

На правах рукописи



ЧЕГОДАЕВА Светлана Вячеславовна

**ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ МАРГАНЦА(II) И МЕДИ(I, II) В ВОДНЫХ
РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМАХ ДИАНТИПИРИЛАЛКАНЫ –
ОРГАНИЧЕСКАЯ КИСЛОТА – ХЛОРИД- (ТИОЦИАНАТ-) ИОНЫ**

02.00.02 – Аналитическая химия

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Екатеринбург – 2015

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет»

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент РАЕН
Дегтев Михаил Иванович

Официальные оппоненты: **Гусев Вадим Юрьевич**,
доктор химических наук, ФГБУН Институт
технической химии Пермского научного
центра УрО РАН, старший научный
сотрудник лаборатории органических
комплексообразующих реагентов;

Неудачина Людмила Константиновна,
кандидат химических наук, доцент,
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный
университет им. первого Президента России
Б.Н. Ельцина», заведующий кафедрой
аналитической химии Института
естественных наук

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный
университет», г. Уфа

Защита состоится 21 апреля 2015 г. в 15:00 ч на заседании диссертационного совета Д 212.285.09 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (Зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»: <http://dissovet.science.urfu.ru/news2/>

Автореферат разослан «__» _____ 2015 г.

Учёный секретарь
диссертационного
совета



Ямщиков Леонид Фёдорович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Содержание марганца и меди в сплавах и природных объектах представляет интерес не только для различных отраслей промышленности, но и при решении биологических и химических задач. В настоящее время наиболее распространенным методом определения марганца является атомно-абсорбционный. Однако прямое его определение сдерживается тем, что содержание марганца в объектах исследования зачастую находится на уровне или меньше предела обнаружения. В таких случаях требуется применение экстракционных методов разделения и концентрирования. Однако и они не лишены недостатков, главным из которых является использование летучих, пожароопасных и токсичных органических растворителей.

Исключение указанных недостатков достигается применением расслаивающихся экстракционных систем без органического растворителя, например, водных растворов с участием органических кислот (ОК) и диантипирилалканов (ДАА) в качестве органического основания, что весьма перспективно для практики аналитической химии. Согласно химическому взаимодействию между органическими кислотами и диантипирилалканами водные растворы расслаиваются на две подвижные фазы, одна из которых может служить экстрагентом макро- и микроколичеств ионов металлов.

Представленные в данной работе сведения о процессах расслаивания и экстракции ионов марганца (II) и меди (I, II) в системах с ОК, ДАА, позволили установить не только причины расслаивания, оптимальные условия извлечения и механизм экстракции комплексов, но и разработать методики последующего определения ионов металлов в различных объектах, что подчеркивает актуальность и значимость поставленной задачи.

Цель работы. Установление границ расслаивания и извлечение ионов марганца и меди в системах без органического растворителя с участием диантипирилалканов, салициловой (СК), бензойной (БК), парафенолсульфоокислоты (пФСКО) и др. из хлоридных и тиоцианатных растворов для их практического применения.

Для достижения поставленной цели необходимо:

1. Изучение процесса фазообразования и нахождение оптимальных условий расслаивания в экстракционных системах ДАА – ОК – HCl (H₂SO₄) – H₂O, ДАА – ОК – HCl (H₂SO₄, H₃PO₄) – NH₄SCN – H₂O и определение роли органической кислоты, ДАА и воды в процессе расслоения;
2. Установление условий максимального извлечения и влияние неорганических солей (NH₄Cl, LiCl, NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂ и NH₄SCN) на экстракцию Mn (II) и Cu (I, II) в расслаивающихся системах без органического растворителя;
3. Определение состава экстрагируемых комплексов марганца (II) и меди (I) и механизма их экстракции;
4. Вычисление констант экстракции и распределения комплексов, частных констант экстракционных равновесий и выявление соответствующих закономерностей и корреляций при этом;
5. Разработка методик разделения, концентрирования и определения ионов Mn и Cu(I) в расслаивающихся системах без органического растворителя.

Научная новизна:

1. Исследованы процессы расслаивания водных растворов, содержащих диантипирилалканы, салициловую (бензойную), парафенолсульфоокислоту, ионы Mn (II), Cu (I, II) из хлоридных- и тиоцианатных растворов. Образование органической и неорганической соли ДАА приводит к расслаиванию водной системы в широком интервале кислотности среды (0,01-6,0 моль/л HCl, 0,01-2,0 моль/л HSCN).
2. Впервые определены закономерности распределения ионов марганца (II) и меди (I, II) в расслаивающихся системах из хлоридных и тиоцианатных растворов. Найдены оптимальные условия извлечения и коэффициенты распределения ионов металлов в органическую фазу в зависимости от основности ДАА и значений рК органической кислоты, от распределения органической и неорганической соли ДАА в ОФ. Изучено влияние неорганических высаливателей на экстракцию ионов металлов.

3. Физико-химическими методами и анализом на все компоненты экстрактов впервые установлен состав извлекающихся комплексов и механизм экстракции, показана роль органической кислоты, природы ДАА и воды в процессе фазообразования, а также роль хлоридов щелочных и щелочноземельных элементов в подавлении активности воды и повышении степени образования металлхлоридных комплексных анионов Mn (II) и Cu (II).

4. Рассчитаны количественные характеристики, включая константы экстракции, распределения и частные константы равновесия экстракционных процессов. Высокие значения констант экстракции и распределения (Mn (II): $K_e = 16,00 \pm 0,10$, $3460,0 \pm 0,2$, $\lg P = 1,39 \pm 0,15$, $3,72 \pm 0,15$; Cu (I): $K_e = 5917,0 \pm 0,2$, $90,91 \pm 0,10$; $\lg P = -1,58 \pm 0,15$, $-3,39 \pm 0,15$) обеспечивает ГДАМ, как реагент большей основности (pK_H^+ (ГДАМ) = 3,55, pK_H^+ (ДАМ) = 2,10).

5. Приведены корреляционные зависимости между константами распределения и концентрацией хлорид-ионов, ДАА, обеспечивающих 50%-ную экстракцию ионов Mn (II), Cu (I) с индукционными константами Тафта алкильных заместителей реагента и ионным радиусом металлов, что позволяет прогнозировать применение расслаивающихся систем без органического растворителя для выделения и концентрирования ионов металлов.

Практическая значимость. Проведенные исследования позволили разработать методики экстракционного выделения и концентрирования ионов марганца (II) и меди (I) с последующим титриметрическим и экстракционно-фотометрическим определением. Их достоинства: доступность оборудования, простота анализа, низкий предел обнаружения и удовлетворительная воспроизводимость. Исключение из метода экстракции легколетучих и токсичных органических растворителей.

Положения, выносимые на защиту:

- причины образования жидких двухфазных экстракционных систем без органического растворителя с участием диантипирилалканов, салициловой, бензойной, пара-фенолсульфокислоты, других органических кислот и воды из хлоридных и тиоцианатных растворов;

- результаты извлечения ионов марганца (II) и меди (I, II) в системах ДАА – ОК – HCl (H₂SO₄) – H₂O, ДАА – ОК – HCl (H₂SO₄, H₃PO₄) – NH₄SCN – H₂O в присутствии неорганических высаливателей (NH₄Cl, LiCl, NaCl, KCl, CaCl₂ и MgCl₂) и дополнительных активных добавок;
- состав извлекаемых комплексов марганца (II), меди (I) и механизм их распределения в расслаивающихся системах;
- количественные характеристики при экстракции Mn (II) и Cu (I, II), включая константы экстракции, распределения, частные константы равновесия, вычисленные по концентрации хлорид-ионов и ДАА, обеспечивающие 50%-ную экстракцию ионов металлов, а также корреляционные зависимости;
- экстракционно-фотометрические методики определения микроколичеств ионов марганца (II) с формальдоксимом и ионов меди (I) с 2,2-бицинхониновой кислотой. Экстракционно-комплексометрический метод определения макроколичеств ионов марганца (II) после его экстракции в системе ГДАМ – СК – HCl – NH₄SCN – H₂O, разделение и определение ионов марганца (II) и меди (I) при их совместном присутствии.

Личный вклад автора заключается в анализе научной литературы по тематике диссертационной работы, планировании и проведении экспериментальных исследований по изучению расслаивающихся систем без органического растворителя на основе диантипирилалканов, салициловой (бензойной, пара-фенолсульфо кислоты и других кислот) на примере распределения ионов марганца (II) и меди (I, II), разработке методик разделения, концентрирования и определения ионов металлов, систематизации и интерпретации полученных результатов, написании и публикации статей совместно с соавторами.

Степень достоверности результатов обеспечивалась использованием современных и стандартных методов исследований; применением современного сертифицированного аналитического оборудования, хорошей воспроизводимостью полученных данных. Полученные закономерности подтверждаются отсутствием противоречий с ранее известными сведениями.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на Международных конференциях: «Актуальные проблемы химической науки, практики и образования» (Курск, 2009), «Координационные соединения и аспекты их применения» (Душанбе, 2009), «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2011), молодежном форуме «Ломоносов – 2011» (Москва, 2011), XXV Юбилейной научно-технической конференции «Реактив – 2011» (Уфа, 2011); XXII Российской научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2012), XII и XV Региональной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия, экология, биотехнология – 2010» и «Химия. Экология. Биотехнология – 2013» (Пермь), республиканской научной конференции «Проблемы современной координационной химии» посвященной 60-летию член-корреспондента АНРТ, доктора химических наук, профессора Аминджанова Азимджона Алимовича (Душанбе, 2011), научной конференции «Современные проблемы фундаментальной и прикладной химии» и школе-конференции молодых ученых (Пермь, 2011), XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011); I Студенческой школе-конференции «Современные аспекты химии» (Пермь, 2012), V Региональной молодежной школе-конференции «Химический анализ и окружающая среда» (Пермь, 2013); VII Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев – 2013» (Санкт-Петербург, 2013).

Публикации. По материалам диссертации опубликована 21 работа, в том числе 3 статьи, 2 из них в журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК, два патента на изобретение и 16 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа содержит введение, пять глав, выводы, перечень сокращений и условных обозначений, список цитируемой литературы, включающий 157 наименований отечественных и зарубежных авторов, приложения. Работа изложена на 156 страницах (40 таблиц и 55 рисунков).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** к диссертации обоснованы актуальность и значимость поставленной задачи, сформулированы основные цели научной работы, отражены научная новизна и практическая значимость, описана структура диссертации, перечислены положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлен обзор литературы, которая посвящена теории экстракции ионов металлов в расслаивающихся системах, содержащих антипирин (АП) или его производные – ДАА, органическую и неорганическую кислоты, а также комплексообразующие лиганды – хлорид- (тиоцианат-) ионы. Приведены закономерности экстракции ионов металлов в ОФ, образованную полиэтиленгликолем, АП, ДАМ, его алкильными гомологами в присутствии галогензамещенных уксусных кислот, нафталин-2-сульфокислоты, бензойной (салициловой) кислот. На ряде примеров показан состав и механизм извлекаемых комплексов. Приведены примеры изученных экстракционных систем в практике химического анализа.

Во **второй главе** приведены методики исследования, представлены сведения об использованных реактивах и приборах. В качестве органических оснований исследованы производные антипирина: ДАМ, ПДАМ, БДАМ, ИБДАМ, ГДАМ и НДАМ, синтезированные по известным методам. В роли кислотного компонента расслаивающихся систем рассмотрены такие органические кислоты, как СК, БК, пФСК, орто-сульфобензойная кислота (оСБК) и ортоацетилсалициловая (оАцСК). Все реактивы использованы квалификации «хч» или «чда».

В **третьей главе** по данным метода сечений и анализа органической фазы (ОФ) на все компоненты с учетом D (HCl) и D (OK) установлены закономерности образования жидких двухфазных экстракционных систем, содержащих ДАА – ОК – HCl (H_2SO_4) – H_2O , ДАА – ОК – HCl (H_2SO_4 , H_3PO_4) – NH_4SCN – H_2O . Показана роль органической кислоты, ДАА и воды на процесс расслаивания водных систем.

Определены границы расслаивания в присутствии и без неорганических кислот, от соотношения и концентрации органических компонентов, от распределения кислот между водной и ОФ, концентрации комплексообразующих веществ, активных органических добавок.

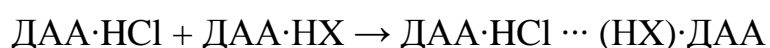
Показано, что при отношении ОК и ДАА 1:1 образуется ОФ объемом от 0,6 до 2,2 мл при концентрации HCl 0,1-6,0 моль/л, максимальный объем которой обеспечивают ГДАМ и НДАМ. В случае ДАМ расслаивание прекращается в условиях > 4 моль/л HCl, поскольку реагент переходит в труднорастворимую двухкислотную соль ДАМ·2HCl. ГДАМ и НДАМ, по-прежнему, обеспечивают в этих условиях достаточный объем ОФ (1,8 мл) для извлечения комплексов марганца (II) и меди (I, II).

Расслаивание указанных систем зависит не только от силы основания, но и от силы кислоты. ОФ в системах с БК, СК, ПФСК, оСБК и оАцСК образуется в интервале кислотности 0,1-6,0 моль/л HCl или H₂SO₄. В системах с кислотами (БК и СК) ГДАМ переходит в хлоридную соль на 42-26% и соль органической кислоты на 58-74% при постоянно заданной концентрации HCl. В расслаивающейся системе с ПФСК наблюдается преобладание соли реагента с ОК, поэтому экстракция хлоридных ацидокомплексов металлов в системе ГДАМ – СК (БК) – HCl – H₂O протекает полнее, чем в присутствии ПФСК.

Анализ ОФ на содержание влажности показал, что вода обеспечивает протекание химических реакций и расслаивание системы с БК, СК и ПФСК при этом, она в количестве $1,0 \pm 0,4$; $1,6 \pm 0,4$; $6,0 \pm 0,4$ молекул, соответственно, остается в составе ОФ. Установлено, что вместе с водой испаряется HCl и БК, СК и ПФСК в отличие от бензойной остаются в экстракте.

При расслаивании систем протекают следующие процессы:

- образование соли реагента с органической кислотой: $ДАА + НХ \rightarrow ДАА \cdot НХ$;
- образование соли реагента с HCl: $ДАА + HCl \rightarrow ДАА \cdot HCl$;
- взаимодействие органической и неорганической соли реагента, в результате которого выделяется подвижная микрофаза сложного состава:



(где X= - OOC₆H₅, - OOC₆H₄OH, - SO₃C₆H₄COOH).

Образующийся сложный комплекс и будет экстрагентом, отвечающим за образование ОФ, извлекающей металлкомплексные соединения.

По такой же причине возникает расслаивание в системах, содержащих ДАА, органическую и неорганическую кислоты, тиоцианат- ионы и воду.

Максимальные области расслаивания при $C(\text{SCN}^-) = 0,25$ моль/л наблюдаются в системе с СК, для ГДАМ (1,4–1,6 мл) при $C_{\text{HCl}} = 0,01 - 1,00$ моль/л и для ДАМ (1,2–1,4 мл) при концентрации HCl, равной 0,05 – 2,00 моль/л. Вначале при 353 К образуется жидкая органическая фаза-расплав, которая при охлаждении до комнатной температуры переходит в твердую фазу. Фаза-расплав, содержащая концентрат органической и тиоцианатной соли ДАА является экстрагентом макро- и микроколичеств ионов металлов.

В четвертой главе приведены полученные результаты экстракции ионов марганца (II) и меди (I, II) в расслаивающихся системах, содержащих ДАМ (ДАА), СК (БК, пФСК и др.), комплексообразующие добавки и воду.

Закономерности распределения $2,0 \times 10^{-4}$ моль ионов марганца (II) в системах ДАА – СК – HCl – H₂O представлены на рисунке 1.

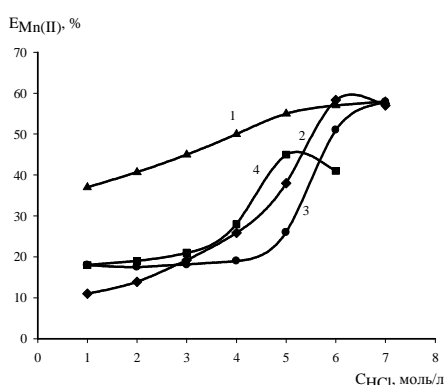


Рисунок 1 – Зависимость степени извлечения ионов марганца (II) от содержания HCl в системе с ДАА и СК. 1 – НДАМ, 2 – ГДАМ, 3 – БДАМ, 4 – ИБДАМ ($n_{\text{ДАА}} = n_{\text{СК}} = 0,0025$ моль, $C_{\text{Mn}} = 0,01$ моль/л, $V_{\text{общ}} = 20$ мл)

В присутствии 6-7 моль/л HCl извлечение марганца составляет 60% для НДАМ, ГДАМ и БДАМ, а в случае ПДАМ и ДАМ $E(\text{Mn})$ не превышает 7,1%. Такое поведение реагентов связано с различной основностью ДАМ и его алкильных гомологов. Особенностью расслаивающихся систем с участием СК и ДАА является высокая вязкость образующейся микрофазы.

Медь (I) количественно экстрагируется в интервале концентраций HCl 0,5-4,0 моль/л. При этом БДАМ является наиболее эффективным реагентом по сравнению с ПДАМ и ДАМ (рисунок 2). В отличие от Cu (I) Cu (II), в соответствии с их константами устойчивости хлоридных комплексов, извлекается слабее и E(Cu (II)),% составляет: для ДАМ – 22,1, БДАМ – 58,0, ГДАМ и НДАМ – 60,0 и 65,0, при кислотности HCl, равной 3,0-6,0 моль/л (рисунок 2).

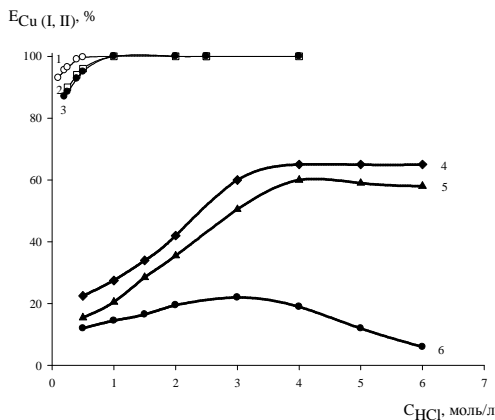


Рисунок 2 – Зависимость степени извлечения ионов меди (I, II) от содержания HCl в системе с ДАА и СК. 1-3 – Cu (I), 4-6 – Cu (II), 1 – БДАМ, 2 – ПДАМ, 3,6 – ДАМ, 4 – НДАМ, 5 – ГДАМ, ($n_{\text{ДАА}} = n_{\text{СК}} = 0,0025$ моль, $C_{\text{Cu(I)}} = C_{\text{Cu(II)}} = 0,01$ моль/л, $V_{\text{общ}} = 20$ мл)

При аналогичных условиях, в системах с участием БК, HCl и воды E(Mn²⁺),% составляет для ГДАМ и НДАМ 87,0 и 92,0-93,0, соответственно (рисунок 3). Экстракция другими реагентами, например ПДАМ или ДАМ не превышает 41,6%.

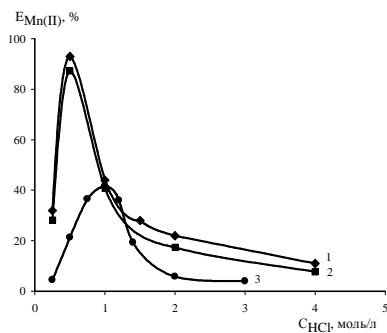


Рисунок 3 – Зависимость степени извлечения ионов марганца (II) от концентрации HCl в системе ДАА – БК – HCl – H₂O. 1 – НДАМ, 2 – ГДАМ, 3 – ДАМ ($n_{\text{ДАА}} = n_{\text{БК}} = 0,0025$ моль, $C_{\text{Mn}} = 0,01$ моль/л, $V_{\text{общ}} = 20$ мл)

Расслаивающаяся система с ПФСК обладает меньшей экстракционной способностью по сравнению с БК, что объясняется большей растворимостью ПФСК в воде и, как следствие, большим содержанием воды в органической фазе. Поэтому, экстракция Mn (II) БДАМ и ГДАМ не превышает 25,0-37,0%.

В присутствии оСБК жидкое двухфазное равновесие возникает только в растворе с гомологами ДАМ – ИБДАМ или ГДАМ в интервале концентрации HCl 0,1-0,8 моль/л. При этом максимальная экстракция марганца (II) ИБДАМ – 36,4%, а в присутствии ГДАМ – 80,5%. В системах с БК и оСБК, вероятно, вместо экстракции металлхлоридного комплексного аниона с протонированной формой ГДАМ или его аналога протекает экстракция по механизму карбоновых кислот с одновременным внедрением молекулы ГДАМ во внутреннюю координационную сферу иона марганца (II).

В системе с ГДАМ и СК, в условиях постоянной концентрации HCl , равной 4,0 моль/л, из всех хлоридов щелочных металлов только KCl при концентрации 1,4 моль/л обеспечивает извлечение марганца (II) на 68%. И напротив, хлориды магния и кальция количественно экстрагируют Mn (II) при их концентрации 0,75 и 2,0 моль/л, соответственно (рисунок 4). Последние не только увеличивают содержание хлорид-ионов, способствующих образованию комплексных анионов $[\text{MnCl}_4]^{2-}$, но и оказывают высаливающее влияние на салицилат алкилдиантипирилметания, что и приводит к повышению степени извлечения комплекса Mn (II).

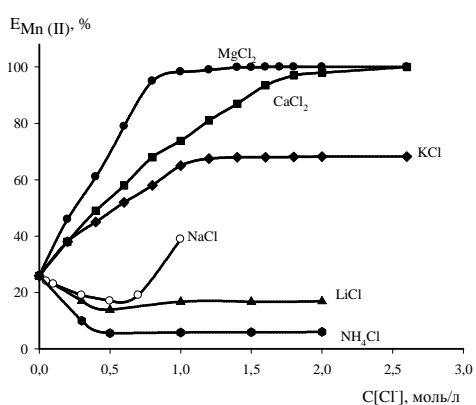


Рисунок 4 – Зависимость степени извлечения ионов марганца (II) от концентрации хлорид-ионов в системе ГДАМ – СК – HCl – XY – H_2O . ($n_{\text{ГДАМ}} = n_{\text{СК}} = 0,0025$ моль, $C_{\text{Mn}} = 0,01$ моль/л, $C_{\text{HCl}} = 4,0$ моль/л, $V_{\text{общ}} = 20$ мл)

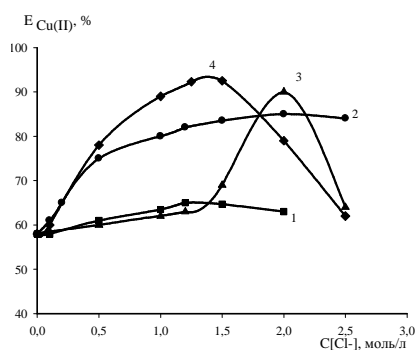


Рисунок 5 – Зависимость извлечения ионов меди (II) от содержания высаливателей в системе с БДАМ и СК. 1 – NH_4Cl , 2 – KCl , 3 – CaCl_2 , 4 – MgCl_2 ($n_{\text{БДАМ}} = n_{\text{СК}} = 0,0025$ моль, $C_{\text{Cu(II)}} = 0,01$ моль/л, $C_{\text{HCl}} = 4,0$ моль/л, $V_{\text{общ}} = 20$ мл)

Зависимость степени извлечения меди (II) в системе БДАМ – СК – HCl – H₂O от используемого хлорида – высаливателя представлена на рис. 5. Извлечение меди (II) в присутствии NH₄Cl или KCl составляет 65,0 и 85,0%, соответственно. Введение хлоридов кальция и магния повышает экстракцию до 90,0 и 92,5% при их концентрации 2,0 и 1,5 моль/л.

Распределение ионов Mn (II) в расслаивающихся системах ДАА – СК – NH₄SCN – HCl (H₂SO₄) – вода исследовано при постоянной концентрации 0,25 моль/л NH₄SCN. В качестве ДАА изучены ДАМ и пять его гомологов. Кривые распределения катиона имеют выраженный максимум, например, для ГДАМ 69,0% из растворов 0,025 моль/л HCl или 66,0% из растворов H₂SO₄. Дальнейшее увеличение кислотности среды уменьшает экстрагируемость ионов металла, что связано с механизмом и составом извлекаемых комплексов. Так, повышение кислотности среды способствует превращению реагента в протонированную форму ДАА·HSCN, которая экстрагирует только тиоцианатные комплексные анионы.

При замене СК на БК существенного отличия на кривых распределения Mn (II) не наблюдается. При этом соблюдается одна закономерность: максимальное извлечение элемента смещается в слабокислую или нейтральную область. Для всех реагентов извлечение Mn (II) в присутствии СК предпочтительнее по сравнению с БК.

Результаты по извлечению марганца (II) в системе с СК близки к данным, полученным в присутствии ПФСК. Так, E(Mn),% для ГДАМ не превышает 60,0 и 56,0 при 0,025 моль/л HCl или H₂SO₄. Органические кислоты по эффективности извлечения Mn(II) расположены в ряд: БК < ПФСК < СК.

Влияние концентрации тиоцианат-ионов на полноту распределения ионов металла свидетельствует о том, что максимальный коэффициент распределения достигается при C(NH₄SCN) ≥ 0,75 моль/л (рисунок 6). Последовательность ряда кислот по их экстракционной способности, приведенная выше, сохраняется. Таким образом, для полноты извлечения Mn (II) необходим избыток NH₄SCN

при сравнительно малой концентрации ионов водорода, что предполагает экстракцию комплексов внедрения.

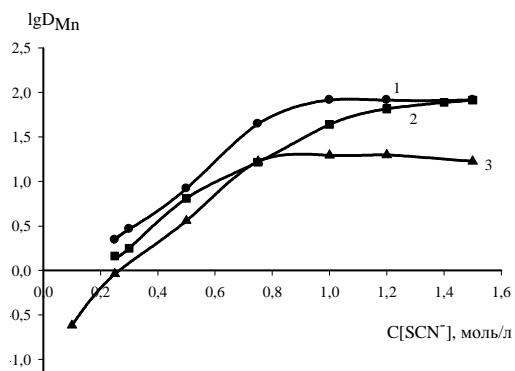
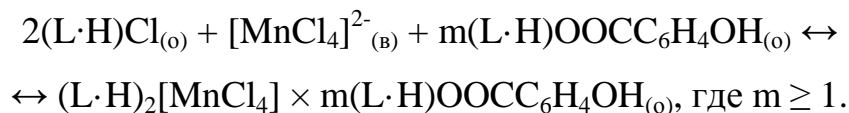
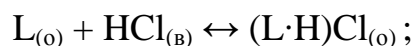
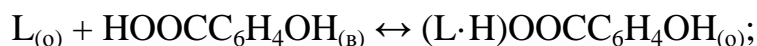


Рисунок 6 – Зависимость логарифма коэффициента распределения Mn(II) от концентрации тиоцианат-ионов в системе ГДАМ – ОК – HCl – H₂O. 1 – СК, 2 – пФСК, 3 – БК ($n_{\text{ГДАМ}} = n_{\text{ОК}} = 0,0025$ моль, $C_{\text{Mn}} = 0,01$ моль/л, $C_{\text{HCl}} = 0,025$ моль/л, $V_{\text{общ}} = 20$ мл)

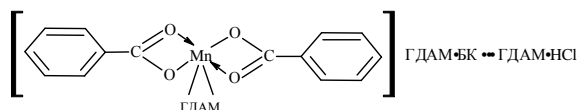
Состав экстрагируемых комплексов во всех системах установлен методами насыщения, изомолярных серий, логарифмическими зависимостями $\lg D_{\text{Me}} - \lg C_{\text{ДАА}}$, $\lg D_{\text{Me}} - \lg C_{\text{Cl}^-}$, $\lg D_{\text{Me}} - \lg C_{\text{SCN}^-}$ и химическим анализом насыщенного ионами металлов экстракта. Соотношение компонентов в экстрагируемых комплексах марганца (II) из растворов HCl равно $L : H^+ : Mn^{2+} : Cl^- : СК = 3 : 2 : 1 : 4 : 1$, что соответствует формуле комплекса $(LH)_2[MnCl_4] \cdot LCK$. Комплекс в жидкой фазе сольватирован салицилатом диантипирилалканя, в противном случае он выделяется в осадок в виде $(LH)_2[MnCl_4]$, а СК выделяется в водную фазу.

То есть, роль СК в процессах комплексообразования и экстракции заключается в образовании соли с ДАА, которая образует самостоятельную фазу, но не входит во внутреннюю координационную сферу комплекса, а проявляет сольватирующее действие по отношению к нему.

Протекающие процессы можно представить реакциями:



В отличие от СК или пФСК, БК входит в состав комплекса с соотношением ГДАМ : БК : Mn^{2+} : Cl^- := 3 : 3 : 1 : 1 и следующей структуры:



Совершенно другого состава, а именно, нейтральный комплекс внедрения Mn (II) извлекается из растворов (ГДАМ – ОК – NH₄SCN – HCl – вода) – [LMn(SCN)₂]·L·ОК (L·ОК – соль основания с органической кислотой).

Для ионов меди (I), полученные соотношения L : H⁺ : Cu⁺ : Cl⁻ : СК = 2 : 1 : 1 : 2 : 1 методами билогарифмической зависимости lgD_{Cu} – lgC_{ДАА}, lgD_{Cu} – lgC_{Cl⁻} и данными изотермы экстракции, подтверждены химическим анализом насыщенного медью экстракта и позволяют выразить состав извлекаемого комплекса формулой (LH)[CuCl₂]·LCK.

По значениям концентрации хлорид-ионов и ДАА, обеспечивающих 50%-ную экстракцию ионов металлов, рассчитаны константы экстракции и распределения комплексов Mn (II) и Cu (I). Полученные значения констант экстракции и распределения ионов Mn (II) и Cu (I), для ДАМ и его гомологов приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Значения [Cl⁻]_{1/2}, констант экстракции K_e и распределения lg P [MnCl₄]²⁻ в системе с ДАА, СК и H₂SO₄

Реагент	[Cl ⁻] _{1/2} , моль/л	K _e	lg P
БДАМ	0,90	1,52±0,10	0,36±0,15
ИБДАМ	0,72	3,72± 0,10	0,75±0,15
ГДАМ	0,50	16,00± 0,10	1,39±0,15

Таблица 2 – Значения [Cl⁻]_{1/2}, констант экстракции K_e и распределения lg P [CuCl₂]⁻ в системе с ДАА, СК и H₂SO₄

Реагент	[Cl ⁻] _{1/2} , моль/л	K _e	lg P
ДАМ	0,019	2770,0±0,2	-1,91±0,15
ПДАМ	0,018	3086,0±0,2	-1,86±0,15
БДАМ	0,015	4444,0±0,2	-1,70±0,15
ГДАМ	0,013	5917,0±0,2	-1,58±0,15

Согласно данным (таблицы 1, 2) составлены ряды реагентов по их способности извлекать хлоридные комплексы Mn (II): ГДАМ > ИБДАМ > БДАМ и Cu (I): ГДАМ > БДАМ > ПДАМ > ДАМ. Лучшим реагентом по экстракционной способности комплексов Mn (II) и Cu (I) является ГДАМ.

Полученные ряды остаются без изменения и по значениям, рассчитанных для концентрации $[ДАА]_{1/2}$.

На рисунке 7 приведена корреляционная зависимость между величиной радиуса центрального иона-комплексообразователя (Mn^{2+} , Cu^+) и соответствующим значением $[Cl^-]_{1/2}$. Данные для ионов Zn , Cd , $Fe(III)$, $Tl(III)$ и $Sn(II)$ взяты из работы*.

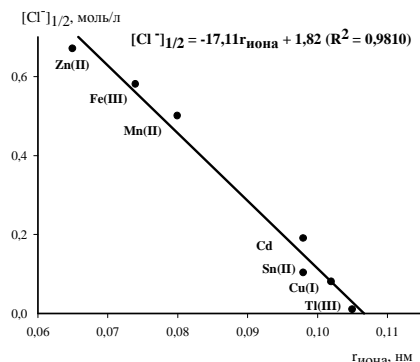
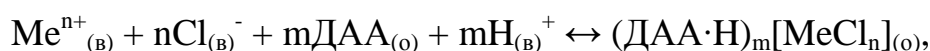


Рисунок 7 – Корреляционное уравнение и зависимость между величиной $[Cl^-]_{1/2}$ и значением $r_{иона}$.

Если реакцию образования и экстракции комплексных соединений марганца (II) и меди (I) с ДАА представить уравнением:



то константу равновесия можно вычислить:

$$K_{равн} = \frac{[(ДАА \cdot H)_m [MeCl_n]_{(O)})}{[Me^{n+}]_{(B)} \cdot [Cl^-]_{(B)}^n \cdot [ДАА]_{(O)}^m \cdot [H^+]_{(B)}^m}$$

При половинной экстракции ионов марганца (II) и меди (I) ($[(ДАА \cdot H)_m [MeCl_n]_{(O)}] = [Me]_{(B)}$), уравнение имеет вид:

$$K'_{равн} = \frac{1}{K_{равн}} = [Cl^-]_{(B)}^n \cdot [ДАА]_{(O)}^m \cdot [H^+]_{(B)}^m. \text{ При постоянных величинах } [H^+] \text{ и } [Cl^-] \text{ будет:}$$

$K'_{равн} = [ДАА]_{(O)}^m$. Значения $K'_{равн}$ показывают степень связывания металлхлоридного комплексного аниона и катиона реагента ($MeCl_n - ДАА$).

При условии постоянства концентраций $[ДАА]$ и $[H^+]$, $K''_{равн} = [Cl^-]_{(B)}^n$, характеризует связывание хлорид-ионов с ионом Me или его хлоридной солью.

Для расчета частных констант равновесия в одинаковых условиях изучена зависимость экстракции ионов металлов от концентрации ДАА (при $[Cl^-] = const$ и $[H^+] = const$) и хлорид-ионов (при $[ДАА] = const$ и $[H^+] = const$). Результаты расчетов приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Значения частных констант $K'_{\text{равн}}$ и $K''_{\text{равн}}$ при экстракции ионов марганца (II) и меди (I) в системах ДАА – СК – HCl – H₂O при $[Cl^-] = \text{const}$ и $[H^+] = \text{const}$ и $[ДАА] = \text{const}$ и $[H^+] = \text{const}$

Металл	Реагент	$K'_{\text{равн}} = [ДАА]_{1/2}^m$	$K''_{\text{равн}} = [Cl^-]_{1/2}^n$
Mn (II)	ИБДАМ	$4,84 \cdot 10^{-4} \pm 1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,69 \cdot 10^{-1} \pm 0,10$
	БДАМ	$4,41 \cdot 10^{-4} \pm 1,0 \cdot 10^{-4}$	$6,56 \cdot 10^{-1} \pm 0,10$
	ГДАМ	$2,89 \cdot 10^{-4} \pm 1,0 \cdot 10^{-4}$	$6,25 \cdot 10^{-2} \pm 0,01$
Cu (I)	ДАМ	$1,80 \cdot 10^{-2} \pm 0,01$	$3,61 \cdot 10^{-4} \pm 1,0 \cdot 10^{-4}$
	ПДАМ	$1,40 \cdot 10^{-2} \pm 0,01$	$3,24 \cdot 10^{-4} \pm 1,0 \cdot 10^{-4}$
	БДАМ	$1,2 \cdot 10^{-2} \pm 0,01$	$2,25 \cdot 10^{-4} \pm 1,0 \cdot 10^{-4}$
	ГДАМ	$1,1 \cdot 10^{-2} \pm 0,01$	$1,69 \cdot 10^{-4} \pm 1,0 \cdot 10^{-4}$

Согласно данным таблицы 3 ряд реагентов ГДАМ > БДАМ (ИБДАМ) > ИБДАМ (БДАМ), составленный по значениям констант экстракции, справедлив и по значениям частных констант равновесия. ГДАМ, как более сильное основание в ряду ДАА, является лучшим экстрагентом хлоридных комплексов марганца (II) и меди (I).

В пятой главе описаны методики экстракционного выделения, концентрирования и последующего определения ионов марганца (II) и меди (I).

Разработана методика экстракционно-комплексометрического определения макроколичеств ионов марганца (II) после его экстракции в расслаивающейся системе ГДАМ – СК – HCl – NH₄SCN – H₂O. Определение ионов марганца (II) (3-70 мг) можно проводить в присутствии хлоридов хрома (III) и олова (II), сульфата никеля и нитрата церия (III), также допустимо содержание сульфатов алюминия и скандия (II). Значения относительного стандартного отклонения Sr не превышают 0,05.

Предложено разделение и определение ионов марганца (II) и меди (I) при их совместном присутствии в расслаивающейся системе с ДАА и СК. Вначале извлекают медь (I) при кислотности среды по HCl 0,25 – 0,5 моль/л, после этого создают кислотность, равную 4,0 моль/л по HCl, добавляют высаливатель – хлорид магния, до концентрации 0,75 моль/л и экстрагируют ионы марганца (II). Относительная ошибка Mn(II) = 1,7%, Cu(I) = 1,6%.

Разработана методика экстракционно-фотометрического определения микроколичеств ионов марганца (II) с формальдоксимом после экстракции в расслаивающейся системе ГДАМ – СК – HCl – NH₄SCN – H₂O. Методика воспроизводима при содержании 20–108 мкг марганца (II) в общем объеме раствора 20 мл и апробирована на искусственных смесях. Sr = 0,01.

Предложена методика экстракционно-фотометрического определения 0,025–2,0 мкг меди (I) после ее экстракции в системе БДАМ – СК – HCl – H₂O в присутствии 2,2-бицинхониновой кислоты. Методика апробирована на модельных растворах и природных объектах. Определение меди можно осуществлять в присутствии 1000-кратных избытков олова (II), никеля, кадмия, 900-кратных количеств магния, бериллия, алюминия, 800- и 300-кратных количеств цинка и свинца, соответственно. Sr не превышает 0,03.

Предлагаемые способы экстракционно-фотометрического определения отличаются простотой выполнения, высокой чувствительностью, воспроизводимостью, избирательностью и селективностью.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые изучено жидкофазное равновесие в водных расслаивающихся системах, содержащих ДАА – ОК – HX – H₂O, ДАА – ОК – NH₄SCN – HX – H₂O и установлены границы расслаивания. Расслаивание возникает в результате образования в системе химических соединений состава ДАА·HX ... (НОК) ДАА из 0,01-6,0 моль/л хлоридных и (ДАА·Н)ОК...HNCS·ДАА 0,00-2,0 моль/л тиоцианатных растворов (где X= - OOC₆H₅, - OOC₆H₄ОН, - SO₃C₆H₄COOH).

В системах в присутствии ДАА, ОК (БК, СК, пФСК и др.), а также HCl или H₂SO₄ и тиоцианат-ионов оптимальным соотношением L:ОК является 1:1, при этом объем органической фазы 0,6-2,2 мл достаточен для его применения в методах экстракции. С увеличением длины углеводородного радикала ДАА, объем ОФ возрастает (2,2 мл). Количество воды в системах с БК, СК и пФСК не превышает 1,0±0,4; 1,6±0,4; 6,0±0,4 молекул, соответственно.

2. Впервые изучены закономерности распределения марганца (II) и меди (I, II) в водных расслаивающихся системах, содержащих ДАА, ОК из хлоридных и тиоцианатных растворов. Медь (I) количественно экстрагируется в ОФ при концентрации HCl 0,5-4,0 моль/л в присутствии ДАМ (ДАА) и СК. При этом максимальное извлечение меди (II) 92,5% достигается в системе БДАМ, СК, 4,0 моль/л HCl и 1,5 моль/л MgCl₂. Количественная экстракция Mn (II) наблюдается в системе с СК и ГДАМ при наличии 0,025 моль/л HCl и 0,75 моль/л NH₄SCN. В системах с БК, ГДАМ или НДАМ марганец экстрагируется на 87% и 92-93% соответственно при концентрации HCl, равной 0,5 моль/л.

3. Впервые показаны различия и преимущество водных расслаивающихся систем при экстракции марганца (II) и меди (I, II) из растворов HCl в присутствии ГДАМ и результатами экстракции ионов металлов в органический (1,2-дихлорэтан) растворитель. Приведены сведения об экстракции Mn (II) и Cu (II) в присутствии высаливателей (NH₄Cl, LiCl, NaCl, KCl, CaCl₂ и MgCl₂), ряд из которых (MgCl₂, CaCl₂) обеспечивают максимальное извлечение Mn (> 99%) и Cu (II) (92,5%).

4. Методами физико-химического и химического анализа экстрактов установлено, что марганец (II) и медь (I) из хлоридных растворов в присутствии ДАА и СК извлекаются в виде ацидокомплексов состава (LH)₂[MnCl₄]·LCK и (LH)[CuCl₂]·LCK, сольватированных солью салицилата реагента. В отличие от СК, БК входит в состав комплекса [Mn(БК)₂ГДАМ]·ГДАМ·БК··ГДАМ·HCl. Из тиоцианатных растворов марганец (II) экстрагируется в расслаивающихся системах в виде смешанного комплекса внедрения [LMn(SCN)₂]L·OK (L·OK – соль основания с органической кислотой). Предложены уравнения, описывающие экстракционные равновесия и механизм экстракции ионов металлов.

5. Вычислены константы экстракции и распределения, частные константы экстракционных равновесий, характеризующие процесс экстракции Mn (II) и Cu (I). Выявлены соответствующие корреляции между lgP, [Cl⁻]_{1/2} половинной экстракции комплексов марганца (II) и меди (I) с индукционными константами

Тафта алкильных заместителей реагента и ионным радиусом металлов, что позволяет прогнозировать применение расслаивающихся систем для выделения и концентрирования ионов металлов. Диантипирилалканы по их способности извлекать хлоридные комплексы Mn (II) и Cu (I) расположены в ряд: ГДАМ > ИБДАМ > БДАМ > ПДАМ > ДАМ.

6. Впервые разработаны методики экстракционно-комплексометрического и экстракционно-фотометрического определения марганца (II) и ионов меди (I) в расслаивающихся системах без органического растворителя в присутствии ГДАМ, СК, HCl и тиоцианат-ионов. Показаны примеры их аналитического применения. Преимуществом методик является исключение из процесса экстракции органических растворителей, простота в проведении анализа, низкий предел обнаружения и воспроизводимость результатов анализа. Sr Mn (II) не превышает 0,05, Cu (I) – 0,03.

* Порошина, Н.В. Изучение закономерностей жидкофазных и экстракционных равновесий в системах вода – производное антипирина – бензойная кислота: дис. ... канд. хим. наук / Порошина Наталья Витальевна. Пермь: Ин-т техн. химии УрО РАН, 2006. – 125 с.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. Чегодаева С.В. Экстракция хлоридных ацидокомплексов марганца (II) диантипирилалканами из растворов, содержащих салициловую кислоту, воду и высаливатель / М.И. Дегтев, С.В. Чегодаева // *Фундаментальные исследования*. – 2011. – Вып. 12. – Ч. 2. – С. 405 – 409 (0,3 п.л./0,2 п.л.).

2. Чегодаева С.В. Экстракция марганца (II) диантипирилалканами из растворов, содержащих салициловую, парафенолсульфо кислоту, воду, хлорид- и тиоцианат-ионы / М.И. Дегтев, С.В. Чегодаева, Е.Н. Аликина, Ю.А. Маленьких // *Башкирский химический журнал*. – 2012. – Вып. 1. – Т. 19. – С. 181 – 186 (0,4 п.л./0,3 п.л.).

Патенты:

3. Пат. 2415415 Российская Федерация, МПК G01N31/00, B01D11/04. Способ определения марганца (II) // Чегодаева С.В., Дегтев М.И.; заявл. 02.11.2009; опубл. 27.03.2011, БИ № 9.

4. Пат. 2416452 Российская Федерация, МПК B01D11/04, G01N31/16. Способ разделения меди (I) и меди (II) // Русакова А.В., Чегодаева С.В., Дегтев М.И.; заявл. 02.11.2009; опубл. 20.04.2011, БИ № 11.

Прочие статьи:

5. Чегодаева С.В. Экстракция хлоридных ацидокомплексов марганца (II) диантипирилалканами из растворов, содержащих салициловую кислоту (парафенолсульфокислоту), воду и высаливатель / М.И. Дегтев, С.В. Чегодаева // Вестник Пермского университета. – 2012. – Вып. 1(5). – С. 40 – 46 (0,4 п.л./0,3 п.л.).

Тезисы докладов конференций различного уровня, в том числе международного:

6. Чегодаева С.В. Экстракция марганца (II) в новой расслаивающейся системе салициловая кислота – гомолог диантипирилметана – хлороводородная кислота – вода / С.В. Чегодаева, М.И. Дегтев // «Актуальные проблемы химической науки, практики и образования»: Сборник статей Международной научно-практической конференции. Курск. – 2009. – С. 79 (0,1 п.л./0,04 п.л.).

7. Чегодаева С.В. Комплексные соединения железа (III) в расслаивающейся системе ДАМ (его гомолог) – салициловая кислота – HCl – H₂O / С.В. Чегодаева, М.И. Дегтев, А.В. Русакова // Координационные соединения и аспекты их применения: материалы международной научной конференции, посвященной 50-летию химического факультета. Душанбе. – 2009. – С. 20 (0,1 п.л./0,04 п.л.).

8. Чегодаева С.В. Экстракция марганца (II) в новой расслаивающейся системе салициловая кислота – гомолог диантипирилметана – HCl – H₂O / С.В. Чегодаева, М.И. Дегтев // Координационные соединения и аспекты их

применения: материалы международной научной конференции, посвященной 50-летию химического факультета. Душанбе, 2009. – С. 23 (0,1 п.л./0,04 п.л.).

9. Чегодаева С.В. Закономерности экстракции ионов меди (I и II) и марганца (II) в расслаивающейся системе диантипирилметан (его гомолог) – салициловая кислота – хлороводородная кислота – вода / С.В. Чегодаева, М.И. Дегтев // Химия, экология, биотехнология – 2010: тезисы докладов XII Региональной научно-практической конференции студентов и молодых ученых. Пермь: Перм. ун-т, 2010. – С. 28 (0,1 п.л./0,04 п.л.).

10. Чегодаева С.В. О комплексообразовании ионов марганца (II) с производными антипирина в новой расслаивающейся системе без органического растворителя / С.В. Чегодаева, М.И. Дегтев, Е.Н. Аликина // Проблемы современной координационной химии: материалы республиканской научной конференции, посвященной 60-летию член-корреспондента АНРТ, доктора химических наук, профессора Аминджанова Азимджона Алимовича (г. Душанбе, 13-14 января, 2011 г.). Душанбе, 2011. – С. 104 – 105 (0,1 п.л./0,1 п.л.).

11. Чегодаева С.В. Распределение хлоридных комплексных соединений марганца (II) и меди (II) в расслаивающейся системе, содержащей диантипирилметаны и салициловую кислоту / С.В. Чегодаева, М.И. Дегтев // Студент и научно-технический прогресс: материалы XLIX Международной научной студенческой конференции. Новосибирск, 2011. – С. 237 (0,1 п.л./0,04 п.л.).

12. Чегодаева С.В. Закономерности экстракции хлоридных комплексов Mn(II) диантипирилалканами в расслаивающейся системе, содержащей салициловую кислоту / С.В. Чегодаева, М.И. Дегтев // Ломоносов – 2011: материалы Международного молодежного форума. Москва, 2011. – С. 17 (0,1 п.л./0,04 п.л.).

13. Чегодаева С.В. Экстракция ионов марганца (II) в расслаивающейся системе ДАМ (его гомологи) – салициловая кислота – неорганическая кислота – тиоцианат-ионы / С.В. Чегодаева, М.И. Дегтев, Ю.А. Маленьких //

«Современные проблемы фундаментальной и прикладной химии» и Школа-конференция молодых ученых: Материалы научной конференции. Пермь. – 2011. – С. 40 (0,1 п.л./0,04 п.л.).

14. Чегодаева С.В. Экстракция галогенидных комплексов марганца (II) в расслаивающейся системе салициловая кислота (парафенолсульфокислота) – диантипирилалкан – хлороводородная кислота – вода / С.В. Чегодаева, М.И. Дегтев // Современные проблемы фундаментальной и прикладной химии и Школа-конференция молодых ученых: материалы научной конференции. Пермь, 2011. – С. 20 (0,1 п.л./0,04 п.л.).

15. Чегодаева С.В. Применение пиразолонов в практике аналитической химии / С.В. Чегодаева, М.И. Дегтев // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: Материалы XXV Юбилейной Международной научно-технической конференции. Уфа: Изд-во «Реактив», 2011. – С. 60 – 61 (0,1 п.л./0,1 п.л.).

16. Чегодаева С.В. Расслаивающиеся системы без органического растворителя для экстракции ионов металлов / С.В. Чегодаева, М.И. Дегтев, С.И. Рогожников, Е.Н. Аликина, О.Н. Попова, А.В. Русакова // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докладов в 4-х томах. Волгоград, 2011. – Т. 4. – С. 275 (0,1 п.л./0,04 п.л.).

17. Чегодаева С.В. Закономерности экстракции хлоридных комплексов Mn(II) диантипирилалканами в расслаивающейся системе, содержащей органическую, неорганическую кислоту и воду / С.В. Чегодаева, М.И. Дегтев // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XXII Российской молодёжной научной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения А.А. Тагер. Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2012. – С. 107 (0,1 п.л./0,04 п.л.).

18. Чегодаева С.В. Расслаивающиеся системы, содержащие органическую, неорганическую кислоту и воду для экстракции хлоридных комплексов Mn(II) диантипирилалканами / С.В. Чегодаева, М.И. Дегтев, Ю.А. Маленьких, М.Н. Смирнова // Современные аспекты химии: материалы I

студенческой школы-конференции. Пермь: ПГНИУ, 2012. – С. 103 – 105 (0,2 п.л./0,1 п.л.).

19. Чегодаева С.В. Расслаивающиеся системы для экстракции ионов марганца (II) диантипирилалканами / С.В. Чегодаева, М.И. Дегтев, Ю.А. Маленьких // Химический анализ и окружающая среда: материалы докладов V региональной молодежной школы-конференции. Пермь: ПГНИУ, 2013. – С. 91 – 94 (0,3 п.л./0,2 п.л.).

20. Чегодаева С.В. Экстракция ионов марганца (II) в расслаивающихся системах, содержащих диантипирилалканы, тиоцианат-ионы, органические и неорганические кислоты / С.В. Чегодаева, М.И. Дегтев, Ю.А. Маленьких, М.Н. Смирнова // Менделеев – 2013: материалы VII Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием. Санкт-Петербург: СПбГУ, 2013. – С. 128 – 129 (0,1 п.л./0,1 п.л.).

21. Чегодаева С.В. Особенности экстракции ионов марганца (II) в расслаивающихся системах, содержащих диантипирилалканы / С.В. Чегодаева, М.И. Дегтев, Ю.А. Маленьких, М.Н. Смирнова // Химия. Экология. Биотехнология – 2013: материалы XV Региональной научно-практической конференции студентов и молодых ученых. Пермь, 2013. – С. 53 (0,1 п.л./0,04 п.л.).

Подписано в печать 19.02.2015 г. Формат 210x148 мм. Бумага офсетная.

24 стр. Тираж 100 экз. Заказ № 34

Отпечатано: 614068, г. Пермь проезд Якуба Коласа, 10.

Типография Винтер