

УДК 543.054;544.344;547.775

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-2-98-105

В.О. Семерикова¹, С.А. Заболотных², С.А. Денисова¹

¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

² Институт технической химии, Пермь, Россия

ФАЗОВЫЕ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ И ДИАНТИПИРИЛМЕТАНА

Установлено наличие области двухфазного жидкого равновесия в системах алкилбензолсульфокислота – диантипирилметан – 1,0 моль/л HCl (или H₂SO₄) при температуре 23°C и определены ее концентрационные границы. Выбраны оптимальные условия для изучения экстракции ионов металлов. Изучено влияние концентрации HCl, H₂SO₄ и SCN⁻-ионов на фазовое состояние систем и распределение 0,01 моль/л ионов металлов. Найдены условия количественного извлечения ионов Sc (III), Fe (III), La (III), Co (II).

Ключевые слова: алкилбензолсульфокислота; диантипирилметан; экстракция; водные расслаивающиеся системы

V.O. Semerikova¹, S.A. Zabolotnykh², S.A. Denisova¹

¹ Perm State University, Perm, Russia

² Institute of Technical Chemistry, Perm, Russia

PHASE AND EXTRACTION EQUILIBRIUM IN SYSTEMS BASED ON ALKYL BENZENESULPHONIC ACID AND DIANTIPYRYLMETHANE

The presence of two-phase liquid equilibrium region in the alkylbenzenesulphonic acid – diantipyrylmethane – 1.0 mol/l HCl (or H₂SO₄) systems at 23°C are established, and its concentration limits are determined. Optimal conditions for the study of metal ions extraction are chosen. The effect of HCl, H₂SO₄, and SCN⁻-ions concentration on the phase state of the systems and the distribution of 0.01 mol/l metal ions are studied. Conditions for the quantitative extraction of Sc(III), Fe(III), La(III), Co(II) ions are found.

Keywords: alkylbenzenesulphonic acid; diantipyrylmethane; extraction; aqueous stratifying systems

Введение

Производные пиразолона, в частности антипирин и диантипирилметан (ДАМ), нашли широкое применение в качестве экстракционных реагентов. В процессе поиска экстракционных систем, не содержащих токсичные органические растворители, установлено, что водные растворы многих органических кислот, например, монохлоруксусной, нафталин-2-сульфо кислоты (НСК), бензойной, салициловой, пирокатехина и других, расслаиваются при добавлении к ним антипирина или диантипирилметана [1–6]. Исследования экстракции ионов металлов показали эффективность полученных систем в процессах экстракции, а также наличие сходства в процессах извлечения производными ДАМ в традиционных системах и в системах без органического растворителя. Данное обстоятельство позволяет прогнозировать поведение ионов металлов в подобных системах и, помимо этого, создает благоприятные условия для разработки безопасных методик выделения и разделения ионов металлов с последующим аналитическим определением.

Ранее авторами [7] установлено наличие области расслаивания в системе вода – антипирин – алкилбензолсульфо кислоты. Результаты изучения распределения ионов металлов показали перспективность использования данной системы в экстракции.

ДАМ является более эффективным органическим реагентом по сравнению с антипирином. У него сохраняется и даже усиливается (благодаря образованию хелатных соединений) способность к комплексообразованию, и, благодаря эффекту утяжеления (эффект «удвоения») значительно снижается раствори-

мость соединений с неорганическими ионами в водных растворах и повышается их способность к экстракции в органические растворители. В связи с этим, вызывало интерес изучить фазовые и экстракционные равновесия в системе на основе алкилбензолсульфо кислоты и диантипирилметана.

Экспериментальная часть

В работе использовали анионогенное ПАВ алкилбензолсульфо кислоту (АБСК, общей формулы $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3H$, где $n = 10-14$, содержание основного вещества – 96,8 %, ТУ 2481-026-05766480-2006); диантипирилметан (ди-(1,5-диметил-2-фенил-4-пиразолин-3-он-4-ил)метан) квалификации «ч.д.а.» Кислоты H_2SO_4 и HCl , «х.ч.», соли металлов квалификации «х.ч.» или «ч.д.а.»

При графическом изображении диаграмм растворимости систем АБСК – ДАМ – 1,0 моль/л кислота и проведении расчетов, за вершину, отвечающую АБСК, принят технический продукт без пересчета на чистое вещество. Изученные системы являются условно трехкомпонентными, так как АБСК представляет собой смесь гомологов и имеет в своем составе технологические примеси, а в качестве третьего компонента использовали 1,0 моль/л раствор кислоты. Регистрацию фазовых переходов проводили визуально [8]. Для ускорения взаимодействия компонентов смесей их предварительно нагревали до $75^\circ C$ в течение 10 мин.

Исследования фазовых равновесий проводили согласно [9]. В чистые сухие пробирки помещали рассчитанные навески АБСК и ДАМ (суммарное содержание АБСК и ДАМ в смесях составляло мас. %: 1, 2, 5, 10, 15, 20, 30,

40, 50, 60, 70), при различных соотношениях компонентов вводили рассчитанное количество неорганической кислоты с концентрацией 1,0 моль/л. Смеси нагревали до 75°C в течение 10–15 мин при постоянном перемешивании для ускорения растворения ДАМ, выдерживали до установления равновесия при комнатной температуре и определяли фазовый состав. По полученным данным на диаграммах состояния отмечали точки, соответствующие фазовым переходам. Вследствие сложности полученных схем для графологических расчетов, состав фаз, отвечающих кристаллизации, подробно не исследован.

Для исследования влияния неорганических кислот и тиоцианат-ионов на фазовое состояние систем в градуированные пробирки с притертыми пробками вносили 0,9 г АБСК, 1,0 г ДАМ, рассчитанные количества кислоты и/или тиоцианата аммония, доводили объем дистиллированной водой до 20 мл и нагревали при постоянном перемешивании в течение 10 мин. После установления равновесия описывали фазовое состояние и соотношение объемов жидких фаз.

Для изучения распределения ионов металлов в градуированные пробирки с притертыми пробками вводили 1 мл 0,1 моль/л раствора соответствующей соли металла, 0,9 г АБСК, 1,0 г ДАМ, рассчитанные количества раствора кислоты и/или тиоцианата аммония, доводили объем системы до 20 мл дистиллированной водой и нагревали при постоянном перемешивании в течение 10 мин. После расслаивания фазы разделяли и определяли остаточное содержание ионов металлов в рафинате комплексонометрически [10].

Результаты и их обсуждение

В отсутствие неорганических кислот смеси вода – АБСК – ДАМ, лежащие в области двухфазного жидкого равновесия, расслаивались очень медленно даже при нагревании. Для ускорения процесса расслаивания предложено введение в смеси серной или хлороводородной кислот и нагревание до 75°C. При концентрации кислот 1,0 моль/л определены границы областей расслаивания в сечениях систем вода – АБСК – ДАМ – неорганическая кислота при содержании HCl или H₂SO₄ 1,0 моль/л (рис. 1а, б). Интервалы содержаний компонентов, ограничивающих область существования двух жидких фаз, представлены в табл. 1. Следует отметить, что нижняя часть области расслаивания граничит с полем ненасыщенных растворов при соотношениях АБСК к ДАМ от 1:2 до 2:1 и содержании кислоты 25–35 мас. % для 1,0 моль/л HCl и 55–65 мас. % для 1,0 моль/л H₂SO₄. Это обстоятельство позволяет заранее приготовить раствор АБСК и ДАМ на 1,0 моль/л растворах кислот, аликвота которого может использоваться в качестве экстрагента.

Таблица 1

Концентрационные границы области расслаивания в системах, мас. % ($m_{\text{общ}} = 20 \text{ г}$)

Система	АБСК	ДАМ
АБСК – ДАМ – 1 моль/л H ₂ SO ₄	2–15	2–18
АБСК – ДАМ – 1 моль/л HCl	1–38	0,5–30

Для изучения закономерностей распределения ионов металлов выбраны следующие количества компонентов: $m_{\text{АБСК}} = 0,9 \text{ г}$, $m_{\text{ДАМ}} = 1,0 \text{ г}$, общий объем смесей 20 мл.

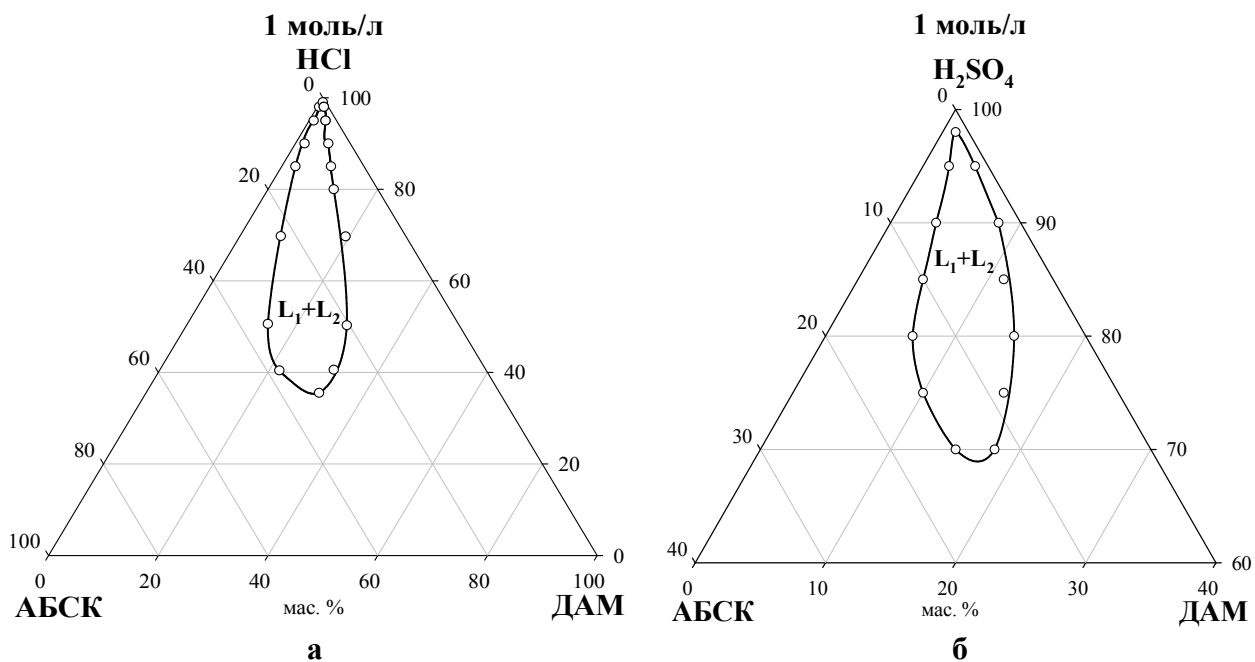


Рис. 1. Границы областей расслаивания систем: (а) АБСК – ДАМ – 1 моль/л HCl и (б) АБСК – ДАМ – 1 моль/л H₂SO₄ при 23°С

Предварительно изучено влияние серной и хлороводородной кислот на фазовое состояние систем при оптимальных условиях. Установлено, что область расслаивания существует в интервалах содержаний кислот от 0,25 до 2,0 моль/л. При дальнейшем увеличении концентрации кислот в системе высаливается АБСК.

При введении в смеси растворов некоторых ионов металлов расслаивание наблюдалось даже в отсутствие минеральной кислоты, поэтому их экстракция исследована с содержания HCl 0,0 моль/л. В среде хлороводородной кислоты изучено распределение ионов Fe (III), Ga (III), Sc (III), La (III), Zr (IV), извлекающихся с ДАМ по различным механизмам (рис. 2).

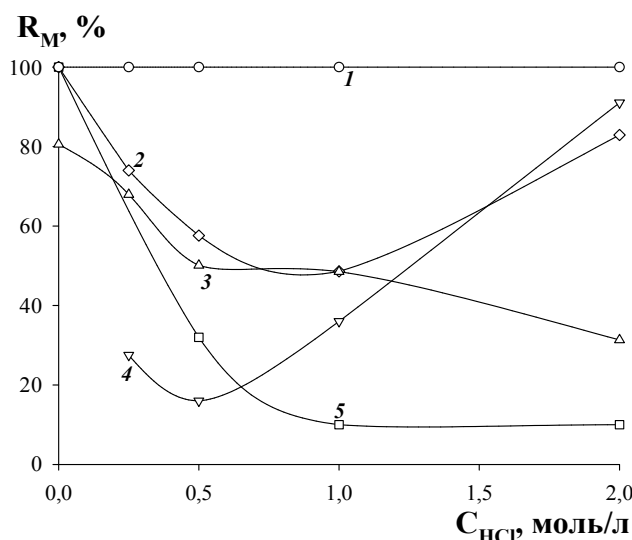


Рис. 2. Распределение ионов металлов в системе вода – АБСК – ДАМ в зависимости от концентрации HCl: 1 – Sc (III), 2 – Fe (III), 3 – Zr (IV), 4 – Ga (III), 5 – La (III) ($m_{\text{АБСК}} = 0,9$ г, $m_{\text{ДАМ}} = 1,0$ г, $C_M = 0,01$ моль/л, $V_{\text{общ}} = 20$ мл)

Как видно, скандий полностью извлекается из водной фазы на всем интервале кислотности. При отсутствии HCl наблюдается количественная экстракция (>99 %) лантана и железа (III). Их извлечение можно объяснить образованием катионных комплексов с ДАМ, которые с ростом кислотности разрушаются вследствие протонирования реагента, что приводит к уменьшению степени извлечения. Для экстракции хлоридных ацидокомплексов Fe (III) требуется более высокая концентрация HCl, однако, интервал существования системы ограничен содержанием кислоты 2,0 моль/л.

Поведение ионов металлов в изученной системе аналогично закономерностям в системе вода – ДАМ – HCl [11]. При низ-

кой концентрации хлороводородной кислоты хорошо извлекаются координационные комплексы Sc (III), Fe (III), La (III). Повышение кислотности и концентрации хлорид-ионов приводит к разрушению катионных хелатов и образованию экстрагируемых ионных ассоциатов хлоридных ацидокомплексов Fe (III) и Ga (III).

Согласно литературным данным по экстракции ионов металлов хлороформными растворами производных пиразолона большое число ионов металлов извлекается в виде тиоцианатных комплексов. В связи с этим рассмотрена возможность экстракции некоторых ионов металлов из тиоцианатных растворов в системе вода – АБСК – ДАМ.

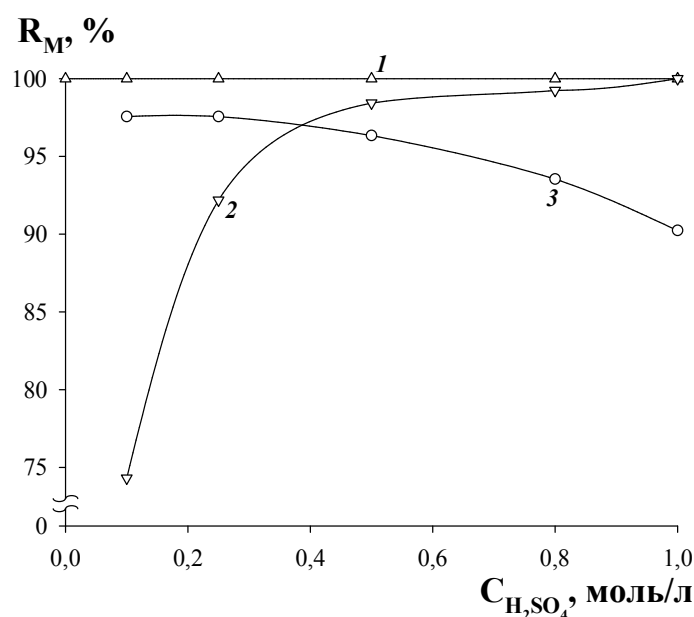


Рис. 3. Распределение ионов металлов в системе вода – АБСК – ДАМ – 0,1 моль/л NH_4SCN в зависимости от концентрации H_2SO_4 :
 1 – Fe (III), 2 – Co (II), 3 – Cd (II)
 ($m_{АБСК} = 0,9$ г, $m_{ДАМ} = 1,0$ г, $C_M = 0,01$ моль/л $V_{общ} = 20$ мл)

Изучено влияние концентрации тиоцианата на фазовое состояние тройной системы вода – АБСК – ДАМ. При введении тиоцианатов в отсутствие кислоты в системе наблюдается образование третьей фазы, что связано со свойствами ДАМ [12]. Добавление небольшого количества кислоты приводит к исчезновению третьей фазы. В присутствии неорганической кислоты выше 1,0 моль/л и тиоцианата аммония выше 0,3 моль/л в системе образуются осадки. Для исключения конкуренции хлоридных ацидокомплексов экстракцию ионов металлов проводили из сернокислых растворов. Изучение распределения ионов Fe (III), Co (II) и Cd (II) в зависимости от концентрации серной кислоты проводили при содержании NH_4SCN 0,1 моль/л.

Как видно из рис. 3, на всем интервале кислотности ионы железа (III) практически полностью переходят в органическую фазу. Максимальное извлечение кадмия составило 98 % до содержания кислоты 0,25 моль/л. Кобальт количественно экстрагируется при концентрации H_2SO_4 более 0,5 моль/л.

Заключение

Полученные результаты показали целесообразность изучения экстракционных систем без органического растворителя. Рассмотренные системы могут являться приемлемой альтернативой как традиционным экстракционным системам, поскольку не содержат токсичных и пожароопасных компонентов, так и изученным ранее расслаивающимся системам на основе ДАМ и органических кислот, за счет использования доступной и недорогой АБСК. Помимо этого, они применимы для решения задач по разделению, концентрированию и определению элементов.

Работа выполнена по теме государственного задания № АААА-А18-118032790022-7.

Библиографический список

1. Петров Б.И., Денисова С.А., Леснов А.Е., Шестакова Г.Е. Межфазные равновесия и распределение комплексов металлов в системе вода антипирин – нафталин-2-сульфокислота // Известия вузов. Химия и химическая технология. 1999. Т. 42, № 1. С. 21–23.
2. Петров Б.И., Леснов А.Е., Денисова С.А. Фазовые равновесия и распределение элементов в системах вода – антипирин – органическая кислота // Известия Алтайского государственного университета. 2003. № 3(29). С. 28–36.
3. Петров Б.И., Леснов А.Е., Денисова С.А. Фазовые равновесия и распределение элементов в системе вода – диантипирилметан или его производное – органическая кислота // Известия Алтайского государственного университета. 2004. № 3(33). С. 30–37.
4. Петров Б.И., Леснов А.Е., Денисова С.А. Фазовые и экстракционные равновесия в водных расслаивающихся системах с протолитическим взаимодействием // Журнал аналитической химии. 2015. Т. 70, № 6. С. 563–576.
5. Дегтев М.И., Аликина Е.Н., Порошина Н.В. Экстракционные возможности новых расслаивающихся систем без органического растворителя // Вестник Пермского университета. Сер. Химия. 2011. Вып. 1(1). С. 51–59.
6. Петров Б.И., Денисова С.А., Леснов А.Е., Яковлева Т.П. Применение водной расслаивающейся системы, содержащей диантипирилметан и нафталин-2-сульфокислоту для экстракции ионов некоторых металлов // Журнал аналитической химии. 1998. Т. 53, № 3. С. 587–590.
7. Заболотных С.А., Желнина В.О., Денисова С.А. и др. Использование расслаивающейся системы вода – антипирин – алкилбензол-сульфокислота для экстракции ионов металлов // Журнал Сибирского федерального университета. 2017. Т. 10, № 4. С. 536–544.

8. Мазунин С.А., Посягин Г.С. Основы физико-химического анализа: учеб. пособие. Ч. 1. Пермь: ПГУ, 1999. 143 с.
9. Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В. Метод сечений. Приложение к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов: Саратов. ун-т, 1969. 122 с.
10. Шварценбах Г., Флашка П. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
11. Денисова С.А., Леснов А.Е., Петров Б.И. Фазовые равновесия и распределение ионов металлов в системе вода – диантипирилметан – нафталин-2-сульфокислота – хлороводород // Журнал неорганической химии. 2003. Т. 48, № 8. С. 1381–1385.
12. Живописцев В.П., Мочалов Н.И., Петров Б.И., Яковлева Т.П. К вопросу об образовании трехфазных систем при экстракции элементов диантипирилметаном / В сборнике: Химия процессов экстракции. М.: Наука, 1972. С. 194–197.
5. Degtev, M.I., Alikina, E.N. and Poroshina, N.V. (2011), "Extraction Capabilities of New Exfoliated Systems Without an Organic Solvent", *Bulletin of Perm University. Series "Chemistry"*, no. 1(1). pp. 51–59. (In Russ.).
6. Petrov, B.I., Denisova, S.A., Lesnov, A.E., Yakovleva, T.P. (1998), "Use of the aqueous biphasic diantipyrylmethane-2-naphthalenesulfonic acid system for the extraction of some metal ions", *Journal of analytical chemistry*, V. 53, no. 3. pp. 254–257.
7. Zabolotnykh, S.A., Zhelnina, V.O., Denisova, S.A. et al. (2017), "The Water – Antipyrine – Alkyl Benzene Sulfonic Acid Stratifying System to Extract Metal Ions", *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. V. 10, no. 4, pp. 536–544. (In Russ.).
8. Mazunin, S.A. and Posyagin, G.S. (1999), *Osnovy fiziko-khimicheskogo analiza: uchebnoye posobiye. Ch. 1* [Fundamentals of physico-chemical analysis: a tutorial. Part 1], PSU, Perm, Russia.
9. Nikurashina, N.I. and Mertslin, R.V. (1969), *Metod secheniy. Prilozheniye k izucheniyu mnogofaznogo sostoyaniya mnogokomponentnykh sistem* [The method of sections. Application to the study of multiphase state of multicomponent systems], Saratov University, Saratov, Russia.
10. Schwarzenbach, G. and Flashka, P. (1970), *Kompleksonometricheskoye titrovaniye* [Complexometric titration], Khimiya, Moscow, Russia.
11. Denisova, S.A., Lesnov, A.E. and Petrov, B.I. (2003), "Phase equilibria and metal ion distribution in the water-diantipyrylmethane-naphthalene-2-sulfonic acid – hydrogen chloride system", *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, V. 48. no. 8. pp. 1252–1256.
12. Zhivotitshev, V.P., Mochalov, N.I., Petrov, B.I. and Yakovleva, T.P. (1972), "To the question of the formation of three-phase systems in the extraction of elements with diantipyrylmethane", *Khimiya protsessov ekstraksii* [Chemistry of extraction processes], Nauka, Moscow, Russia. pp. 194–197.

References

1. Petrov, B.I., Denisova, S.A., Lesnov, A.E. and Shestakova, G.E. (1999), "Interphase equilibria and the distribution of metal complexes in the system of water antipyrine – naphthalene-2-sulfonic acid", *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Khimia khimicheskaya tekhnologiya*, V. 42. no 1. pp. 21–23 (In Russ.).
2. Petrov, B.I., Lesnov, A.E. and Denisova, S.A. (2003), "Phasic Equilibriums and the Partition of Elements in Water – Antipyrine – Organic Acid Systems", *Izvestiya of Altai State University*, no. 3(29). pp. 28–36. (In Russ.).
3. Petrov, B.I., Lesnov, A.E. and Denisova, S.A. (2004), "Phasic Equilibriums and the Partition of Elements in Water – Diantipyrylmethane or its Derivative – Organic Acid Systems", *Izvestiya of Altai State University*, no. 3(33). pp. 30–37. (In Russ.).
4. Petrov, B.I., Lesnov, A.E. and Denisova, S.A. (2015), "Phase and extraction equilibriums in aqueous segregable systems with protolytic interaction", *Journal of Analytical Chemistry*, V. 70, no. 6. pp. 563–576.

Об авторах

About the authors

Семерикова Валерия Олеговна,
магистр 2-го курса кафедры
аналитической химии и экспертизы
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
Россия, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
zhelninalera@gmail.com

Semerikova Valeria Olegovna,
2nd year master of the Department of analytical
chemistry and expertise,
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
zhelninalera@gmail.com

Заболотных Светлана Александровна,
младший научный сотрудник лаборатории
органических комплексообразующих реагентов
Институт технической химии
Уральского отделения Российской академии наук,
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3,
zabolotsveta@mail.ru

Zabolotnykh Svetlana Aleksandrovna,
junior research assistant
Laboratory of organic complexing reagents
Institute of Technical Chemistry Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences
Academic Korolev st., 3, Perm, Russia, 614013
zabolotsveta@mail.ru

Денисова Светлана Александровна,
кандидат химических наук, доцент кафедры
аналитической химии и экспертизы
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
sw.denisova@yandex.ru

Denisova Svetlana Aleksandrovna,
candidate of chemistry, associate professor,
Department of analytical chemistry and expertise
Perm State University,
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
sw.denisova@yandex.ru

Информация для цитирования

Семерикова В.О., Заболотных С.А., Денисова С.А. Фазовые и экстракционные равновесия в системах на основе алкилбензолсульфокислоты и диантипирилметана // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 2. С. 98–105. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-2-98-105.

Semerikova V.O., Zabolotnykh S.A., Denisova S.A. Fazovye i ekstraktsionnye ravnovesiia v sistemakh na osnove alkilbenzolsulfokisloty i diantipirilmethana [Phase and extraction equilibrium in systems based on alkylbenzenesulphonic acid and diantipyrylmethane] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 2. P. 98–105 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2019-2-98-105.