

УДК 542.61:547.775

С.В. Чегодаева, М.И. Дегтев, Е.Н. Аликина

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ВОДНЫХ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ДИАНТИПИРИЛАЛКАНЫ

Работа посвящена исследованию процессов расслаивания в водных системах, содержащих диантипирилметан (ДАМ), его гомологи – диантипирилалканы (ДАА), органические и неорганические кислоты (HCl, H₂SO₄) и воду при температуре 353 К. Установлены отношения реагирующих компонентов – органических оснований и кислот – в присутствии HCl или H₂SO₄ различной концентрации, неорганического высаливателя и воды, обеспечивающих расслаивание и необходимый объем органической фазы (ОФ). Выявлена зависимость объема ОФ от силы оснований, органической и неорганической кислоты. Определены составы органических фаз и их эффективность при извлечении макро- и микроколичеств ионов металлов.

Ключевые слова: диантипирилметан; диантипирилалканы; органические кислоты; хлороводородная кислота; серная кислота; вода; экстракция; органическая фаза.

S.V. Chegodaeva, M.I. Degtev, E.N. Alikina

Perm State University, Perm, Russia

THE THEORY AND PRACTICE OF WATER STRATIFIED SYSTEMS CONTAINING DIANTIPIRILALKANES

The work deals delamination processes in aqueous systems containing diantipyrylmethane, its homologues – diantipyrylalkanes, organic and inorganic acid (HCl, H₂SO₄) and water at a temperature of 353 K. The ratio of the reactants - organic bases and acids - in HCl or H₂SO₄ presence of different concentrations of an inorganic salting-out agent and water and delamination providing necessary volume of the organic phase. The dependence of the volume of the organic phase from the power bases, organic and inorganic acids. The compositions of organic phase and the extraction efficiency of trace metals and macro-ions.

Keywords: diantipyrylmethane; diantipyrylalkanes; organic acids; hydrochloric acid; sulfuric acid; water; extraction; the organic phase.

Введение

Актуальность работы связана с поиском новых простых и доступных экстракционных систем для извлечения и концентрирования неорганических и органических веществ. Классический вариант экстракции «водный раствор – органический растворитель» имеет один существенный недостаток, а именно, применение легколетучих, пожароопасных и нередко токсичных органических растворителей. В последние годы опубликовано немало научных работ, которые не связаны с аннотированием и повторением классических работ по экстракции [1–5]. Их цель – замена органических растворителей на водные расслаивающиеся системы, в которых одна из фаз, небольшая по объему (1–3 мл), выполняет функции экстрагента [6–9]. Данная работа, именно с такой целью, и посвящена водным расслаивающимся системам, содержащим производные антипирина и широко распространенные органические кислоты (ОК) – бензойную (и ее производные), салициловую (и ее производные), *n*-фенолсульфо кислоту, а также минеральные кислоты (HCl, H₂SO₄). В результате расслаивания одна из фаз, состоящая из солей органического основания и органической кислоты, органического основания и неорганической кислоты, и является экстрагентом ионов металлов из водных растворов.

Экспериментальная часть

В работе применяли продажные препараты органических кислот: бензойную (БК), *o*-бромбензойную (*o*-ВгБК), *m*-аминобензойную (*m*-АБК), 3,4-диоксибензойную (ДОБК), *o*-сульфобензойную (*o*-СБК), салициловую (СК), ацетилсалициловую (АСК) и *n*-фенолсульфо кислоту (*n*-ФСК) квалификации х.ч. или ч.д.а. Хлорово-

дородная и серная кислота были квалификации х.ч. и ч.д.а. соответственно. Диантипирилметан, пропил-, бутил-, изобутил-, гексил-, нонилдиантипирилметаны (ПДАМ, БДАМ, ИБДАМ, ГДАМ, НДАМ) синтезировали по известным методам [10]. Растворы катионов металлов с концентрацией 0,1 моль/л готовили растворением соответствующих навесок солей FeCl₃ · 6H₂O, Fe₂(SO₄)₃ · 9H₂O, ZnCl₂, ZnSO₄ · 7H₂O, 2CdCl₂ · 5H₂O, CdSO₄ · 7H₂O, CuCl₂ · 2H₂O, CuSO₄ · 5H₂O, GaCl₃, Ga₂(SO₄)₃, TiCl₃ · 4H₂O, Na₂MoO₄ · 2H₂O, SnCl₂ · 2H₂O, SnCl₄ · 5H₂O, MnSO₄ · 7H₂O, MnCl₂ · 4H₂O в дистиллированной воде или на соответствующей кислоте HCl, H₂SO₄ или HNO₃ различных концентраций. Концентрацию растворов устанавливали комплексометрически [11].

Расслаивание водных систем осуществляли в градуированных пробирках с притертыми пробками при нагревании на водяной бане до 353 К. Для этого помещали в пробирки навески органического основания и ОК из расчета 0,1 – 0,125 моль/л в объеме водной фазы 20 мл. Приливали HCl или H₂SO₄ (H₃PO₄) для создания необходимой кислотности среды и доводили до 20 мл дистиллированной водой. Пробирки помещали в водяную баню, нагревали в течение 10 мин. и не менее четырех раз перемешивали содержимое пробирок по 30–40 с. После отстаивания водную фазу сливали, а ОФ, растворяя в изопропиловом спирте, количественно переносили в мерную колбу на 25 мл, отбирали аликвоты по 5 мл и отдельно проводили определение реагента [12], хлорид-ионов argentометрически [13], органических кислот – титрованием 0,1 моль/л раствором NaOH в этиловом спирте с индикатором бромкрезоловым зеленым или фенолфталеином, общую кислотность среды определяли на автоматическом титраторе.

Экстракцию макроколичеств ионов металлов осуществляли по описанной выше схеме, только в градуированную пробирку вводили помимо реагирующих компонентов (ОК, реагент, минеральная кислота) 2 мл 0,1 моль/л раствора соли извлекаемого иона металла и далее по схеме. После экстрагирования и отстаивания фазы количественно разделяли и вели определение содержания ионов металла в органической и водной фазах по отдельности.

Обсуждение результатов

Для изучения закономерностей извлечения ионов металлов в экстракционных системах без органического растворителя и применения их в практических целях, необходимо знать ряд определяющих факторов:

- границы расслаивания в широком интервале концентраций неорганических кислот;
- соотношения и концентрации органических кислот и диантипирилалканов в расслаивающейся системе;
- физико-химические свойства органических кислот и диантипирилалканов, представленные в табл. 1 и 2;
- совместную экстракцию органических и неорганических кислот;
- концентрацию комплексообразующих веществ, активных органических добавок.

В связи с этим для установления области расслаивания в зависимости от концентрации реагирующих компонентов, включая и кислоты (HCl, H₂SO₄), были построены концентрационные области расслаивания при различных температурах. Показано, что в трехкомпонентной системе ДАМ – БК – H₂O основную часть диаграммы состояния занимает область гетерогенных смесей с твердой фазой. Расслаивание практически отсутствует, что свидетельствует об ее неэффективности для практических целей.

Расслаивание фаз в четырехкомпонентной системе ДАМ – БК – HCl – H₂O изучали в различных разрезах в зависимости от концентрации HCl, ДАА и БК. Смеси-навески набирались вдоль сечений исходящих из вершины БК и HCl на стороны ДАМ – HCl и ДАМ – БК, соответственно, с различным соотношением этих компонентов.

Если анализировать данные двух сечений, полученные нами в разрезах ДАМ – БК – 2,0 (3,0) % раствор HCl, то следует, что область расслаивания незначительна. Она расширяется при концентрации ДАМ – 10 % и HCl – 90 % в интервале концентрации БК от 4 до 6 % при температуре 323 К. Область расслаивания возрастает, но также незначительно с увеличением концентрации ДАМ до 18 % и БК до 9 %.

Отличие системы ДАМ – БК – 4,9 % раствор HCl от предыдущих связано с лучшей растворимостью ДАМ в растворах (4,9 % или 1,37 моль/л) HCl и более высокой растворимостью БК в солянокислых растворах ДАМ·HCl. Однако необходимо учитывать и то обстоятельство, что при концентрации HCl ≥ 4 моль/л ДАМ переходит в нерастворимую двухкислотную соль ДАМ·2HCl, что будет нарушать химическое равновесие в системе. Действительно, при концентрации HCl > 14 % и тем более при 24 % область расслаивания в изученных разрезах ДАМ – БК – HCl отсутствует.

В табл. 3 приведены составы и соотношения компонентов в насыщенных растворах, при которых наблюдается расслоение фаз при различных температурах.

Как следует из табл. 3, в системе с концентрацией HCl, равной 4,9 % наблюдается область мотектического равновесия $I_1 + I_2 + БК$, что сильно отличает эту систему от вышеуказанных с концентрацией HCl, равной 2,0 и 3,0 %.

Физико-химические свойства органических кислот [10]

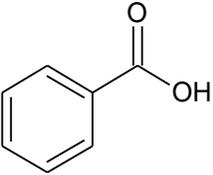
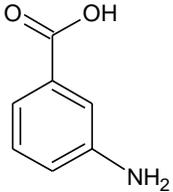
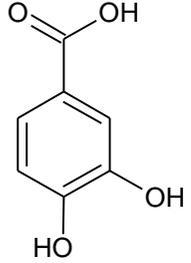
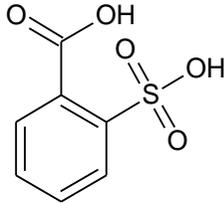
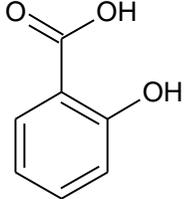
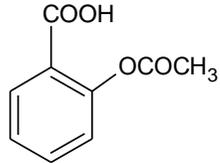
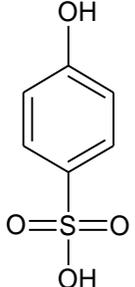
Кислота / свойство	Бензойная кислота 	<i>m</i> -Амино-бензойная кислота 	3,4-Диокси-бензойная кислота 	<i>o</i> -Сульфо-бензойная кислота 	Салициловая кислота 	Ацетил-салициловая кислота 	<i>n</i> -Фенол-сульфо-кислота 
Мол. масса, г/моль	122,12	137,13	172,13	256,23	138,12	180,15	174,17
$T_{пл}$, К	394,7	446 – 447	472 – 473	341 – 342	432,0	408 – 409	411 – 415
$T_{кип}$, К	522,2	485,4	–	378,0	484,0	413,0	–
K_A	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$9,1 \cdot 10^{-5}$	–	$1,0 \cdot 10^{-3}$ (I) $1,5 \cdot 10^{-14}$ (II)	–	–
pK_A	4,18	4,74	4,04	–	3,00 (I) 13,82 (II)	–	0,58 (I) 8,70 (II)
Растворимость в воде при различной температуре (К), г/л	2,9 ²⁹³ 33,1 ³⁵³	0,6 ²⁸⁸	1,82 ²⁸⁷ 2,7 ³⁵³	легко растворима	1,8 ²⁹³ 20,5 ³⁵³	1,37 ²⁸⁸	растворима

Таблица 2

Основные характеристики ДАМ и его алкильных гомологов [10]

Реагент	ДАМ	ПДАМ	БДАМ	ИБДАМ	ГДАМ
Молекулярная масса, г/моль	388,0	430,0	444,0	444,0	472,0
Температура плавления, К	451 – 452	437,0	423,0	433 – 434	383 – 384
pK_{H^+}	2,10	3,25	3,35	3,35	3,55
$pK_{H_2^{2+}}$	0,15	1,40	0,90	1,50	1,55
Растворимость в воде при 293 К (рН = 6), моль/кг	$1,13 \cdot 10^{-3}$	$4,70 \cdot 10^{-5}$	$4,60 \cdot 10^{-5}$	$4,60 \cdot 10^{-5}$	$4,40 \cdot 10^{-5}$
Растворимость в хлороформе при 293 К, моль/л	0,550	2,060	1,840	1,840	4,180

Таблица 3

Составы и соотношения компонентов насыщенных растворов в четырехкомпонентной системе ДАМ – БК – HCl – H₂O.
Сечение ДАМ – БК – 4,9% раствор HCl

Изотерма 298 К						
Состав насыщенного раствора, мас. %			Соотношение компонентов в насыщенном растворе		n_D^{323}	Равновесные фазы
Раствор HCl	БК	ДАМ	БК	ДАМ	–	–
94,00	2,50	3,50	36,40	63,60	–	<i>l</i>
90,00	2,50	7,50	20,80	79,20	1,3660	<i>l</i> ₁ + <i>l</i> ₂
80,00	4,50	15,50	24,60	75,40	1,3800	<i>l</i> ₁ + <i>l</i> ₂
65,00	8,50	26,50	30,00	70,00	1,4080	<i>l</i> ₁ + <i>l</i> ₂
50,00	16,00	34,00	35,10	64,90	1,4280	<i>l</i> ₁ + <i>l</i> ₂
40,00	24,00	36,00	38,20	61,80	–	<i>l</i> ₁ + <i>l</i> ₂ + <i>s</i>
Изотерма 323 К						
Состав насыщенного раствора, мас. %			Соотношение компонентов в насыщенном растворе		n_D^{323}	Равновесные фазы
Раствор HCl	БК	ДАМ	БК	ДАМ	–	–
100,00	0,00	0,00	–	–	–	<i>l</i>
90,00	2,50	7,50	22,00	78,00	1,3680	<i>l</i> ₁ + <i>l</i> ₂
80,00	5,00	15,00	24,50	75,50	1,3960	<i>l</i> ₁ + <i>l</i> ₂
65,00	10,00	25,00	27,00	73,00	1,4220	<i>l</i> ₁ + <i>l</i> ₂
50,00	18,00	32,00	35,00	65,00	1,3620	<i>l</i> ₁ + <i>l</i> ₂
40,00	40,00	20,00	38,00	62,00	–	<i>l</i> ₁ + <i>l</i> ₂ + <i>s</i>

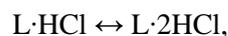
Из приведенных данных следует, что расслаивание в значительной степени зависит как от концентрации хлороводородной кислоты, так и от температуры и соотношения компонентов БК и ДАМ. Как правило, при отношении последних в интервале от 1:4 до 1:2 образуется органическая фаза объемом от 0,4 до 1,6 мл при концентрации HCl от 0,5 до 4,0 моль/л.

Если соотношение БК:ДАМ становится близким к единице, то расслаивание сопровождается частичным выделением бензойной кислоты в кристаллическом виде.

Как было уже отмечено выше, с увеличением температуры до 323 К область жидкого двухфазного равновесия увеличивается. Максимальное расслаивание наблюдается в разрезе ДАМ – БК – 4,9 % раствор HCl при 323 К. При более высоких концентрациях ДАМ ≥ 32 % или его гомологов (например, ГДАМ) образуется очень вязкая органическая фаза, которая мутнеет и затвердевает, что не позволяет измерить количественную характеристику – показатель преломления.

В табл. 4 приведены сведения о влиянии концентрации HCl на объем органической фазы в системе с БК и органическими основаниями. В качестве последних исследованы ДАМ, ГДАМ и НДАМ.

Как следует из таблицы, максимальный объем органической фазы обеспечивают ГДАМ и НДАМ (1,60 – 1,70 мл). В случае с ДАМ расслаивание прекращается в условиях ≈ 4 моль/л HCl, поскольку при такой концентрации HCl реагент переходит в труднорастворимую двухкислотную соль. ГДАМ и НДАМ по-прежнему обеспечивают в этих условиях достаточный объем органической фазы для практических целей. Дело в том, что указанные реагенты, по данным работы [10], являются более сильными основаниями по сравнению с ДАМ и для них характерно химическое равновесие



согласно которому растворимая двухкислотная соль реагентов является «поставщиком» одно-кислотной соли $L \cdot HCl$, отвечающей за расслаивание системы.

Таблица 4

Зависимость объема органической фазы от концентрации хлороводородной кислоты в системе ДАА – БК – H₂O (C_{ДАА} = C_{БК} = 0,125 моль/л, V_{общ} = 20 мл)

C _{HCl} , моль/л	V _{ОФ} , мл		
	ДАМ	ГДАМ	НДАМ
0,05	–	1,10	1,10
0,10	–	1,30	1,40
0,50	1,00	1,35	1,45
1,00	1,20	1,40	1,50
2,00	1,40	1,60	1,60
4,00	1,20	1,60	1,70
6,00	–	1,40	1,60

В системе с серной кислотой область расслаивания несколько шире, чем в присутствии

HCl. Следует отметить, что в системе ДАМ – H₂SO₄ – H₂O образуются труднорастворимые од-

но- и двузамещенные кислые соли состава $(\text{ДАМ} \cdot \text{H})\text{HSO}_4$ и $(\text{ДАМ} \cdot \text{H}_2)(\text{HSO}_4)_2$.

Природа органической кислоты также влияет на объем и физико-химические свойства органической фазы. Исследования показали, что расщепляющиеся системы с участием ДАМ или его алкильных гомологов и 3,4-диоксибензойной или *m*-аминобензойной кислоты неэффективны, так как происходит выделение соответствующих

солей в осадок, которые не растворяются в воде, органических растворителях, а также в растворах кислот и щелочей.

При этом необходимо отметить, что объем образующейся фазы в системах с БК, *n*-ФСК, *o*-СБК и АСК равен от 0,6 до 2,2 мл в широком интервале кислотности среды 0,1 – 6,0 моль/л HCl или H_2SO_4 .

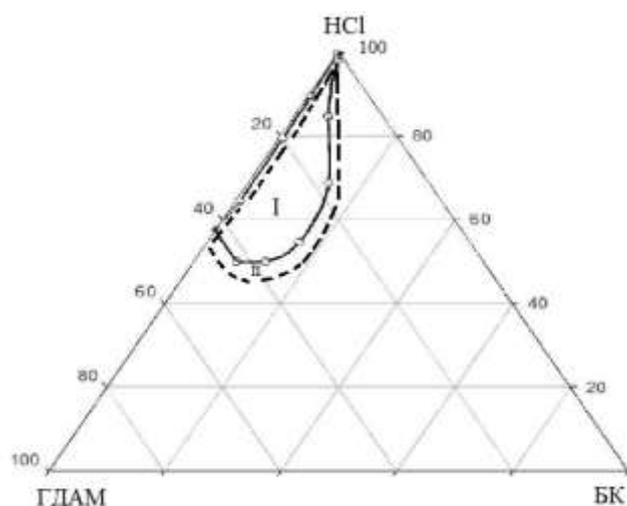


Рис. 1. Концентрационные границы области расщепления в разрезе ГДАМ – БК – раствор HCl при 323 К.

I – 2,0 моль/л HCl, II – 6,0 моль/л HCl

Определяя границы расщепления в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{ДАМ} (\text{ГДАМ}) - \text{СК} - \text{HCl}$, необходимо отметить практически полную аналогию с растворами, содержащими БК. Так, и в том и другом случае, для ДАМ максимальная область расщепления достигается при концентрации HCl, равной 4,9 %. Концентрация ДАМ остается при этом без изменения, и также при $C_{\text{ДАМ}} \geq 32\%$ объем ОФ в присутствии СК уменьшается и вязкость ее не позволяет измерить показатель преломления, тем более, что при $C_{\text{HCl}} = 4,0$ моль/л расщепление исчезает. Гомологи ДАМ – БДАМ, и особенно ГДАМ, как более сильные основания, увеличивают объем ОФ до 2,0 и 2,1 мл. Такой объем ОФ сохраняется и при концентрации HCl, равной 4,0 – 6,0 моль/л. Если представить области расщеп-

ления в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{ГДАМ} - \text{СК} - 1,7 - 6,0$ моль/л HCl, то можно увидеть, что ноды расположены веером на грань ГДАМ – СК, что, в свою очередь, свидетельствует о взаимодействии ГДАМ с СК с образованием соли L-HCK. Принимая во внимание значения $pK_1(\text{БК}) = 4,18$ и $pK_1(\text{СК}) = 3,00$, а также данные $pK_{\text{H}^+}(\text{ДАМ}) = 2,10$ и $pK_{\text{H}^+}(\text{ГДАМ}) = 3,55$ (табл. 1 и 2), можно допустить большую эффективность гомологов ДАМ в образовании границ расщепления и объема ОФ (рис. 1).

**Зависимость фазового состояния систем ДАА – ОК – H₂O
от мольного соотношения ДАА:ОК (V_{общ} = 20 мл)**

п _{ДАА} (моль) : п _{ОК} (моль)	0,001 : 0,004 (1 : 4)	0,003 : 0,002 (3 : 2)	0,0025 : 0,0025 (1 : 1)	0,004 : 0,002 (2 : 1)	0,004 : 0,001 (4 : 1)
ДАМ : БК	$l + s$	$l + s$	$l + s$	$l + s$	$l + s$
ПДАМ : БК	$l + s$	$l + s$	$l + s$	$l + s$	$l + s$
ГДАМ : БК	$l_1 + l_2 + s$	$l_1 + l_2 + s$	$l_1 + l_2$	$l_1 + l_2$	$l_1 + l_2$
НДАМ : БК	$l + s$	$l + s$	$l_1 + l_2$	$l_1 + l_2$	$l_1 + l_2$
ДАМ : СК	$l + s$	$l + s$	$l + s$	$l + s$	$l + s$
ПДАМ : СК	$l + s$	$l + s$	$l + s$	$l + s$	$l + s$
ГДАМ : СК	$l_1 + l_2 + s$	$l_1 + l_2$	$l_1 + l_2$	$l_1 + l_2$	$l_1 + l_2$
НДАМ : СК	$l_1 + l_2$	$l_1 + l_2$	$l_1 + l_2$	$l_1 + l_2$	$l_1 + l_2$
ДАМ : пФСК	$l + s$	$l + s$	$l + s$	$l + s$	$l + s$
ПДАМ : пФСК	$l + s$	$l_1 + l_2 + s$	$l + s$	$l_1 + l_2 + s$	$l_1 + l_2$
ГДАМ : пФСК	$l + s$	$l + s$	$l_1 + l_2 + s$	$l_1 + l_2$	$l_1 + l_2$
НДАМ : пФСК	$l + s$	$l + s$	$l_1 + l_2$	$l_1 + l_2$	$l_1 + l_2$

Можно предположить, что область расслаивания зависит от величины константы диссоциации (K_A) органической кислоты (табл. 1). Действительно, если проанализировать результаты работ по расслаивающимся системам с участием нафталин-2-сульфокислоты (НСК) [14] или монохлоруксусной кислоты (МХУК) [15], то следует, что НСК и МХУК, как сильные кислоты, образуют область расслаивания даже со слабым основанием – антипирином и без введения неорганических кислот (HCl, H₂SO₄).

В нашем случае *n*-фенолсульфокислота, являясь сильной кислотой, образует также двухфазное равновесие в отсутствие хлороводородной и серной кислот. Расслаивание наблюдается в системе ПДАМ – *n*-ФСК при соотношении 4:1 (ПДАМ – 0,004 моль, *n*-ФСК – 0,001 моль), а в случае с ГДАМ или НДАМ при 2:1. При этом характерно образование вязкой подвижной фазы, которая окрашена в темно-желтый цвет. При охлаждении ее вязкость повышается, что способствует быстрому разделению фаз. При отношении ПДАМ:*n*-ФСК = 3:2 (ПДАМ – 0,003 моль, *n*-

ФСК – 0,002 моль) система переходит в трехфазную: водная фаза – твердый осадок – жидкая органическая фаза (0,8 мл) (табл. 5). Необходимо отметить, что в условиях избытка в системе содержания *n*-ФСК при охлаждении происходит процесс кристаллизации ее соли с реагентом. В то же время повышение основности реагентов (ГДАМ, НДАМ) обеспечивает расслаивание системы с наличием подвижной фазы при отношении L:ОК = 2:1 и выше.

При отсутствии неорганической кислоты в системах, содержащих ДАМ и ПДАМ, а также органические кислоты (БК и СК), область жидкого двухфазного равновесия отсутствует (табл. 5). Бензойная и салициловая кислоты слабее *n*-фенолсульфокислоты, поэтому область жидкофазного равновесия ($l_1 + l_2$) образуется только в присутствии неорганических кислот. И опять же, в присутствии более сильных оснований (ГДАМ, НДАМ) наблюдается расслаивание в системах с бензойной и салициловой кислотами при соотношении L:ОК \geq 2:1 без участия HCl и H₂SO₄.

Таблица 6

**Зависимость объема органической фазы от соотношения реагент : органическая кислота
в системах ГДАМ – ОК – H₂O ($\Sigma n_{\text{ГДАМ+ОК}} = 0,005$ моль, $V_{\text{общ}} = 20$ мл)**

Соотношение ГДАМ:ОК	БК		СК		n-ФСК	
	Фазовое состо- яние	V _{Оф} , мл	Фазовое со- стояние	V _{Оф} , мл	Фазовое со- стояние	V _{Оф} , мл
1:4	l ₁ + l ₂ + s	0,7*	l ₁ + l ₂ + s	0,8*	l ₁ + l ₂ + s	0,4*
1:1,5	l ₁ + l ₂ + s	1,0*	l ₁ + l ₂ + s	1,1*	l ₁ + l ₂ + s	0,6*
1:1	l ₁ + l ₂	1,0	l ₁ + l ₂	1,0	l ₁ + l ₂	1,1
1,5:1	l ₁ + l ₂	1,2	l ₁ + l ₂	1,2	l ₁ + l ₂	1,4
4:1	l ₁ + l ₂	1,6	l ₁ + l ₂	1,8	l ₁ + l ₂	1,8
1:1 (1,0 моль/л HCl)	l ₁ + l ₂	1,8	l ₁ + l ₂	2,0	l ₁ + l ₂	1,8
2:1 (2,0 моль/л HCl)	l ₁ + l ₂	2,0	l ₁ + l ₂	2,2	l ₁ + l ₂	1,8

* – суммарный объем органической и твердой фазы

Приведенные данные свидетельствуют о том, что расщепление указанных систем зависит не только от силы кислоты, но и от силы основания.

Процессы фазообразования в системах ГДАМ – ОК – H₂O и ГДАМ – ОК – HCl – H₂O изучены в

зависимости от соотношения ГДАМ:ОК и представлены в табл. 6 и 7. Исследования проведены с применением метода изомольярных серий в общем объеме системы 20 мл.

Таблица 7

**Зависимость объема органической фазы от соотношения реагент:органическая кислота
в системе ГДАМ – ОК – HCl – H₂O ($\Sigma n_{\text{ГДАМ+ОК}} = 0,002$ моль, $C_{\text{HCl}} = 1,0$ моль/л, $V_{\text{общ}} = 20$ мл)**

Соотношение ГДАМ:ОК	БК		СК		n-ФСК	
	Фазовое состо- яние	V _{Оф} , мл	Фазовое со- стояние	V _{Оф} , мл	Фазовое со- стояние	V _{Оф} , мл
1:2,3	l ₁ + l ₂	0,7	l ₁ + l ₂	0,5	l ₁ + l ₂	0,7
1:1,5	l ₁ + l ₂	0,8	l ₁ + l ₂	0,8	l ₁ + l ₂	0,8
1:1	l ₁ + l ₂	0,9	l ₁ + l ₂	1,0	l ₁ + l ₂	0,9
1,5:1	l ₁ + l ₂	1,2	l ₁ + l ₂	1,2	l ₁ + l ₂	1,1
2,3:1	l ₁ + l ₂	1,4	l ₁ + l ₂	1,4	l ₁ + l ₂	1,1

Как видно из таблиц, объем образующейся органической фазы зависит от соотношения реагента и органической кислоты и, как правило, он возрастает с увеличением количеств реагента. Введение неорганической кислоты, например хлороводородной, в концентрациях 1,0 и 2,0 моль/л повышает объем органической фазы, что

дает возможность понизить соотношение L:ОК до 1:1. При этом объем органической фазы 1,8 – 2,2 мл достаточен для его применения в практических целях.

Природа и концентрация неорганических кислот влияют не только на объем органической фазы, но и на распределение органического основа-

ния в эту фазу в виде неорганической и органической соли ($L \cdot HCl$, $L \cdot HOOC C_6H_5$, $L \cdot HOOC C_6H_4OH$). Именно от соотношения концентраций этих солей и будет определяться механизм экстракции комплексных соединений, селективность и экстракционная емкость расслаивающейся системы.

При экстракции ионов металлов в органический растворитель установлено [10], что степень извлечения неорганических катионов диантипирилалканами зависит от формы существования реагента и от его распределения между водной и органической фазами. Можно принять за аксиому, что определяющей формой экстракции ацидокомплексов ионов металлов является протонированная форма реагента ($L \cdot H$)X. Для извлечения комплексов внедрения

необходима молекулярная форма свободного основания. Поэтому представляло интерес установить: будет ли наблюдаться такая же закономерность при экстракции неорганических катионов в расслаивающихся системах с участием ДАА, органических и неорганических кислот.

В связи с этим было изучено распределение ГДАМ и НДАМ в присутствии БК, СК, *n*-ФСК и HCl. Полученные результаты приведены в табл. 8 и 9. Необходимо отметить, что эти результаты получены при различных концентрациях ОК, постоянной концентрации реагента (0,125 моль/л) и 0,5 моль/л HCl. Невысокая концентрация HCl исследована по причине уменьшения возможности перехода реагента в двукислотную соль ($L \cdot 2HCl$).

Таблица 8

Зависимость концентрации ионов водорода, хлорид-ионов и реагента от соотношения реагент : органическая кислота в системе с ГДАМ
($\Sigma n_{ГДАМ+ОК} = 0,005$ моль, $C_{HCl} = 0,5$ моль/л, $V_{общ} = 20$ мл)

Органическая кислота	L:ОК	$C(H^+)$, моль/л	$C(Cl^-)$, моль/л	$C(OK)$, моль/л	$C(L)^*$, моль/л
БК	1 : 1	0,117	0,059	0,058	0,006
	1 : 2	0,119	0,058	0,061	0,005
	1 : 3	0,122	0,058	0,064	0,002
СК	1 : 1	0,124	0,057	0,067	0,003
	1 : 2	0,130	0,058	0,072	0,002
	1 : 3	0,132	0,058	0,074	0,002
<i>n</i> -ФСК	1 : 1	0,109	0,028	0,081	0,014
	1 : 2	0,115	0,026	0,089	0,012
	1 : 3	0,114	0,028	0,086	0,011

Таблица 9

Зависимость концентрации ионов водорода, хлорид-ионов и реагента от соотношения реагент : органическая кислота в системе с НДАМ
($\Sigma n_{НДАМ+ОК} = 0,005$ моль, $C_{HCl} = 0,5$ моль/л, $V_{общ} = 20$ мл)

Органическая кислота	L:ОК	$C(H^+)$, моль/л	$C(Cl^-)$, моль/л	$C(OK)$, моль/л	$C(L)^*$, моль/л
БК	1 : 1	0,121	0,059	0,062	0,004
	1 : 2	0,122	0,058	0,064	0,003
	1 : 3	0,122	0,056	0,066	0,003
СК	1 : 1	0,128	0,058	0,070	0,001
	1 : 2	0,128	0,053	0,075	0,001
	1 : 3	0,132	0,050	0,082	0,001
<i>n</i> -ФСК	1 : 1	0,116	0,026	0,090	0,001
	1 : 2	0,117	0,016	0,101	0,001
	1 : 3	0,117	0,014	0,103	0,001

* – остаточная концентрация реагента в водной фазе

Как следует из таблиц, при прочих равных условиях, с ростом концентрации органической кислоты повышается общая кислотность органической фазы по сравнению с расчетными значениями $[H^+]_{общ}$ для концентрации реагента, равной 0,125 моль/л. Такой факт можно объяснить тем, что в ходе формирования органической фазы возможен переход в нее свободной органической кислоты за счет простого физического распределения. В таком случае уменьшение растворимости органической кислоты в воде будет способствовать ее переходу в органическую фазу, равно как и более сильная *n*-ФСК, хорошо растворимая в воде, подавляет экстракцию хлороводородной кислоты, вследствие чего органическая фаза преимущественно содержит соль реагента с *n*-ФСК.

Содержание в экстракте хлорид-ионов уменьшается в ряду систем *n*-ФСК < СК < БК. Данная закономерность свидетельствует о том, что с ростом силы ОК возрастает ее извлечение в ОФ за счет солеобразования с реагентом и физического распределения. В системах с органическими кислотами (БК и СК) реагент переходит в хлоридную соль на 42 – 26 % и соль органической кислоты на 58 – 74 % при постоянно заданной концентрации HCl. В расщепляющейся системе с *n*-ФСК наблюдается преобладание соли реагента с органической кислотой, поэтому можно предположить, что экстракция хлоридных ацидокомплексов металлов в системе ГДАМ – СК (БК) – HCl – H₂O будет протекать полнее, чем в присутствии *n*-ФСК.

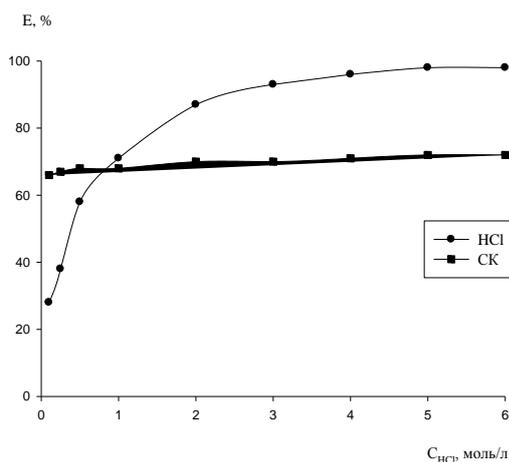


Рис. 2. Экстракция HCl и СК в зависимости от концентрации HCl в водной фазе ($C_{СК} = C_{ГДАМ} = 0,1$ моль/л; $V_{общ} = 20$ мл)

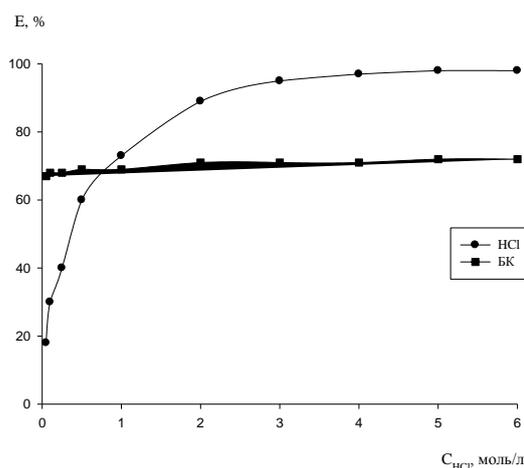


Рис. 3. Экстракция HCl и БК в зависимости от концентрации HCl в водной фазе ($C_{БК} = C_{ГДАМ} = 0,1$ моль/л; $V_{общ} = 20$ мл)

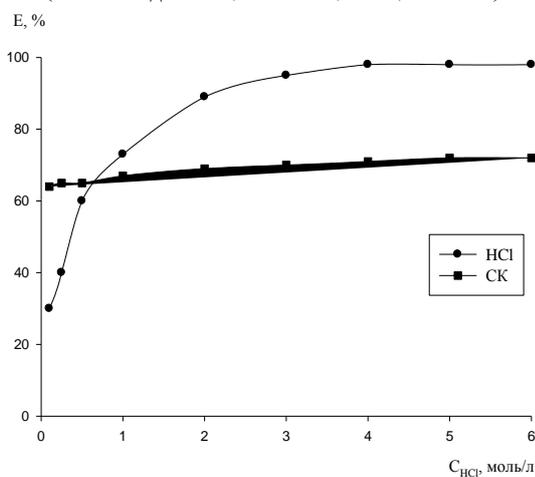


Рис. 4. Экстракция HCl и СК в зависимости от концентрации HCl в водной фазе ($C_{СК} = C_{НДАМ} = 0,1$ моль/л; $V_{общ} = 20$ мл)

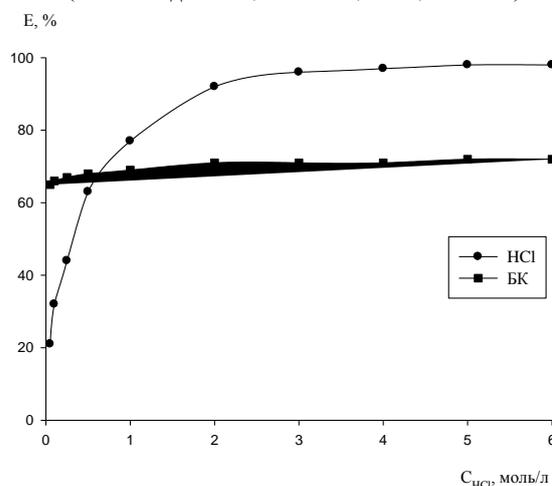


Рис. 5. Экстракция HCl и БК в зависимости от концентрации HCl в водной фазе ($C_{БК} = C_{НДАМ} = 0,1$ моль/л; $V_{общ} = 20$ мл)

На рис. 2 и 3 приведены сведения об экстракции солянокислой соли реагентов (ГДАМ, НДАМ) и их органической соли с БК (СК). Как следует из рисунков, с увеличением концентрации $\text{HCl} > 0,5$ моль/л экстракция HCl возрастает. Так, в условиях $\text{HCl} > 3 - 4$ моль/л извлечение соли $\text{L}\cdot\text{HCl}$ превышает 90 %, что предполагает совместную экстракцию $\text{L}\cdot\text{HCl}$ и $\text{L}\cdot 2\text{HCl}$. При этом экстракция органической соли бензоата гексилдиантипирилметания и нонилдиантипирилметания остается без изменения: 68 – 72 %. То же самое наблюдается и в случае салицилатной соли реагентов. Полученные данные подтверждают вышеобозначенную закономерность: экстракция хлоридных ацидокомплексов с протонированной формой реагентов будет более эффективной из растворов органических кислот со значениями pK_a 3 – 4. Если сравнить полу-

ченные данные с распределением ДАМ в присутствии БК и СК, то очевидно, что гомологи ДАМ, как более сильные основания (ГДАМ, НДАМ), значительно лучше экстрагируют хлоридную соль. При этом экстракция органических кислот практически остается без изменения. И еще, ГДАМ и НДАМ, образуя растворимую двухкислотную соль, не переходят в водную фазу, а остаются, как было сказано выше, «поставщиком» однокислотной соли реагента, необходимой для извлечения комплексных анионов $[\text{Me}^n\text{X}_m]^{m-n}$.

Для изучения природы и состава органической фазы в расслаивающихся системах ГДАМ – СК (БК, *n*-ФСК) – $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$, проводили анализ на содержание реагента, органической кислоты, солянокислой и органической солей реагента и воды.

Таблица 10

Результаты содержания воды и реагента в органической фазе в системе ГДАМ – ОК – $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$

($\text{п}_{\text{ГДАМ}} = \text{п}_{\text{ОК}} = 0,0025$ моль, $\text{C}_{\text{HCl}} = 2,0$ моль/л, $\text{V}_{\text{общ}} = 20$ мл, $\text{T} = 378$ К, $\tau = 30$ мин.)

ОК	масса (нач.) навески, г	масса (конеч.) навески, г	изменение массы навески, г	ГДАМ·HCl, г	ГДАМ·ОК, г	содержание H_2O , г	число молекул H_2O в ОФ
БК	1,336	1,011	0,325	0,065	0,246	0,014	$1,0 \pm 0,4$
СК	1,802	1,437	0,365	0,064	0,276	0,025	$1,6 \pm 0,4$
<i>n</i> -ФСК	1,727	1,215	0,512	0,031	0,328	0,078	$6,0 \pm 0,4$

τ – время выпаривания навески органической фазы

Данные, представленные в табл. 10, свидетельствуют о том, что реагент, солянокислая соль и салицилат (бензоат, *n*-фенолсульфат) гексилдиантипирилметания остаются в органической фазе, количество которых определяли потенциметрически или алкалиметрически с индикатором бромкрезоловым зеленым. Содержание воды определяли на весовом анализаторе влажности. Известно, что вода обеспечивает протекание химических реакций и расслаивание систем с БК, СК и *n*-ФСК с образованием подвижной, удобной для проведения экстракции

органической фазы. Количество воды в указанных системах не превышает $1,0 \pm 0,4$; $1,6 \pm 0,4$; $6,0 \pm 0,4$ молекул соответственно. При этом необходимо отметить, что вместе с водой испаряется HCl и бензойная кислота, (СК и *n*-ФСК, в отличие от бензойной, остаются в экстракте).

Анализ ОФ на содержание HCl и ОК позволил методом численной интерполяции определить объем титранта, затраченный на достижение конечной точки титрования. При титровании смеси HCl и БК на кривых титрования наблюдаются два скачка.

Содержание (m) бензойной (салициловой) кислоты (в г) вычисляли по формуле

$$m_{BK(CK)} = V_{NaOH}^{TЭ} \cdot C_{NaOH} \cdot M_э(BK(CK)) \cdot 10^{-3}.$$

Содержание HCl и BK (CK) при совместном присутствии рассчитывали согласно приведенным равенствам

$$m_{HCl} = V_{NaOH}^1 \cdot C_{NaOH} \cdot M_э(HCl) \cdot 10^{-3};$$

$$m_{BK(CK)} = (V_{NaOH}^2 - V_{NaOH}^1) \cdot C_{NaOH} \cdot M_э(BK(CK)) \cdot 10^{-3},$$

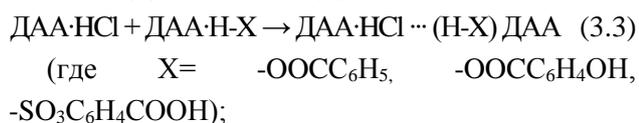
где $M_э$ – молярная масса эквивалента вещества, равная произведению его фактора эквивалентности на молекулярную массу.

Анализ водной фазы после расслаивания показал незначительное наличие в ней растворенного реагента. Выявлено, что его количество зависит от силы органической кислоты и уменьшается в ряду n -ФСК < СК < BK.

Из проведенных исследований очевидно, что в качестве реагента-фазообразователя в хлоридных растворах лучшим является ГДАМ, как более сильное и доступное основание в ряду гомологов ДАМ. В качестве органического компонента выбраны салициловая и бензойная кислоты, образующие органическую фазу достаточного объема: 0,8 – 2,2 мл.

Анализируя приведенные данные, можно выделить следующие процессы, обеспечивающие расслаивание трех и более компонентных водных систем:

- образование соли реагента с органической кислотой;
- образование соли реагента с хлороводородной кислотой;
- взаимодействие двух солей с образованием подвижной ОФ сложного состава по уравнениям:



- во всех реакциях принимает участие вода.

На рис. 4–10 приведены сведения об экстракции 0,01 моль/л растворов ионов металлов в расслаивающихся системах, содержащих ДАА, органические кислоты и хлороводородную кисло-

ту. Показано количественное извлечение Mn (II), Cu (I) от концентрации и природы реагента (рис. 4, 5) [16]. На рис. 6–8 приведены сведения по извлечению Zn, Cd, Cu (I), Hg (II), Fe (III), Ga (III), Tl (III), Sn (II, IV), Mo в системах ДАА – BK – HCl – H₂O и ДАА – BK – H₂SO₄ – NH₄SCN – H₂O, а также на рис. 9 – по извлечению Sn (II и IV) в системах ДАА – СК – HCl – H₂O. Приведена корреляционная зависимость между величиной $[Cl]_{1/2}$ и значением радиуса ионов металлов (рис. 10). Широкий перечень извлекаемых ионов металлов в небольшую по объему ОФ (1,8–2,0 мл) свидетельствует о значительном преимуществе расслаивающихся систем без органического растворителя перед традиционными схемами экстракции «водный раствор – органический растворитель» [16–19].

Заключение

Рассмотрены расслаивающиеся системы вода – диантипирилалканы – органическая кислота – хлороводородная (серная) кислота для извлечения макроколичеств ионов металлов. Установлены границы расслаивания, определены причины расслоения, роль высаливателя и вода. Системы с расслаиванием просты в исполнении, доступны по применяемым реагентам, безопасны для человека и окружающей среды вследствие отсутствия токсичных органических растворителей и могут применяться для группового концентрирования микропримесей элементов.

Библиографический список

1. Дегтев М.И., Рогожников С.И., Попова О.Н. Экстракция в расслаивающихся системах антипирина и его производных. Антипирин и диантипирилалканы как экстракционные реагенты. Германия, Саарбрюккен: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. 115с.
2. 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.

3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. Дегтев М.И., Чегодаева С.В., Аликина Е.Н. и др. Экстракция комплексов марганца (II) диантипирилалканами из растворов, содержащих салициловую, парафенолсульфо кислоту, воду, хлорид- и тиоцианат-ионов // Башкирский химический журнал. 2012. Т.19, № 1. С.181–186.
8. 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.
9. 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.
10. Диантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты // Ученые записки Пермского ун-та. Пермь: Перм. гос. ун-т. 1974. № 324. 280с.
11. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование / пер. с нем. Ю.И. Вайнштейн. М.: Химия, 1970. 360с.
12. Петров Б.И., Живописцев В.П., Дегтев М.И. Последовательное разделение и определение меди, железа, кобальта с применением гексилдиантипирилметана // Журн. аналит. химии. 1973. Т.28. №2. С.240–245.
13. Сусленникова В.М., Киселева Е.К. Практическое руководство по приготовлению титрованных растворов. Изд. 2-е, перераб. и доп. Л.: Химия, 1964. 147с.
14. Петров, Б.И., Денисова С.А., Леснов А.Е. и др. Применение водной расслаивающейся системы, содержащей диантипирилметан и нафталин-2-сульфо кислоту для экстракции ионов некоторых металлов // Журнал аналитической химии. 1988. Т.53, № 3. С.287–290.
15. Петров Б.И., Рогожников С.И. Аналитическое использование экстракции элементов в расслаивающейся системе вода – антипирин – монохлоруксусная кислота // Журнал аналитической химии. 1985. Т.40, №2. С.247–251.
16. Дегтев М.И., Чегодаева С.В. Экстракция хлоридных ацидокомплексов марганца (II) диантипирилалканами из растворов, содержащих салициловую кислоту (парафенолсульфо кислоту), воду и высаливатель / Вестник Пермского университета. Серия Химия, 2012. Вып. 1(5). С.40–46
17. Порошина Н.В. Изучение закономерностей жидкофазных и экстракционных равновесий в системах вода – производное антипирина – бензойная кислота: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Пермь, 2006. 20с.
18. Попова О.Н. Закономерности распределения олова (II, IV) и свинца (II) в расслаивающихся системах антипирина, его производных, салициловой и сульфосалициловой кислот: авто-

реф. дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург, 2013. 22с.

19. Аликina Е.Н. Закономерности экстракции ионов металлов расплавами в расслаивающихся системах диантипирилалкан – бензойная кислота – неорганическая кислота – тиоцианат аммония – вода: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Пермь, 2009. 19с.

References

1. Degtev, M.I., Rogozhnikov, S.I. and Popova, O.N. (2013), *Ekstraktsiya v rasslaivayushikh sistemakh antipirina i ego proizvodnykh* [Extraction in stratified systems of antipyrine and its derivatives], LAP LAMBERT Academic Publishing, Saarbrücken, Germany. (In Russ.)
2. 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.)
3. Degtev, M.I., Denisova, S.A. and Poroshina N.V. (2003), "Extraction capabilities of the new stratified system water – hexyldiantipyrylmethane – benzoic acid – inorganic acid", *Tekhnologiya I promyshlennaya ekologiya neorganicheskikh materialov*, no. 6, pp. 89 – 95. (In Russ.)
4. 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 Alyai State University], no. 3 – 1, pp.126 – 129. (In Russ.)
5. Degtev, M.I. and Chegodaeva, S.V. (2011), "Extraction of chloride acidocomplexes of manganese (II) by diantipyrylalkanes from solutions containing salicylic acid, water and salting-out agent", *Fundamental'nye issledovaniya* [Fundamental researches], no. 12, P. 2, pp. 405 – 409. (In Russ.)
6. 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.)
7. Degtev, M.I., Chegodaeva, S.V., Alikina, E.N. and Malen'kik, Yu.A. (2012), "Extraction of manganese (II) complexes by diantipyrylalkanes from solutions containing salicylic, *p*-phenolsulfonic acid, water, chloride and thiocyanate ions", *Bashkirskiy khimicheskiy zhurnal* [Bashkir chemical journal], vol .19, no. 1, pp. 181 – 186. (In Russ.)
8. 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.)
9. 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.)
10. *Diantipirilmetan I ego gomologi kak analiticheskie reagenty* [Diantipyrylmethane and its homologues as analytical reagents] (1974), PGU, Perm, SU. (In Russ.)
11. Schwarzenbach, G. and Flaschka, G. (1970), *Kompleksonometricheskoe titrovaniye* [Die komplexometrische titration], Translated by Vainshtein Yu.I., Moscow, SU. (In Russ.)
12. Petrov, B.I., Zhivopistsev, V.P. and Degtev, M.I. (1973), "Consistent separation and determination of copper, iron, cobalt using gekildiantipirilmetana", *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 28, no. 2, pp.240–245. (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. Petrov, B.I., Denisova, S.A., Lesnov, A.E. et al. (1988), "Use of an aqueous exfoliating system comprising diantipyrylmethane and naphthalene-2-sulfonic acid extraction of ions of certain metals", *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 53, no. 3, pp.287–290. (In Russ.)

15. Petrov, B.I. and Rogozhnikov, S.I. (1985), "Analytical use of extraction exfoliating elements in system water - antipyrine - monochloroacetic acid", *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 40, no. 2, pp.247–251. (In Russ).
16. Degtev, M.I. and Chegodaeva, S.V. (2012), "Extraction of manganese (II) chloride acidocomplexes by diantipirilalkanes 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.)
17. Poroshina, N.V. (2006), "Study of liquid-phase and extraction equilibriums in systems water - antipyrine derivative - benzoic acid", Abstract of candidate dissertation, Chemistry, Perm State University, Perm, RU. (In Russ).
18. Popova, O.N. (2013), "Laws distribution tin (II, IV) and lead (II) in stratifying systems antipyrine, derivatives thereof, salicylic acid and sulphosalicylic acid", Abstract of candidate dissertation, Chemistry, Ekaterinburg, RU. (In Russ.).
19. Alikina, E.N. (2009), "Laws of extraction melts metal ions in stratified systems diantipirilalkan - benzoic acid - inorganic acid - ammonium thiocyanate – water", Abstract of candidate dissertation, Chemistry, Perm, RU. (In Russ).

Поступила в редакцию 11.03.2016

Об авторах

Чегодаева Светлана Вячеславовна,
кандидат химических наук
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
cheg-svetlana@yandex.ru

Дегтев Михаил Иванович,
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
anchem@psu.ru

Аликина Екатерина Николаевна,
кандидат химических наук, доцент
кафедра аналитической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
alikota-en@yandex.ru

About the authors

Чегодаева Светлана Вячеславовна,
candidate of chemistry,
614990, Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia.
cheg-svetlana@yandex.ru

Degtev Mikhail Ivanovich,
doctor of chemistry, professor, head of the Department 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

Информация для цитирования

Чегодаева С.В., Дегтев М.И., Аликина Е.Н. Теория и практика водных расслаивающихся систем, содержащих диантипирилалканы // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2016. Вып. 2(22). С. 63–78.

Чегодаева С.В., Дегтев М.И., Аликина Е.Н. *Teoriya i praktika vodnykh rasslaivayushchikh sistem, sodержashchikh diantipirilalkany* [Theory and practice of water stratified systems containing diantipirilalkanes] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» – Bulletin of Perm University. Chemistry. 2016. № 2(22). P. 63–78 (In Russ.)