный ассоциат сольватирован бензоатом или салицилатом диантипирилалкана.

Экстракционная емкость таких систем выше по сравнению с расслаивающимися системами антипирина. В то же время последние легко смешиваются с водой, что упрощает вопросы экстракции, расширяет спектр применяемых инструментальных методов анализа, и в целом обеспечивает научный, социальный, экономический и экологический эффект.

### Заключение

Предложенная теория и практика водных расслаивающихся систем, содержащих антипирин или его производные, – диантипирилалканы, органические и неорганические кислоты, исключают из процесса применение органических растворителей, что повышает безопасность работы исполнителей и способствует охране окружающей среды. Особенности теории расслаивания водных систем с участием антипирина и его производных обусловлены образованием новых химических соединений, их гидратационными процессами и выделением таких соединений в само-

стоятельную органическую фазу. Такие системы могут быть использованы для выделения, разделения макроколичеств катионов металлов, получения высокой степени чистоты последних, а также для группового концентрирования неорганических микропримесей и органических веществ для их последующего инструментального определения.

### Библиографический список

1. *Жидкостная экстракция* // Тр. III Всесоюз. Науч.-техн. совещания по теории и практике жидкостной экстракции / под ред. чл.-корр. АН СССР П.Г. Романова и доц. М.И. Курочкиной. Л.: Химия, 1969. 416 с.
2. *Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучалин Л.К. Экстракция галогенидных комплексов металлов.* М.: Наука, 1973. 379 с.
3. *Альдерс Л. Жидкостная экстракция* / пер. Г.В. Корпусова, А.Е. Мороховца / под ред. В.И. Левина, 2-е изд. М.: Изд-во ИЛ, 1962. 258 с.
4. *Экстракция в аналитической химии и радиохимии* / пер. О.М. Петрухина, С.С. Родина / под ред. Ю.А. Золотова. М.: ИЛ, 1961. 350 с.
5. *Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов.* М.: Химия, 1982. 288 с.
6. *Зварова Т.И., Шкинев В.М., Стиваков Б.Я., и др. Жидкостная экстракция в системах водный раствор соли – раствор полиэтиленгликоля* // Доклады АН СССР. 1983. Т.273, №1. С.107–110.
7. *Петров Б.И., Рогожников С.И. Экстракционно-фотометрическое определение железа (III) в расслаивающейся системе, содержащей антипирин и монохлоруксусную кислоту* // Журнал аналитической химии. 1984. Т.39, № 10. С.1848–1852.

8. Дегтев М.И., Рогожников С.И., Попова О.Н. Экстракция в расслаивающихся системах антипирина и его производных: монография. Германия, Саарбрюккен: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. 115 с.
9. Дегтев М.И., Аликина Е.Н., Порошина Н.В. Экстракционные возможности новых расслаивающихся систем без органического растворителя // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2011. №1. С.51–60.
10. Диантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты // Ученые записки Пермского ун-та / Пермь: Перм. гос. ун-т. 1974. № 324. 280 с.
11. Дегтев М.И., Аликина Е.Н. Физико-химические свойства антипирина и его производных: монография. Пермь: Перм. гос. ун-т, 2009. 174 с.
12. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование / пер. с нем. Ю.И. Вайнштейн. М.: Химия, 1970. 360 с.
13. Сусленикова В.М., Киселева Е.К. Практическое руководство по приготовлению титрованных растворов, 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1964. 147 с.
14. Логинова О.Б., Темерев С.В. Применение новых расслаивающихся систем с производными пиразолона для извлечения и определения ионов меди, свинца, кадмия и цинка из водных растворов // Известия АГУ, 2011. №3–1. С.126–129.
15. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. 6-е изд. М.: Химия, 1989. 448 с.
16. Дегтев М.И., Денисова С.А., Порошина Н.В. Экстракционные возможности новой расслаивающейся системы вода – гексилдиантипирилметан – бензойная кислота – неорганическая кислота: сб. науч. тр. «Технология и промышленная экология неорганических материалов». Пермь: Перм. гос. ун-т, 2003. № 6. С. 89–95.
17. Способ определения олова (II): пат. Рос. Федерация / Дегтев М.И., Симонова Н.В.: заявитель и патентообладатель Пермский государственный университет – № 2286564; заявл. 14.11.2005; опубл. 27.10.2006, Бюл. №30.
18. Дегтев М.И., Чегодаева С.В. Экстракция хлоридных ацидокомплексов марганца (II) диантипирилалканами из растворов, содержащих салициловую кислоту, воду и высаливатель // Фундаментальные исследования. 2011. № 12. Ч.2. С.405–409.
19. Дегтев М.И., Чегодаева С.В., Аликина Е.Н. и др. Экстракция комплексов марганца (II) диантипирилалканами из растворов, содержащих салициловую, парафенолсульфокислоту, воду, хлорид- и тиоцианат-ионов // Башкирский химический журнал. 2012. Т.19, № 1. С.181–186.
20. Способ определения марганца (II): пат. Рос. Федерация / Чегодаева С.В., Дегтев М.И.: заявитель и патентообладатель Пермский государственный университет – № 2415415; заявл. 02.11.2009; опубл. 27.03.2011, Бюл. №9.
21. Способ разделения ионов меди (I) и меди (II) в водных растворах: пат. Рос. Федерация / Русакова А.В., Дегтев М.И., Чегодаева С.В.: заявитель и патентообладатель Пермский государственный университет – № 2416452; заявл. 02.11.2009; опубл. 20.04.2011, Бюл. №11.
22. Попова О.Н., Дегтев М.И., Рогожников С.И. Экстракция ионов олова (II) и (IV) в расслаивающейся системе антипирин – сульфосалициловая кислота –

- хлороводородная кислота – вода // Вода: химия и экология, 2012. № 11. С.85–90.
23. Дегтев М.И., Чегодаева С.В. Экстракция хлоридных ацидокомплексов марганца (II) диантипирилалканами из растворов, содержащих салициловую кислоту (парафенолсульфокислоту), воду и высаливатель / Вестник Пермского университета. Серия Химия, 2012. Вып. 1(5). С.40–46.
24. Рогожников С.И., Дегтев М.И., Попова О.Н. Применение расслаивающейся системы антипирин – сульфосалициловая кислота – вода для извлечения и определения некоторых ионов металлов / Вестник Пермского университета. Серия Химия, 2013. Вып. 1(9). С.89–100.
25. Дегтев М.И., Юминова А.А., Попова О.Н. и др. Расслаивающаяся система с антипирином и сульфосалициловой кислотой для экстракции ионов металлов / Вестник Пермского университета. Серия Химия, 2014. Вып. 1(13). С.28–39.
26. Дегтев М.И., Юминова А.А., Копылова М.Д. Распределение ионов железа (III) в расслаивающейся системе антипирина, сульфосалициловой кислоты и высаливателя // Приволжский научный журнал, 2013. № 11 (27). С.32–36.
27. Способ количественного определения ионов олова (II) и (IV) в водных растворах: пат. Рос. Федерация / Попова О.Н., Дегтев М.И., Аликина Е.Н.; заявитель и патентообладатель Пермский государственный университет – № 2475548; заявл. 29.07.2011; опубл. 20.02.2013, Бюл. №5.
28. Дегтев М.И., Попова О.Н., Аликина Е.Н. Экстракция хлоридных комплексов ионов олова (II) диантипирилалканами в расслаивающейся системе с салициловой кислотой // Фундаментальные исследования. 2011. № 8. Ч.1. С. 198–201.
29. Дегтев М.И., Аликина Е.Н., Алминджанов А.А. и др. Расслаивающиеся системы без органического растворителя – новый тип экстракции макро- и микроколичеств ионов металлов // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. 2012. Т.55, № 8. С. 664–669.
30. Попова О.Н., Дегтев М.И. Новый вариант экстракционно-флуориметрического определения ионов олова (IV) // Вода: химия и экология. 2013. №4. С.78–83.
31. Дегтев М.И., Попова О.Н., Юминова А.А. Расслаивающиеся системы без органического растворителя – эффективный и безопасный тип экстракции ионов металлов // Журнал прикладной химии. 2013. Т.86, №8. С.1174–1182.
32. Попова О.Н., Дегтев М.И. Экстракция ионов олова (II) и (IV) диантипирилметанами в расслаивающейся системе с салициловой кислотой // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2012. Вып. 1(5). С.69–76.
33. Alikina E.N., Degtev M.I., Popova O.N. et al. Extraction of chloride complexes of tin (IV) ions by diantipyrylalkanes in stratified system with salicylic acid // Proceedings of the 1st International Academic Conference on Applied and Fundamental Studies. – St. Louis, Missouri, USA: the Publishing House «Science and Innovation Center» and the International Journal of Advanced Studies. 2012. Vol. 1. P.3–6.
34. Способ извлечения ионов индия (III): пат. Рос. Федерация / Дегтев М.И., Юминова А.А., Аликина Е.Н.; заявитель и патентообладатель Пермский государственный университет №

- 2555463; заявл. 23.07.2013; опубл. 10.07.2015, Бюл. №19.
35. Дегтев М.И., Юлинова А.А., Максимов А.С. Способ концентрирования микроколичеств галлия, индия, железа, скандия и таллия (III) без применения органического растворителя // Вода: химия и экология. 2015. № 10. С.73–81.
36. Дегтев М.И., Чегодаева С.В., Аликina Е.Н. Расслаивающаяся система с диантипирилалканами и бензойной кислотой для экстракции макро- и микроколичеств марганца (II) и меди (I, II) // Вода: химия и экология. 2015. № 5. С.57–64.
37. Kasatkin I.A., Degtev M.I., Toropov L.I. Liquid-liquid extraction of palladium (II) in diantipyrylalkane – benzoic acid – HCl – H<sub>2</sub>O stratifying systems // Mendeleev Communications. 2015. Vol. 25. P.391–392.
- Rodin S.S., in Zolotov Yu.A. (ed), Inostrannaya literatura, Moscow, SU. (In Russ.).
5. Zolotov, Yu.A. and Kuz'min, N.M. (1982), *Kontsentrirovanie mikroelementov* [The concentration of trace elements], Khimiya, Moscow, SU. (In Russ.).
6. Zvarova, T.I., Shkinev, V.M., Spivakov, B.Ya., Zolotov, Yu.A. (1983), "Solvent extraction in systems an aqueous salt solution – polyethylene glycol solution", *Doklady akademii nauk SSSR* [Reports of the USSR Academy], vol. 273, no. 1, pp. 107 – 110. (In Russ.).
7. Petrov, B.I. and Rogozhnikov, S.I. (1984), "Extraction-photometric determination of iron (III) in a stratified system containing antipyrine and monochloroacetic acid", *Journal of analytical chemistry*, vol. 39, no. 10, pp. 1848 – 1852. (In Russ.).
8. Degtev, M.I., Rogozhnikov, S.I. and Popova, O.N. (2013), *Ekstraktsiya v rasslaivayushikhsya sistemakh antipirina i ego proizvodnykh* [Extraction in stratified systems of antipyrine and its derivatives], LAP LAMBERT Academic Publishing, Saarbrücken, Germany. (In Russ.).
9. Degtev, M.I., Alikina, E.N. and Poroshina N.V. (2011), "Extraction capabilities of the new stratified systems without organic solvents", *Vestnik Permskogo gosudarstvennogo universiteta* [Vestnik of Perm State University], chemistry series, no. 1(1), pp. 51 – 60. (In Russ.).
10. *Diantipirilmetan I ego gomologi kak analiticheskie reagenty* [Diantipyrylmethane and its homologues as analytical reagents] (1974), PGU, Perm, SU. (In Russ.).
11. Degtev, M.I. and Alikina, E.N. (2009), *Fiziko-khimicheskie svoistva antipirina I ego proizvodnykh* [Physico-chemical properties of

### References

1. *Jidkostnaya ekstraktsiya: Trudy III Vsesouznogo nauchno-tehnicheskogo soveschaniya po teorii i praktike jidkostnoi ekstraktsii* [Liquid extraction: Materials of III All-Union scientific and technical meeting on the theory and practice of liquid extraction] (1969), in Romanov P.G., Kurochkina M.I. (ed), Khimiya, Leningrad, SU. (In Russ.).
2. Zolotov, Yu.A., Iofa, B.Z. and Chuchalin, L.K. (1973), *Ekstraktsiya galogenidnykh kompleksov metallov* [The extraction of metal-halide complexes], Nauka, Moscow, SU. (In Russ.).
3. Alders L. (1962), *Jidkostnaya ekstraktsiya*, Translated by Korpusov G.V., Morokhovets A.E., in Levin V.I. (ed.), Inostrannaya literatura, Moscow, SU. (In Russ.).
4. *Ekstraktsiya v analyticheskoi khimii i radiokhimii* [Extraction in analytical chemistry and radiochemistry] (1961), Translated by Petrukhin O.M.,

- antipyrine and its derivatives], PGU, Perm, Russia. (In Russ.).
12. Schwarzenbach, G. and Flaschka, G. (1970), *Kompleksonometricheskoe titrovaniye* [Die komplexometrische titration], Translated by Vainshtein Yu.I., Moscow, SU. (In Russ.).
  13. Suslennikova, V.M. and Kiseleva, E.K. (1964), *Prakticheskoe rukovodstvo po prigotovleniu titrovannykh rastvorov* [Practical guide to the preparation of titrated solutions], 2nd ed., Khimiya, Leningrad, SU. (In Russ.).
  14. Loginova, O.B. and Temerev, S.V. (2011), "Application of new stratified systems with pyrazolone derivatives for the extraction and determination of copper, lead, cadmium and zinc ions from aqueous solutions", *Izvestia Altaiskogo gosudarstvennogo universiteta* [News of Altyai State University, no. 3 – 1, pp.126 – 129. (In Russ.).
  15. Lur'e, Yu.Yu. (1989), *Spravochnik po analyticheskoi khimii* [Handbook of Analytical Chemistry], 6nd ed., Khimiya, Moscow, SU. (In Russ.).
  16. Degtev, M.I., Denisova, S.A. and Poroshina N.V. (2003), "Extraction capabilities of the new stratified system water – hexyldiantipyrilmethane – benzoic acid – inorganic acid", *Tekhnologiya i promyshlennaya ekologiya neorganicheskikh materialov*, no. 6, pp. 89 – 95. (In Russ.).
  17. Degtev, M.I., Simonova N.V., Perm State University (2006), *Sposob opredeleniya olova (II)* [Method for determination of tin (II)], Russia, Pat. 2286564. (In Russ.).
  18. Degtev, M.I. and Chegodaeva, S.V. (2011), "Extraction of chloride acidocomplexes of manganese (II) by diantipyrilalkanes from solutions containing salicylic acid, water and salting-out agent", *Fundamental'nye issledovaniya* [Fundamental researches], no. 12, P. 2, pp. 405 – 409. (In Russ.).
  19. Degtev, M.I., Chegodaeva, S.V., Alikina, E.N. and Malen'kik, Yu.A. (2012), "Extraction of manganese (II) complexes by diantipyrilalkanes from solutions containing salicylic, *p*-phenolsulfonic acid, water, chloride and thiocyanate ions", *Bashkirskiy khimicheskiy journal* [Bashkir chemical journal], vol .19, no. 1, pp. 181 – 186. (In Russ.).
  20. Chegodaeva, S.V. and Degtev, M.I., Perm State University (2009), *Sposob opredeleniya margantsa (II)* [Method for determination of manganese (II)], Russia, Pat 2415415. (In Russ.).
  21. Rusakova, A.V., Degtev, M.I. and Chegodaeva, S.V., Perm State University (2011), *Sposob razdeleniya ionov medi (I) i medi (II) v vodnykh rastvorakh* [Method of separation of copper (I) and copper (II) ions in aqueous solutions], Russia, Pat 2416452. (In Russ.).
  22. Popova, O.N., Degtev, M.I. and Rogozhnikov, S.I. (2012), "Tin (II) and (IV) ions extraction in stratified system antipyrine system – sulfosalicylic acid – hydrochloric acid – water", *Voda: khimiya i ekologiya* [Water: chemistry and ecology], no. 11, pp. 85 – 90. (In Russ.).
  23. Degtev, M.I. and Chegodaeva, S.V. (2012), "Extraction of manganese (II) chloride acidocomplexes by diantipyrilalkanes from solutions containing salicylic acid (*p*- phenolsulfonic acid), water and salting-out agent", *Vestnik Permskogo gosudarstvennogo universiteta* [Vestnik of Perm State University], chemistry series, no. 1(5), pp. 40 – 46. (In Russ.).
  24. Rogozhnikov, S.I., Degtev, M.I. and Popova, O.N. (2013), "Use of stratified system antipyrine – sulfosalicylic acid – water to metal ions extraction and determination", *Vestnik Permskogo*

- gosudarstvennogo universiteta [Vestnik of Perm State University], chemistry series, no. 1(9), pp. 89 – 100. (In Russ.).
25. Degtev, M.I., Yuminova, A.A., Popova, O.N. and Kopylova, M.D. (2014), “Stratified system with antipyrine and sulfosalicylic acid to metal ions extraction”, *Vestnik Permskogo gosudarstvennogo universiteta* [Vestnik of Perm State University], chemistry series, no. 1(13), pp. 28 – 39. (In Russ.).
26. Degtev, M.I., Yuminova, A.A. and Kopylova, M.D. (2013), “Distribution of iron (III) ions in the stratified system with antipyrine, sulfosalicylic acid and salting-out agent”, *Privolzhskiy nauchnyy journal* [Volga scientific journal], no. 11 (27), pp. 32 – 36. (in Russ.)
27. Popova, O.N., Degtev, M.I. and Alikina, E.N. Perm State University (2013), *Sposob kolichestvennogo opredeleniya ionov olova (II) i (IV) v vodnykh rastvorakh* [Method of quantitative determination of tin (II) and (IV) ions in aqueous solutions], Russia, Pat 2475548. (In Russ.).
28. Degtev, M.I., Popova, O.N. and Alikina, E.N. (2011), “Extraction of stannous (II) chloride complexes by diantipirilalkanes in the stratified system with salicylic acid”, *Fundamental'nye issledovaniya* [Fundamental researches], no. 8, P. 1, pp. 198 – 201. (In Russ.).
29. Degtev, M.I., Alikina, E.N., Amindzhanov, A.A. and Popova, O.N. (2012), “Stratified systems without organic solvents – a new type of extraction of macro- and microamounts metal ions”, *Doklady Akademii nauk Respubliki Tadjikistan* [Reports of the Academy of Sciences of the Tajikistan Republic], vol. 55, no. 8, pp. 664 – 669. (In Russ.).
30. Popova, O.N. and Degtev, M.I. (2013), “New variant of the extraction-fluorimetric determination of tin (IV) ions”, *Voda: khimiya i ekologiya* [Water: chemistry and ecology], no. 4, pp. 78 – 83. (In Russ.).
31. Degtev, M.I., Popova, O.N. and Yuminova, A.A. (2013), “Stratified systems without an organic solvent – effective and safest type of metal ions extraction”, *Journal of Applied Chemistry*, vol. 86, no. 8, pp. 1174 – 1182. (In Russ.).
32. Popova, O.N. and Degtev, M.I. (2012), “Extraction of tin (II) and (IV) ions by diantipyrilmetanes in stratified system with salicylic acid”, *Vestnik Permskogo gosudarstvennogo universiteta* [Vestnik of Perm State University], chemistry series, no. 1(5), pp. 69 – 76. (In Russ.).
33. Alikina, E.N., Degtev, M.I., Popova, O.N. and Rogozhnikov, S.I. (2012), “Extraction of chloride complexes of tin (IV) ions by diantipyrilalkanes in stratified system with salicylic acid”, *Proceedings of the 1st International Academic Conference on Applied and Fundamental Studies*, The Publishing House «Science and Innovation Center» and the International Journal of Advanced Studies, St. Louis, Missouri, USA, vol. 1, pp. 3–6. (In Russ.).
34. Degtev, M.I., Yuminova A.A. and Alikina, E.N., Perm State University (2015), *Sposob izvlecheniya ionov indiya (III)* [Method of extraction of indium (III) ions], Russia, Pat 2555463. (In Russ.).
35. Degtev, M.I., Yuminova, A.A. and Maksimov, A.S. (2015), “Method for concentration of gallium, indium, iron, scandium and thallium (III) microquantities without using an organic solvent”, *Voda: khimiya i ekologiya* [Water:

- chemistry and ecology], no. 10, pp. 73 – 81. (In Russ.).
36. Degtev, M.I., Chegodaeva, S.V. and Alikina, E.N. (2015), "Stratified system with diantipirilalkanes and benzoic acid for extraction of manganese (II) and copper (I, II) macro- and microamounts", *Voda: khimiya i ekologiya* [Water: chemistry and ecology], no. 5, pp. 57 – 64. (In Russ.).
37. Kasatkin, I.A., Degtev, M.I. and Toropov, L.I. (2015), "Liquid-liquid extraction of palladium (II) in diantipyrylalkane – benzoic acid – HCl – H<sub>2</sub>O stratifying systems", *Mendeleev Communications*, vol. 25, pp. 391 – 392.

Поступила в редакцию 11.03.2016

#### Об авторах

Дегтев Михаил Иванович,  
доктор химических наук, профессор, заведующий  
кафедрой аналитической химии  
ФГБОУ ВПО «Пермский государственный на-  
циональный исследовательский университет»  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.  
anchem@psu.ru  
Аликина Екатерина Николаевна,  
кандидат химических наук, доцент  
кафедра аналитической химии  
ФГБОУ ВПО «Пермский государственный на-  
циональный исследовательский университет»  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.  
alikota-en@yandex.ru  
Юминова Александра Александровна,  
старший преподаватель кафедры аналитической  
химии  
ФГБОУ ВПО «Пермский государственный на-  
циональный исследовательский университет»  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.  
aleks3004@list.ru  
Волкова Ксения Сергеевна,  
студент,  
ФГБОУ ВПО «Пермский государственный на-  
циональный исследовательский университет»  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

#### About the authors

Degtev Mikhail Ivanovich,  
doctor of chemistry, professor, head of the Depart-  
ment of analytical chemistry  
614990, Perm State University. 15, Bukireva st.,  
Perm, Russia.  
anchem@psu.ru  
Alikina Ekaterina Nikolaevna,  
candidate of chemistry, associate professor of the  
Department of analytical chemistry  
614990, Perm State University. 15, Bukireva st.,  
Perm, Russia.  
alikota-en@yandex.ru  
Yuminova Aleksandra Aleksandrovna,  
Senior Lecturer, Department of Analytical Chemistry  
614990, Perm State University. 15, Bukireva st.,  
Perm, Russia.  
aleks3004@list.ru  
Volkova Kseniya Sergeevna,  
student,  
614990, Perm State University. 15, Bukireva st.,  
Perm, Russia.

#### Информация для цитирования

Дегтев М.И., Аликина Е.Н., Юминова А.А. и др. Сравнительная оценка экстракционной способности водных расслаивающихся систем антипирин (его производное) – органическая кислота – вода на примере извлечения ионов железа (III) и скандия (III) // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2016. Вып. 1(21). С. 78–100.

Degtev, M.I., Alikina, E.N., Yuminova, A.A. et al. (2016), "The comparative evaluation of extraction ability of aqueous stratified systems antipyrine (its derivatives) – organic acid – water for iron (III) and scandium (III) ions extraction", *Bulletin of Perm University. CHEMISTRY*, no. 1(21), pp. 78–100. (In Russ.).