

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Пермский государственный национальный исследовательский университет»

*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

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, профессор  
Дегтев Михаил Иванович

Пермь – 2014

## Оглавление

|  |    |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ. . . . .  | 5  |
| 1 Обзор литературы. . . . .  | 12 |
| 1.1 Диантипирилалканы, их строение и свойства. . . . .   | 12 |
| 1.2 Новый тип расслаивающихся экстракционных систем без органического растворителя. . . . .  | 17 |
| 1.3 Свойства расслаивающихся систем, содержащих антипирин. . . . .   | 20 |
| 1.4 Расслаивающиеся системы, содержащие диантипирилметан (его гомологи), органическую и неорганическую кислоты. . . . .                | 28 |
| 1.5 Межфазные равновесия и распределение ионов металлов в системе $H_2O - ДАА - БК - NH_4SCN - HX$ . . . . .                           | 34 |
| 2 Экспериментальная часть . . . . .  | 37 |
| 2.1 Реактивы, растворы и приборы. . . . .  | 37 |
| 2.2 Методики выполнения эксперимента . . . . .   | 41 |
| 2.2.1 Нахождение области жидкого двухфазного равновесия. . . . .   | 41 |
| 2.2.2 Определение содержания ионов водорода методом кислотно-основного титрования с бромкрезоловым зеленым или фенолфталеином. . . . . | 42 |
| 2.2.3 Определение ОК, смесей $HCl$ и ОК в органической фазе методом потенциометрического титрования . . . . .                          | 42 |
| 2.2.4 Определение концентрации хлорид-ионов меркурометрическим и потенциометрическим титрованием. . . . .                              | 43 |
| 2.2.5 Определение концентрации диантипирилалкана методом алкалиметрического титрования. . . . .  | 43 |
| 2.2.6 Изучение зависимости объема органической фазы от соотношения ДАА и ОК. . . . .   | 44 |
| 2.2.7 Изучение растворимости фаз методом сечений. . . . .  | 44 |
| 2.2.8 Изучение распределения ионов марганца (II) и меди (I, II) в водных расслаивающихся системах. . . . .                             | 46 |

|   |     |
|---|-----|
| 2.2.9 Изучение зависимости экстракции ионов марганца (II) от концентрации тиоцианат-ионов. . . . .  | 47  |
| 2.2.10 Спектрофотометрические измерения. . . . .  | 47  |
| 2.2.11 Определение состава извлекающихся комплексных соединений. . . . .  | 47  |
| 2.2.12 Определение воды в составе органической фазы. . . . .  | 48  |
| 3 Определение границ расслаивания. Нахождение условий образования жидкого двухфазного равновесия. . . . .   | 50  |
| 3.1 Изучение процесса фазообразования в расслаивающейся системе ДАА – ОК – HCl (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) – H <sub>2</sub> O. . . . .                        | 50  |
| 3.2 Фазообразование в системе ДАА – ОК – HCl (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) – NH <sub>4</sub> SCN – H <sub>2</sub> O   | 67  |
| 4 Особенности распределения ионов марганца (II) и меди (I, II) в расслаивающихся системах без органического растворителя. . . . .                                   | 70  |
| 4.1 Изучение распределения ионов металлов в расслаивающихся системах ДАА – СК – неорганическая кислота – вода . . . . .   | 70  |
| 4.2 Распределение ионов металлов в расслаивающихся системах ДАА – БК – неорганическая кислота – вода. . . . .   | 73  |
| 4.3 Изучение распределения ионов металлов в расслаивающихся системах ДАА – ПФСК (оСБК, оАцСК) – неорганическая кислота – вода. . . . .                              | 74  |
| 4.4 Влияние неорганических солей на экстракцию марганца (II) и меди (II) в системе ДАА – СК – HCl – XY – H <sub>2</sub> O. . . . .                                  | 77  |
| 4.5 Распределение ионов марганца (II) в системе ДАМ (его гомологи) – ОК – неорганическая кислота – NH <sub>4</sub> SCN – H <sub>2</sub> O. . . . .                  | 81  |
| 4.6 Влияние концентрации тиоцианат-ионов и активных добавок на экстракцию марганца (II) в системе ГДАМ – СК – HCl – NH <sub>4</sub> SCN – H <sub>2</sub> O. . . . . | 87  |
| 4.7 Установление состава извлекающихся комплексов и химизма экстракции. . . . .   | 89  |
| 4.8 Количественные характеристики экстракции. . . . .   | 100 |
| 5 Применение расслаивающихся систем ДАА – ОК – HCl – H <sub>2</sub> O в неорганическом анализе. . . . .   | 111 |

|  |           |
|--|-----------|
| 5.1 Экстрационно-комплексометрическое определение ионов марганца (II) в расслаивающейся системе ГДАМ – СК – HCl – NH <sub>4</sub> SCN – H <sub>2</sub> O. . . . .                                | 111       |
| 5.2 Разделение и определение ионов марганца (II) и меди (I) при их совместном присутствии в расслаивающейся системе с ДАА и СК. . . . .  | 114       |
| 5.3 Экстрационно-фотометрическое определение ионов марганца (II) с формальдоксимом после экстракции в расслаивающейся системе ГДАМ – СК – HCl – NH <sub>4</sub> SCN – H <sub>2</sub> O . . . . . | 115       |
| 5.4 Экстрационно-фотометрическое определение ионов меди (I) с 2,2-бицинхониновой кислотой после экстракции в расслаивающейся системе БДАМ – СК – HCl – H <sub>2</sub> O. . . . .                 | 118       |
| ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ . . . . .   | 122       |
| ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ . . . . .   | 124       |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ . . . . .  | 127       |
| ПРИЛОЖЕНИЯ. . . . .  | 146       |
| ПРИЛОЖЕНИЕ А Изучение растворимости в системе ДАМ – БК – HCl – H <sub>2</sub> O . . . . .  | 70<br>146 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Б Влияние природы ОК и неорганической кислоты на существование области расслаивания в системе ДАА – ОК – H <sub>2</sub> O. . . . .  | 70<br>148 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ В Определение смеси хлороводородной и бензойной (салициловой) кислот в неводных средах. . . . .   | 154       |

## ВВЕДЕНИЕ

**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, бензойной, пара-фенолсульфокислоты 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 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) – H<sub>2</sub>O, ДАА – ОК – HCl (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) – NH<sub>4</sub>SCN – H<sub>2</sub>O и определение роли органической кислоты, ДАА и воды в процессе расслоения;

2. Установление условий максимального извлечения и влияние неорганических солей (NH<sub>4</sub>Cl, LiCl, NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> и NH<sub>4</sub>SCN) 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), пара-фенолсульфо кислоту, 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 органическую фазу. 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.

**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).

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-сульфоуксусной, бензойной (салициловой) кислот. На ряде примеров показан состав и механизм извлекаемых комплексов. Приведены примеры изученных экстракционных систем в практике химического анализа.

Во второй главе диссертационной работы приведены методики исследования, представлены сведения об использованных реактивах и приборах.

В третьей главе изложены результаты изучения процесса фазообразования, выявлены закономерности образования жидких двухфазных экстракционных систем, содержащих ДАА – ОК – HCl (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) – H<sub>2</sub>O, ДАА – ОК – HCl (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) – NH<sub>4</sub>SCN – H<sub>2</sub>O. Показана роль органической кислоты, ДАА и воды на процесс расслаивания водных систем.

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.), неорганические высаливатели, комплексообразующие добавки и воду. Установлены оптимальные условия извлечения ионов Mn (II) и Cu (I, II), состав извлекающихся комплексов и механизм экстракции. Рассчитаны количественные характеристики процесса экстракции ионов Mn (II) и Cu (I), а также корреляционные зависимости констант их распределения от концентраций хлорид-ионов, ДАА, соответствующих 50%-

ной экстракции ионов металлов от индукционных констант Тафта алкильных заместителей реагента и ионных радиусов Mn (II) и Cu (I).

В пятой главе описаны методики экстракционного выделения ионов Mn (II) и Cu (I) из хлоридных и тиоцианатных растворов в присутствии смесей ДАА и ОК, а также примеры аналитического применения полученных результатов.

**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 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) – H<sub>2</sub>O, ДАА – ОК – HCl (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) – NH<sub>4</sub>SCN – H<sub>2</sub>O в присутствии неорганических высаливателей (NH<sub>4</sub>Cl, LiCl, NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> и MgCl<sub>2</sub>) 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 – NH<sub>4</sub>SCN – H<sub>2</sub>O, 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-фенолсульфокислоты 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.

## 1 Обзор литературы

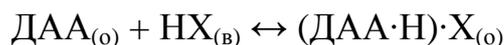
### 1.1 Диантипирилалканы, их строение и свойства

Среди органических реагентов значительное место занимают в анализе производные пиразола [1-13] – пикролоновая кислота, антипирин, пирамидон, диантипирилалканы (ДАА) и др. Научно-исследовательские работы, проведенные по этим соединениям в сороковых годах прошлого века С.Гусевым, И.Коренманом, Д.Рябчиковым [1], а позднее А.Бабко, А.Бусевым, В.Живописцевым, Е.Судо и др. [2, 3] позволили выявить и использовать для практики аналитической химии полезные свойства этих реагентов – вступать в реакции комплексообразования и солеобразования с большой группой неорганических ионов.

Физико-химические свойства диантипирилметанов детально и подробно описаны в работах [1, 3-5, 10-16].

Поскольку ДАМ является производным антипирина, то эффект удвоения его молекулы не только сохранил, но и усилил способность антипирина к реакциям комплексообразования и экстракции ионов металлов в органические растворители [2-4].

Гомологи ДАМ – ДАА – типичные органические основания с двумя основными группами. В кислых средах они превращаются в катион аммония вследствие присоединения протона к атому кислорода карбонильной группы первого антипиринового кольца. Полученный таким образом ион аммония ( $\text{NH}_4^+$ ) взаимодействует со многими анионами, включая и комплексные, с образованием крупных ассоциатов по уравнению [2, 3]:



где  $\text{Me}^{n+}$  – ион металла,  $\text{X}^-$  – однозарядный анион.

Действительно, ИК-спектрометрические исследования строения ДАМ и его алкильных гомологов, содержащих простые и комплексные кислоты, показали,

что протон во всех случаях реагирует с обеими карбонильными группами [1, 3, 7, 12].

Более того, при повышении кислотности среды протон может быть связан водородной связью также с кислородом второго антипиринового кольца с образованием двухзарядного катиона  $(LH_2)^{2+}$  (где L – реагент) [7, 8]. Так в работах А.Бусева с соавторами [7], а также Н.Трофимова [8] и других [8, 12] показано, что вначале протон присоединяется к одной из карбонильных групп с одновременным образованием внутримолекулярной водородной связи с атомом кислорода другой карбонильной группы (рис.1.1, структура I). По мнению Н.Трофимова [8] и И.Кислицына [12] аналогично происходит и присоединение второго протона (рис.1.1, структура II) по реакции  $(\text{ДАА} \cdot \text{H})\text{X} + \text{HX} \leftrightarrow (\text{ДАА} \cdot \text{H}_2)\text{X}_2$ . Общепринятое выражение молекулярной формы реагента, его однопротонированного или двупротонированного катиона приведены на рис.1.1 [1, 3, 7-9, 12, 13].

Такая точка зрения сохраняется и по настоящее время [4, 10].

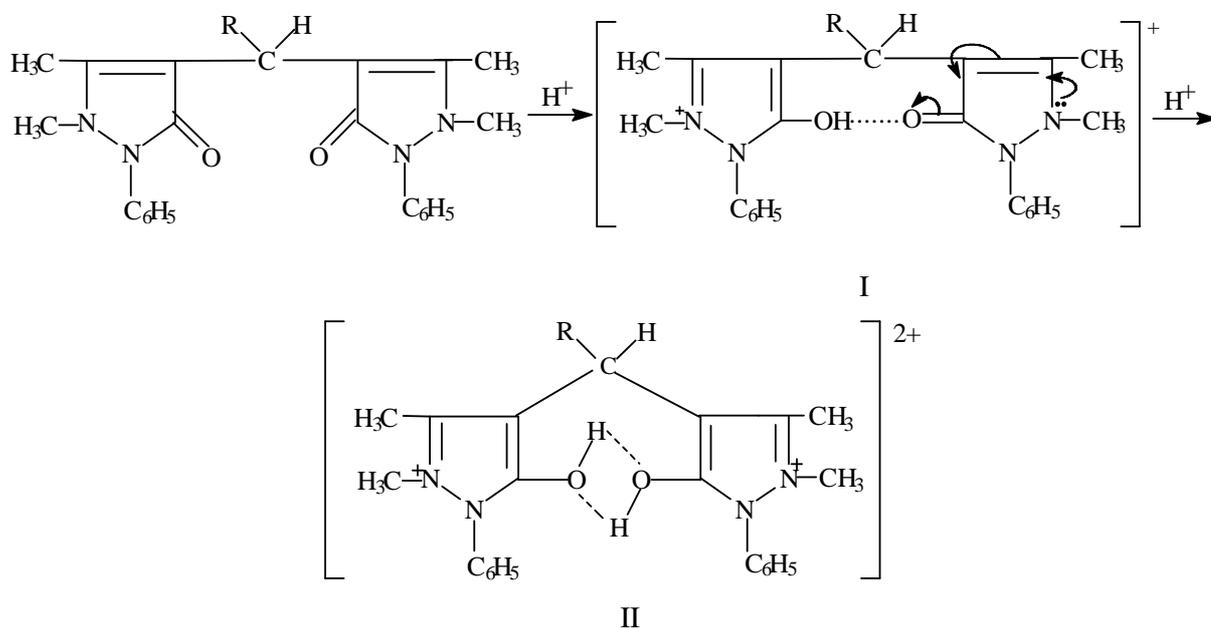


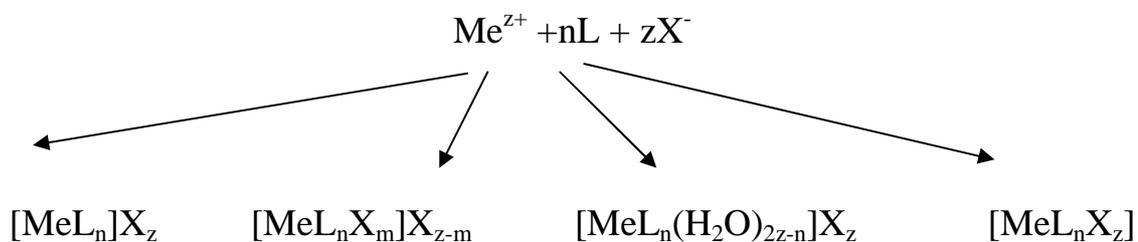
Рис. 1.1. Структурная формула ДАА и схема протонизации реагента.  $(LH)^+$  – I структура,  $(LH_2)^{2+}$  – II структура [3]

Если рассматривать приведенные структуры (I и II), то присоединение протона, действительно, свидетельствует о непосредственном участии в

протонизации обеих карбонильных групп. Полученную структуру надо рассматривать при определенной ароматизации пиразольных колец. Вместе с этим присоединение протона должно быть следствием образования  $>C-OH-$  групп с разрывом или без двойной  $>C=O$  связи, поэтому в молекуле соединения будут полосы поглощения в области  $3600-3300\text{ см}^{-1}$ . Снижение интенсивности и низкочастотное смещение этой области поглощения у ДАМ и его гомологов объясняется участием протона в образовании устойчивого восьмичленного цикла [12].

Ионы металлов способны взаимодействовать с ДАМ, как с основанием, с образованием комплексов внедрения, причем в координации молекулы основания с ионом-комплексообразователем участвуют атомы кислорода обеих карбонильных групп [3].

Поэтому в однороднолигандных комплексах внедрения внутренняя сфера полностью заполнена молекулами реагента –  $[MeL_n]X$ , где L – ДАА. Разнолигандные комплексы внедрения в зависимости от природы лиганда во внутренней сфере могут быть катионными  $[MeL_nX_m]X_{z-m}$  или нейтральными  $[MeL_nX_z]$ . О единстве процессов взаимодействия протона и ионов металлов с ДАА свидетельствует взаимное превращение ионных ассоциатов в комплексы внедрения. Уменьшение кислотности и концентрации анионных лигандов способствует этому превращению. В тоже время повышение концентрации молекулярной формы (основание) реагента также способствует образованию однороднолигандных катионных комплексов [3].



Таким образом, при наличии двух реакционных центров – два карбонильных атома кислорода – ДАА являются бидентатными реагентами. По классификации Пирсона ДАМ является жестким основанием, образует наиболее

устойчивые комплексы с жесткими по Пирсону катионами металлов (Mg, Ca, Mn, Sr, Sc, Y, Ga, Cr, Fe, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W). Введение алкильного радикала (аналитико-активная группа) в молекулу ДАМ вследствие индукционного эффекта повышает электронную плотность на обоих атомах кислорода карбонильных групп, что и приводит к усилению основных свойств гомологов ДАМ. Устойчивость комплексов внедрения с гомологами ДАМ уменьшается в основном за счет ослабления связи  $M^{z+} \cdots O=C=$  вследствие стерического фактора [1, 3].

Растворимость ДАМ в воде не превышает 0,0431г на 100 мл  $H_2O$ , и при  $pH \geq 4$  она не изменяется, что предполагает наличие реагента в молекулярной форме [4]. В растворах кислот она зависит не только от концентрации и природы кислоты, но и в большей степени от энергии гидратации анионов кислот [12]. Так, ДАМ образует однокислотную соль в растворах  $HCl$ , при концентрации последней в интервале 0,5–1,8 моль/л, а при  $C(HCl) > 2$  моль/л образуется нерастворимая двухкислотная соль  $L \cdot 2HCl$  [4, 10, 12]. Солеобразование алкильных гомологов ДАМ, в силу их большей основности, происходит при меньших концентрациях кислот. Однако, и в этом случае реагенты с меньшим радикалом у центрального углеродного атома молекулы ( $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$  и в меньшей степени  $-C_3H_7$ ) при  $C(HCl) > 1$  моль/л выделяются в осадок в виде соли  $L \cdot 2HCl$ .

Однокислотные соли ДАМ и его гомологов количественно растворяются в  $CHCl_3$ ,  $1,2-C_2H_4Cl_2$ , алифатических спиртах ( $C_4H_9OH$  и выше). В исследованиях, связанных с изучением распределения реагентов и их солей между кислыми водными растворами и хлороформом, показано, что экстракция кислот в органический растворитель зависит от концентрации кислоты, энергии гидратации аниона, от основности реагента и природы растворителя [3-5, 10, 12, 13]. При этом ДАА с алкильным радикалом больше, чем  $-C_3H_7$ , и особенно  $-C_6H_{13}$  и  $-C_9H_{19}$ , в виде растворимых солей  $L \cdot 2HCl$  остаются в растворах кислоты до 10 моль/л. Однокислотные соли  $L \cdot HCl$  количественно переходят в  $CHCl_3$  и др. органические растворители, указанные выше.

Экстракция других одноосновных кислот, по мнению И.Кислицына [12] находится в линейной зависимости от энергии гидратации анионов:  $\text{HClO}_4 > \text{HSCN} > \text{HI} > \text{HNO}_3 > \text{HBr} > \text{HCl}$ . Такой ряд был получен на примере распределения кислот для 0,05 моль/л ДАМ в 1,2-  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  и шести его гомологов [3, 12].

Экстракция серной кислоты, в отличие от вышеуказанных кислот, наблюдается только для гомологов ДАМ с радикалом  $-\text{C}_3\text{H}_7$  и выше. Такие особенности связаны с ее двухосновностью и возможностью образования солей трех типов:  $(\text{LH})\text{HSO}_4$ ,  $(\text{LH})_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{LH}_2)\text{SO}_4$ . Из приведенных кислот, энергетически выгодна экстракция первой соли  $(\text{LH})\text{HSO}_4$  [4, 5]. ДАМ и его низшие гомологи ( $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ), в силу меньшей основности образуют труднорастворимые соли.

Особенности наблюдаются и при экстракции фтористоводородной кислоты хлороформными растворами ДАМ и его гомологами, что связано с образованием сложных ассоциатов  $[\text{L} \cdot \text{HF} \dots (\text{HF})_n]$  при повышенной концентрации HF в водных растворах [4, 5].

М.Дегтевым проведена сравнительная оценка экстракционной способности реагентов ДАА в зависимости от длины углеводородной цепи у центрального углеродного атома молекулы реагента [5]. Результаты работы показали, что гомологи по экстракционной способности значительно отличаются от самого ДАМ. Наиболее резкий скачок в полноте извлечения комплексов наблюдается при переходе от ДАМ к его простейшему гомологу – МДАМ. Каждое последующее усложнение радикала на группу  $-\text{CH}_2-$  приводит к постепенному выравниванию экстракционной способности реагентов.

Экстракционные системы, содержащие ДАМ, его гомологи и органический растворитель подробно рассмотрены в монографиях [4, 10, 17], диссертациях [1, 5, 8, 11, 12, 14-16] и оригинальных статьях [2, 3, 6, 7, 9, 13, 18-64].

## 1.2 Новый тип расслаивающихся экстракционных систем без органического растворителя

Явление расслаивания широко распространено среди многих органических и неорганических систем, которые активно применяют в химических лабораториях, а также в практике аналитической и физической химии [65-81].

Наиболее распространенным методом экстракции считается ее классический вариант «жидкость-жидкость», в котором одна из жидкостей – водные растворы, а вторая – органический растворитель. В качестве последних чаще всего использовались керосин, хлороформ, бензол и его галогензамещенные, алифатические спирты и др.

Теория и практика жидкостной экстракции подробно изложена в различных монографиях, например, [65, 82] и не требует дополнительных рассуждений и пояснений.

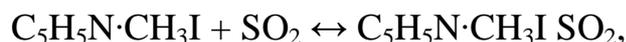
Менее исследованы водные системы, расслаивание которых происходит за счет высаливания органического компонента. В зависимости от природы последнего такие системы можно разделить на три типа:

а) к первому типу относят вода – ацетон (пиридин, диоксан) – высаливатель. Введение высаливателя в гомогенную водно-органическую смесь превращает бинарную систему «вода-ацетон (пиридин или диоксан)» с неограниченной смешиваемостью в тройную с ограниченной растворимостью ацетона или диоксана в водном растворе высаливателя [83];

б) ко второму типу расслаивающихся систем относят системы, в которых вместо органического растворителя применяют водорастворимые полимеры, например, полиэтиленгликоли с молекулярной массой от 1500 до 3000-5000 и неорганический высаливатель [66, 67]. В работе Т.Зваровой и др. [66] предложена теория расслаивания таких систем, в основе которой лежит гидратированность водорастворимого полимера. В указанной работе впервые предложено и практическое применение систем без органического растворителя для извлечения микроколичеств ионов металлов. К недостаткам подобных систем следует

отнести их малую экстракционную емкость, поскольку экстрагируются ионы металлов только при их концентрации  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л и не более. Концентрация ионов водорода в таких системах должна быть минимальной ( $\text{pH} \approx 1$ ), так как при  $\text{C}(\text{H}^+) > 0$  моль/л расслаивание исчезает [66, 67];

в) третий тип расслаивания связан с химическим взаимодействием компонентов водного раствора. Например, если водный раствор йодметилата пиридина насыщать диоксидом серы ( $\text{SO}_2$ ), то наблюдается расслоение системы на две жидкие фазы [69, 71-73]. Аналогичное расслаивание наблюдается и при насыщении диоксидом серы водных растворов бромидов, хлоридов, метилсульфатов N-метилпиридиния [70]. По мнению Д.Шляпникова [69, 70], такое расслаивание может наблюдаться не только для галогенидов ряда азотистых оснований, но и для галогенидных растворов оксониевых R-замещенных солей. В результате расслоения образуется небольшая по объему фаза желто-оранжевого цвета с большим содержанием диоксида серы, которая не смешивается с водой. По убеждению автора [69, 71] в результате химического взаимодействия компонентов водного раствора образуется более сложное органическое соединение



которое слабо растворимо в воде и выделяется в самостоятельную фазу. При этом автор работ [69, 71] никак не отражает роль воды в процессе расслаивания. В тоже время, по нашему мнению, ее участие в этом процессе, если неявное, то весьма заметное.

В последующих работах [70-74] Д.Шляпниковым была изучена экстракция ионов металлов (Ag, Hg(II), Cd, Cu(II), Pb(II), Zn, Bi(III), Sb(III), Sn(II), Pt(IV), Au(III) и W(VI)), которые по классификации Пирсона относятся, за исключением вольфрама (VI), к мягким металлам [84]. Установлено, что все перечисленные катионы извлекаются в жидкую фазу  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH}_3\text{I} \cdot \text{SO}_2$ . При этом большая группа жестких катионов, включая щелочноземельные элементы,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  и др. остаются в водной фазе.

Примерами расслаивающихся систем такого же типа являются: вода – диэтиламин – трихлоруксусная кислота [74], вода – триэтиламин – салициловая или антраниловая кислота [75, 76], вода – хлоральгидрат – пирамидон [77]. Е.Журавлев с соавторами и без теоретически обосновали в указанных работах причины расслаивания. Методом физико-химического анализа они исследовали различные двойные системы и пришли к обоснованному выводу, что за расслаивание в каждом конкретном случае отвечают следующие двойные системы: диэтиламин – трихлоруксусная кислота [74], триэтиламин – салициловая или антраниловая кислота [75, 76], хлоральгидрат – пирамидон [77]. Во всех случаях авторы показали образование соли между органическим основанием и органической кислотой, которая и образует самостоятельную жидкую фазу. Объем такой фазы, по их мнению, зависит от температуры растворов и концентрации компонентов. Как и в предыдущих работах [69, 71] Е.Журавлев и др. не отразили роль воды в процессе расслаивания и не показали их практического применения в области экстракции и химического анализа.

В работах И.Крупаткина исследовались фазовые равновесия в системах пирамидон – салициловая кислота – вода [79]. Выполняя эксперимент в запаянных ампулах, и наблюдая расслаивание в системах при разных температурах, И.Крупаткин теоретически обосновал расслаивание в тройных системах с гомогенными двойными [85]. В последующих работах [86, 87] он определил два условия, выполнение которых является достаточным для расслаивания в тройных системах. Одно из условий – образование химического соединения между антипирином (пирамидоном) и органической кислотой и второе условие – химическое соединение и преобладающий компонент – вода должны ограниченно растворяться друг в друге. Однако такой эксперимент не всегда может быть подтвержден в открытом пространстве.

Указанные недостатки частично были устранены в работе Г.Рудзита с соавторами [78]. Авторы определили границы расслаивания в новой системе вода

– дифенилгуанидин – трихлоруксусная кислота, которую в дальнейшем предложили для экстракции ионов тория [78].

Вместе с тем, обсуждая третий тип расслаивающихся систем без органического растворителя, нельзя не отметить пионерские работы Е.Журавлева [88] и И.Крупаткина [74, 85-87]. Они впервые в своих исследованиях использовали в качестве органического основания антипирин, а в качестве органической кислоты – пирокатехин [13], хлоральгидрат [77], резорцин [85-87], фенол [85-87], бензойную и салициловую кислоты [85-87].

Завершив свои исследования в 50-е годы XX-го столетия, они теоретически обосновали применение антипирина и его производных в расслаивающихся системах без органического растворителя на многие годы прошлого и настоящего столетий. Действительно, производные пиразолона насчитывают более сотни органических оснований с весьма характерными свойствами, обеспечивающие им высокую эффективность в различных экстракционных системах, в том числе и без органического растворителя [1-5, 10, 12-17].

Ниже приведены исследования по расслаивающимся системам с участием производных пиразолона, выполненные с 80-х годов прошлого столетия по настоящее время.

### **1.3 Свойства расслаивающихся систем, содержащих антипирин**

Теоретические наработки Е.Журавлева [75-77, 88] и И.Крупаткина [79, 85-87] по расслаивающимся системам нашли практическое применение только вначале 80-х годов XX века. Так, в работах Б.Петрова и С.Рогожникова [89-91] расслаивающаяся система антипирин – монохлоруксусная кислота – вода впервые предложена для извлечения и последующего экстракционно-фотометрического определения Fe (III) [91] и кобальта [92]. Авторами показано, что извлечение железа (III) наблюдается при  $pH = 2,0-3,0$ . При этом объем ОФ достигает 2,3 мл в условиях  $pH = 2,2-2,4$ . Комплекс АП с ионами Fe (III) ярко окрашен, отличается высоким молярным коэффициентом погашения ( $\epsilon = 9,5 \cdot 10^3$ ) при длине волны  $\lambda = 425$  нм. В связи с этим С.Рогожниковым разработан экстракционно-

фотометрический метод определения железа (III) в различных объектах, который подробно описан в работе [89]. Метод позволяет определять от 3 до 40 мкг Fe (III) в присутствии других ионов металлов (ЩЗЭ, Zn, Cd, Co (II), Ni (II), Mn (II), Al (III), In, Ga, РЗЭ и др.). Мешают определению ионы Ti (IV), Mo (VI) и U (VI), которые относятся к жестким катионам.

В расслаивающейся системе АП – МХУК –  $\text{NH}_4\text{SCN}$  –  $\text{H}_2\text{O}$  количественно извлекаются в ОФ макро- и микроколичества Co (II), окрашивая ее в синий цвет. Оптимальное значение  $\text{pH} = 1,5-2,0$  позволяет проводить экстракционно-фотометрическое определение 20-200 мкг ( $\epsilon_{625} = 1,9 \cdot 10^3$ ) [89, 92]. Определению 124 мкг Co не мешают ЩЗЭ, Al, Mn (II), Ni, Cd, Cr (III), In, La, Sc, Pb. Мешающее влияние Fe (III) устраняют введением  $\text{SnCl}_2$ . По аналогии с приведенными методами предложены варианты определения тория (IV) [93], галлия [94].

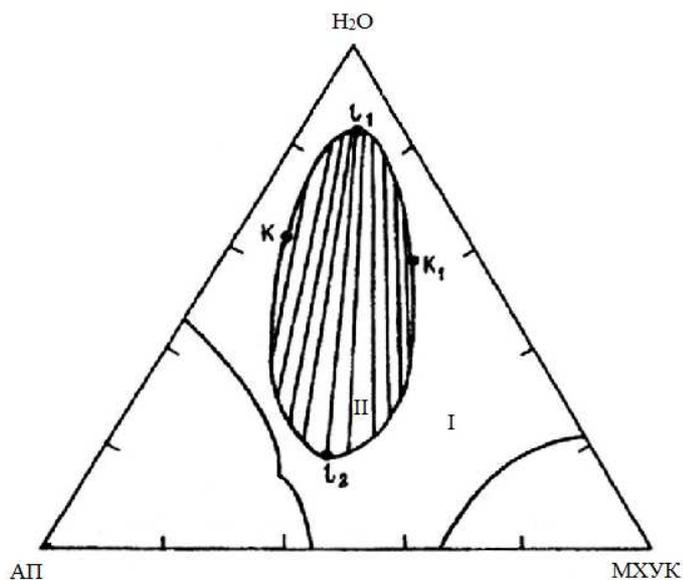


Рис. 1.2. Область расслаивания (II) в системе АП – МХУК –  $\text{H}_2\text{O}$  при 293 К [89]. I – поле гомогенных растворов, II – поле жидкофазного равновесия

С.Рогожниковым методом физико-химического анализа была изучена тройная система АП – МХУК –  $\text{H}_2\text{O}$  и выявлена область двухфазного жидкого равновесия, которая приведена на рис. 1.2 [89].

Область расслаивания занимает 23% площади концентрационного треугольника и сохраняется в интервале  $\text{pH} = 1,5-3,5$ . Химический анализ данной

области показал наличие АП и монохлоруксусной кислоты в соотношении 1:1 [89, 95]. То есть в ОФ концентрируется соль монохлорацетата антипириния и некоторый избыток МХУК. Указанная соль была выделена препаративно и подробно описана в работах [89, 90, 95]. Таким образом, органическая фаза содержит монохлорацетат антипириния, который гидратирован и сольватирован молекулами кислоты. В дальнейшем авторами работы [95] такой факт был подтвержден тем, что двойная система АП – МХУК с твердыми компонентами в отношении по массе 55:45 – 35:65 становится жидкой. Налицо редкий случай, так как температура плавления АП и МХУК имеет высокие значения. Смесь такого состава в мольном соотношении 1:2 не кристаллизуется в течение суток и для практического применения, например, при экстракции макроколичеств ионов металлов это отношение АП:МХУК = 1:2 можно увеличить до 1:4. Нельзя не отметить и такой факт, как введение в систему МХУК – АП – Н<sub>2</sub>О гидроксида натрия или хлороводородной кислоты, которые нарушают расслоение системы и в итоге приводят к ее гомогенизации. По мнению авторов [90, 95] это связано с одной стороны с нарушением химического взаимодействия АП и МХУК вследствие образования  $\text{CH}_2\text{ClCOONa}$ , а с другой – образование соли, например,  $(\text{АП}\cdot\text{H})\text{Cl}$ , которая будет конкурентом образованию соли  $(\text{АП}\cdot\text{H})\text{OOCCH}_2\text{Cl}$ .

Положение бинодальной кривой, приведенной на рис. 1.2, определяли методом изотермического титрования, а направление нод методом сечений Мерцлина. Область расслаивания замкнута, имеет две критические точки ( $K_1$  и  $K_2$ ), ноды в ней направлены веером в сторону двойной системы АП – МХУК, что предполагает химическое взаимодействие между ними [95]. Другие поля треугольника, за исключением поле I – ненасыщенных растворов, нами не указаны, как не представляющие интереса.

Сведения о распределении макроколичеств ионов металлов между фазами в системе АП – МХУК – Н<sub>2</sub>О представлены и обсуждены в работе [89], а также в статьях [90, 91, 93-97]. Экстракцию катионов осуществляли из растворов, содержащих 0,01 моль АП и 0,04 моль МХУК, обеспечивающих объем ОФ,

равный 2 мл, при общем объеме водной фазы 20 мл. Анализ вышеуказанных работ показал, если все исследуемые катионы разделить, по гипотезе Пирсона, на «жесткие» и «мягкие» (к последним отнесли и ряд промежуточных катионов), то «жесткие» извлекаются количественно, к ним относятся катионы Fe (III), Cr (III), Sc (III), Zr (IV), Hf (IV), Th (IV), Ti (IV), Mo (VI). При этом все из них, за исключением Al (III), Y (III) и Be (II), полностью экстрагируются в интервале pH = 2,0-3,25, что совпадает с pH осаждения их гидроксидов. Для Cr (III) интервал pH сужается до 2,70-3,25, вследствие кинетической инертности его аквакомплекса. В то же время ряд «жестких» катионов экстрагируются не более чем на, %: Al – 65,0; Y – 19,0; Be – 73,0; V (IV) – 82,0; In – 93,0; Ga – 85. Экстракция «мягких» катионов не превышает, %: Tl (III) – 91,0; Hg (II) – 90,0; Pb (II) – 9,0; Bi – 55,0; Sn (II) – 77,0. Кадмий, кобальт (II), никель (II) и цинк вообще не экстрагируются. Таким образом, расслаивающаяся система AP – MXUK – H<sub>2</sub>O весьма эффективна для извлечения и концентрирования «жестких» катионов по классификации Пирсона.

Антипирин, кроме MXUK, образует расслаивающиеся системы с другими галогензамещенными уксусной кислоты, например, с монобромуксусной (МБУК) и моноиодуксусной (МИУК) кислотами [96, 98]. Указанные системы образуют более подвижную OF, которая обеспечивает и быстрое расслаивание фаз. В работе [96] проведена сравнительная оценка экстракционной способности расслаивающихся систем с участием галогенуксусных кислот. Несмотря на ряд преимуществ МБУК и МИУК перед MXUK, первые две не нашли широкого применения, вследствие их малой доступности и высокой стоимости. Поэтому, представляет интерес расслаивающаяся система AP – трихлоруксусная кислота (ТХУК) – вода.

Известно, что ТХУК относится к сильным кислотам ( $pK(CCl_3COOH) = 0,70$ ), а ее анион ( $CCl_3COO^-$ ) обладает невысоким значением энергии гидратации ( $-262$  кДж/г-ион) по сравнению с  $CH_3COO^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $CH_2ClCOO^-$ ,  $CH_2ICOO^-$  [12].

В связи с этим возникает возможность повышения избирательности расслаивающихся систем без органического растворителя.

В тройной системе АП – ТХУК –  $H_2O$  по аналогии с МХУК, возникает область расслаивания при гомогенности всех двойных систем [74, 99, 100]. Изотермы равновесия жидких фаз этой системы являются замкнутыми кривыми, уменьшающимися с повышением температуры. В органической фазе такой системы образуется соединение с соотношением компонентов АП:ТХУК=2:3, которое плохо растворимо в воде.

Область расслаивания сохраняется в широком интервале кислотности среды, создаваемой минеральными кислотами  $HCl$  или  $H_2SO_4$ . Высокая избирательность в системе с участием  $H_2SO_4$  достигается вследствие того, что сульфатные комплексы катионов с производными пиразолона не экстрагируются в органическую фазу и возможен их переход только в виде разнолигандных комплексов [99, 100]. В системе АП – ТХУК –  $H_2SO_4$  –  $H_2O$  избирательно извлекается ртуть (II) на 90-93% в интервале  $C(H_2SO_4) = 0,5-4,0$  моль/л. В условиях концентрации  $H_2SO_4$ , равной 2,0-4,0 моль/л на 60% экстрагируются Tl (III) и на 10% Mo, практически не извлекаются Fe (III), Bi (III), Sc, In, Sn (II, IV), Zr (IV) [89].

Замена серной кислоты на хлороводородную, выше приведенная система, позволяет экстрагировать на 90% и более золото (III), таллий (III), галлий (III), цирконий (IV), молибден (VI). При этом Ga (III) и Au (III) на 94-95% извлекаются за одну экстракцию при  $C(HCl)$ , равной 6-7 моль/л. Цирконий, таллий и молибден количественно переходят в ОФ в условиях  $pH = 2,0$ , что также дает возможность их совместного определения [89, 99, 100].

Оценивая значительный вклад выполненных работ в теорию и практику расслаивающихся систем на основе АП и галогенуксусных кислот, необходимо отметить:

а) не установлен состав и механизм извлечения комплексов;

б) не определена роль воды в расслаивающихся системах, отсутствуют количественные характеристики и соответствующие при этом корреляции;

в) галогензамещенные уксусной кислоты имеют низкие значения ПДК и являются токсичными веществами.

В связи с этим поиск новых экстракционных систем без органического растворителя, которые были бы лишены указанных недостатков, определяет значимость и актуальность дальнейших научных исследований. Поэтому работа С.Денисовой (Бажиной) [101], которая основана на замене галогенуксусных кислот менее токсичной нафталин-2-сульфокислотой (НСК), представляет определенный интерес.

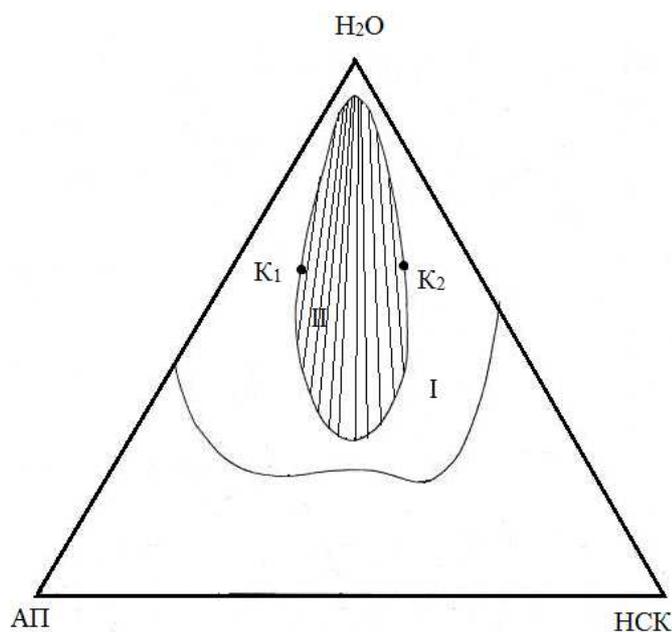


Рис. 1.3. Область жидкого двухфазного равновесия в тройной системе АП – НСК – Н<sub>2</sub>O. I – поле ненасыщенных растворов, II – поле расслаивания (ОФ) [101]

На рис. 1.3 приведена область жидкого двухфазного равновесия, которая занимает 16,7% от общей площади концентрационного треугольника, что на ~ 7% меньше, чем в присутствии МХУК [101]. Остальные области, а их еще семь, нами не приведены, поскольку не представляют интереса для обсуждения данной темы. Область расслаивания, в сравнении с МХУК, также замкнута, имеет две критические точки ( $K_1$ ,  $K_2$ ) и ноды направлены в сторону двойной системы АП –

НСК, подчеркивая образование химического соединения. Последнее, выделено препаративно, с мольным отношением компонентов 1:1, его растворимость в воде 0,9г/100 мл, а температура плавления 370-372 К [101].

Расслаивание наблюдается при соотношении реагирующих компонентов по массе АП:НСК от 25:75 до 70:30. Рабочий объем ОФ (1,6 мл) достигается при равных концентрациях по 0,0025 моль АП и НСК при общем объеме водной фазы 20 мл. При этом объем ОФ не меняется в присутствии минеральных кислот  $H_2SO_4$  до 4,5 моль/л или  $HCl$  до 3,0 моль/л [101]. В работе С.Денисовой [101] и в соавторстве с другими [102-104] показано, что в отсутствие  $HCl$  или  $H_2SO_4$  в ОФ указанной системы извлекаются (100%) 0,01 моль/л растворы только железа (III), скандия (III) и урана (VI), подтверждая ее селективность. Действительно, НСК не склонна образовывать металлкомплексные анионы, а выступает в роли аниона в катионных комплексах внедрения ионов металлов с АП. Утяжеление комплексов обеспечивает их переход в ОФ расслаивающейся системы, при этом рН водной фазы не должен быть менее 1,3. В тоже время введение в систему хлороводородной кислоты различных концентраций разрушает комплексы внедрения вследствие, с одной стороны, переходом АП в протонированную форму  $(AP \cdot H)Cl$ , а с другой – ионы металлов переходят в комплексные анионы  $[TiCl_4^-]$ ,  $[FeCl_4^-]$ ,  $[GaCl_4^-]$  и др.), извлекаемые в виде ионных ассоциатов  $(AP \cdot H)[MeCl_4]$  в ОФ из кислых растворов. Такой переход комплексов в ОФ, связанный с изменением механизма экстракции приведен на рис. 1.4 [101-104]. Приведенные данные свидетельствуют о большей селективности системы АП – НСК –  $H_2O$  по сравнению с системой, содержащей МХУК.

В продолжение исследований по расслаивающимся системам на основе антипирина представляют интерес сведения о растворах, содержащих сульфосалициловую кислоту (ССК). В работах О.Логиновой и С.Темерева [105, 106], а также в соавторстве с другими [107] установлена область расслаивания в системе АП – ССК –  $H_2O$ . Область расслаивания не превышает 10% общей площади концентрационного треугольника. Объем ОФ зависит (1,8-2,2 мл) от

концентрации компонентов и от их соотношения. Авторами также утверждается высокая буферная емкость системы, что приближает ее к системе с МХУК.

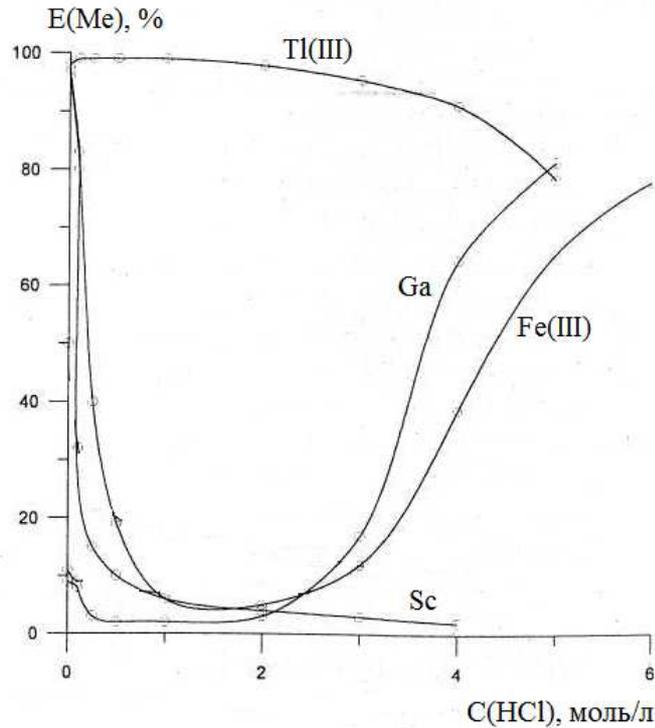


Рис. 1.4. Зависимость степени извлечения ( $E(\text{Me})$ , %) некоторых ионов металлов от концентрации  $\text{HCl}$  и без нее в системе АП –  $\text{HCl}$  –  $\text{H}_2\text{O}$  [101-104]

Экстракционные свойства новой системы были детально исследованы в работах С.Темерева и других [108, 109] с применением комплексообразователей (хлорид- и тиоцианат- ионов) и атомно-абсорбционной спектрометрии в пламени. Оценку экстракционной способности системы авторы проводили на примере ионов тяжелых металлов. В работах [105-109] приведены сведения о степени извлечения ряда катионов, которая оказалась близкой к 75-80% (%),  $\text{Zn} - 75 \pm 5$ ,  $\text{Cd} - 76 \pm 4$ ,  $\text{Cu} - 84,5 \pm 5$ ,  $\text{Pb} - 75 \pm 5$ ,  $\text{Fe}(\text{III}) - 77,6 \pm 5$ ). При этом в систему дополнительно вводили тиоцианат- ионы для создания анионного фона и образования комплексных анионов указанных катионов. Если сравнивать приведенные результаты с данными расслаивающейся системы, содержащей МХУК [89], то последняя более эффективна в плане экстракционной емкости. Однако, данные С.Темерева с соавторами [107] об экстракции микроколичеств  $\text{Hg}(\text{II})$  на уровне  $10^{-9}$  г/г пробы и предложенной методики определения ее в

экологических объектах оставляют надежды на перспективность системы АП – ССК –  $H_2O$ . Тем более, что совсем недавно опубликована работа по применению данной системы для определения нитритов в продуктах питания [110].

В работах М.Дегтева и О.Поповой [111-114] показано, что в системе АП – ССК –  $H_2O$  в присутствии  $HCl$  и высаливателя  $KCl$  (1,0-1,5 моль/л) наблюдается количественная экстракция макро- и микроколичеств  $Sn$  (II, IV). Предложен состав и механизм экстрагируемых комплексов. В работе О.Поповой [114] отмечалось, что применение уротропина в концентрации 0,03-0,08 моль/л вместо  $KCl$  также обеспечивает полное извлечение  $Sn$  (II, IV). Предложена методика экстракционно-флуориметрического определения ионов олова (IV) в различных объектах [113]. Более того, в последующих работах [115, 116] показано, что макро- и микроколичества ионов железа (III), индия (III), также количественно переходят в ОФ, образованную сульфосалицилатом диантипирина. При этом выявлена роль ССК и воды в процессе расслоения водной системы АП – ССК –  $H_2O$  и механизм экстракции ионов металлов.

Б.Петров и др. [99, 117] считают, что тиопирин (ТП), как аналог антипирина, не только уступает, но по ряду позиций превосходит последний в расслаивающихся системах без органического растворителя. Такими позициями являются: увеличение поля двухфазного жидкого равновесия (ОФ) до 4 мл и более, наличие объемного и легко поляризуемого мягкого атома серы в молекуле ТП изменяет как перечень извлекаемых ионов металлов, так и механизм их экстракции.

#### **1.4 Расслаивающиеся системы, содержащие диантипирилметан (его гомологи), органическую и неорганическую кислоты**

Т.Яковлева и др. [118] исследовали расслаивающиеся системы, содержащие ДАМ или его гомологи – МДАМ, ПДАМ, монохлоруксусную кислоту и воду. По мнению авторов, система с ДАМ менее пригодна для аналитического применения, чем система с АП. И связано это с тем, что при  $pH = 2,0-2,5$  в системе ДАМ – МХУК – вода образуется не только густая ОФ объемом 1,8-2,0 мл, но и

выделяется твердая фаза, которая не позволяет количественно отделить фазы друг от друга и получить корректные результаты. Однако, в работе [92] было показано, что расслаивающаяся система ДАМ – МХУК – Н<sub>2</sub>О может применяться для выделения и экстракционно-фотометрического определения кобальта (II). Основанием для этого были одинаковые значения молярного коэффициента погашения ( $\epsilon = 1,9 \cdot 10^3$ ) комплексов кобальта с АП и ДАМ в присутствии МХУК и воды.

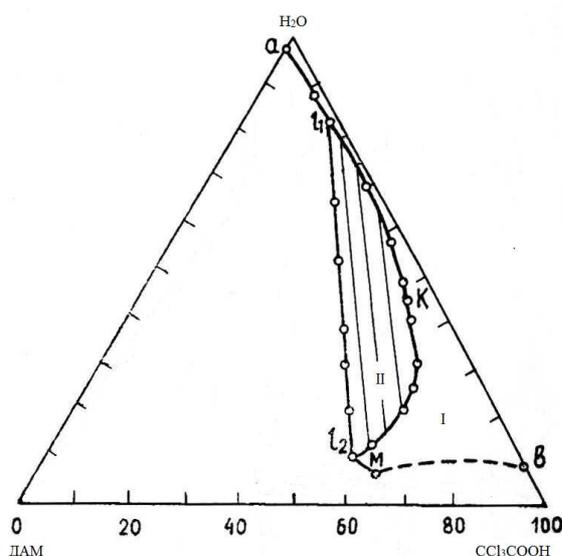


Рис. 1.5. Расслаивание в системе ДАМ – ТХУК – Н<sub>2</sub>О при 293 К [119]. I – область ненасыщенных растворов, II – область двухфазного жидкого равновесия

В последующей работе Т.Яковлева и др. [119], применяя физико-химический анализ (методы сечений и изотермического титрования) изучили растворимость в системе ДАМ – ТХУК – Н<sub>2</sub>О. На изотерме растворимости мы приводим только два поля из восьми выделенных авторами (рис. 1.5): I – поле ненасыщенных растворов и II – поле двухфазного жидкого равновесия [119]. Как и в случае с АП, выделено химическое соединение, но другого состава ДАМ·2ТХУК. Из рис. 1.5 нетрудно оценить, что область двухфазного жидкого равновесия (II) меньше, чем в примере с АП. С большей вероятностью можно допустить, что это связано с различной растворимостью их солей в воде. Это

свойство во многом и будет определять различие в распределении ионов металлов в системах АП – ТХУК –  $\text{H}_2\text{O}$  и ДАМ – ТХУК –  $\text{H}_2\text{O}$ .

К сожалению, из приведенного рис. 1.5 авторами не сделаны выводы о зависимости объема двухфазного жидкого равновесия (поле – II) от концентрации ДАМ, ТХУК. Какой из этих компонентов в большей степени влияет на величину объема органической фазы, какова роль воды при этом и входит ли она в состав второй жидкой фазы.

С.Рогожниковым [120] изучена экстракция титана (IV) в системе ДАМ – ТХУК –  $\text{HCl}$  –  $\text{H}_2\text{O}$ . Показано, что  $\text{Ti}$  (IV) количественно извлекается в широком интервале кислотности по  $\text{HCl}$  (2-4 моль/л). ДАМ образует устойчивый комплекс с указанным элементом интенсивно желтого цвета. Разработана методика экстракционно-фотометрического определения титана в сталях (от  $1 \cdot 10^{-3}\%$ ) [120].

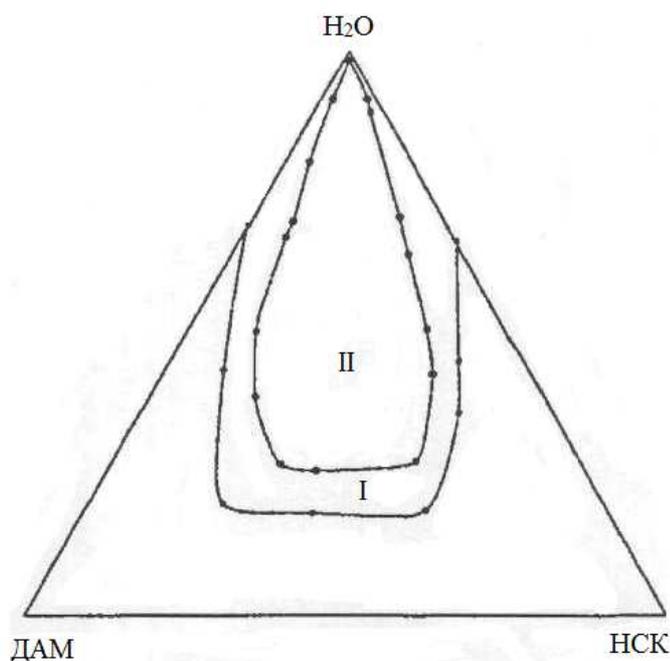


Рис. 1.6. Разрез четверной системы  $\text{H}_2\text{O}$  – ДАМ – НСК – 1 моль/л  $\text{HCl}$ . I – поле ненасыщенных растворов, II – поле жидкого двухфазного равновесия (ОФ) [101]

С.Денисовой, по аналогии с работой [119], исследована тройная система ДАМ – НСК –  $\text{H}_2\text{O}$  и определены области ненасыщенных растворов (I) и жидкого двухфазного равновесия (II) [101, 121]. На рис. 1.6 приведен один разрез

четверной системы  $\text{H}_2\text{O}$  – ДАМ – НСК – 1 моль/л  $\text{HCl}$  с указанием только двух полей из десяти приведенных в работе [101].

При наличии 1 моль/л  $\text{HCl}$  объем ОФ увеличивается до 27,5% против 11,3% в системе  $\text{H}_2\text{O}$  – ДАМ – НСК. Область ненасыщенных растворов (I) смещается в сторону грани ДАМ –  $\text{H}_2\text{O}$  и полностью окружает область жидкого двухфазного равновесия (II). Препаративно было выделено химическое соединение ДАМ:НСК в соотношении 1:1 с  $t_{\text{пл}} = 488\text{-}489$  К и растворимостью 0,262г/100г воды [101, 121].

Увеличение концентрации  $\text{HCl}$  уменьшает площадь ОФ до 17,5% в условиях 6 моль/л  $\text{HCl}$ . Объем ОФ остается без изменения при замене  $\text{HCl}$  на  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до концентрации последней 4 моль/л [121].

В связи с изложенным исследование зависимости экстракции ионов металлов в расслаивающейся системе  $\text{H}_2\text{O}$  – ДАМ – НСК было проведено в присутствии минеральных кислот ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ) и без них. В отсутствие последних в ОФ количественно экстрагируются Sc, Fe(III), Zr, Hf, Bi, In, Mo(VI), U(VI), Th(IV). При наличии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  извлечение ионов металлов резко уменьшается за исключением Sc, Zr и Hf, полнота экстракции которых сохраняется до 1,5 моль/л  $\text{HCl}$  [101, 121]. В работах [121, 122] показано, что скандий экстрагируется в ОФ в виде  $[\text{ScL}_3](\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_3$  по координационному механизму.

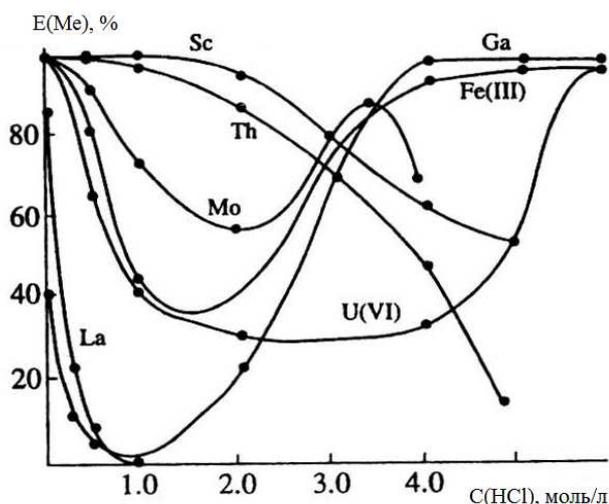


Рис. 1.7. Зависимость степени извлечения 0,01 моль/л ионов металлов от концентрации  $\text{HCl}$  в системе  $\text{H}_2\text{O}$  – ДАМ – НСК [101]

Влияние концентрации  $\text{HCl}$  на извлечение жестких ионов металлов приведено на рис. 1.7.

Из рисунка следует, что ионы  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Ga(III)}$ ,  $\text{Mo(VI)}$ ,  $\text{U(VI)}$ , образующие хлоридные комплексные анионы на кривой экстракции имеют второй максимум [101, 121].

В работе [123] показано наличие области жидкого двухфазного равновесия в системе  $\text{ГДАМ} - \text{НСК} - \text{H}_2\text{O}$  в более широком интервале кислотности от 0,1 до 5,0 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или 8,0 моль/л  $\text{HCl}$ . М.Дегтевым и др. [101, 124] исследована экстракция «жестких» и «мягких» ионов металлов в системе  $\text{ГДАМ} - \text{НСК} - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$ . Авторами установлено, что при экстракции катионов по анионообменному механизму лучшим реагентом является  $\text{ГДАМ}$ , как более сильное основание в ряду алкильных гомологов  $\text{ДАМ}$  от  $-\text{CH}_3$  до  $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ .

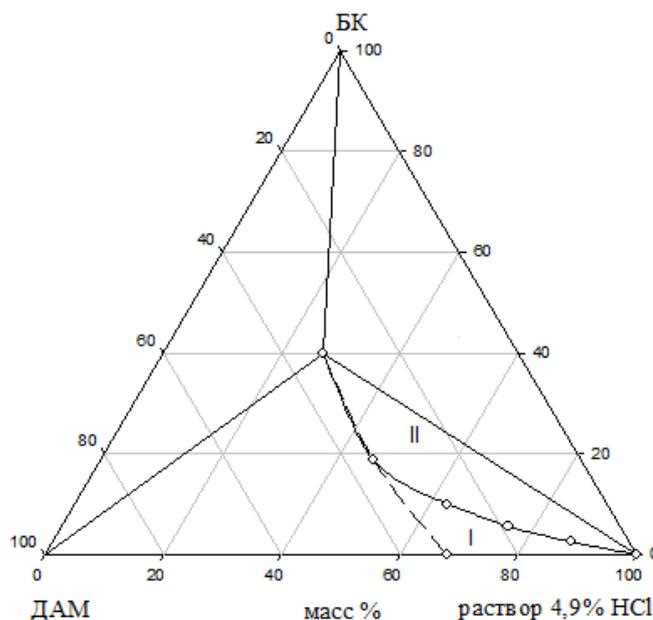


Рис. 1.8. Сведения о растворимости в разрезе четверной системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{ДАМ} - \text{БК} - \text{HCl}$  ( $C_{\text{HCl}} = 4,9$  масс.%) при 323 К. I – область гомогенных растворов, II – область жидкого двухфазного равновесия (ОФ) [126]

В более поздних работах [125, 126] исследована расслаивающаяся система  $\text{H}_2\text{O} - \text{ДАМ} - \text{БК} - \text{HCl}$  при температурах 298 и 323 К. Область расслаивания находится при концентрации  $\text{HCl}$ , равной 2,0 – 4,9 масс.%. Наибольший интерес

представляют сведения по расслаиванию при концентрации HCl, равной 4,9 масс.%. На рис. 1.8. приведен разрез такой четверной системы с указанием двух полей из пяти приведенных в работе [126].

Автором [126] установлено, что область расслаивания увеличивается более чем в 2 раза при повышении температуры от 298 до 323 К. При этом концентрация ДАМ может изменяться от 10 до 65%, а концентрация HCl от 90 до 35%. Увеличение концентрации БК от 3 до 35% также способствует расширению области расслаивания при температуре 323 К.

В вышеуказанной работе [126] была также изучена расслаивающаяся система H<sub>2</sub>O – ГДАМ – БК – HCl, в которой существует широкая область расслаивания, примыкающая к стороне треугольника состава ГДАМ – раствор HCl. При этом жидкое двухфазное равновесие достигается как в отсутствие, так и в присутствии неорганической кислоты (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), что обусловлено большей основностью реагента ГДАМ. Установлено, что Sn (II, IV), Tl (III) количественно извлекаются в интервале кислотности от 0,1 до 4,0 моль/л HCl. Извлечение Fe (III) становится полным при концентрации HCl, равной 4 моль/л.

На кривых экстракции молибдена (VI) обнаружено два максимума, которым отвечает степень извлечения 46 и 90% соответственно. Ионы меди (I) количественно извлекаются при кислотности 0,1–1,0 моль/л HCl, ионы кадмия – 2,0–4,0 моль/л, а ионы цинка экстрагируются не более 90%. В присутствии серной кислоты извлечение ионов металлов уменьшается, однако, селективно экстрагируются ионы таллия (III) при дополнительном введении хлорид-ионов в концентрации 0,05 моль/л [126]. Следует отметить также высокую степень извлечения (98%) ионов молибдена (VI) при содержании 0,5–1,5% пероксида водорода и 0,2–0,7 моль/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

В работе О.Поповой [114] изучена растворимость в трех- и четырехкомпонентных системах: ДАМ – СК – H<sub>2</sub>O; ДАМ – СК – HCl – H<sub>2</sub>O. При изучении растворимости методом сечений в системе диантипирилметан – салициловая кислота – хлороводородная кислота – вода рассмотрено 5 разрезов с

различной концентрацией HCl (2,0; 3,0; 4,9; 20,0; 24,0 масс.%), и в каждом разрезе исследовано от 2 до 6 сечений с различным соотношением компонентов. При концентрации HCl от 3,0 до 4,9 масс.% наблюдается увеличение области расслаивания системы при температуре 323 К. Область расслаивания (ОФ), как и другие поля растворимости аналогичны таковым рис. 1.8.

Замена ДАМ на его алкильные гомологи (ПДАМ, БДАМ, ГДАМ) позволила автору [114] получить органическую фазу большего объема и при более высоких концентрациях HCl (до 24,0 масс.%).

Установленные области расслаивания в системах с ДАА и СК, позволили применить их для количественной экстракции ионов олова (II, IV) и свинца (II). Так, ГДАМ при концентрации хлороводородной кислоты 2,0–6,0 моль/л полностью экстрагирует ионы олова (II, IV), а из иодидных растворов наблюдается количественная экстракция Pb(II) [114].

### **1.5 Межфазные равновесия и распределение ионов металлов в системе H<sub>2</sub>O – ДАА – БК – NH<sub>4</sub>SCN – HX**

В работе Е.Аликиной [127] впервые было показано, что водные растворы, содержащие ДАА, БК, NH<sub>4</sub>SCN и неорганическую кислоту (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), при нагревании до 353 К и встряхивании в течение 15 мин расслаиваются на две фазы. Нижняя фаза объемом 2,0-2,5 мл при охлаждении до комнатной температуры (296-298 К) застывает и переходит в компактную массу, названную автором «расплав», легко отделяемую от водной фазы – рафината. Такое «аномальное» поведение системы сохраняется в интервале температуры 343-360 К, кислотности среды 0,05-1,0 моль/л (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или HCl) и концентрации компонентов ДАА и БК, равной 0,1 моль/л каждого. В дальнейшем анализ «расплава» показал наличие тиоцианатной соли ДАА·HSCN, соли ДАА·НБК и незначительный избыток HSCN.

Таким образом, в присутствии активного комплексообразователя тиоцианат-ионов в концентрации 0,25-0,75 моль/л наблюдается при охлаждении переход жидкой органической фазы в твердую.

В связи с этим был сделан вывод о том, что экстрагентом ионов металлов в данной системе будет «ОФ – расплав», позволяющий быстро разделять твердую фазу от жидкой [127].

В работе [128] приведены условия экстракции большой группы катионов, которые с одной стороны относятся к мягким кислотам (Hg, Cd, Zn, Sn(II)), а с другой – к жестким (Fe(III), Co(II), Ti(IV), Mo(VI)).

Замена HCl на H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> повышает извлечение Zn, Hg(II) и Cd. Тиоцианатный комплекс титана (IV) экстрагируется количественно ГДАМ только из растворов 1 моль/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

По мнению авторов [129] ионы Fe(III) в присутствии ДАМ и SCN<sup>-</sup> - ионов образуют два типа комплексов. При концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> < 0,025 моль/л в ОФ переходит комплекс оранжевого цвета с  $\lambda_{\max} = 455$  нм, а в условиях H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,025 – 1,0 моль/л извлекается комплекс красного цвета при  $\lambda_{\max} = 480$  нм.

Традиционные методы жидкостной экстракции предполагают извлечение ионов марганца (II) и меди (II) с применением ряда аналитических реагентов (бензоилацетон, 8-оксихинолин, купферон и др.) в органические растворители (хлороформ, четыреххлористый углерод, метилизобутилкетон и др.) [130, 131].

Марганец (II) экстрагируется из галогенидных растворов довольно слабо [65, 132]. ДАМ вообще не экстрагирует марганец из хлоридных растворов и только алкильные гомологи с радикалом – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> и более извлекают его [132]. В работе [132] показано, что в условиях 6 моль/л HCl степень извлечения марганца (II) составляет 48% при использовании в качестве экстрагента раствор ГДАМ в дихлорэтане.

Детальные исследования по экстракции хлоридных комплексов марганца (II) растворами ГДАМ в органическом растворителе были проведены в работе [133]. Максимальная степень извлечения Mn наблюдается при концентрации HCl равной 8 моль/л в виде комплекса (LH)<sub>2</sub>[MnCl<sub>4</sub>]. Дополнительное введение хлорид-ионов в виде LiCl или CaCl<sub>2</sub> позволило повысить степень извлечения элемента с 78 до 94%. Авторами предложена методика выделения и определения

марганца (II) в объектах, содержащих Fe(III), Zn, Cd, Hg, Cr(III), Ni, Al, Sc, Th, Ga, In, Tl(III), Cu, Sn(II). Мешают определению Co, Zr, Hf. Относительная ошибка не более 2% [133].

Экстракция макроколичеств хлоридных комплексов двухвалентной меди неэффективна вследствие малой устойчивости образующегося комплексного аниона меди (II) [134]. Извлечение улучшается при использовании гомологов ДАМ [135]. Из растворов 6-8 моль/л HCl желтый комплекс меди экстрагируется хлороформным раствором ГДАМ на 75-80%, а в дихлорэтан на 97% в виде  $(LH)_2[CuCl_4]$ .

В отличие от меди (II) ионы меди (I) легко экстрагируются многими реагентами, в том числе диантипирилметаном и его гомологами [13, 134, 136]. Таким образом, жидкостная классическая экстракция макроколичеств ионов Mn (II) и Cu (II) в органический растворитель оставляет много нерешенных вопросов. Это и полнота извлечения Mn (II) и Cu (II), избирательность их выделения, доступность и синтез органических реагентов известных и новых. Из данного обзора и др. источников [130, 137] также не следует, что разработаны эффективные методы концентрирования микропримесей марганца (II) и меди (II) для их последующего определения.

Представленный материал по расслаивающимся системам без органического растворителя показал их преимущество в повышении экологической безопасности экстракции, в достижении высоких значений коэффициентов относительного концентрирования (~ 500) за счет малого объема (1,6-2,0 мл) органической фазы. Экстракция без органического растворителя упрощает пробоподготовку и позволяет легко сочетать её с инструментальными методами анализа.

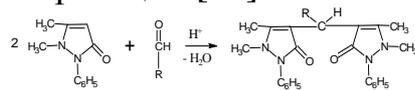
В связи с этим целью поставленной работы является дальнейшее выявление физико-химических закономерностей расслаивания и экстракции ионов марганца (II) и меди (I, II) в системах без органического растворителя с участием ДАА, бензойной, салициловой, других органических и неорганических кислот.

## 2 Экспериментальная часть

### 2.1 Реактивы, растворы и приборы

При проведении исследований применяли реактивы и растворы, приведенные в табл. 2.1.

Таблица 2.1. Реактивы, растворы, их приготовление

| № п/п | Реактив / раствор               | Формула              | Концентрация, моль/л | Квалификация, приготовление раствора   |
|-------|---------------------------------|----------------------|----------------------|--|
| 1     | диантиприлметан (ДАМ)           | $C_{23}H_{24}O_2N_4$ | 0,05-0,125           | ч.д.а., навески твердого продукта, который синтезировали конденсацией антипирина и соответствующего альдегида (формалин, уксусный альдегид, пропионовый, масляный, валериановый, изовалериановый, энантовый, каприновый) по реакции [13]:<br><br>$R$ – углеводородный радикал альдегида |
| 2     | метилдiantiприлметан (МДАМ)     | $C_{24}H_{26}O_2N_4$ | 0,10-0,125           |  |
| 3     | этилдiantiприлметан (ЭДАМ)      | $C_{25}H_{28}O_2N_4$ | 0,125                |  |
| 4     | пропилдiantiприлметан (ПДАМ)    | $C_{26}H_{30}O_2N_4$ | 0,10-0,125           |  |
| 5     | бутилдiantiприлметан (БДАМ)     | $C_{27}H_{32}O_2N_4$ | 0,10-0,125           |  |
| 6     | изобутилдiantiприлметан (ИБДАМ) | $C_{27}H_{32}O_2N_4$ | 0,10-0,125           |  |
| 7     | гексилдiantiприлметан (ГДАМ)    | $C_{29}H_{36}O_2N_4$ | 0,05-0,125           |  |
| 8     | нонилдiantiприлметан (НДАМ)     | $C_{32}H_{42}O_2N_4$ | 0,10                 |  |
| 9     | бензойная кислота (БК)          | $C_6H_5CO_2H$        | 0,05-0,125           | ч.д.а., водный раствор, навески твердого вещества  |
| 10    | м-аминобензойная кислота        | $H_2NC_6H_4CO_2H$    | 0,10                 | ч.д.а., водный раствор, навески твердого вещества  |
| 11    | 3,4-диоксибензойная кислота     | $(HO)_2C_6H_3CO_2H$  | 0,10                 | ч.д.а., водный раствор, навески твердого вещества  |
| 12    | о-сульфобензойная кислота       | $SO_3HC_6H_4CO_2H$   | 0,10-0,125           | ч.д.а., водный раствор, навески твердого вещества  |

|    |                              |   |            |   |
|----|------------------------------|---|------------|---|
| 13 | салициловая кислота (СК)     | $\text{HO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$    | 0,05-0,125 | ч.д.а., водный раствор, навески твердого вещества   |
| 14 | ацетилсалициловая кислота    | $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ | 0,10-0,125 | ч.д.а., водный раствор, навески твердого вещества, навеску кислоты растворяли в мерной колбе на 200 мл и доводили дистиллированной водой до метки |
| 15 | п-фенолсульфо кислота (пФСК) | $\text{HO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$    | 0,05-0,125 | ч.д.а., водный раствор, навеску кислоты растворяли в мерной колбе на 200 мл и доводили дистиллированной водой до метки                            |
| 16 | хлороводородная кислота      | $\text{HCl}$  | 0,10-10,0  | х.ч. или ч.д.а., $\rho = 1,180 \text{ г/см}^3$ , вод. раствор [138]   |
| 17 | серная кислота               | $\text{H}_2\text{SO}_4$                                 | 0,10-6,0   | х.ч. или ч.д.а., $\rho = 1,835 \text{ г/см}^3$ , вод. раствор [138]   |
| 18 | азотная кислота              | $\text{HNO}_3$  | 0,10-6,0   | х.ч. или ч.д.а., $\rho = 1,513 \text{ г/см}^3$ , вод. раствор [138]   |
| 19 | фосфорная кислота            | $\text{H}_3\text{PO}_4$                                 | 0,5-4,0    | х.ч. или ч.д.а., $\rho = 1,870 \text{ г/см}^3$ , вод. раствор [138]   |
| 20 | хлориды лития, калия         | $\text{LiCl}$ , $\text{KCl}$                            | 1,0-1,5    | ч.д.а., водный раствор [139]  |
| 21 | хлорид натрия                | $\text{NaCl}$   | 1,0-2,0    | ч.д.а., водный раствор [139]  |
| 22 | хлорид аммония               | $\text{NH}_4\text{Cl}$                                  | 1,0-2,0    | ч.д.а., водный раствор [139]  |
| 23 | хлорид кальция               | $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$               | 1,0-2,0    | х.ч., водный раствор [139]  |
| 24 | хлорид магния                | $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$               | 1,0-2,0    | ч.д.а., водный раствор [139]  |
| 25 | иодид калия                  | $\text{KI}$   | 0,25-1,0   | ч.д.а., навески твердого вещества   |
| 26 | сульфат марганца (II)        | $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$               | 0,10-0,20  | навеску соли $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ч.д.а. растворяли в мерной колбе на 200 мл и доводили                                      |

|    |   |   |           |   |
|----|---|---|-----------|---|
|    |   |   |           | дистиллированной водой до метки [138]   |
| 27 | сульфат меди (II)                                     | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   | 0,10      | навеску соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ч.д.а. растворяли в мерной колбе на 200 мл и доводили дистиллированной водой до метки [138]  |
| 28 | этилендиаминтетраацетат натрия (ЭДТА, комплексон III) | $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 0,025     | фиксальный раствор [138]  |
| 29 | сульфат магния  | $\text{MgSO}_4$   | 0,025     | фиксальный раствор [138]  |
| 30 | тиоцианат аммония                                     | $\text{NH}_4\text{SCN}$   | 2,0       | водный раствор, навеску соли $\text{NH}_4\text{SCN}$ ч.д.а. растворяли в мерной колбе на 200 мл и доводили дистиллированной водой до метки, концентрацию устанавливали титриметрически 0,1 моль/л $\text{AgNO}_3$ [140] |
| 31 | нитрат серебра  | $\text{AgNO}_3$   | 0,02      | ч.д.а., водный раствор, навеску соли $\text{AgNO}_3$ растворяли в мерной колбе на 200 мл и доводили дистиллированной водой до метки [140]   |
| 32 | нитрат ртути (I)                                      | $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  | 0,025     | ч.д.а., водный раствор, навеску соли $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяли в мерной колбе на 200 мл, добавляли $\text{HNO}_3$ и доводили дистиллированной водой до метки [140]              |
| 33 | аммиачно-аммонийный буферный раствор                  | $\text{NH}_4\text{OH} - \text{NH}_4\text{Cl}$   | pH = 8-10 | [139]   |
| 34 | универсальная буферная смесь                          | $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} -$                                      | pH = 6,09 | [139]   |

|    |  |                              |                      |  |
|----|--|------------------------------|----------------------|--|
|    |  | $H_3BO_3 - NaOH$             |                      |  |
| 35 | аммиак   | $NH_4OH$                     | 0,10-0,50            | ч.д.а., $\rho = 0,880 \text{ г/см}^3$ , водный раствор [139]   |
| 36 | гидроксид натрия                                   | $NaOH$                       | 0,1                  | фиксанальный спиртовый раствор   |
| 37 | гидроксиды натрия, калия                           | $NaOH, KOH$                  | 0,1-2,0              | ч.д.а. или х.ч., водный раствор, навески $NaOH, KOH$ растворяли в мерных колбах на 200 мл и доводили дистиллированной водой до метки |
| 38 | мурексид   | $C_8H_8N_6O_6 \cdot H_2O$    | 0,1%                 | [140]  |
| 39 | ксиленоловый оранжевый                             | $C_{31}H_{28}N_2Na_4O_{13}S$ | 0,1%                 | [140]  |
| 40 | метилтимоловый синий                               | $C_{37}H_{39}N_2Na_5O_{13}S$ | 0,1%                 | [140]  |
| 41 | эриохром черный ET-00                              | $C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$      |                      | сухая смесь [140]  |
| 42 | бромкрезоловый зеленый                             | $C_{21}H_{14}Br_4O_5S$       | 0,1%                 | [140]  |
| 43 | дифенилкарбазон                                    | $C_{13}H_{12}N_4O$           | 0,05%                | [140]  |
| 44 | формальдоксим                                      | $CH_3NO$                     | $9,87 \cdot 10^{-3}$ | 1 мл 40%-ного раствора формалина, 2 г солянокислого гидроксиламина и 50 мл воды вносили в мерную колбу на 100 мл                     |
| 45 | 2,2-бицинхолиновая кислота                         | $C_{20}H_{12}N_2O_4$         | 0,1%                 | ч.д.а., щелочной раствор [137]   |
| 46 | аскорбиновая кислота                               | $C_6H_8O_6$                  |                      | фармакопейная  |
| 47 | хлорид гидроксиламина (солянокислый гидроксиламин) | $NH_2OH \cdot HCl$           |                      | ч.д.а.   |
| 48 | хлороформ  | $CHCl_3$                     |                      | фармакопейный  |
| 49 | трибутилфосфат                                     | $(C_4H_9O)_3PO$              | 100%                 | ч.д.а.   |
| 50 | триизобутилфосфат                                  | $(C_4H_9O)_3PO$              | 100%                 | ч.д.а.   |
| 51 | триэтилбензиламмоний хлористый                     | $[(C_2H_5)_3C_6H_5CH_2N]Cl$  | 100%                 | ч.д.а., навеска твердого продукта  |
| 52 | тетраметиламмоний йодистый                         | $[(CH_3)_4N]I$               | 100%                 | ч.д.а., навеска твердого продукта  |

|    |                                  |                                      |      |                                   |
|----|----------------------------------|--------------------------------------|------|-----------------------------------|
| 53 | тетраметиламмоний хлористый      | $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl}$ | 100% | ч.д.а., навеска твердого продукта |
| 54 | изопропиловый спирт (пропанол-2) | $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$      | 100% | ч.д.а. или х.ч.                   |
| 55 | этанол                           | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$      | 96%  | ч.д.а. или х.ч.                   |

### Приборы:

- спектрофотометр «СФ-2000» Россия;
- спектрофотометр «Unico-1200» США;
- иономер – рН-метр «рН-150М» Россия;
- 4 электрода: платиновый, каломельный, стеклянный и хлорсеребряный;
- рефрактометр и плотномер фирмы «Mettler Toledo» или рефрактометр ИРФ-454Б2М;
- водяная баня, термостат LAUDA Ecoline Staredition;
- магнитная мешалка MAGNETIC STIRRER Type MM3M;
- весы лабораторные аналитические AF-R220CE, изготовленные фирмой «ViBRA Shinco Denshi CO., LTD»;
- автоматический титратор Mettler Toledo T70;
- весовой анализатор влажности MB 35 OHAUS;
- спектрограф ДФС-458 с фотоэлектрической приставкой ФЭП-454;
- система очистки воды Milli-Q Advantage 10;
- система пробоподготовки MARS 6.

## 2.2 Методики выполнения эксперимента

### 2.2.1 Нахождение области жидкого двухфазного равновесия

Для установления области двухфазного расслаивания смешивали навески органической кислоты и реагента в антибатных соотношениях при различных суммарных концентрациях (0,005 моль, 0,004 моль). В градуированные пробирки с притертыми пробками вносили рассчитанные количества органической кислоты и диантипирилалкана, вводили неорганическую кислоту ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) определенной концентрации, в случае системы с тиоцианат-ионами вводили необходимое количество тиоцианата аммония и добавляли дистиллированную

воду до 20 мл. Пробирки помещали на водяную баню при 343-353 К на 10-15 мин, перемешивая 3-4 раза по 30 с их содержимое, охлаждали до комнатной температуры и фиксировали визуально расслаивание водного раствора на две прозрачные фазы. Нижняя органическая фаза, объемом 0,6-2,2 мл была жидкой и бесцветной. В присутствии  $\text{NH}_4\text{SCN}$  фаза полностью застывала.

### *2.2.2 Определение содержания ионов водорода методом кислотно-основного титрования с бромкрезоловым зеленым или фенолфталеином*

Органическую фазу, содержащую ДАА в протонированной форме, растворяли в 10 мл пропанола-2, количественно переносили в коническую колбу на 250 мл, разбавляли дистиллированной водой (30-50 мл), перемешивали в течение 2-3 мин, добавляли 3-4 капли индикатора и титровали выделившиеся ионы водорода 0,10 моль/л раствором гидроксида натрия до перехода окраски индикатора.

### *2.2.3 Определение ОК, смесей HCl и ОК в органической фазе методом потенциометрического титрования [141]*

Навеску салициловой или бензойной кислоты растворяли в пропаноле-2 и титровали спиртовым раствором 0,1 моль/л NaOH. Титрование проводили со стеклянным и каломельным электродами на рН-метре «рН-150М». Показания рН-метра записывали по шкале, выраженной в рН. Определив грубо объем, при котором наблюдается резкое изменение рН (скачок титрования), проводили точное титрование, для этого прибавляли сразу почти весь объем титранта, а затем небольшими порциями по 0,035-0,1 мл до достижения резкого изменения рН и еще некоторый избыток. По данным титрования строили графики в координатах рН – объем титранта (мл) в интегральной форме.

Для определения смесей хлороводородной и органической кислоты в ОФ последнюю растворяли в 10 мл пропанола-2. Вначале определяли объем титранта ( $V_1$ ), израсходованного на определение HCl (1-ый скачок титрования). Затем продолжали титровать до 2-го скачка титрования, отвечающего конечной точке титрования органической кислоты. Записывали общий объем израсходованного

стандартного раствора щелочи ( $V_2$ ). По разности ( $V_1 - V_2$ ) рассчитывали объем титранта, эквивалентный содержанию органической кислоты.

#### *2.2.4 Определение концентрации хлорид-ионов меркурометрическим и потенциометрическим титрованием [141]*

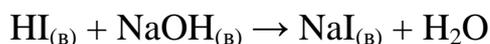
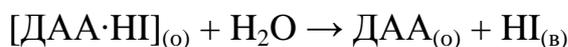
В коническую колбу на 250 мл вносили 5 мл изопропилового экстракта комплексного соединения, добавляли 40-60 мл дистиллированной воды, 4-5 капель 6,0 моль/л азотной кислоты, встряхивали в течение 2-3 мин, прибавляли 3-4 капли индикатора дифенилкарбазона и титровали из бюретки на 25 мл 0,025 моль/л раствором  $Hg_2(NO_3)_2$  при постоянном перемешивании до появления сине-фиолетовой окраски осадка. Расчет концентрации хлорид-ионов проводили по формуле:  $m_{Cl^-} = V_{Hg_2(NO_3)_2} \cdot K_{Hg_2(NO_3)_2} \cdot T_{Hg_2(NO_3)_2/Cl^-} \cdot P$ .

В случае потенциометрического определения хлорид-ионов ОФ растворяли в изопропиловом спирте и количественно переносили в химический стакан на 100 мл, приливали 50-60 мл дистиллированной воды, вносили магнитную мешалку и титровали на рН-метре «рН-150М» раствором нитрата ртути (I) с шагом 0,5 мл («грубое титрование»). После определения приблизительного объема титранта, соответствующего точке эквивалентности, повторяли точное титрование аликвоты экстракта. В другом случае, ОФ растворяли в 10 мл  $CHCl_3$ , экстракт последнего помещали в делительную воронку, добавляли 5 мл 0,2 моль/л раствора аммиака, встряхивали в течение 2-3 мин и органическую фазу сливали. Водный раствор количественно переносили в химический стакан на 100 мл, создавали рН = 3,0 введением 2 моль/л раствора азотной кислоты, приливали 50 мл дистиллированной воды и титровали на «рН-150М» 0,025 моль/л раствором нитрата ртути (I) по вышеописанному методу. Содержание хлорид-ионов рассчитывали по формуле:  $m_{Cl^-} = [V_{Hg_2(NO_3)_2} \cdot C_{Hg_2(NO_3)_2} \cdot E_{Cl^-}]/1000$ .

#### *2.2.5 Определение концентрации диантипирилалкана методом алкалометрического титрования [5, 13]*

Органическую фазу растворяли в 10 мл хлороформа, количественно переносили в делительную воронку на 50 мл и проводили реэкстракцию ионов

металла ( $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cu^{+}$ ) 10 мл 0,25 моль/л раствором  $NH_4OH$  в течение 5 мин. Органическую фазу переносили в другую делительную воронку, промывая водный раствор 3 мл  $CHCl_3$  и к объединенному хлороформному экстракту, содержащему ДАА, приливали 20-25 мл 1,0 моль/л раствора  $H_2SO_4$ , вводили 1 г KI, 0,1-0,2 г аскорбиновой кислоты (для избежания окисления иодид-ионов) и встряхивали содержимое делительной воронки 5-7 мин. После разделения фаз, органическую фазу фильтровали через фильтр с красной лентой в коническую колбу на 250 мл, промывая водную фазу дважды по 2-3 мл чистым  $CHCl_3$ . К объединенному хлороформному экстракту приливали 30-50 мл дистиллированной воды, перемешивали и титровали 0,1 моль/л раствором NaOH, выделившуюся по реакции:



в стехиометрическом отношении HI, с бромкрезоловым зеленым до изменения окраски от желтой в синюю.

### 2.2.6 Изучение зависимости объема органической фазы от соотношения ДАА и ОК

Для определения оптимального соотношения ДАА:ОК, при котором образуется достаточный объем ОФ (1,8-2,2 мл), в градуированные пробирки вводили навески ДАА и ОК в антибатных соотношениях (1,0 : 4,0; 1,0 : 3,0; 1,0 : 2,0; 1,0 : 1,5; 1,0 : 1,0; 1,5 : 1,0; 2,0 : 1,0; 2,5 : 1,0; 3,0 : 1,0; 4,0 : 1,0). Кислотность среды создавали введением в систему ДАА – ОК –  $H_2O$  соответствующего количества (1,0; 2,0; 4,0; 6,0 моль/л) неорганической кислоты при общем объеме водной фазы 20 мл, пробирки помещали на водяную баню при нагревании до 343-353 К в течение 10-15 мин, периодически перемешивая 3-4 раза по 30 с их содержимое. Охлаждали пробирки до комнатной температуры и после полного расслаивания и просветления фаз измеряли объем образовавшейся ОФ.

### 2.2.7 Изучение растворимости фаз методом сечений [142-144]

В пробирки помещали точные навески в исследуемом сечении треугольника состава в порядке увеличения содержания одного из компонентов, герметично

закрывали и термостатировали при определенной температуре до установления равновесия в течение 3 часов (предварительными исследованиями было установлено, что за это время происходит установление постоянного значения показателя преломления). После достижения равновесия измеряли показатель преломления жидкой органической фазы для каждой пробы на рефрактометре ИРФ – 454Б2М при заданной температуре. Показатель преломления, как количественная характеристика, позволяет определить состав насыщенных растворов. Простота и быстрота выполнения измерений не требует больших количеств анализируемой фазы, достаточно приготовить не менее трех одинаковых пробирок анализируемого раствора.

Метод сечений является графическим способом и позволяет найти всю совокупность нод и их последовательное расположение на поле расслоения. Основан на принципе непрерывности, описывает общий характер в закономерном изменении состава и свойств равновесных фаз и образующих их комплексов, применяется для изучения как трех-, так и четырехкомпонентных систем с равновесием жидких фаз.

Состав систем можно установить, если определить для них концентрацию двух компонентов, входящих в состав, либо весовое соотношение между концентрациями этих компонентов. Это достигается выбором сечения треугольника состава с задаваемым весовым соотношением между двумя компонентами. Как правило, в качестве сечений выбирают «секущие» треугольника состава, проведенные через одну из его вершин и пересекающие ноды области расслоения. Поскольку систем, отвечающих той или иной ноды расслоения множество, равно как множество и самих нод, то необходимо выбрать в достаточном числе определенные сечения, синтетически приготовить в достаточном количестве системы, составы которых располагаются на них, отобрать из гетерогенных систем образованные ими равновесные фазы, определить для них физическое свойство и построить функциональную кривую для каждого сечения. Выбирать сечения надо с таким расчетом, чтобы ими

пересекалось бы по возможности большее число отдельных нод и вместе с тем равномерно сама бинодальная кривая.

### *2.2.8 Изучение распределения ионов марганца (II) и меди (I, II) в водных расслаивающихся системах*

В градуированные пробирки с притертыми пробками помещали навески диантипирилалкана и органической кислоты, из расчета  $2,0 \times 10^{-3}$  или  $2,5 \times 10^{-3}$  моль каждого, добавляли раствор, содержащий  $2,0 \times 10^{-4}$  моль соответствующей соли металла и неорганическую кислоту (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) для создания необходимой концентрации ионов водорода. При необходимости вводили определенное количество неорганического высаливателя, тиоцианат-ионов или других активных добавок и добавляли дистиллированную воду до 20 мл. Пробирки помещали на водяную баню при 343-353 К на 10-15 мин, перемешивая их содержимое 3-4 раза по 30 с, охлаждали и выдерживали до полного расслаивания и просветления водной фазы. После разделения фаз определяли концентрацию макроколичеств ионов Mn и Cu комплексометрически в каждой из фаз. При этом для определения ионов Mn (II), органическую фазу растворяли в 10 мл изопропилового спирта, приливали 50 мл дистиллированной воды, 10-12 мл 0,025 моль/л раствора ЭДТА, перемешивали и нейтрализовывали кислотность среды 0,5 моль/л раствором КОН, вносили 2 г хлорида гидроксилamina, 5-7 мл аммиачного буферного раствора с pH 8-10 и оттитровывали избыток ЭДТА титрованным раствором 0,025 моль/л MgSO<sub>4</sub> в присутствии индикатора эриохрома черного ET-00 [139].

Для определения ионов меди (I, II) в органической фазе проводили предварительную экстракцию элемента 10 мл 5%-ного раствора аммиака. Избыток аммиака нейтрализовали азотной кислотой до pH = 6, слегка подогрели до быстрого окисления меди (I) в медь (II), вносили индикатор мурексид и титровали 0,005 моль/л раствором ЭДТА до перехода окраски из желтой через изумрудную в фиолетовую [139].

Для определения содержания ионов Mn (II) и Cu (I, II) в водной фазе – рафинате, последнюю нейтрализовывали раствором 5 моль/л КОН и вели определение по вышеизложенным методам.

### *2.2.9 Изучение зависимости экстракции ионов марганца (II) от концентрации тиоцианат-ионов*

Поскольку изучение влияния кислотности среды на экстракцию ионов Mn (II) из тиоцианатных растворов проводили при фиксированной концентрации  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , то полноту извлечения элемента исследовали при различных содержаниях тиоцианата аммония и постоянной концентрации неорганической кислоты. Для этого при оптимальной концентрации компонентов системы  $\text{H}_2\text{O}$  – ГДАМ – ОК – HCl ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) вводили различные количества 2 моль/л раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , сохраняя объем водной фазы, равный 20 мл. В дальнейшем методика выполнения эксперимента оставалась без изменения, приведенная выше.

### *2.2.10 Спектрофотометрические измерения*

После полного расслаивания, органическую фазу количественно переносили в мерную колбу на 25 или 50 мл, растворяли в изопропиловом спирте и снимали кривую светопоглощения комплекса на спектрофотометре «СФ-2000» или измеряли оптическую плотность на «Unico-1200» в кюветах на 0,3-10 мм против контрольного опыта, не содержащего ионы металла.

### *2.2.11 Определение состава извлекающихся комплексных соединений*

Для установления соотношения  $\text{L}:\text{Me}^{n+}$  в экстрагируемом соединении применяли метод насыщения. Для этого в градуированные пробирки с притертыми пробками вносили навески реагента и органической кислоты, из расчета  $2,0-2,5 \times 10^{-3}$  моль каждого, в необходимых случаях вводили раствор тиоцианат-ионов и различное количество раствора неорганической соли металла. Оптимальную кислотность среды создавали введением HCl ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) определенной концентрации и добавляли дистиллированную воду до 20 мл. Приготовленные пробирки помещали на водяную баню, нагревали при 343-353 К в течение 10-15 мин, перемешивая их содержимое 3-4 раза по 30 с, охлаждали при комнатной

температуре до полного просветления водной фазы. В случае полного насыщения реагента ионами металла органическая фаза, как правило, кристаллизуется. Распределение ионов металлов между фазами изучали по вышеописанному методу.

Для установления отношения компонентов в комплексе  $L : H : Me : X$  применяли метод сдвига равновесия. Для этого в оптимальных условиях экстракции строили бипологарифмическую зависимость коэффициента распределения ионов металла от концентрации реагента, хлорид- или тиоцианат-ионов. После расслоения и охлаждения системы до комнатной температуры в органической фазе определяли концентрацию ионов металла, хлорид-(тиоцианат-) ионов по вышеописанному способу. По полученным данным строили графические зависимости  $\lg D_{Mn} - \lg C_{X^-}$ , где  $C_{X^-}$  – концентрация реагента, либо хлорид- или тиоцианат-ионов. Тангенс угла наклона такой зависимости показывает соотношение  $X^- : Me^{n+}$  в извлекаемом комплексе.

Кроме этого, во всех случаях проводили химический анализ экстрагируемого соединения на все компоненты. Для этого в оптимальных условиях экстракции добивались насыщения реагента ионами металла и в аликвотных частях изопропилового или хлороформного экстракта определяли по известным методикам все предполагаемые компоненты ( $L$ ,  $Me^{2+}$ ,  $H^+$ ,  $Cl^-$ ,  $SCN^-$ , ОК) экстрагируемого комплекса.

### 2.2.12 Определение воды в составе органической фазы

После расслаивания системы  $H_2O - ГДАМ - БК - HCl$ ;  $H_2O - ГДАМ - СК - HCl$  ( $H_2SO_4$ ) водную фазу отделяли от органической по вышеописанной схеме, отбирали точную навеску ОФ на алюминиевую одноразовую чашку и значение изменения ее массы контролировали при температуре 378 К в течение 30 минут на приборе MB 35 OHAUS. Содержание воды в составе ОФ рассчитывали с учетом присутствия неорганической и органической соли гексилдиантипирилметания. Для этого количество хлорид-ионов, органической кислоты и общую кислотность в органической фазе рассчитывали по

вышеописанному методу. Следует отметить, что при температуре 378 К испаряются не только вода, но и HCl и бензойная кислота. В отличие от последней салициловая кислота остается связанной с реагентом, что необходимо учитывать при расчете процентного содержания воды в органической фазе. Количество молекул воды рассчитывали по формуле:

$$\omega_{H_2O} = \frac{M(xH_2O)}{M(O\Phi)},$$

где ОФ – общая формула состава органической фазы:  
ГДАМ·ОК×ГДАМ·HCl×ОК×x H<sub>2</sub>O.

### 3 Определение границ расслаивания. Нахождение условий образования жидкого двухфазного равновесия

#### 3.1 Изучение процесса фазообразования в расслаивающейся системе

##### ДАА – ОК – HCl (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) – H<sub>2</sub>O

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

- границы расслаивания в широком интервале концентраций неорганических кислот;
- соотношения и концентрация органических кислот и диантипирилалканов в расслаивающейся системе;
- совместную экстракцию органических и неорганических кислот;
- концентрацию комплексообразующих веществ, активных органических добавок.

Определение границ и условий жидкого двухфазного равновесия, причин расслаивания, роль воды и органических кислот при этом и является содержанием данной главы исследования.

В качестве органических кислот исследованы: бензойная, салициловая, п-фенолсульфо кислота, орто-сульфобензойная, 3,4-диоксибензойная, метааминобензойная и ацетилсалициловая (табл. 3.1), а неорганических – хлороводородная, серная и фосфорная кислоты. В качестве органических оснований изучены производные антипирина: ДАМ, ПДАМ, БДАМ, ИБДАМ, ГДАМ и НДАМ (табл. 3.2).

В трехкомпонентной системе ДАМ – БК – вода основную часть диаграммы состояния занимает область гетерогенных смесей с твердой фазой. Расслаивание практически отсутствует, что свидетельствует об её неэффективности для практических целей.

Расслаивание фаз в четырехкомпонентной системе ДАМ – БК – HCl – вода

Таблица 3.1. Физико-химические свойства органических кислот [145-147]

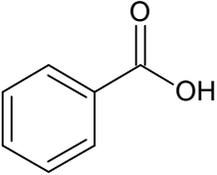
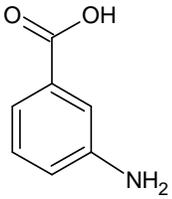
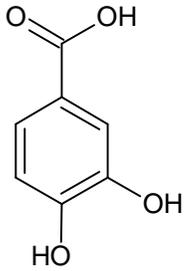
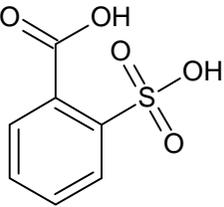
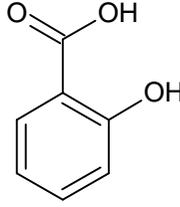
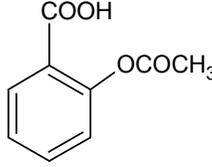
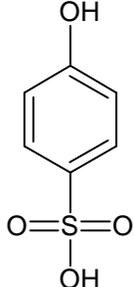
| Кислота / свойство                                      | Бензойная кислота<br> | м-аминобензойная<br> | 3,4-диоксибензойная<br> | о-сульфобензойная<br> | Салициловая кислота<br> | ацетилсалициловая кислота (аспирин)<br> | п-фенолсульфо-кислота<br> |
|---|--|---|---|--|--|--|--|
| Мол. масса, г/моль                                      | 122,12   | 137,13  | 172,13  | 256,23   | 138,12   | 180,15   | 174,17   |
| Тпл., К   | 394,70   | 446-447,00  | 472-473,00  | 341-342,00   | 432,00   | 408-409,00   | 411-415,00   |
| Ткип., К  | 522,20   | 485,40  | –   | 378,00   | 484,00   | 413,00   | –  |
| Ка  | $6,6 \cdot 10^{-5}$  | $1,8 \cdot 10^{-5}$   | $9,1 \cdot 10^{-5}$   | –  | $1,0 \cdot 10^{-3}$ (I)<br>$1,5 \cdot 10^{-14}$ (II)   | –  | –  |
| рКа   | 4,18   | 4,74  | 4,04  | –  | 3,00 (I)<br>13,82 (II)   | –  | 0,58 (I)<br>8,70 (II)  |
| Растворимость в воде при различной температуре (К), г/л | $2,9^{293}$<br>$33,1^{353}$  | $0,6^{288}$   | $1,8^{287}$<br>$2,7^{353}$  | легко растворима   | $1,8^{293}$<br>$20,5^{353}$  | $1,37^{288}$   | растворима   |

Таблица 3.2. Основные характеристики ДАМ  
и его алкильных гомологов [4]

| Реагент  | ДАМ                  | ПДАМ                 | БДАМ                 | ИБДАМ                | ГДАМ                 |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Молекулярная масса, г/моль                       | 388,0                | 430,0                | 444,0                | 444,0                | 472,0                |
| Температура плавления, К                         | 451-452,0            | 437,0                | 423,0                | 433-434,0            | 383-384,0            |
| $pK_{H^+}$                                       | 2,10                 | 3,25                 | 3,35                 | 3,35                 | 3,55                 |
| $pK_{H_2^+}$                                     | 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                |

изучали в различных разрезах в зависимости от концентрации HCl, ДАА и ОК. 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, (таблицы А.1 – А.4 приложение А) 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  $\geq 4$

моль/л ДАМ переходит в нерастворимую двухкислотную соль ДАМ·2НСl, что будет нарушать химическое равновесие в системе. Действительно, при концентрации НСl > 14% и тем более при 24% область расслаивания в изученных разрезах ДАМ – БК – НСl отсутствует.

В табл. 3.3 приведены составы и соотношения компонентов в насыщенных растворах, при которых наблюдается расслоение фаз при различных температурах.

Таблица 3.3. Составы и соотношения компонентов насыщенных растворов в четырехкомпонентных системах ДАМ – БК – НСl – Н<sub>2</sub>О

Сечение ДАМ – БК – 4,9% раствор НСl

| Изотерма 298 К                      |       |       |   |       |                               |  |
|-------------------------------------|-------|-------|---|-------|-------------------------------|--|
| Состав насыщенного раствора, масс.% |       |       | Соотношение компонентов в насыщенном р-ре |       | n <sub>D</sub> <sup>323</sup> | Равновесные фазы   |
| Р-р НСl                             | 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> <sub>1</sub> + <i>l</i> <sub>2</sub>            |
| 80,00                               | 4,50  | 15,50 | 24,60                                     | 75,40 | 1,3800                        | <i>l</i> <sub>1</sub> + <i>l</i> <sub>2</sub>            |
| 65,00                               | 8,50  | 26,50 | 30,00                                     | 70,00 | 1,4080                        | <i>l</i> <sub>1</sub> + <i>l</i> <sub>2</sub>            |
| 50,00                               | 16,00 | 34,00 | 35,10                                     | 64,90 | 1,4280                        | <i>l</i> <sub>1</sub> + <i>l</i> <sub>2</sub>            |
| 40,00                               | 24,00 | 36,00 | 38,20                                     | 61,80 |                               | <i>l</i> <sub>1</sub> + <i>l</i> <sub>2</sub> + <i>s</i> |

| Изотерма 323 К                      |       |       |   |       |                               |  |
|-------------------------------------|-------|-------|---|-------|-------------------------------|--|
| Состав насыщенного раствора, масс.% |       |       | Соотношение компонентов в насыщенном р-ре |       | n <sub>D</sub> <sup>323</sup> | Равновесные фазы   |
| Р-р НСl                             | 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> <sub>1</sub> + <i>l</i> <sub>2</sub>            |
| 80,00                               | 5,00  | 15,00 | 24,50                                     | 75,50 | 1,3960                        | <i>l</i> <sub>1</sub> + <i>l</i> <sub>2</sub>            |
| 65,00                               | 10,00 | 25,00 | 27,00                                     | 73,00 | 1,4220                        | <i>l</i> <sub>1</sub> + <i>l</i> <sub>2</sub>            |
| 50,00                               | 18,00 | 32,00 | 35,00                                     | 65,00 | 1,3620                        | <i>l</i> <sub>1</sub> + <i>l</i> <sub>2</sub>            |
| 40,00                               | 40,00 | 20,00 | 38,00                                     | 62,00 |                               | <i>l</i> <sub>1</sub> + <i>l</i> <sub>2</sub> + <i>s</i> |

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

Из приведенных данных следует, что расслаивание в значительной степени зависит как от концентрации хлороводородной кислоты, так и от температуры и соотношения компонентов BK 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.

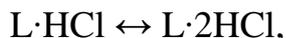
Если соотношение BK:ДАМ становится близким к единице, то расслаивание сопровождается частичным выделением бензойной кислоты в кристаллическом виде.

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

В табл. 3.4 приведены сведения о влиянии концентрации HCl на объем органической фазы в системе с BK 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» однокислотной соли  $L \cdot HCl$ , отвечающей за расслаивание системы.

Таблица 3.4. Зависимость объема органической фазы от концентрации хлороводородной кислоты в системе ДАА – БК –  $H_2O$

$$(C_{ДАА} = C_{БК} = 0,125 \text{ моль/л}, V_{\text{общ}} = 20 \text{ мл})$$

| $C_{HCl}$ , моль/л | $V_{\text{ОФ}}$ , 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  $HCl$ . Ранее [148] было показано, что в системе ДАМ –  $H_2SO_4$  –  $H_2O$  образуются труднорастворимые одно- и двузамещенные кислые соли состава  $(ДАМ \cdot H)HSO_4$  и  $(ДАМ \cdot H_2)(HSO_4)_2$ .

Таким образом, природа органической кислоты также влияет на объем и физико-химические свойства органической фазы (экспериментальные данные представлены в таблицах Б.1 – Б.3 приложение Б). Исследования показали, что расслаивающиеся системы с участием ДАМ или его алкильных гомологов и 3,4-диоксибензойной или метааминобензойной 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, пФСК, оСБК и оАцСК равен от 0,6 до 2,2 мл в широком интервале кислотности среды 0,1-6,0 моль/л HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

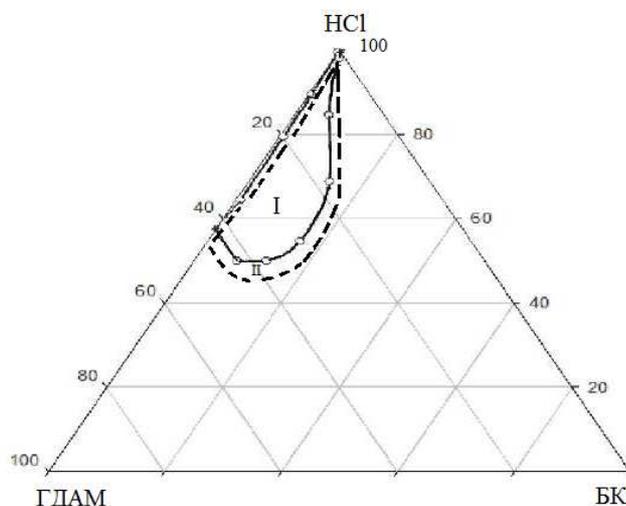


Рис. 3.1. Концентрационные границы области расслаивания в разрезе ГДАМ – БК – 7,08%-ный раствор HCl при 323 К. I – 2,0 моль/л HCl, II – 6,0 моль/л HCl

Определяя границы расслаивания в системе H<sub>2</sub>O – ДАМ (ГДАМ) – СК – HCl, необходимо отметить практически полную аналогию с растворами, содержащими БК. Так, и в том и другом случае, для ДАМ максимальная область расслаивания достигается при концентрации HCl, равной 4,9%. Концентрация ДАМ остается, при этом, без изменения и также при  $S_{\text{ДАМ}} \geq 32\%$  объем ОФ в присутствии СК уменьшается и вязкость её не позволяет измерить показатель преломления, тем более, что при  $S_{\text{HCl}} = 4,0$  моль/л расслаивание 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 расслаивания в системе H<sub>2</sub>O – ГДАМ – СК – 1,7-6,0 моль/л HCl, то ноды расположены веером на грань ГДАМ – СК, что свидетельствует о взаимодействии ГДАМ с СК с образованием соли L·НСК. Принимая во внимание значения  $pK_1$  (БК) = 4,18 и  $pK_1$  (СК) = 3,00, а также данные  $pK_{\text{H}^+}$  (ДАМ) = 2,10 и  $pK_{\text{H}^+}$  (ГДАМ) = 3,55 (табл. 3.1 и 3.2), можно допустить

большую эффективность гомологов ДАМ в образовании границ расслаивания и объема ОФ (рис. 3.1).

Можно предположить, что область расслаивания зависит от величины константы диссоциации ( $K_a$ ) органической кислоты (табл. 3.1). Действительно, если проанализировать результаты работ по расслаивающимся системам с участием нафталин-2-сульфокислоты [101, 121] или монохлоруксусной кислоты [90-93, 95, 96], то следует, что НСК и монохлоруксусная кислота, как сильные кислоты, образуют область расслаивания даже со слабым основанием – антипирином и без введения неорганических кислот ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ).

В нашем случае п-фенолсульфокислота, являясь сильной кислотой, образует также двухфазное равновесие в отсутствие хлороводородной и серной кислот. Расслаивание наблюдается в системе ПДАМ – пФСК при соотношении 4:1 (ПДАМ – 0,004 моль, пФСК – 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:пФСК = 3:2 (ПДАМ – 0,003 моль, пФСК – 0,002 моль) система переходит в трехфазную: водная фаза – твердый осадок – жидкая органическая фаза (0,8 мл) (табл. 3.5). Необходимо отметить, что в условиях избытка в системе содержания пФСК 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. 3.5). Бензойная и салициловая кислоты слабее п-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

Таблица 3.5. Зависимость фазового состояния системы ДАА – ОК – Н<sub>2</sub>О от мольного соотношения ДАА:ОК

$$(V_{\text{общ}} = 20 \text{ мл})$$

| $n_{\text{ДАА}} \text{ (моль)} : n_{\text{ОК}} \text{ (моль)}$ | 0,001 : 0,004<br>(1 : 4) | 0,003 : 0,002<br>(3 : 2) | 0,0025 : 0,0025<br>(1 : 1) | 0,004 : 0,002<br>(2 : 1) | 0,004 : 0,001<br>(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  | $l + s$                  | $l + s$                  | $l_1 + l_2$                | $l_1 + l_2$              | $l_1 + l_2$              |

расплаивание в системах с бензойной и салициловой кислотами при соотношении  $L:OK \geq 2:1$  без участия  $HCl$  и  $H_2SO_4$ .

Приведенные данные свидетельствуют о том, что расплаивание указанных систем зависит не только от силы кислоты, но и от силы основания (табл. 3.5).

Таблица 3.6. Зависимость объема органической фазы от соотношения  
реагент : органическая кислота в системе

ГДАМ – ОК –  $H_2O$  ( $\sum n_{ГДАМ+ОК} = 0,005$  моль,  $V_{общ} = 20$  мл)

| Соотношение<br>ГДАМ : ОК     | БК                   |                  | СК                   |                  | пФСК                 |                  |
|------------------------------|----------------------|------------------|----------------------|------------------|----------------------|------------------|
|                              | Фазовое<br>состояние | $V_{ОФ}$ ,<br>мл | Фазовое<br>состояние | $V_{ОФ}$ ,<br>мл | Фазовое<br>состояние | $V_{ОФ}$ ,<br>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<br>$HCl$ ) | $l_1 + l_2$          | 1,8              | $l_1 + l_2$          | 2,0              | $l_1 + l_2$          | 1,8              |
| 2 : 1 (2,0 моль/л<br>$HCl$ ) | $l_1 + l_2$          | 2,0              | $l_1 + l_2$          | 2,2              | $l_1 + l_2$          | 1,8              |

\* – суммарный объем органической и твердой фазы

Таблица 3.7. Зависимость объема органической фазы от соотношения  
реагент : органическая кислота в системе ГДАМ – ОК –  $HCl$  –  $H_2O$

( $\sum n_{ГДАМ+ОК} = 0,002$  моль,  $C_{HCl} = 1,0$  моль/л,  $V_{общ} = 20$  мл)

| Соотношение<br>ГДАМ : ОК | БК                   |                  | СК                   |                  | пФСК                 |                  |
|--------------------------|----------------------|------------------|----------------------|------------------|----------------------|------------------|
|                          | Фазовое<br>состояние | $V_{ОФ}$ ,<br>мл | Фазовое<br>состояние | $V_{ОФ}$ ,<br>мл | Фазовое<br>состояние | $V_{ОФ}$ ,<br>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              |

Процессы фазообразования в системах ГДАМ – ОК – H<sub>2</sub>O и ГДАМ – ОК – HCl – H<sub>2</sub>O изучены в зависимости от соотношения ГДАМ : ОК и представлены в табл. 3.6, 3.7. Исследования проведены с применением метода изомолярных серий в общем объеме системы 20 мл.

Как видно из табл. 3.6, 3.7, 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 основания в эту фазу в виде неорганической и органической соли (L·HCl, L·HOOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, L·HOOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH). 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 [4, 5], 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·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, пФСК и HCl. Полученные результаты приведены в табл. 3.8 и 3.9. 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 двухкислотную соль (L·2HCl).

Таблица 3.8. Зависимость концентрации ионов водорода, хлорид-ионов и реагента от соотношения реагент : органическая кислота в системе с ГДАМ ( $\sum n_{\text{ГДАМ+ОК}} = 0,005$  моль,  $C_{\text{HCl}} = 0,5$  моль/л,  $V_{\text{общ}} = 20$  мл)

| Органическая кислота | L : ОК | C(H <sup>+</sup> ), моль/л | C(Cl <sup>-</sup> ), моль/л | C(ОК), 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         |
| пФСК                 | 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 3.9. Зависимость концентрации ионов водорода, хлорид-ионов и реагента от соотношения реагент : органическая кислота в системе с НДАМ ( $\sum n_{\text{НДАМ+ОК}} = 0,005$  моль,  $C_{\text{HCl}} = 0,5$  моль/л,  $V_{\text{общ}} = 20$  мл)

| Органическая кислота | L : ОК | C(H <sup>+</sup> ), моль/л | C(Cl <sup>-</sup> ), моль/л | C(ОК), 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         |
| пФСК                 | 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         |

Как следует из таблиц, при прочих равных условиях, с ростом концентрации органической кислоты повышается общая кислотность органической фазы по сравнению с расчетными значениями  $[H^+]_{\text{общ}}$  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 ПФСК, хорошо растворимая в воде, подавляет экстракцию хлороводородной кислоты, вследствие чего органическая фаза преимущественно содержит соль реагента с ПФСК.

Содержание в экстракте хлорид-ионов уменьшается в ряду систем ПФСК < 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 расслаивающейся системе с ПФСК наблюдается преобладание соли реагента с органической кислотой, поэтому можно предположить, что экстракция хлоридных ацидокомплексов металлов в системе ГДАМ – СК (БК) – HCl – H<sub>2</sub>O будет протекать полнее, чем в присутствии ПФСК.

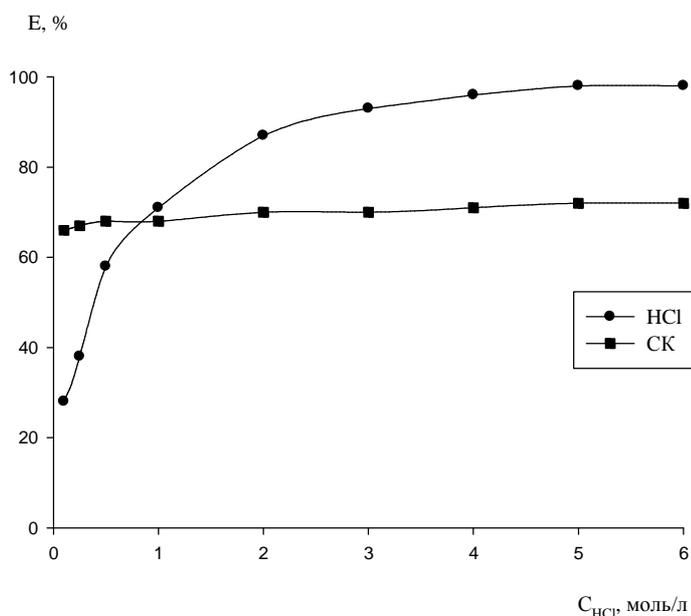


Рис. 3.2. Экстракция хлороводородной и салициловой кислот в ОФ в зависимости от концентрации HCl в водной фазе  
(C<sub>СК</sub> = C<sub>ГДАМ</sub> = 0,1 моль/л; V<sub>общ</sub> = 20 мл)

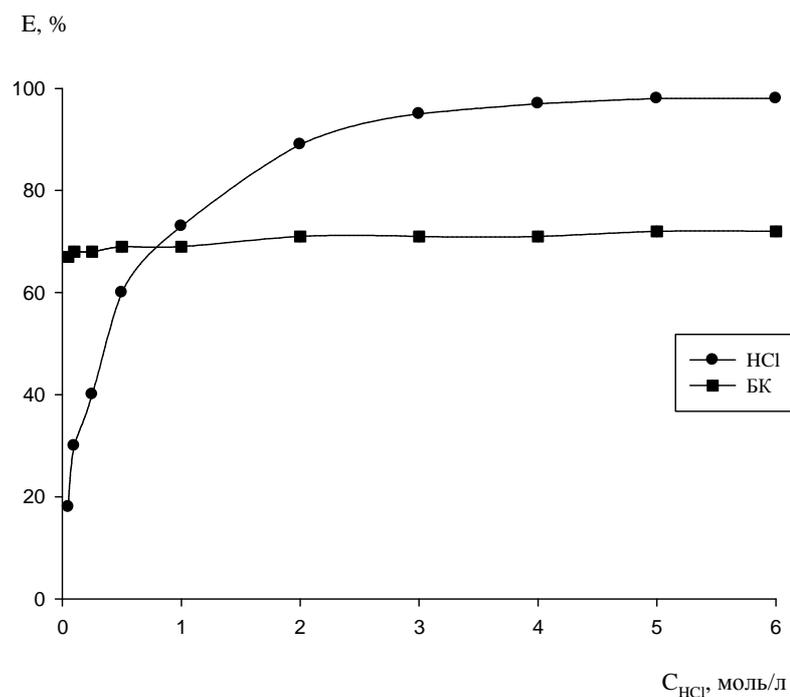


Рис. 3.3. Экстракция хлороводородной и бензойной кислот в ОФ в зависимости от концентрации  $\text{HCl}$  в водной фазе ( $C_{\text{БК}} = C_{\text{ГДАМ}} = 0,1$  моль/л;  $V_{\text{общ}} = 20$  мл)

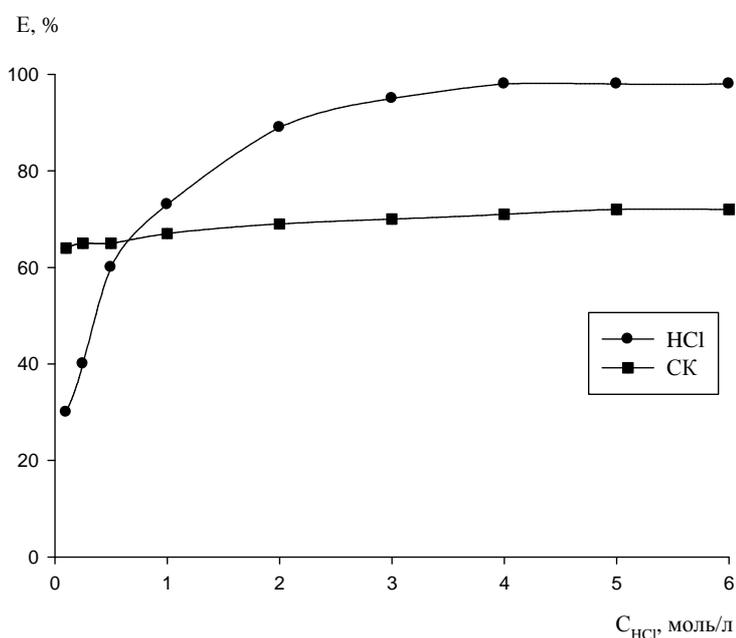


Рис. 3.4. Экстракция хлороводородной и салициловой кислот в расслаивающейся системе  $\text{НДАМ} - \text{СК} - \text{H}_2\text{O}$  от концентрации  $\text{HCl}$  в водной фазе ( $C_{\text{СК}} = C_{\text{НДАМ}} = 0,1$  моль/л;  $V_{\text{общ}} = 20$  мл)

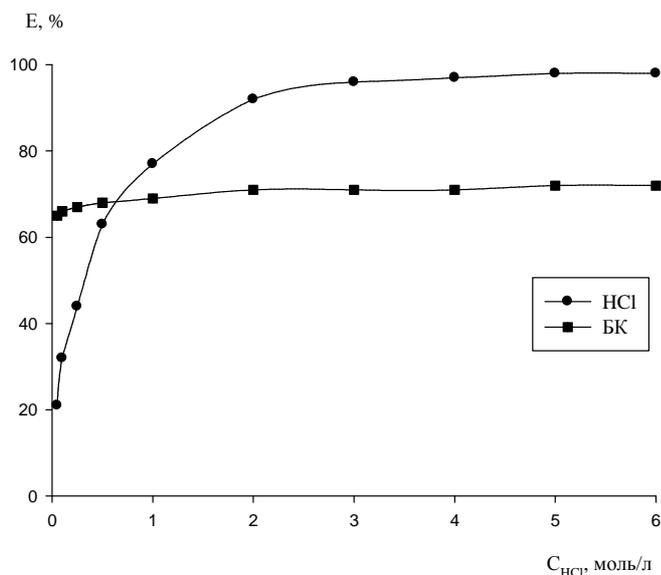


Рис. 3.5. Экстракция хлороводородной и бензойной кислот в расслаивающейся системе НДАМ – БК –  $H_2O$  от концентрации  $HCl$  в водной фазе ( $C_{БК} = C_{НДАМ} = 0,1$  моль/л;  $V_{общ} = 20$  мл)

На рис. 3.2-3.5 приведены сведения об экстракции солянокислой соли реагентов (ГДАМ, НДАМ) и их органической соли с БК (СК). Как следует из рисунков, с увеличением концентрации  $HCl > 0,5$  моль/л экстракция  $HCl$  возрастает. Так, в условиях  $HCl > 3-4$  моль/л извлечение соли  $L \cdot HCl$  превышает 90%, что предполагает совместную экстракцию  $L \cdot HCl$  и  $L \cdot 2HCl$ . 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  $pK_a = 4,00-3,00$ . Если сравнить полученные данные с распределением ДАМ в присутствии БК и СК, приведенные в работе [114], 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  $[Me^nX_m]^{m-n}$ .

Для изучения природы и состава органической фазы в расслаивающихся системах ГДАМ – СК (БК, пФСК) – HCl – H<sub>2</sub>O, проводили анализ на содержание реагента, органической кислоты, солянокислой и органической солей реагента и воды.

Таблица 3.10. Результаты содержания воды и реагента в органической фазе в системе ГДАМ – ОК – HCl – H<sub>2</sub>O ( $n_{ГДАМ} = n_{ОК} = 0,0025$  моль,  $C_{HCl} = 2,0$  моль/л,  $V_{общ} = 20$  мл,  $T = 378$  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 <sub>2</sub> O, г | число молекул H <sub>2</sub> O в ОФ |
|------|-------------------------|---------------------------|----------------------------|-------------|------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| БК   | 1,336                   | 1,011                     | 0,325                      | 0,065       | 0,246      | 0,014                          | 1,0±0,4                             |
| СК   | 1,802                   | 1,437                     | 0,365                      | 0,064       | 0,276      | 0,025                          | 1,6±0,4                             |
| пФСК | 1,727                   | 1,215                     | 0,512                      | 0,031       | 0,328      | 0,078                          | 6,0±0,4                             |

$\tau$  – время выпаривания навески органической фазы

Данные, представленные в таблице 3.10 свидетельствуют о том, что реагент, солянокислая соль и салицилат (бензоат, парафенолсульфат) гексилдиантипирилметания остаются в органической фазе, количество которых определяли потенциометрически или алкаиметрически с индикатором бромкрезоловым зеленым. Содержание воды определяли на весовом анализаторе влажности. Вода обеспечивает протекание химических реакций и расслаивание систем с БК, СК и пФСК с образованием подвижной, удобной для проведения экстракции органической фазы. Количество воды в указанных системах не превышает 1,0±0,4; 1,6±0,4; 6,0±0,4 молекул, соответственно. При этом необходимо отметить, что вместе с водой испаряется HCl и бензойная кислота, СК и пФСК в отличие от бензойной остаются в экстракте.

Анализ ОФ на содержание HCl и ОК позволил методом численной интерполяции (таблицы В.1 – В.6 приложение В) 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:

$$m_{\text{БК(СК)}} = V_{\text{т.э (NaOH)}} \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{э БК(СК)}} \cdot 10^{-3}$$

Содержание HCl и БК (СК) при совместном присутствии рассчитывали согласно приведенным равенствам:

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

$$m_{\text{БК(СК)}} = (V_{2(\text{NaOH})} - V_{1(\text{NaOH})}) \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{э БК(СК)}} \cdot 10^{-3},$$

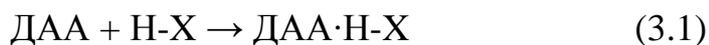
где  $M_{\text{э}}$  – молярная масса эквивалента вещества, равная произведению его фактора эквивалентности на молекулярную массу.

Анализ водной фазы после расслоения показал незначительное наличие в ней растворенного реагента. Его количество зависит от силы органической кислоты и уменьшается в ряду пФСК < СК < БК.

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:



(где X= - OОСС<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, - OОСС<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH, - SO<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH);

- во всех реакциях принимает участие вода.

### 3.2 Фазообразование в системе ДАА – ОК – HCl (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) – NH<sub>4</sub>SCN – H<sub>2</sub>O

Как отмечалось выше, на процесс фазообразования в расслаивающихся водных системах оказывают влияние природа и концентрация органических кислот и оснований, неорганической кислоты, отношение органических компонентов и концентрация комплексообразующих лигандов. Подтверждением этого служат результаты по расслаиванию водных систем, содержащих ДАА, тиоцианат- ионы, органическую, серную или хлороводородную кислоты и воду.

Эксперименты проводили по схеме, приведенной в главе 2.

В качестве реагентов исследовали ДАМ и ГДАМ.

Установлено, если в водную фазу, содержащую 0,25 моль/л раствор NH<sub>4</sub>SCN, не вводить H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или HCl кислоты, то расслаивание отсутствует в случае ДАМ и, наоборот, в системе с ГДАМ наблюдается жидкое двухфазное равновесие. То есть, водные тиоцианатные растворы в присутствии ГДАМ ведут себя аналогично хлоридным. Общие сведения по расслаиванию приведены в табл. 3.11.

Таблица 3.11. Фазовые состояния в системах ДАА – ОК – NH<sub>4</sub>SCN – H<sub>2</sub>O (C<sub>ОК</sub> = C<sub>ДАА</sub> = 0,125 моль/л, n<sub>ДАА</sub> : n<sub>ОК</sub> = 1:1, C(NH<sub>4</sub>SCN) = 0,25 моль/л, V<sub>общ</sub> = 20 мл, T = 353 К)

| ДАА : ОК    | V <sub>оф</sub> , мл | Фазовое состояние               |
|-------------|----------------------|---------------------------------|
| ДАМ : БК    | –                    | 1 + s                           |
| ГДАМ : БК   | 1,0                  | l <sub>1</sub> + l <sub>2</sub> |
| ДАМ : СК    | –                    | 1 + s                           |
| ГДАМ : СК   | 1,2                  | l <sub>1</sub> + l <sub>2</sub> |
| ДАМ : пФСК  | –                    | 1 + s                           |
| ГДАМ : пФСК | 0,8                  | l <sub>1</sub> + l <sub>2</sub> |

При введении в систему ДАМ (ГДАМ) – ОК – NH<sub>4</sub>SCN – H<sub>2</sub>O хлороводородной кислоты, наблюдается расслаивание в широком интервале концентрации HCl.

Как следует из табл. 3.12,  $pK_1$  органической кислоты влияет на объем ОФ. Максимальные границы расслаивания наблюдаются с салициловой кислотой и для ГДАМ при  $C_{HCl} = 0,01 - 2,00$  моль/л.

Таблица 3.12. Влияние концентрации HCl на объем органической фазы ( $C_{OK} = C_{ДАА} = 0,125$  моль/л,  $C(NH_4SCN) = 0,25$  моль/л,  $V_{общ} = 20$  мл,  $T = 353$  К)

| $C_{HCl}$ ,<br>моль/л | $V_{ОФ}$ , мл |     |      |      |     |      |
|-----------------------|---------------|-----|------|------|-----|------|
|                       | ДАМ           |     |      | ГДАМ |     |      |
|                       | БК            | СК  | пФСК | БК   | СК  | пФСК |
| 0,01                  | 0,7           | 1,0 | 0,7  | 1,2  | 1,4 | 0,8  |
| 0,05                  | 0,9           | 1,2 | 0,7  | 1,2  | 1,6 | 0,8  |
| 0,10                  | 1,0           | 1,4 | 0,8  | 1,2  | 1,6 | 1,1  |
| 0,25                  | 1,2           | 1,4 | 0,8  | 1,4  | 1,6 | 1,1  |
| 0,50                  | 1,2           | 1,4 | 0,8  | 1,4  | 1,6 | 1,1  |
| 1,00                  | 1,2           | 1,4 | 0,8  | 1,3  | 1,6 | 0,9  |
| 2,00                  | 1,1           | 1,4 | 0,7  | 1,3  | 1,5 | 0,8  |

Таблица 3.13. Влияние концентрации неорганических кислот на объем органической фазы

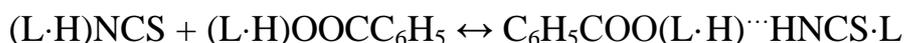
( $C_{ДАА} = C_{БК} = 0,1$  моль/л,  $C(NH_4SCN) = 0,25$  моль/л,  $V_{общ} = 20$  мл,  $T = 353$  К)

| $C_{H+}$ ,<br>моль/л | $V_{ОФ}$ , мл |                                |                                |      |                                |                                |
|----------------------|---------------|--------------------------------|--------------------------------|------|--------------------------------|--------------------------------|
|                      | ДАМ           |                                |                                | ГДАМ |                                |                                |
|                      | HCl           | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | HCl  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> |
| 0,01                 | 0,5           | 1,1                            | 0,8                            | 1,1  | 1,2                            | 1,0                            |
| 0,1                  | 1,0           | 1,1                            | 1,0                            | 1,2  | 1,4                            | 1,2                            |
| 0,25                 | 1,0           | 1,2                            | 1,1                            | 1,4  | 1,6                            | 1,2                            |
| 0,50                 | 1,2           | 1,2                            | 1,2                            | 1,4  | 1,6                            | 1,4                            |
| 1,00                 | 1,2           | 1,3                            | 1,0                            | 1,4  | 1,5*                           | 1,2                            |
| 2,00                 | 1,2           | 1,2                            | 0,9                            | 1,3  | 1,4*                           | 1,2                            |

\* – наблюдается окисление тиоцианат-ионов.

Следует отметить, что при охлаждении расслаивающейся системы до комнатной температуры (298 К) органическая фаза переходит в твердую

компактную массу. Анализ твердой фазы показал наличие в ней тиоцианатных солей ( $\text{ДАА} \cdot n\text{HSCN}$ ,  $n \geq 1$ ) и солей ОК с ДАА постоянного состава. То есть, в указанной расслаивающейся системе при 353 К образуется жидкая органическая фаза-расплав, которая при охлаждении переходит в твердую фазу. Такая же закономерность сохраняется и в присутствии других неорганических кислот. В табл. 3.13 приведены сведения о влиянии на процесс расслаивания концентрации хлороводородной, серной и фосфорной кислот. Как следует из таблицы, в присутствии фосфорной кислоты объем расплава незначительно меньше объема, образованного в случае  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . По-видимому, это связано с невысокой константой диссоциации ( $K^I_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 7,6 \cdot 10^{-3}$  [138]), с одной стороны, а с другой – фосфорная кислота относится к мягким кислотам и не склонна к образованию с жесткими основаниями – ДАА – фосфатной соли  $(\text{LH})\text{H}_2\text{PO}_4$ . Таким образом, в расплаве преимущественно образуются тиоцианатные соли  $\text{L} \cdot n\text{HSCN}$  и соли органических кислот с ДАА. При этом тиоцианатная соль реагента растворяется в его соли, например, с БК с образованием микрофазы сложного состава:



Результаты проведенных исследований позволили выявить следующие закономерности:

- увеличение силы органического основания в ряду ДАМ – ГДАМ приводит к повышению способности реагента образовывать в присутствии ОК и тиоцианат-ионов область устойчивого жидкого двухфазного равновесия при  $T = 353 \text{ K}$ ;
- введение неорганических кислот расширяет границы расслаивания. Более сильное основание, при прочих равных условиях, обеспечивает образование расплава большего объема;
- сильные органические кислоты (пФСК, оСБК, СК и др.) в присутствии тиоцианат-ионов образуют с ДАА двухфазное равновесие в отсутствие неорганических кислот;
- ОФ-расплав может служить экстрагентом макроколичеств ионов металлов и быть эффективной для концентрирования их микроколичеств.

#### 4 Особенности распределения ионов марганца (II) и меди (I, II) в расслаивающихся системах без органического растворителя

Ионы марганца (II), тяготея к высокоспиновым октаэдрическим комплексам, несклонны к образованию устойчивых тетраэдрических комплексных анионов, например  $[\text{MnCl}_4]^{2-}$  [149].

Вместе с этим авторами работы [150] признано существование в водном растворе комплексов  $\text{MnCl}^+$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_3^-$  и определены их константы устойчивости. Численные значения для стабильных констант следующие:  $\text{pK}_1[\text{MnCl}^+] = 3,85 \pm 0,15$ ;  $\text{pK}_2[\text{MnCl}_2] = 1,80 \pm 0,10$ ;  $\text{pK}_3[\text{MnCl}_3^-] = 0,44 \pm 0,08$ ;  $\text{pK}_4[\text{MnCl}_4]^{2-} = 0,179$ . Согласно приведенным величинам, хлоридный ацидокомплекс  $[\text{MnCl}_4]^{2-}$  имеет самое низкое значение константы устойчивости, что должно повлиять на степень его извлечения протонированной формой реагента.

В работе М.Дегтева и др. [133] приведены сведения об экстракции комплекса  $(\text{LH})_2[\text{MnCl}_4]$  в 1,2-дихлорэтан в присутствии ГДАМ из растворов 7-8 моль/л HCl. Отсутствие в литературе других публикаций и стало предметом возможности применения расслаивающейся многокомпонентной системы диантипирилалкан (ДАА) – органическая кислота – неорганическая кислота – вода для извлечения макро- или микроколичеств марганца. В связи с этим необходимо было выявить различия в экстракции Mn (II) из растворов HCl в органический растворитель и результатами, полученными в расслаивающейся системе в присутствии БК или СК с одним и тем же реагентом – ГДАМ.

##### 4.1 Изучение распределения ионов металлов в расслаивающихся системах ДАА – СК – неорганическая кислота – вода

Результаты изучения закономерностей распределения  $2,0 \times 10^{-4}$  моль ионов марганца (II) в системах ДАА – СК – HCl – H<sub>2</sub>O представлены на рис. 4.1.

Как следует из рис. 4.1, максимальную экстракцию марганца (60%) обеспечивают НДАМ, ГДАМ и БДАМ в условиях 6-7 моль/л HCl. ПДАМ и тем более ДАМ неэффективны поскольку степень извлечения ионов металла не

превышает 7,1%. БДАМ и другие высшие гомологи обладают большей экстракционной способностью по той причине, что являются более сильными основаниями, по сравнению с ДАМ и ПДАМ [13], и в условиях 6-7 моль/л HCl образуют растворимую двухкислотную соль ( $L \cdot 2HCl$ ) реагента. Последняя, вследствие химического равновесия  $L \cdot 2HCl \leftrightarrow L \cdot HCl + HCl$ , не препятствует извлечению хлоридного ацидокомплекса марганца. И, наоборот, ДАМ и ПДАМ в условиях  $C_{HCl} > 4$  моль/л образуют нерастворимую двухкислотную соль, которая выделяется в осадок, что и является причиной слабой экстракции ионов Mn(II).

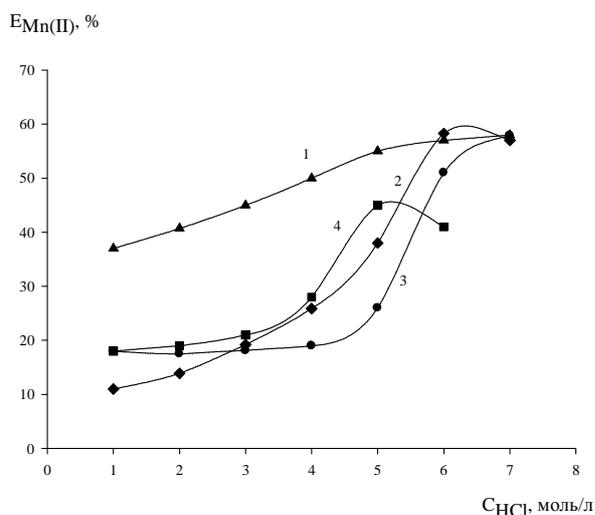


Рис. 4.1. Зависимость степени извлечения ионов марганца (II) от концентрации HCl в системе ДАА – СК – HCl – H<sub>2</sub>O. 1 – НДАМ, 2 – ГДАМ, 3 – БДАМ, 4 – ИБДАМ ( $n_{ДАА} = n_{СК} = 0,0025$  моль,  $C_{Mn} = 0,01$  моль/л,  $V_{общ} = 20$  мл)

Особенностью расслаивающихся систем с участием салициловой кислоты и алкильных гомологов ДАМ является высокая вязкость образующейся микрофазы, объемом 1,8 мл.

Исследования по экстракции разновалентных форм меди (I, II) показали, что их распределение находится в полном соответствии с их константами устойчивости  $pK[CuCl_2]^- = 5,35$  и  $pK[CuCl_3]^- = - 2,1$  [138]. Из приведенных данных очевидно, что ионы меди (I) должны извлекаться лучше, чем ионы меди (II).

Действительно медь (I) количественно экстрагируется в широком интервале концентраций HCl (0,5-4,0 моль/л) (рис. 4.2). При этом БДАМ является наиболее эффективным реагентом по сравнению с ПДАМ и ДАМ.

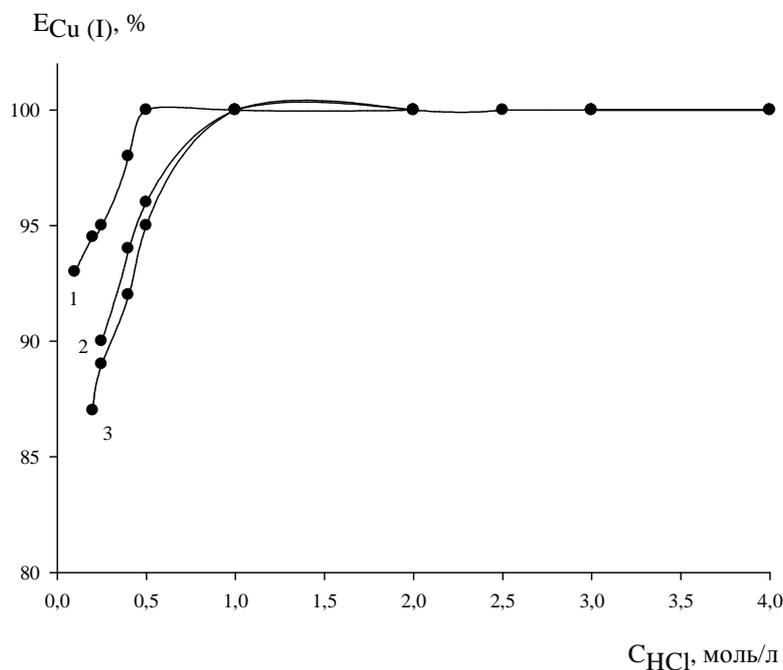


Рис. 4.2. Зависимость степени извлечения ионов меди (I) от концентрации HCl в системе ДАА – СК – HCl – H<sub>2</sub>O. 1 – БДАМ, 2 – ПДАМ, 3 – ДАМ ( $n_{ДАА} = n_{СК} = 0,0025$  моль,  $C_{Cu(I)} = 0,01$  моль/л,  $V_{общ} = 20$  мл)

Зависимость степени извлечения ионов меди (II) от концентрации хлороводородной кислоты и используемого реагента приведена на рис. 4.3.

Как следует из рисунка, максимальное извлечение ионов меди (II) наблюдается при кислотности HCl, равной для ДАМ – 3,0 моль/л, БДАМ – 4,0 моль/л и 4,0-6,0 моль/л для ГДАМ и НДАМ. Степень извлечения составляет для ДАМ – 22,1%, БДАМ – 58,0%, ГДАМ и НДАМ – 60,0 и 65,0%, соответственно. Уменьшение извлечения Cu (II) в присутствии ДАМ связано с переходом реагента в нерастворимую двухкислотную соль, не извлекающую малоустойчивые комплексные анионы меди (II).

Из приведенных данных (рис. 4.1 и 4.3) следует, что кривые экстракции Mn (II) и Cu (II) практически идентичны по степени извлечения элементов, при этом

наблюдается некоторое улучшение извлечения меди (II) при высоких концентрациях HCl по сравнению с ионами марганца (II).

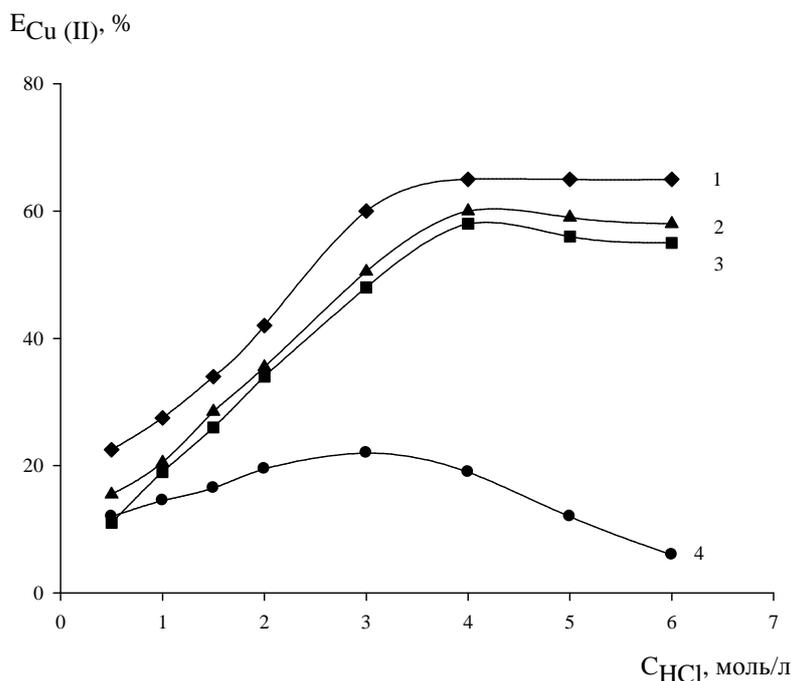


Рис. 4.3. Зависимость степени извлечения ионов меди (II) от концентрации HCl в системе ДАА – СК – HCl – H<sub>2</sub>O. 1 – НДАМ, 2 – ГДАМ, 3 – БДАМ, 4 – ДАМ ( $n_{ДАА} = n_{СК} = 0,0025$  моль,  $C_{Cu(II)} = 0,01$  моль/л,  $V_{общ} = 20$  мл)

#### 4.2 Распределение ионов металлов в расслаивающихся системах

##### ДАА – БК – неорганическая кислота – вода

Исследование экстракции марганца (II) в расслаивающихся системах ДАА – БК – HCl – H<sub>2</sub>O проведено при аналогичных условиях, применяемых для системы с участием салициловой кислоты, HCl и воды.

В системах с БК в присутствии ДАМ, ГДАМ и НДАМ увеличение концентрации хлороводородной кислоты до 0,5-1,0 моль/л приводит к повышению экстрагируемости ионов марганца (II) (рис. 4.4). Максимальное извлечение для ДАМ наблюдается при  $C_{HCl}$ , равной 1,0 моль/л, и составляет 41,6%. В присутствии ГДАМ извлечение возрастает до 87,0% и при более низкой концентрации HCl, равной 0,5 моль/л. Экстракция другими реагентами, например ПДАМ и ИБДАМ не превышает 21,0% и 36,0%, соответственно, что связано с их меньшей основностью по сравнению с ГДАМ и тем более НДАМ. Так, извлечение ионов Mn (II) последним составляет 92,0-93,0%.

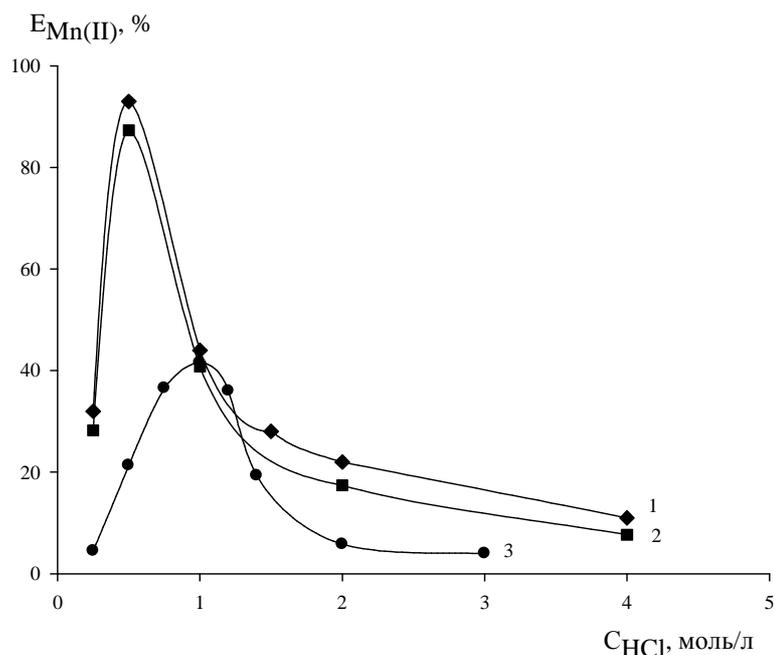


Рис. 4.4. Зависимость степени извлечения ионов марганца (II) от концентрации HCl в системе ДАА – БК – HCl – H<sub>2</sub>O. 1 – НДАМ, 2 – ГДАМ, 3 – ДАМ

( $n_{ДАА} = n_{БК} = 0,0025$  моль,  $C_{Mn} = 0,01$  моль/л,  $V_{общ} = 20$  мл)

#### 4.3 Изучение распределения ионов металлов в расслаивающихся системах ДАА – пФСК (оСБК, оАцСК) – неорганическая кислота – вода

Как и в рассмотренных выше случаях, органическая фаза в системе ДАА – пФСК – HCl – H<sub>2</sub>O образуется при нагревании до 353 К в течение 15-20 мин и при перемешивании в течение 2-х мин. При этом можно было допустить, что пФСК в силу строения молекулы не будет давать внутрикомплексные соединения с ионами марганца (II) и, тем самым, не будет оказывать конкуренцию извлечению его хлоридным комплексным анионам с протонированной формой реагентов. Последнее обстоятельство позволяет установить роль органической кислоты в химизме образования ОФ и в механизме распределения хлоридных ацидокомплексов марганца.

Полученные результаты в системе с пФСК свидетельствуют о том, что экстракция Mn(II) гомологами ДАМ – БДАМ и ГДАМ не превышает 25,0-37,0%. При этом ГДАМ максимально экстрагирует Mn(II) из слабокислых растворов HCl (0,5 моль/л), а БДАМ в интервале HCl, равном 1,5-2,0 моль/л (рис. 4.5).

Приведенные результаты свидетельствуют о меньшей экстракционной способности расслаивающейся системы с пФСК по сравнению с БК. По-видимому, это связано с большей растворимостью пФСК в воде и, как следствие, большим содержанием воды в органической фазе. Последнее и является причиной уменьшения степени извлечения Mn (II).

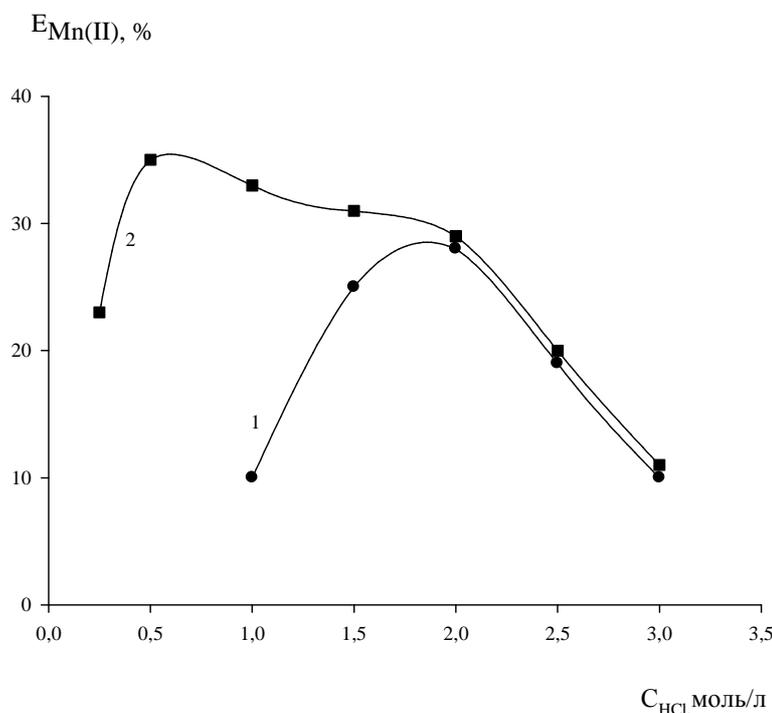


Рис. 4.5. Зависимость степени извлечения ионов марганца (II) от концентрации HCl в системе ДАА – пФСК – HCl – H<sub>2</sub>O. 1 – БДАМ, 2 – ГДАМ ( $n_{ДАА} = n_{пФСК} = 0,0025$  моль,  $C_{Mn} = 0,01$  моль/л,  $V_{общ} = 20$  мл)

Замена пФСК на о-ацетилсалициловую кислоту практически не изменила степень экстракции марганца (II), которая в лучшем случае составляет для ГДАМ  $\approx 31,0-32,0\%$ . Поведение ДАМ и других его гомологов ПДАМ, ИБДАМ обеспечивают извлечение на уровне  $23,0-25,0\%$ . Низкую степень извлечения элемента можно объяснить той же причиной, что и в случае применения пФСК.

Сведения о распределении ионов марганца (II) в расслаивающихся системах реагентов группы ДАА и постоянного кислотного компонента орто-сульфобензойной кислоты в зависимости от концентрации HCl приведены в табл. 4.1.

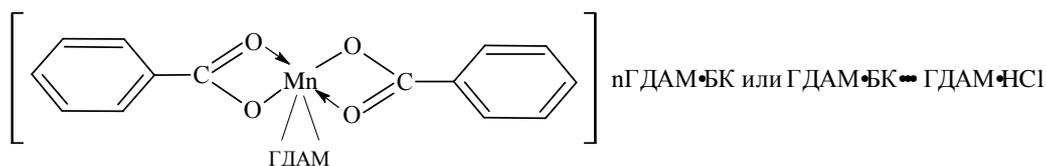
Таблица 4.1. Распределение ионов марганца (II) в расслаивающейся системе ДАА – оСБК – HCl – H<sub>2</sub>O ( $n_{\text{ДАА}} = n_{\text{оСБК}} = 0,0025$  моль,  $C_{\text{Mn}} = 0,01$  моль/л,  $V_{\text{общ}} = 20$  мл)

| $C_{\text{HCl}}$ ,<br>моль/л | ДАМ                  |      | ПДАМ                 |      | ИБДАМ                           |      | ГДАМ                            |      |
|------------------------------|----------------------|------|----------------------|------|---------------------------------|------|---------------------------------|------|
|                              | Фазовое<br>состояние | E, % | Фазовое<br>состояние | E, % | Фазовое<br>состояние            | E, % | Фазовое<br>состояние            | E, % |
| 0,1                          | 1 + s                | -    | 1 + s                | -    | 1 <sub>1</sub> + 1 <sub>2</sub> | 19,3 | 1 <sub>1</sub> + 1 <sub>2</sub> | 39,8 |
| 0,2                          | 1 + s                | -    | 1 + s                | -    | 1 <sub>1</sub> + 1 <sub>2</sub> | 36,4 | 1 <sub>1</sub> + 1 <sub>2</sub> | 80,5 |
| 0,4                          | 1 + s                | -    | 1 + s                | -    | 1 <sub>1</sub> + 1 <sub>2</sub> | 25,0 | 1 <sub>1</sub> + 1 <sub>2</sub> | 38,6 |
| 0,5                          | 1 + s                | -    | 1 + s                | -    | 1 <sub>1</sub> + 1 <sub>2</sub> | 22,7 | 1 <sub>1</sub> + 1 <sub>2</sub> | 25,0 |
| 0,8                          | 1 + s                | -    | 1 + s                | -    | 1 + s                           | -    | 1 <sub>1</sub> + 1 <sub>2</sub> | 12,0 |
| 1,0                          | 1 + s                | -    | 1 + s                | -    | 1 + s                           | -    | 1 <sub>1</sub> + 1 <sub>2</sub> | <1,0 |
| 2,0                          | 1 + s                | -    | 1 + s                | -    | 1 + s                           | -    | 1 + s                           | -    |
| 4,0                          | 1 + s                | -    | 1 + s                | -    | 1 + s                           | -    | 1 + s                           | -    |
| 6,0                          | 1 + s                | -    | 1 + s                | -    | 1 + s                           | -    | 1 + s                           | -    |

Как следует из таблицы, ДАМ и ПДАМ в присутствии оСБК не образуют жидкую двухфазную систему в интервале концентраций HCl, равном 0,1-6,0 моль/л. При этом наблюдается гетерогенная система из водного раствора и крупнокристаллического осадка белого цвета.

Жидкое двухфазное равновесие возникает только в растворе с алкильными гомологами диантипирилметана – ИБДАМ или ГДАМ в интервале концентрации HCl 0,1-0,5 моль/л для ИБДАМ и 0,1-0,8 моль/л для ГДАМ. При этом максимальная экстракция ионов марганца (II) в случае ИБДАМ – 36,4%, а в присутствии ГДАМ – 80,5%. Максимум экстракции и в том и другом случае наблюдается при  $C_{\text{HCl}}$ , равной 0,2 моль/л. То есть повторяется аналогия в кривых экстракции марганца (II) в системах с бензойной и орто-сульфобензойной кислотами. Невысокая устойчивость комплексных ионов ( $pK_3[\text{MnCl}_3]^- = 0,44 \pm 0,08$ ;  $pK_4[\text{MnCl}_4]^{-2} = 0,179$ ) и вдвое уменьшение степени извлечения при повышении кислотности среды (HCl) от 0,2 до 0,4 моль/л для оСБК и от 0,5 до 1,0 моль/л в случае БК дает основание предположить другой механизм комплексообразования и экстракции ионов марганца (II). Например, вместо

экстракции металлхлоридного комплексного аниона с протонированной формой ГДАМ или его аналога – экстракцию по механизму карбоновых кислот с одновременным внедрением молекулы ГДАМ во внутреннюю координационную сферу иона марганца (II). При этом координационное число Mn (II) может быть максимальным и равно 6, включая две молекулы БК и одну молекулу ГДАМ. Во внешней сфере будут находиться n молекул сольватирующей соли бензоата гексилдиантипирилметания или более сложного соединения последнего с хлоридной солью ГДАМ. Действительно,



анализируя экстракцию Mn (II) и Cu (II) ДАМ и его гомологами, можно отметить, что наблюдается аналогия в кривых экстракции указанных ионов из хлоридных растворов в присутствии салициловой или бензойной кислот. Если сравнить константы устойчивости  $pK[MnCl_4]^{-2} = 0,179$  и  $pK_4[CuCl_3]^{-} = - 2,1$ , то очевидно должно быть слабое извлечение и того и другого комплексного аниона (рис. 4.1, 4.3).

#### 4.4 Влияние неорганических солей на экстракцию марганца (II) и меди (II) в системе ДАА – СК – HCl – XY – H<sub>2</sub>O

В системе с гексилдиантипирилметаном и салициловой кислотой, в условиях постоянной концентрации HCl, равной 4,0 моль/л, изучено влияние неорганических солей на распределение марганца (II). Дополнительную концентрацию хлорид-ионов создавали введением высаливателей – хлоридов натрия, калия, аммония, лития, магния и кальция.

На рис. 4.6 представлено влияние применяемых высаливателей на экстракцию ионов марганца (II) в системе ДАА – СК – HCl – H<sub>2</sub>O.

Введение в систему хлоридов щелочных ионов металлов и аммония не только не оказало положительного влияния на извлечение ионов марганца (II), но и уменьшило степень его извлечения (NH<sub>4</sub>Cl, LiCl, NaCl) по сравнению с экстракцией в отсутствие неорганических солей.

На кривых экстракции наблюдается минимум извлечения ионов марганца (II) при концентрации хлоридов натрия, лития и аммония в водном растворе, равной 0,05-0,50 моль/л. Коэффициент активности последних при малой их концентрации в растворе влияет на образование и объем органической фазы, а, следовательно, на степень извлечения химического элемента. Например, при 298 К коэффициент активности NaCl при концентрации 0,1 моль/кг равен 0,77, а с ростом его содержания в растворе коэффициент уменьшается до 0,65 при 1,0 моль/кг [146].

В присутствии хлоридов щелочных металлов только KCl при концентрации хлорид-ионов 1,4 моль/л обеспечивает максимальное извлечение марганца (II) на 68%.

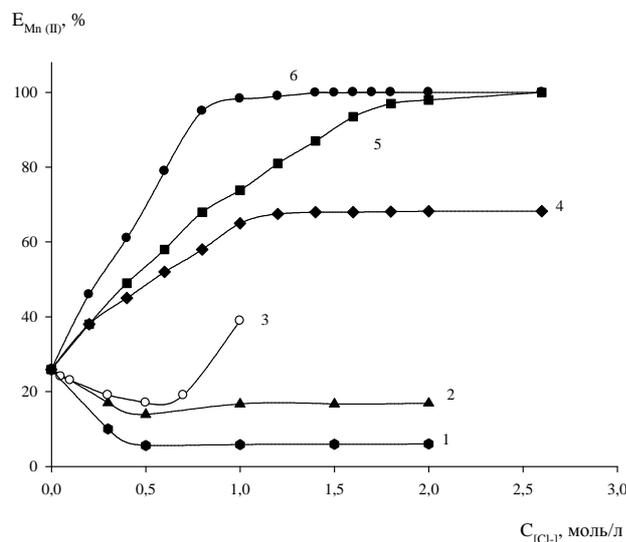


Рис. 4.6. Зависимость степени извлечения ионов марганца (II) от концентрации хлорид-ионов в системе ГДАМ – СК – HCl – XY – H<sub>2</sub>O.

1 – NH<sub>4</sub>Cl, 2 – LiCl, 3 – NaCl, 4 – KCl, 5 – CaCl<sub>2</sub>, 6 – MgCl<sub>2</sub> ( $n_{\text{ГДАМ}} = n_{\text{СК}} = 0,0025$  моль,  $C_{\text{Mn}} = 0,01$  моль/л,  $C_{\text{HCl}} = 4,0$  моль/л,  $V_{\text{общ}} = 20$  мл)

Полученные результаты (рис. 4.6) свидетельствуют о том, что в системе с салициловой кислотой только в присутствии хлоридов магния и кальция происходит количественная экстракция марганца при их концентрации 0,75 и 2,0 моль/л, соответственно. Хлориды магния и кальция не только увеличивают содержание хлорид-ионов, способствующих образованию комплексных анионов

$[\text{MnCl}_4]^{2-}$ , но и оказывают высаливающее влияние на салицилат алкилдиантипирилметания, что приводит к повышению степени извлечения комплекса  $\text{Mn}(\text{II})$ . Таким образом, наиболее эффективными высаливателями оказались хлориды магния и кальция, которые обеспечивают количественное извлечение ионов марганца.

Известно [13], что ДАА при  $C_{\text{HCl}} > 3$  моль/л начинают переходить в двухкислотную соль ( $L \cdot 2\text{HCl}$ ), которая в случае ДАМ и его гомологов с небольшим алкильным радикалом ( $\text{CH}_3-$ ,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-$ ,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ) выделяется в осадок, что приводит к уменьшению  $E_{\text{Mn}(\text{II})}$ , %. На рис. 4.7 приведены сведения об экстрагируемости хлоридного комплекса  $\text{Mn}(\text{II})$  при различной концентрации  $\text{HCl}$  (2,0; 4,0; 6,0 моль/л) в присутствии реагента БДАМ, СК и высаливателя  $\text{MgCl}_2$ .

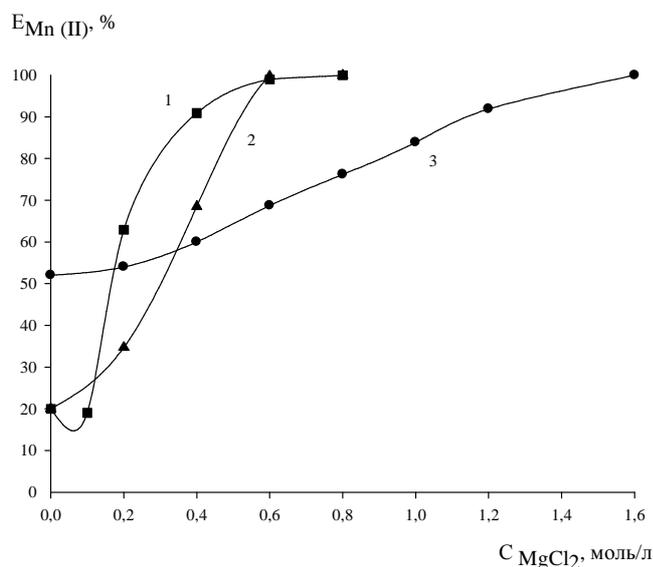


Рис.4.7. Зависимость степени извлечения ионов марганца (II) от концентрации  $\text{MgCl}_2$  в системе БДАМ – СК –  $\text{HCl}$  –  $\text{H}_2\text{O}$  при различной кислотности среды.  $C_{\text{HCl}}$ : 1 – 2,0; 2 – 4,0; 3 – 6,0 моль/л ( $n_{\text{БДАМ}} = n_{\text{СК}} = 0,0025$  моль,  $C_{\text{Mn}} = 0,01$  моль/л,  $V_{\text{общ}} = 20$  мл)

Из кривых рисунка следует, что количественное извлечение  $\text{Mn}(\text{II})$  из растворов 2 моль/л  $\text{HCl}$  достигается при концентрации  $\text{MgCl}_2 \geq 0,5$  моль/л, в условиях 4,0 и 6,0 моль/л  $\text{HCl}$  соответственно: 0,7 и 1,6 моль/л  $\text{MgCl}_2$ . То есть, экстракция марганца в равной степени зависит как от концентрации хлорид-

ионов, так и от кислотности среды, которая необходима, в первую очередь, для перевода реагента в катионную форму  $\text{LN}^+\cdot\text{Cl}^-$ .

По такой же схеме исследована экстракция ионов меди (II) при постоянной концентрации  $\text{HCl}$  и переменной концентрации хлоридов аммония, калия, кальция и магния.

Результаты зависимости степени извлечения ионов меди (II) в системе БДАМ – СК –  $\text{HCl}$  –  $\text{H}_2\text{O}$  от используемого хлорида – высаливателя представлены на рис. 4.8.

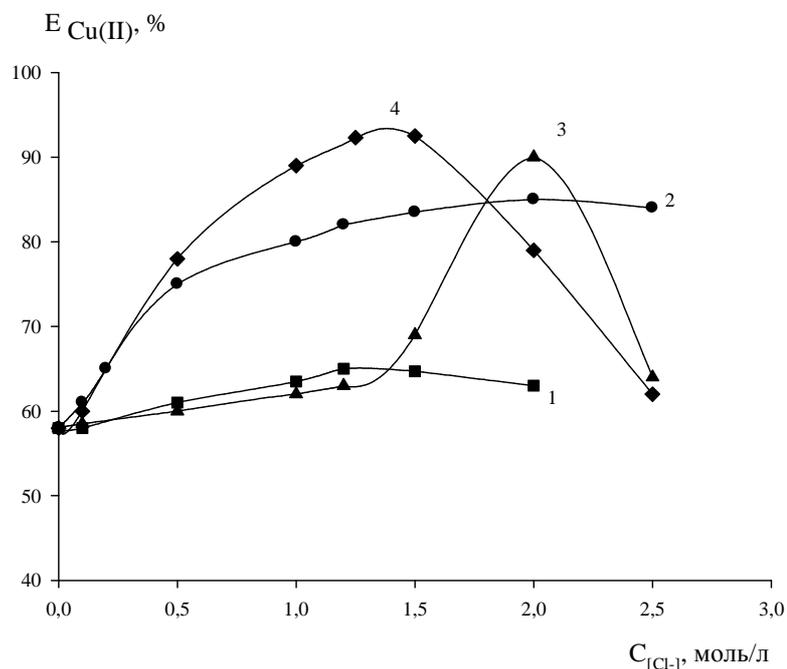


Рис. 4.8. Зависимость степени извлечения ионов меди (II) от концентрации хлорид-ионов в системе БДАМ – СК –  $\text{HCl}$  – XY –  $\text{H}_2\text{O}$ .

1 –  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 2 –  $\text{KCl}$ , 3 –  $\text{CaCl}_2$ , 4 –  $\text{MgCl}_2$  ( $n_{\text{БДАМ}} = n_{\text{СК}} = 0,0025$  моль,  $C_{\text{Cu(II)}} = 0,01$  моль/л,  $C_{\text{HCl}} = 4,0$  моль/л,  $V_{\text{общ}} = 20$  мл)

Извлечение ионов меди (II) составляет 65,0% ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) и 85,0% ( $\text{KCl}$ ) при концентрации неорганической соли, равной 1,2 и 2,0 моль/л, соответственно. Как следует из рис. 4.8, введение хлоридов кальция и магния значительно повышает экстракцию меди (II) до 90,0% в случае  $\text{CaCl}_2$  и в присутствии  $\text{MgCl}_2$  до 92,5% при их концентрации 2,0 и 1,5 моль/л, соответственно. При дальнейшем

увеличении концентрации последних выделяются обильные осадки, что приводит к резкому уменьшению  $E_{Cu(II)}$ , %.

В системе с о-сульфобензойной кислотой в присутствии ИБДАМ или ГДАМ введение KCl до 0,4 моль/л практически не влияет на извлечение, что, вероятно, связано с механизмом и составом извлекаемого комплекса. Введение в расслаивающуюся систему хлорида кальция или магния менее 0,1 моль/л повышает извлечение элемента до 75-78%. Дальнейшее увеличение концентрации соли ( $CaCl_2$  и  $MgCl_2$ ) до 0,5-0,8 моль/л приводит к образованию осадков, по-видимому, вследствие образования нерастворимых солей с оСБК.

Как следует из рис. 4.1, 4.3 – 4.6, 4.8, кривые извлечения ионов марганца (II) и меди (II) имеют одинаковую закономерность, что свидетельствует об одинаковом механизме их экстракции.

В системе ДАА – СК –  $H_2O$  в присутствии HCl при нагревании в водной фазе устанавливается кислотно-основное равновесие, согласно уравнениям:



Две соли ДАА, образуя более сложное соединение  $ДАА \cdot HCl \cdots HOOC C_6H_4OH \cdot ДАА$  (4.3), выделяются в самостоятельную органическую «микрофазу», которая и служит экстрагентом макроколичеств хлоридных комплексных анионов металлов.

#### **4.5 Распределение ионов марганца (II) в системе ДАМ (его гомологи) – ОК – неорганическая кислота – $NH_4SCN$ – $H_2O$**

Представляло интерес исследовать экстракцию макроколичеств ионов марганца (II) из тиоцианатных растворов поскольку известно, что в расслаивающихся системах, содержащих ДАМ (ДАА) – БК –  $H_2SO_4$  –  $H_2O$  и тиоцианат-ионы экстрагируются макроколичества ионов Co (II), Zn (II), Cd (II), Sn (II), Hg (II) и микроколичества Fe (III), Mo (VI) и Ti (IV) [127].

Извлечение из тиоцианатных растворов во многом аналогично экстракции металлгалогенидных комплексов. Однако, природа извлекающихся комплексов и свойства тиоциановодородной кислоты определяют ряд важных особенностей.

Во-первых, при прочих равных условиях, тиоцианатные комплексы экстрагируются лучше галогенидных, поскольку устойчивее последних [138]. Во-вторых, значение имеет и тот факт, что металлтиоцианатные комплексы крупнее галогенидных, поэтому сильнее нарушают структуру воды, что и определяет их повышенную тенденцию к переходу в органическую фазу [127].

Третья особенность заключается в нивелировании влияния длины цепи алкильного радикала у центрального углеродного атома молекулы ДАА на степень извлечения комплексов [3].

Кроме того, тиоцианат-ионы имеют высокую степень нуклеофильности ( $H_{SCN^-} = 1,0$ ), благодаря чему экстрагируются вторая, третья и четвертая молекулы кислоты по реакции присоединения к однокислотной соли. Поэтому при высоких концентрациях тиоцианат-ионов, образующаяся тиоциановодородная кислота будет оказывать конкурирующее действие комплексным металлокислотам в реакциях образования ионных ассоциатов с диантипирилалканами [3].

В связи с этим состав экстрагируемых соединений будет зависеть от относительной устойчивости связей  $Me^{z+} - L$ ,  $Me^{z+} - SCN^-$ ,  $L - H^+$  [151].

Наконец, сложная природа тиоцианат-иона, как комплексообразующего амбидентатного лиганда, обеспечивает еще одну особенность экстракции его комплексов: тиоцианат-ион может присоединяться к центральному атому металла через атом азота или через атом серы в зависимости от природы иона металла и условий комплексообразования [3].

Все вышеизложенные свойства тиоцианат-ионов, расширяют возможности экстрагирования как макроколичеств большого числа неорганических катионов, так и возможности концентрирования микропримесей химических элементов.

Распределение  $2,0 \times 10^{-4}$  моль ионов  $Mn(II)$  изучалось в расслаивающихся системах ДАА – СК –  $NH_4SCN$  – неорганическая кислота – вода в зависимости от концентрации неорганической кислоты ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ) и постоянной концентрации  $0,25$  моль/л  $NH_4SCN$ . В качестве ДАА применяли ДАМ и его гомологи (МДАМ, ЭДАМ, ПДАМ, ИБДАМ, ГДАМ). Кривые распределения марганца (II) приведены на рис. 4.9 – 4.12.

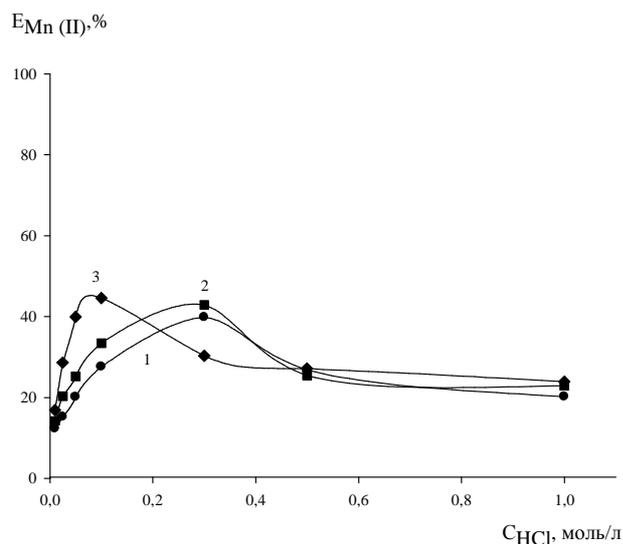


Рис. 4.9. Зависимость степени извлечения ионов марганца (II) от концентрации HCl в системе ДАА – СК – NH<sub>4</sub>SCN – HCl – H<sub>2</sub>O. 1 – ДАМ, 2 – МДАМ, 3 – ЭДАМ ( $n_{\text{ДАА}} = n_{\text{СК}} = 0,0025$  моль,  $C_{\text{SCN}^-} = 0,25$  моль/л,  $C_{\text{Mn}} = 0,01$  моль/л,  $V_{\text{общ}} = 20$  мл)

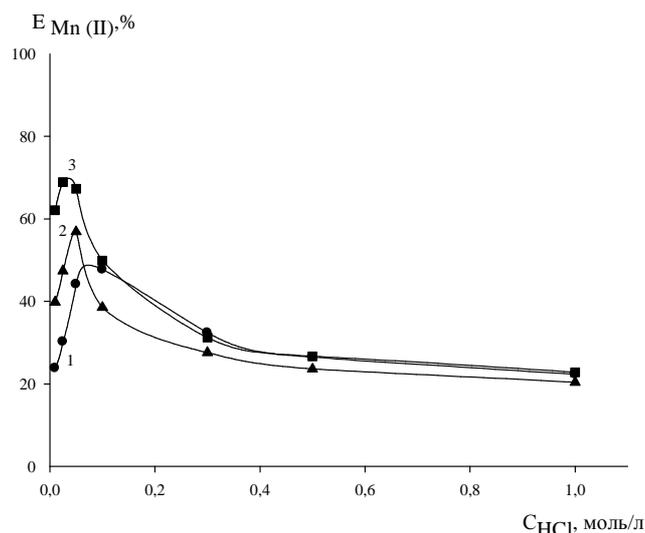


Рис. 4.10. Зависимость степени извлечения ионов марганца (II) от концентрации HCl в системе ДАА – СК – NH<sub>4</sub>SCN – HCl – H<sub>2</sub>O. 1 – ПДАМ, 2 – ИБДАМ, 3 – ГДАМ ( $n_{\text{ДАА}} = n_{\text{СК}} = 0,0025$  моль,  $C_{\text{SCN}^-} = 0,25$  моль/л,  $C_{\text{Mn}} = 0,01$  моль/л,  $V_{\text{общ}} = 20$  мл)

Можно отметить, что кривые распределения имеют четко выраженный максимум. При этом, марганец максимально извлекается ГДАМ на 69,0 и 66,0% из растворов 0,025 моль/л HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, соответственно.

Дальнейшее увеличение кислотности среды приводит к снижению экстрагируемости ионов металла, по-видимому, что может быть связано с механизмом и составом извлекаемых комплексов, а повышение кислотности среды способствует превращению реагента в протонированную форму по реакции:



которая экстрагирует металлгалогенидные или тиоцианатные комплексные анионы [25, 152].

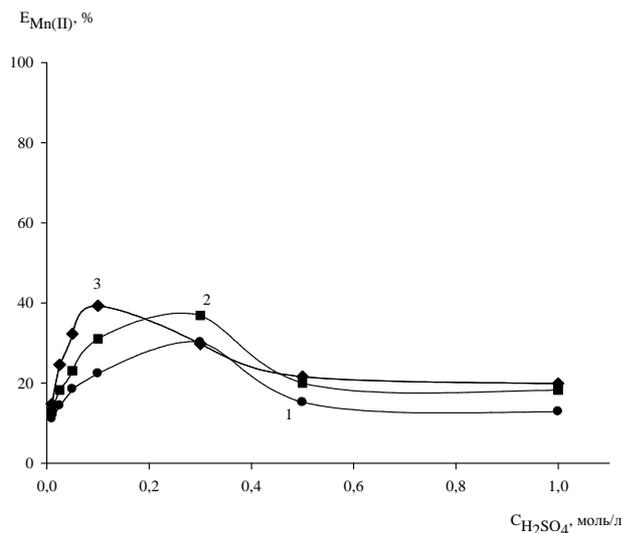


Рис. 4.11. Зависимость степени извлечения ионов марганца (II) от концентрации  $H_2SO_4$  в системе ДАА – СК –  $NH_4SCN$  –  $H_2SO_4$  –  $H_2O$ . 1 – ДАМ, 2 – МДАМ, 3 – ЭДАМ ( $n_{ДАА} = n_{СК} = 0,0025$  моль,  $C_{SCN^-} = 0,25$  моль/л,  $C_{Mn} = 0,01$  моль/л,  $V_{общ} = 20$  мл)

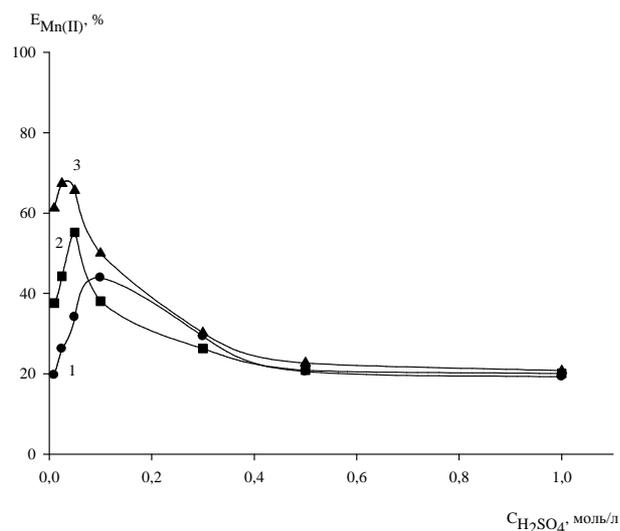


Рис. 4.12. Зависимость степени извлечения ионов марганца (II) от концентрации  $H_2SO_4$  в системе ДАА – СК –  $NH_4SCN$  –  $H_2SO_4$  –  $H_2O$ . 1 – ПДАМ, 2 – ИБДАМ, 3 – ГДАМ ( $n_{ДАА} = n_{СК} = 0,0025$  моль,  $C_{SCN^-} = 0,25$  моль/л,  $C_{Mn} = 0,01$  моль/л,  $V_{общ} = 20$  мл)

Кроме того, высокие концентрации неорганической кислоты, например  $H_2SO_4$ , являются причиной окисления тиоцианат-ионов по реакции:



В тоже время при концентрации ионов водорода  $< 0,05$  моль/л нарушаются условия расслаивания системы для реагента ДАМ и его низших гомологов.

Понижение степени извлечения ионов марганца (II) в системе ДАМ – СК –  $NH_4SCN$  –  $H_3PO_4$  – вода объясняется образованием малорастворимого фосфата марганца и образованием меньшего объема органической фазы. Поэтому, применение в данном случае  $H_3PO_4$  является нецелесообразным.

Замена ДАМ его алкильными гомологами способствует повышению степени извлечения марганца (II). Казалось бы, такой факт не противоречит

литературным данным [30] о нивелировании свойств алкильных гомологов ДАМ при экстракции комплексов типа металлтиоцианатных ионных ассоциатов. Однако, с другой стороны, с увеличением длины цепи алкильного радикала у центрального углеродного атома в молекуле реагента максимум извлечения смещается в слабокислую или близко к нейтральной области, что и дает возможность предположить другой механизм комплексообразования и экстракции комплексов марганца (II).

Изучение распределения ионов марганца (II) в системе с бензойной кислотой проводилось с применением ДАМ, ПДАМ и ГДАМ, а в качестве неорганических кислот – HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

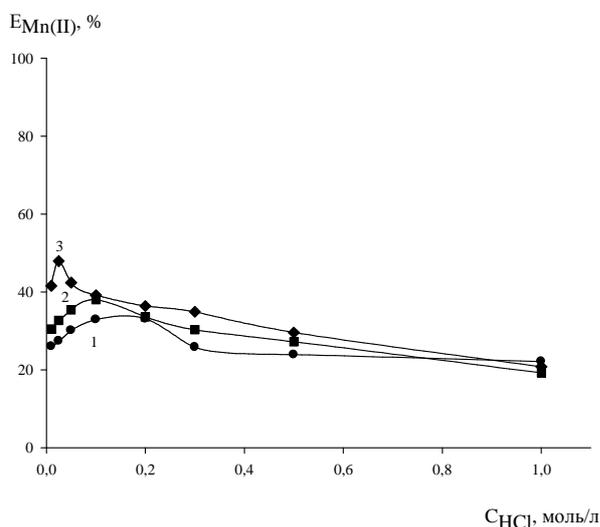


Рис. 4.13. Зависимость степени извлечения ионов марганца (II) от концентрации HCl в системе ДАА – БК – NH<sub>4</sub>SCN – HCl – H<sub>2</sub>O. 1 – ДАМ, 2 – ПДАМ, 3 – ГДАМ ( $n_{\text{ДАА}} = n_{\text{БК}} = 0,0025$  моль,  $C_{\text{SCN}^-} = 0,25$  моль/л,  $C_{\text{Mn}} = 0,01$  моль/л,  $V_{\text{общ}} = 20$  мл)

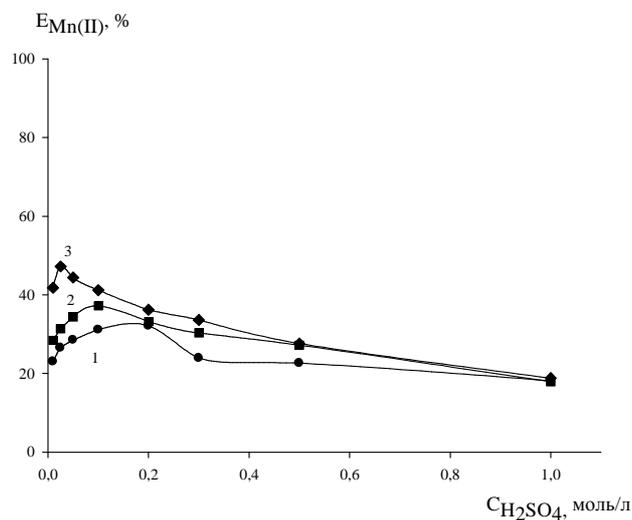


Рис. 4.14. Зависимость степени извлечения ионов марганца (II) от концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в системе ДАА – БК – NH<sub>4</sub>SCN – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O. 1 – ДАМ, 2 – ПДАМ, 3 – ГДАМ ( $n_{\text{ДАА}} = n_{\text{БК}} = 0,0025$  моль,  $C_{\text{SCN}^-} = 0,25$  моль/л,  $C_{\text{Mn}} = 0,01$  моль/л,  $V_{\text{общ}} = 20$  мл)

На рис. 4.13, 4.14 приведены зависимости экстрагируемости Mn(II) от кислотности среды и природы реагента. Очевидно, что замена СК на БК не повышает степень извлечения марганца (II), а, наоборот, его экстракция

уменьшается как в присутствии ДАМ так и его гомологов. Существенного отличия на кривых распределения  $Mn(II)$  в зависимости от концентрации  $HCl$  или  $H_2SO_4$  также не наблюдается. При этом соблюдается одна закономерность: максимальное извлечение марганца (II) в расслаивающихся системах с БК и СК смещается в слабокислую или нейтральную область. Такая закономерность сохраняется для ДАМ и его гомологов.

Для всех реагентов извлечение  $Mn(II)$  в присутствии СК предпочтительнее по сравнению с бензойной кислотой. Эта разница (20%) особенно проявляется для алкильного гомолога ДАМ – гексилдиантипирилметана.

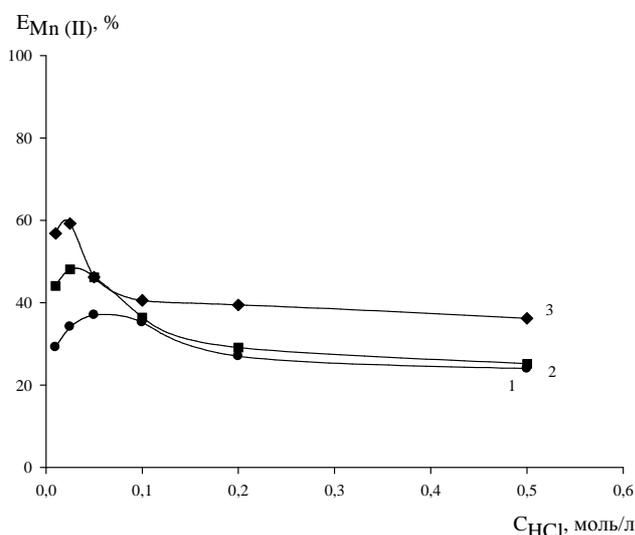


Рис. 4.15. Зависимость степени извлечения ионов марганца (II) от концентрации  $HCl$  в системе ДАА – пФСК –  $NH_4SCN$  –  $HCl$  –  $H_2O$ . 1 – ДАМ, 2 – ПДАМ, 3 – ГДАМ ( $n_{ДАА} = n_{пФСК} = 0,0025$  моль,  $C_{SCN^-} = 0,25$  моль/л,  $C_{Mn} = 0,01$  моль/л,  $V_{общ} = 20$  мл)

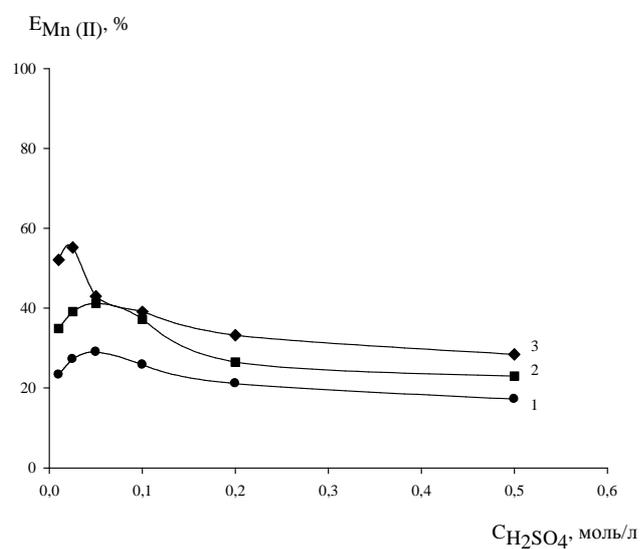


Рис. 4.16. Зависимость степени извлечения ионов марганца (II) от концентрации  $H_2SO_4$  в системе ДАА – пФСК –  $NH_4SCN$  –  $H_2SO_4$  –  $H_2O$ . 1 – ДАМ, 2 – ПДАМ, 3 – ГДАМ ( $n_{ДАА} = n_{пФСК} = 0,0025$  моль,  $C_{SCN^-} = 0,25$  моль/л,  $C_{Mn} = 0,01$  моль/л,  $V_{общ} = 20$  мл)

Оценивая приведенные данные о распределении ионов марганца (II) в системах с салициловой и бензойной кислотой, с результатами, полученными в расслаивающейся системе с пФСК (рис. 4.15, 4.16), следует отметить, что

последние данные находятся в корреляции с вышеприведенными. Марганец (II), по-прежнему, максимально извлекается ГДАМ в присутствии хлороводородной или серной кислот при их концентрации 0,025 моль/л на 60,0% и 56,0% соответственно. То есть по степени извлечения Mn(II) данные по салициловой кислоте близки к результатам, полученным в системе с пФСК. Если сравнить значения  $\rho_K$  (СК) и  $\rho_K$  (пФСК) (табл. 3.1), то согласно полученным данным органические кислоты по эффективности извлечения ионов Mn(II) из тиоцианатных растворов расположены в следующий ряд: БК < пФСК < СК.

#### **4.6 Влияние концентрации тиоцианат-ионов и активных добавок на экстракцию марганца (II) в системе ГДАМ – СК – HCl – NH<sub>4</sub>SCN – H<sub>2</sub>O**

Влияние концентрации тиоцианат-ионов на полноту распределения марганца (II) ГДАМ изучено при оптимальном значении концентрации хлороводородной кислоты, равной 0,025 моль/л. Такое содержание хлороводородной кислоты является достаточным для образования устойчивого жидкого двухфазного равновесия и необходимого объема органической фазы. Концентрации реагента, органической кислоты, ионов металла оставались постоянными.

Кривые распределения ионов металла в присутствии пФСК и БК близки по характеру распределения из растворов с СК. Однако, по значениям  $D(\text{Mn})$  кислоты расположены в той же последовательности СК > пФСК > БК, что и в случае 0,25 моль/л NH<sub>4</sub>SCN.

Таким образом, нужно отметить, что для полноты извлечения ионов марганца (II) необходим избыток NH<sub>4</sub>SCN при сравнительно малой концентрации ионов водорода, что предполагает экстракцию комплексов внедрения. Можно сделать вывод, что оптимальным содержанием SCN<sup>-</sup> ионов в системе, обеспечивающим максимальную экстрагируемость ионов марганца, является концентрация 0,75-1,0 моль/л (рис. 4.17).

Ранее было показано [126], что применение смеси экстрагентов не редко повышает коэффициент распределения ионов металла вплоть до его

количественного извлечения. Так, магний образует с 8-оксихинолином и н-бутиламином соединение более сложного состава  $Mg(Ox)_2(Bu)_2$ , которое легко экстрагируется в отличие от соединения  $Mg(Ox)_2$  или  $Mg(Bu)_2$  [153].

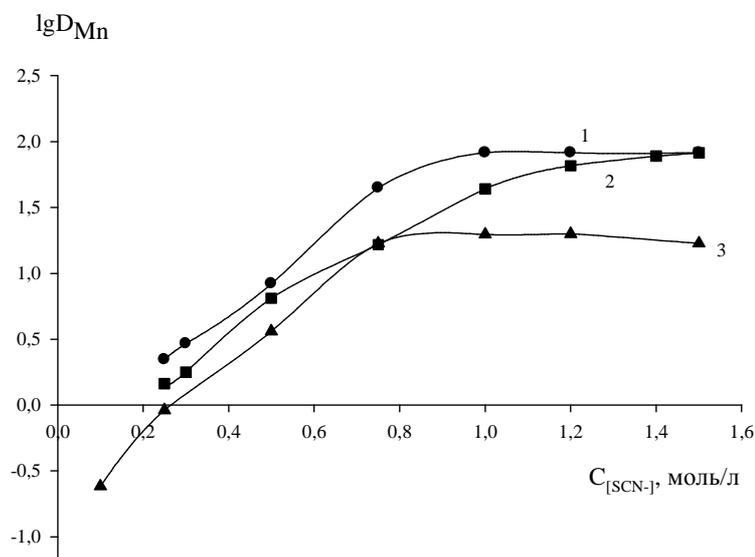


Рис. 4.17. Зависимость логарифма коэффициента распределения ионов марганца (II) от концентрации тиоцианат-ионов в системе ГДАМ – ОК – HCl –  $NH_4SCN$  –  $H_2O$ . 1 – СК, 2 – пФСК, 3 – БК ( $n_{ГДАМ} = n_{ОК} = 0,0025$  моль,  $C_{Mn} = 0,01$  моль/л,  $C_{HCl} = 0,025$  моль/л,  $V_{общ} = 20$  мл)

В качестве второго экстрагента чаще всего применяют нейтральные моновалентные соединения. Такие экстрагенты обладают высокой донорной способностью, легко внедряются во внутреннюю координационную сферу металла-комплексообразователя. К ним относят трибутилфосфат (ТБФ), триизобутилфосфат (ТиБФ), ароматические и простые амины, пиридин [154]. Увеличение экстракции таких смешанных комплексов обусловлено вытеснением молекул воды, которые занимают одно и более координационных мест во внутренней сфере центрального атома. Явление синергизма характерно и для смесей, содержащих основные и нейтральные экстрагенты [153].

Можно предположить, что экстракция ионов марганца в расслаивающихся системах с диантипирилалканами увеличивается, если вводить, например, активные добавки типа ТБФ.

С этой целью изучены системы, содержащие ГДАМ, тиоцианат-ионы (0,25 моль/л) салициловую и хлороводородную кислоты. В расслаивающуюся систему, кроме вышеперечисленных компонентов, вводились ТБФ, ТиБФ, триэтилбензиламмоний хлористый, тетраметиламмоний йодистый или тетраметиламмоний хлористый в различных концентрациях.

В отсутствие добавок в системе с концентрацией хлороводородной кислоты  $C_{\text{HCl}} = 0,025$  моль/л в объеме 20 мл извлечение марганца (II) составляет 68,9%. Введение активных добавок (Y) в отношении к реагенту (L):  $L : Y = 1 : 1$ ,  $L : Y = 1 : 2$ , практически не влияет на извлечение Mn (II). При этом происходило образование нижней фазы, характерной для расслаивающейся системы ГДАМ – СК – HCl (0,025 моль/л) – NH<sub>4</sub>SCN (0,25 моль/л) – H<sub>2</sub>O, а введенные добавки оставались на поверхности водной фазы в неизменном виде. Результаты титрования нижней фазы показали, что извлечение Mn(II) осталось без изменения 67,9-69,2%.

В присутствии хлористого триэтилбензиламмония или тетраметиламмония, а также йодистого тетраметиламмония фазообразование вообще затруднено. Таким образом, в расслаивающейся системе ГДАМ – СК – HCl – NH<sub>4</sub>SCN – H<sub>2</sub>O введение вышеуказанных добавок не приводит к увеличению степени извлечения марганца (II).

#### **4.7 Установление состава извлекающихся комплексов и химизма экстракции**

Установление состава извлекающихся комплексных соединений, с одной стороны, помогает определить механизм экстракционных процессов, уточнить роль ОК, а с другой – прогнозировать оптимальные условия для извлечения, разделения и концентрирования ионов металлов.

Соотношение компонентов в экстрагируемых комплексах из растворов HCl определяли по методу насыщения, изомолярных серий, логарифмическому методу  $\lg D_{\text{Me}} - \lg C_{\text{ДАА}}$ ,  $\lg D_{\text{Me}} - \lg C_{\text{Cl}^-}$ ,  $\lg D_{\text{Me}} - \lg C_{\text{SCN}^-}$  и химическим анализом насыщенного иона металла экстракта.

Отношение  $\text{Mn}^{2+}:\text{Cl}^-$  в составе извлекаемого комплекса устанавливали логарифмическим методом (рис. 4.18). Величины тангенса угла наклона

билогарифмической зависимости в координатах  $\lg D_{\text{Mn}} - \lg C_{\text{Cl}^-}$  оказались равными:  
БДАМ – 3,6, ИБДАМ – 3,8, ГДАМ – 3,7.

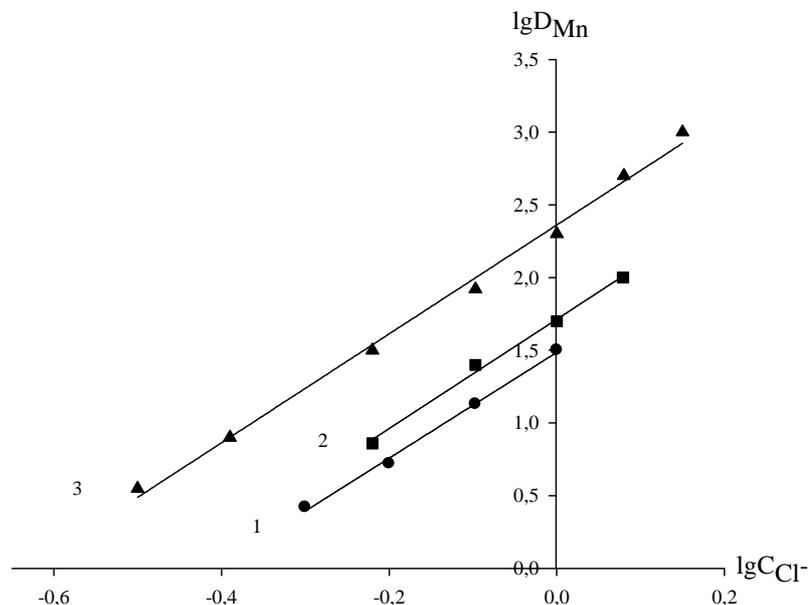


Рис. 4.18. Билогарифмическая зависимость коэффициента распределения ионов марганца (II) от концентрации хлорид-ионов в системе

ДАА – СК –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  –  $\text{MgCl}_2$  –  $\text{H}_2\text{O}$  ( $n_{\text{ДАА}} = n_{\text{СК}} = 0,0025$  моль,  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3,0$  моль/л,  $V_{\text{общ}} = 20$  мл); 1 – БДАМ, 2 – ИБДАМ, 3 – ГДАМ

Уравнения, полученные методом наименьших квадратов, имеют следующий вид:

$$\lg D_{\text{Mn}} = 3,63 \lg C_{\text{Cl}^-} + 1,48 \quad (R^2 = 0,9965) \text{ (БДАМ)},$$

$$\lg D_{\text{Mn}} = 3,76 \lg C_{\text{Cl}^-} + 1,71 \quad (R^2 = 0,9952) \text{ (ИБДАМ)},$$

$$\lg D_{\text{Mn}} = 3,74 \lg C_{\text{Cl}^-} + 2,36 \quad (R^2 = 0,9955) \text{ (ГДАМ)}$$

Приведенные данные позволяют считать, что соотношение  $\text{Mn}^{2+}:\text{Cl}^- = 1:4$ .

Полученные результаты химического анализа экстракта на все составляющие компоненты представлены в табл. 4.2. Исследования проводили в условиях полного насыщения реагента ионами марганца (II).

Полученные результаты (рис. 4.18) и данные химического анализа экстракта на все компоненты свидетельствуют о том, что их соотношение в комплексе близко  $L : \text{H}^+ : \text{Mn}^{2+} : \text{Cl}^- : \text{СК} = 3 : 2 : 1 : 4 : 1$ , то есть образуется

комплекс состава  $(LH)_2[MnCl_4] \cdot LCK$ . При этом необходимо еще раз отметить, что комплекс в жидкой фазе сольватирован салицилатом диантипирилалканя, в противном случае он выделяется в осадок в виде  $(LH)_2[MnCl_4]$ .

Таблица 4.2. Химический анализ насыщенного по металлу экстракта

| Определяемый компонент | Содержание компонентов в экстракте $n \cdot 10^{-4}$ , моль | Соотношение   |
|------------------------|---|---|
| $Mn^{2+}$              | 0,8   | $L : H^+ : Mn^{2+} : Cl^- : CK = 3 : 2 : 1 : 4 : 1$<br>$(LH)_2[MnCl_4] \cdot LCK$ |
| L                      | 3,4   |   |
| $H^+$                  | 2,3   |   |
| $Cl^-$                 | 3,7   |   |
| СК                     | 0,9   |   |

Представляло интерес рассмотреть роль салициловой кислоты в процессах комплексообразования в расслаивающихся системах без органического растворителя. На примере извлечения марганца (II) в системе БДАМ – СК –  $MgCl_2$  –  $HCl$  –  $H_2O$  было рассмотрено влияние содержания салициловой кислоты на извлечение иона металла.

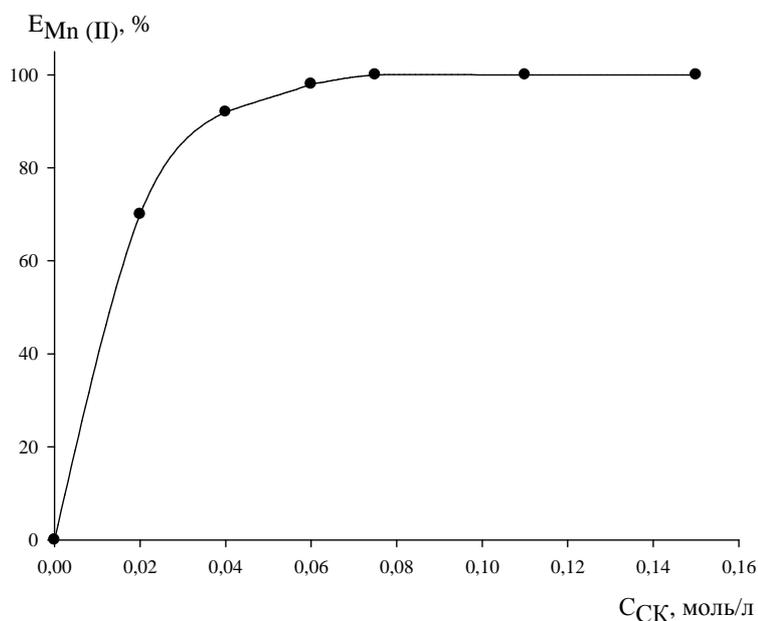


Рис. 4.19. Зависимость степени извлечения марганца (II) от концентрации СК в системе БДАМ – СК –  $MgCl_2$  –  $HCl$  –  $H_2O$  ( $n_{БДАМ} = 0,0025$  моль,  $C_{Mn} = 0,01$  моль/л,

$$C_{MgCl_2} = 0,7 \text{ моль/л, } C_{HCl} = 4,0 \text{ моль/л, } V_{общ} = 20 \text{ мл})$$

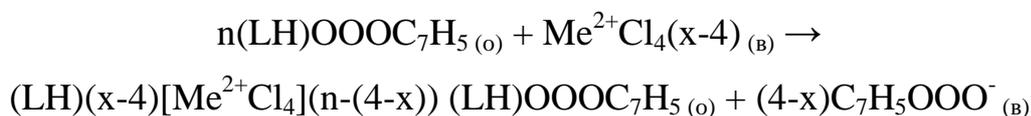
Как видно из рис. 4.19, изменение содержания СК  $> 0,06$  моль/л не влияет на количественное извлечение марганца в органическую фазу. Салициловая кислота до ее концентрации  $0,06$  моль/л необходима для расслоения системы БДАМ – СК – HCl – H<sub>2</sub>O, образования ОФ, извлекающей комплексы ионов металлов, а дальнейшее её увеличение не влияет на процесс извлечения Mn (II). Без СК расслоение отсутствует вследствие гетерогенности системы.

Таким образом, в растворе СК при нагревании образует с органическим основанием соль по принципу кислотно-основного взаимодействия. Эта соль (урав. 4.1) ограниченно растворима в воде и поэтому выделяется в отдельную органическую фазу.

Известно [13], что ацидокомплексы металлов с ДАМ или его гомологами мало растворимы в воде и выделяются в осадок. В нашем случае, при избытке реагента и небольших количествах ионов металла в расслаивающейся системе выделения осадка не происходит, следовательно, комплексы растворяются в фазе, образованной салицилатной солью реагента (L·H)OOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH.

При повышении концентрации ионов металла и, соответственно, концентрации образующегося комплексного соединения, органическая фаза переходит из жидкого малоподвижного состояния в кристаллическое, т.е. в хлоридный ацидокомплекс марганца (II), в котором катионная часть представлена протонированной формой реагента, например ГДАМ.

Отсюда можно предположить, что при комплексообразовании реагента с ионом металла часть химического соединения между ДАА и СК разрушается

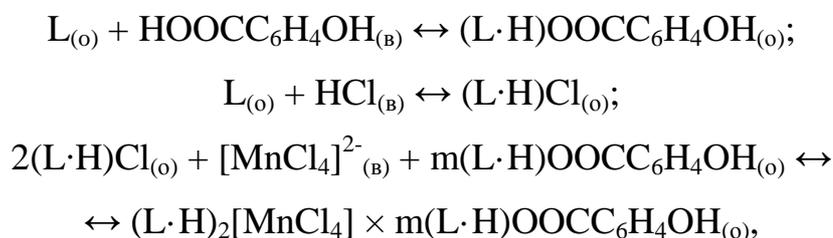


и происходит выделение салицилат- ионов в раствор. Если их количество в растворе будет превышать растворимость салициловой кислоты в воде, то она будет кристаллизоваться в водном растворе.

По-видимому, роль СК в процессах комплексообразования заключается в образовании соли с органическим основанием, которая ответственна за

образование ОФ и дополнительно проявляет сольватирующее действие по отношению к извлекающимся комплексам ионов металлов.

Можно предположить, что при комплексообразовании протекают следующие процессы:



где  $m \geq 1$ .

Аналогичную роль в расслаивающихся системах без органического растворителя с участием ДАМ и его алкильных гомологов играет ПФСК.

Проведенными исследованиями установлено, что салициловая кислота и ПФСК в состав извлекающегося комплекса марганца (II) не входят и выполняют роль фазообразователя. При насыщении реагента (L) ионом металла в присутствии HCl, СК или ПФСК выделяются в водную фазу, а комплекс марганца  $(\text{LH})_2[\text{MnCl}_4]$  переходит в твердую фазу. В связи с этим можно предположить, что комплекс сольватируется в «микрофазе» солью салицилата реагента (п-фенолсульфата).

Как было показано выше, в отличие от СК или ПФСК, БК входит в состав комплекса. Данные химического анализа экстракта, полученного в системе ГДАМ – БК – HCl (0,5 моль/л) – вода на все компоненты показали, что их соотношение в комплексе близко ГДАМ : БК :  $\text{Mn}^{2+}$  :  $\text{Cl}^-$  : = 3 : 3 : 1 : 1, то есть образуется комплекс состава  $[\text{Mn}(\text{БК})_2\text{ГДАМ}] \cdot \text{ГДАМ} \cdot \text{БК} \cdot \text{ГДАМ} \cdot \text{HCl}$ .

Состав экстрагирующегося комплексного соединения марганца (II) исследован также в расслаивающейся системе ГДАМ – ОК –  $\text{NH}_4\text{SCN}$  – HCl – вода при отношении ГДАМ : ОК равном 1 : 1, общем объеме водного раствора 20 мл и концентрации HCl 0,025 моль/л.

Отношение  $\text{L}:\text{Mn}^{2+}$  в извлекаемом комплексном соединении в системе ГДАМ – БК –  $\text{NH}_4\text{SCN}$  – HCl – вода установлено методом насыщения. Экспериментальные данные, представленные на рис. 4.20, свидетельствуют о том,

что отношение  $L:Mn^{2+}$  в комплексе близко к 2 : 1. Такое же отношение подтверждено билогарифмической зависимостью  $lgD_{Mn} - lgC_{ГДАМ}$  (рис. 4.20):

$$lgD_{Mn} = 1,811lgC_{ГДАМ} + 3,42 \quad (R^2 = 0,9991)$$

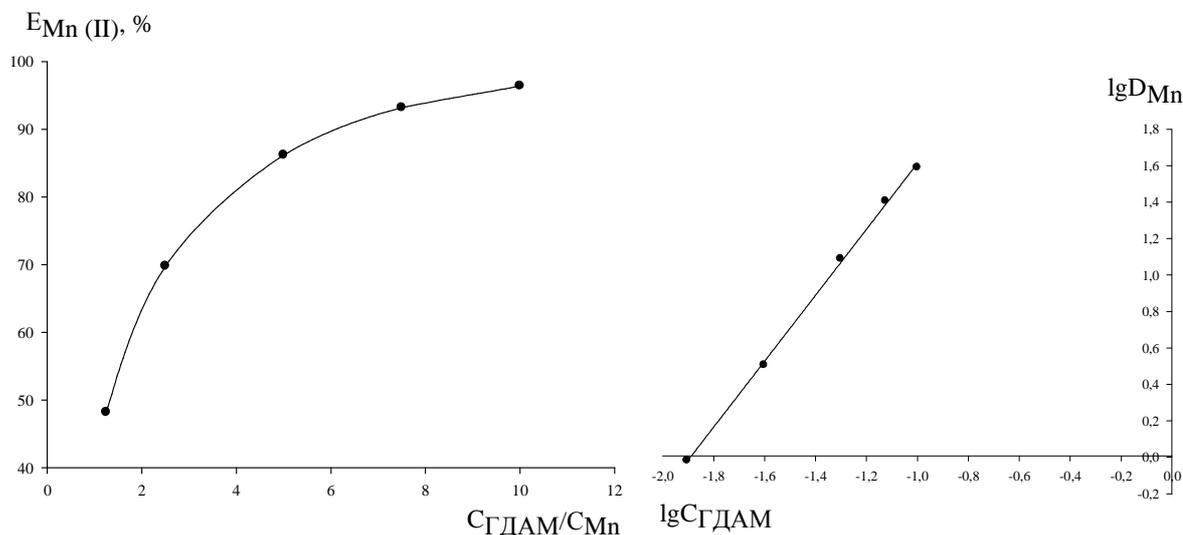


Рис. 4.20. Определение состава комплексного соединения марганца (II) методом насыщения по реагенту и методом сдвига равновесия в системе ГДАМ – БК –  $NH_4SCN - HCl$  – вода ( $C_{Mn} = 0,01$  моль/л,  $n_{БК} = 0,0025$  моль,  $C_{SCN^-} = 0,75$  моль/л,  $C_{HCl} = 0,025$  моль/л,  $V_{общ} = 20$  мл)

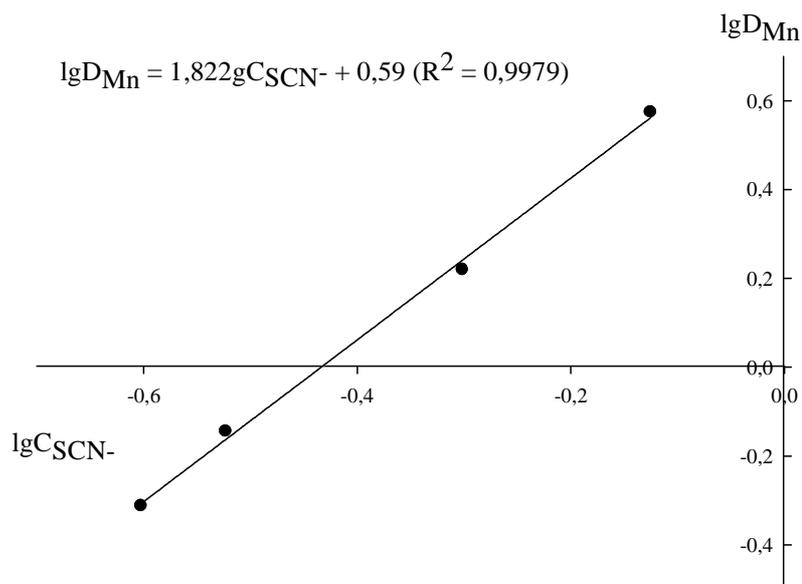


Рис. 4.21. Билогарифмическая зависимость  $lgD_{Mn} - lgC_{SCN^-}$  для определения отношения  $Mn:SCN^-$  в экстрагируемых комплексах ( $n_{ГДАМ} = n_{БК} = 0,0025$  моль,  $C_{Mn} = 0,01$  моль/л,  $C_{HCl} = 0,025$  моль/л,  $V_{общ} = 20$  мл)

Отношение  $Mn^{2+}:SCN^-$  в составе извлекаемого комплекса устанавливали также логарифмическим методом (рис. 4.21). Тангенс угла наклона билогарифмической зависимости в координатах  $lgD_{Mn} - lgC_{SCN^-}$  равен двум.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что в органическую фазу извлекается комплекс с мольным отношением компонентов  $L:Mn^{2+}:SCN^-$ , равным 2 : 1 : 2.

Данные, полученные в системах с салициловой и пара-фенолсульфокислотой коррелируют с данными для системы с бензойной кислотой (рис. 4.22-4.25):

$$lgD_{Mn} = 1,83lgC_{ГДАМ} + 3,48$$

( $R^2 = 0,9931$ ) – для системы с салициловой кислотой;

$$lgD_{Mn} = 1,92lgC_{ГДАМ} + 3,74$$

( $R^2 = 0,9517$ ) – для системы с пара-фенолсульфокислотой.

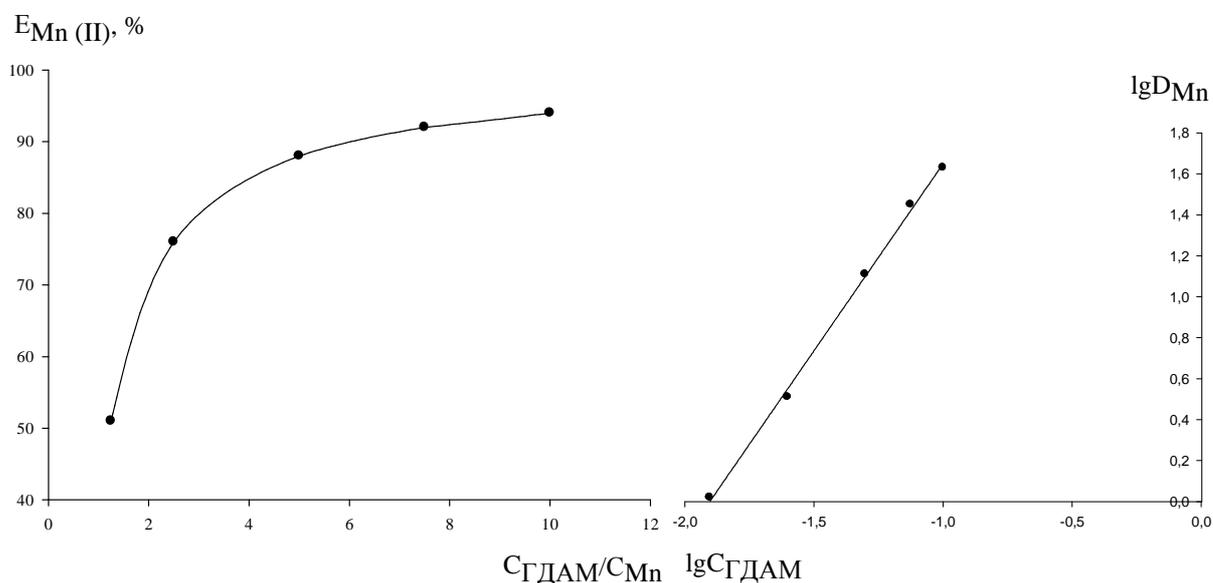


Рис. 4.22. Определение состава комплексного соединения марганца (II) методом насыщения по реагенту и методом сдвига равновесия в системе ГДАМ – СК –  $NH_4SCN$  –  $HCl$  – вода ( $C_{Mn} = 0,01$  моль/л,  $n_{СК} = 0,0025$  моль,  $C_{SCN^-} = 0,75$  моль/л,  $C_{HCl} = 0,025$  моль/л,  $V_{общ} = 20$  мл)

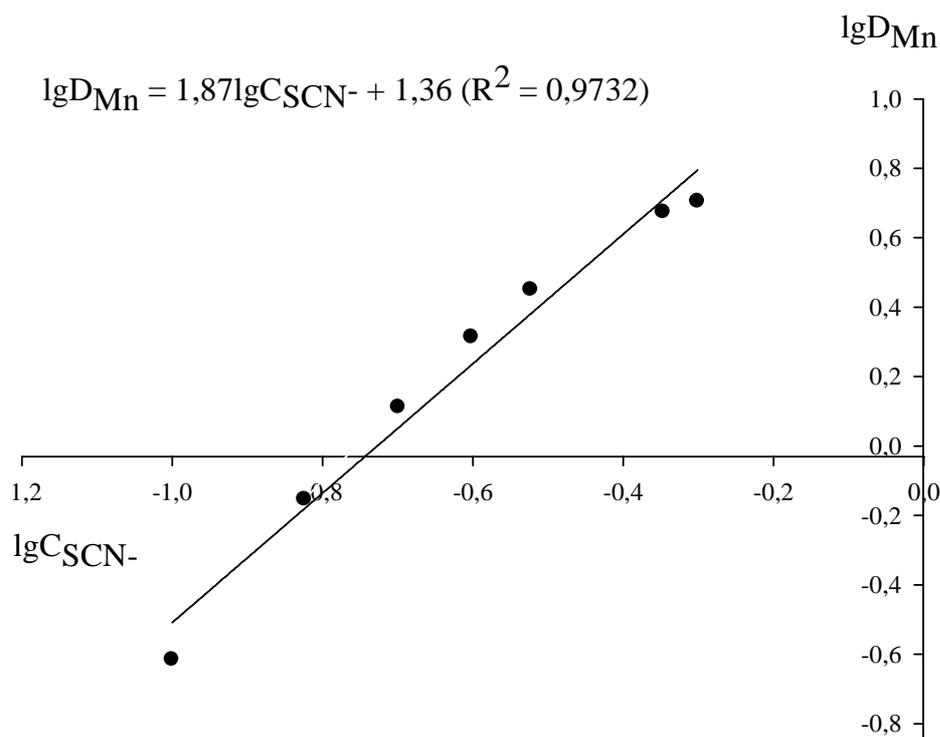


Рис. 4.23. Билогарифмическая зависимость  $\lg D_{\text{Mn}} - \lg C_{\text{SCN}^-}$  для определения отношения  $\text{Mn}:\text{SCN}^-$  в экстрагируемых комплексах ( $n_{\text{ГДАМ}} = n_{\text{СК}} = 0,0025$  моль,  $C_{\text{Mn}} = 0,01$  моль/л,  $C_{\text{HCl}} = 0,025$  моль/л,  $V_{\text{общ}} = 20$  мл)

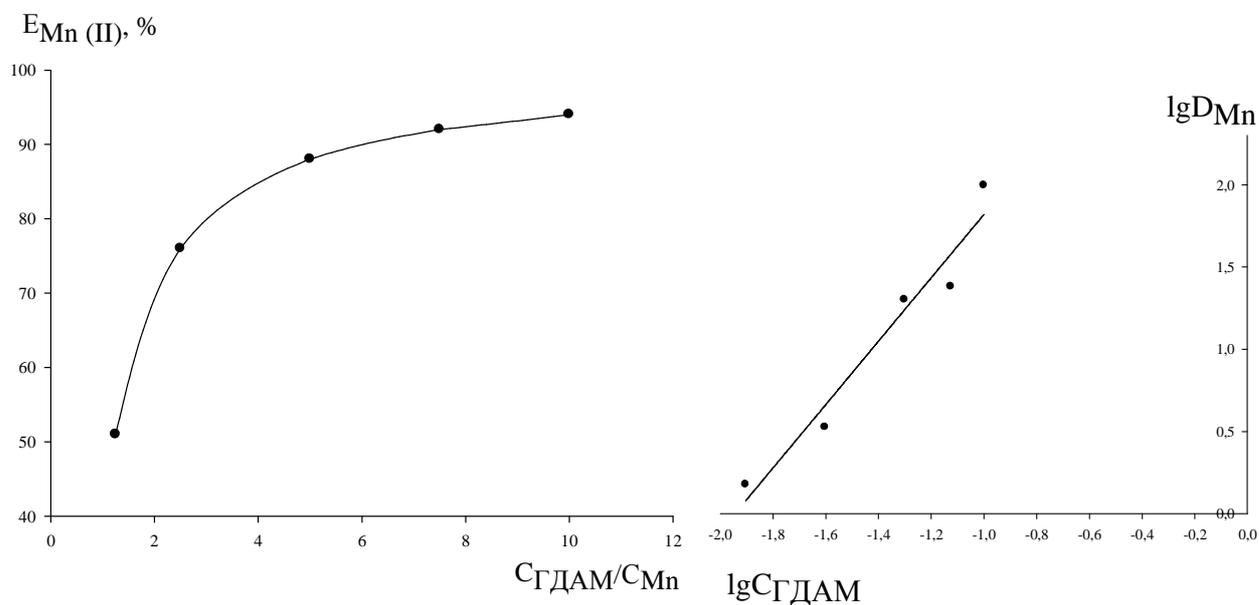


Рис. 4.24. Определение состава комплексного соединения марганца (II) методом насыщения по реагенту и методом сдвига равновесия в системе ГДАМ – ПФСК –  $\text{NH}_4\text{SCN} - \text{HCl} - \text{вода}$  ( $C_{\text{Mn}} = 0,01$  моль/л,  $n_{\text{ПФСК}} = 0,0025$  моль,  $C_{\text{SCN}^-} = 0,75$  моль/л,  $C_{\text{HCl}} = 0,025$  моль/л,  $V_{\text{общ}} = 20$  мл)

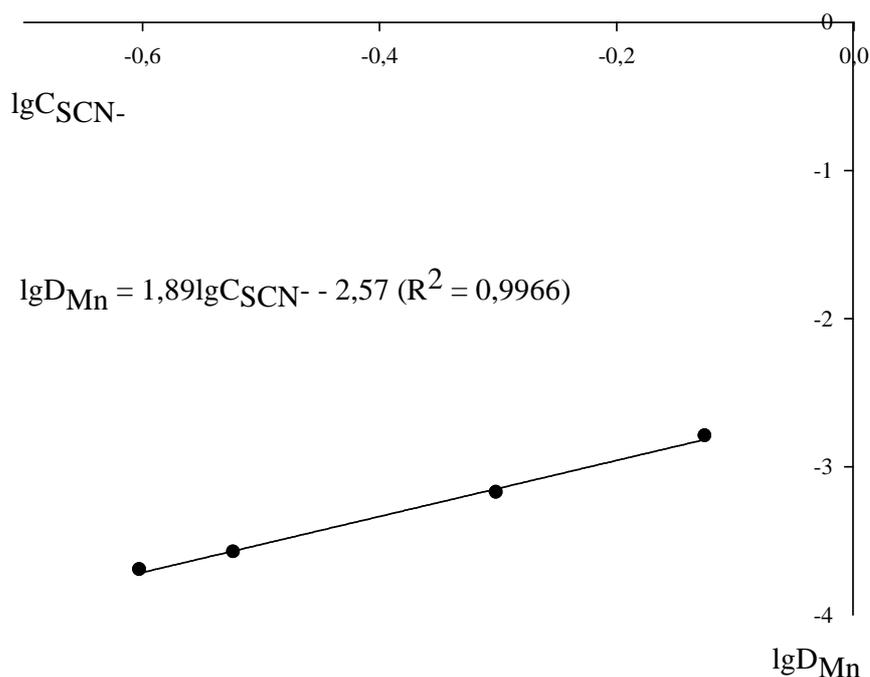


Рис. 4.25. Билогарифмическая зависимость  $\lg D_{\text{Mn}} - \lg C_{\text{SCN}^-}$  для определения отношения  $\text{Mn}:\text{SCN}^-$  в экстрагируемых комплексах ( $n_{\text{ГДАМ}} = n_{\text{ПФСК}} = 0,0025$  моль,  $C_{\text{Mn}} = 0,01$  моль/л,  $C_{\text{HCl}} = 0,025$  моль/л,  $V_{\text{общ}} = 20$  мл)

Учитывая, что реагент в извлекаемом комплексном соединении находится в нейтральной форме, можно предложить следующий состав извлекаемого соединения:  $[\text{LMn}(\text{SCN})_2] \cdot \text{L} \cdot \text{OK}$  (L·OK – соль основания с органической кислотой).

Для установления состава извлекаемого комплексного соединения меди (I) были выбраны оптимальные условия извлечения. Исследования проводили в системе ДАА – СК – HCl – H<sub>2</sub>O при минимальной концентрации хлороводородной кислоты, равной 0,75 моль/л, которая обеспечивает в системе количественное извлечение ионов меди (I).

Для установления формы иона меди (I) в экстрагируемом комплексе была построена изотерма экстракции в системе с БДАМ при оптимальных условиях. Для этого пользовались методом насыщения: реагент насыщали ионом металла и параллельно проводили анализ холостого опыта.

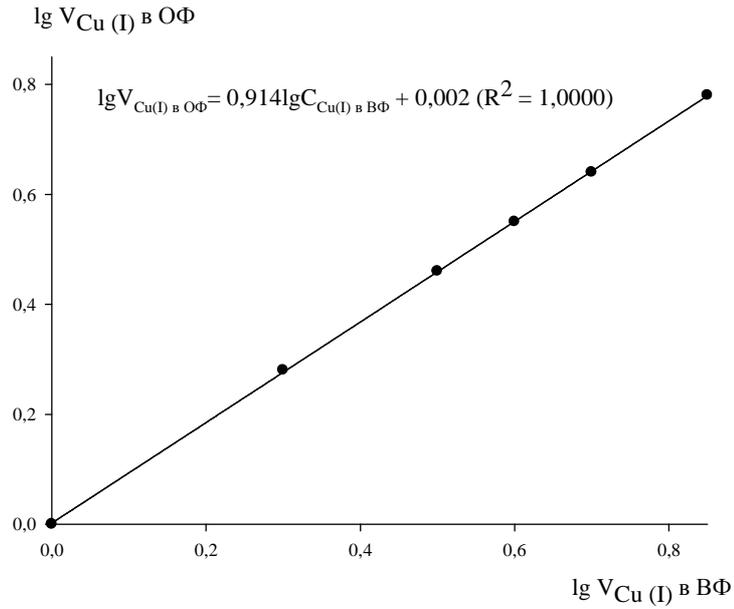


Рис. 4.26. Изотерма экстракции комплексного соединения меди (I) в системе  
БДАМ – СК – НСl – Н<sub>2</sub>О

( $n_{\text{БДАМ}} = n_{\text{СК}} = 0,0025$  моль,  $C_{\text{НСl}} = 0,75$  моль/л,  $V_{\text{общ}} = 20$  мл)

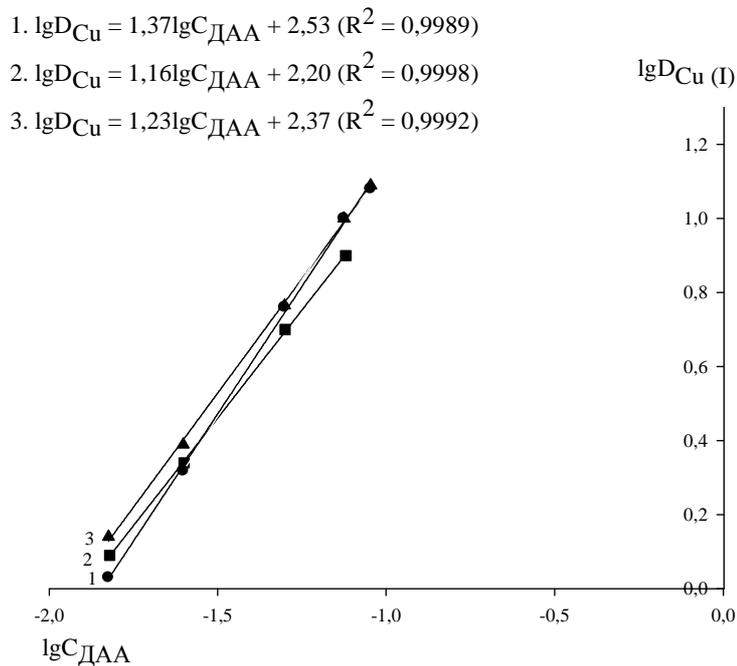


Рис. 4.27. Билогарифмическая зависимость коэффициента распределения иона Cu (I) от концентрации реагента в системе ДАА – СК – НСl – Н<sub>2</sub>О ( $n_{\text{ДАА}} = n_{\text{СК}} = 0,0025$  моль,  $C_{\text{НСl}} = 0,75$  моль/л,  $V_{\text{общ}} = 20$  мл); 1 – ДАМ, 2 – ПДАМ, 3 – БДАМ

Величина тангенса полученной прямой ( $\text{tg}\alpha = 1,0$ ) (рис. 4.26) позволяет сделать вывод о том, что медь (I) в комплексном соединении находится в мономерной форме.

Полученные данные подтверждены билогарифмическими зависимостями коэффициента распределения иона меди (I) от концентрации реагента (рис. 4.27).

Как следует из рис. 4.27, значения тангенсов углов наклона прямых составили для Cu (I) с ДАМ – 1,4, ПДАМ – 1,2, БДАМ – 1,2. Приведенные данные свидетельствуют о том, что соотношение  $L:\text{Cu} = 1:1$ .

На рис. 4.28 приведены билогарифмические зависимости  $\lg D_{\text{Cu(I)}} - \lg C_{\text{Cl}^-}$ , согласно которым можно утверждать, что соотношение ионов металла и хлорид-ионов близки к  $\text{Cu (I)}:\text{Cl} = 1:2$ .

Полученное соотношение между составляющими в комплексном соединении было подтверждено химическим анализом насыщенного металлом экстракта. Полученные данные приведены в таблице 4.3.

1.  $\lg D_{\text{Cu}} = 1,61 \lg C_{\text{Cl}^-} + 3,14$  ( $R^2 = 0,9913$ )
2.  $\lg D_{\text{Cu}} = 1,68 \lg C_{\text{Cl}^-} + 3,16$  ( $R^2 = 0,9879$ )
3.  $\lg D_{\text{Cu}} = 1,62 \lg C_{\text{Cl}^-} + 2,84$  ( $R^2 = 0,9947$ )
4.  $\lg D_{\text{Cu}} = 2,21 \lg C_{\text{Cl}^-} + 3,63$  ( $R^2 = 0,9847$ )

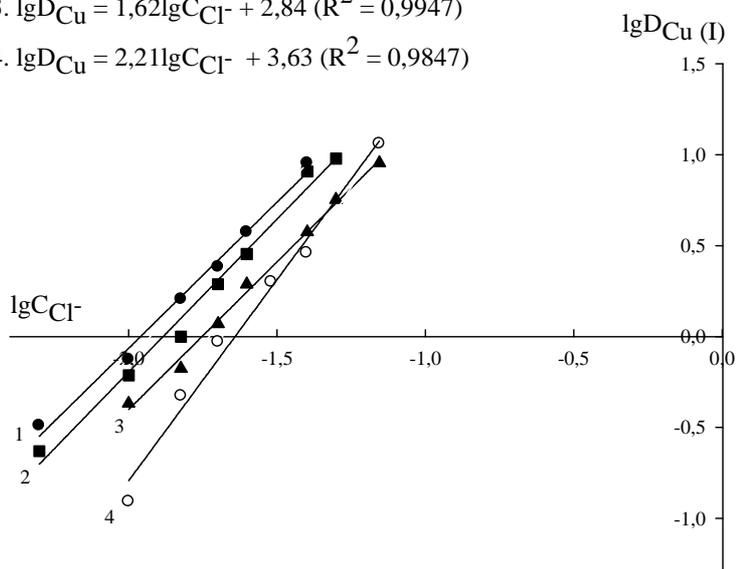


Рис. 4.28. Билогарифмическая зависимость коэффициента распределения ионов Cu (I) от концентрации хлорид-ионов в системе ДАА – СК –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  –  $\text{KCl}$  –  $\text{H}_2\text{O}$

( $n_{\text{ДАА}} = n_{\text{СК}} = 0,0025$  моль,  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,375$  моль/л,  $V_{\text{общ}} = 20$  мл); 1 – ГДАМ, 2 –

БДАМ, 3 – ПДАМ, 4 – ДАМ

Таблица 4.3. Химический анализ насыщенного по металлу экстракта

| Определяемый компонент | Содержание компонентов в экстракте $\cdot 10^{-4}$ , моль | Соотношение   |
|------------------------|---|---|
| $\text{Cu}^+$          | 7,2   | $\text{L} : \text{H}^+ : \text{Cu}^+ : \text{Cl}^- : \text{СК} = 2 : 1 : 1 : 2 : 1$<br>(LH)[CuCl <sub>2</sub> ] $\cdot$ LCK |
| L                      | 14,1  |   |
| $\text{H}^+$           | 6,9   |   |
| $\text{Cl}^-$          | 13,0  |   |
| СК                     | 7,0   |   |

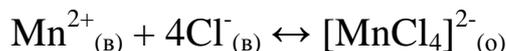
Приведенные данные и полученные соотношения  $\text{L} : \text{H}^+ : \text{Cu}^+ : \text{Cl}^- : \text{СК} = 2 : 1 : 1 : 2 : 1$  позволяют выразить состав извлекаемого комплекса Cu (I) следующей формулой: (LH)[CuCl<sub>2</sub>] $\cdot$ LCK.

#### 4.8 Количественные характеристики экстракции

Экстракция из галогенидных и тиоцианатных растворов реагентами группы ДАМ протекает, преимущественно, по анионообменному механизму посредством образования ионных ассоциатов, включающих анионный ацидокомплекс ионов металла и катионную форму реагента.

В работе [155] Бабко с соавторами предложили способ расчета приближенного значения константы распределения галогенидного ацидокомплекса висмута между водной и органической фазами. Предложенный метод расчета использован нами для вычислений приближенных значений констант экстракции  $K_e$  и констант распределения  $P$  комплексов марганца (II) и меди (I) в расслаивающихся системах ДАА – СК (БК) – HCl – H<sub>2</sub>O.

Процесс образования комплексного иона марганца (II) можно представить уравнением:



Константа образования и экстракции имеет вид:

$$K_e = \frac{[\text{MnCl}_4^{2-}]_{(о)}}{[\text{Mn}^{2+}]_{(в)} \cdot [\text{Cl}^-]_{(в)}^4} = \frac{P}{K_d}$$

где  $P$  – константа распределения комплекса  $[\text{MnCl}_4]^{2-}$  между органической и водной фазами,

$K_d$  – константа диссоциации в водной фазе:

$$K_d = \frac{[Mn^{2+}]_{(e)} \cdot [Cl^-]_{(e)}^4}{[MnCl_4^{2-}]_{(e)}}$$

Логарифмируя и преобразовывая выражение константы экстракции, получаем:

$$\lg \frac{[MnCl_4^{2-}]_{(o)}}{[Mn^{2+}]_{(e)}} = \lg K_e + 4 \lg [Cl^-]_{(e)}$$

При половинной, т.е. при 50%-ной экстракции, когда наблюдается равенство концентраций иона металла в водной и органической фазах ( $[MnCl_4^{2-}]_{(o)}$

$= [Mn^{2+}]_{(e)}$ , то есть  $\lg \frac{[MnCl_4^{2-}]_{(o)}}{[Mn^{2+}]_{(e)}} = 0$ , получаем:

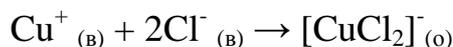
$$K_e = \frac{1}{([Cl^-]_{1/2})^4}$$

где  $[Cl^-]_{1/2}$  – концентрация хлорид-ионов, при которой марганец извлекается на 50%.

Следовательно, приближенно величина константы распределения иона металла между водной и органической фазами может быть вычислена по уравнению:

$$P = K_e \cdot K_d$$

Аналогичные расчеты произведены для меди (I). Процесс образования ацидокомплекса меди описывается уравнением:



Константа образования и экстракции:

$$K_e = \frac{[CuCl_2]^-_{(o)}}{[Cu^+]_{(e)} [Cl^-]_{(e)}^2} = \frac{P}{K_d}$$

Константа диссоциации в водной фазе:

$$K_d = \frac{[Cu^+]_{(e)} [Cl^-]_{(e)}^2}{[CuCl_2]^-_{(e)}}$$

Приближенное значение константы распределения  $[CuCl_2]^-$  между водным раствором и органической фазой:

$$K_e = \frac{1}{([Cl^-]_{1/2})^2}$$

На основании зависимостей степени извлечения ионов марганца (II) и меди (I) из растворов 2,5-3,0 моль/л и 0,375 моль/л серной кислоты, соответственно, от содержания хлорид-ионов в системе с ДАА и СК (рис. 4.29, 4.30) определены концентрации хлорид-ионов, соответствующие 50%-ной экстракции ионов марганца (II) и меди (I).

Результаты значений  $[Cl^-]_{1/2}$  и рассчитанные на их основе приближенные значения констант экстракции и распределения ионов марганца (II) и меди (I), вычисленных в системах с различными ДАА, приведены в таблицах 4.4 и 4.5.

Таблица 4.4. Значения  $[Cl^-]_{1/2}$ , констант экстракции  $K_e$  и распределения  $\lg P$   $[MnCl_4]^{2-}$  в системе с ДАА, СК и  $H_2SO_4$

| Реагент | $[Cl^-]_{1/2}$ | $K_e$      | $\lg P$   |
|---------|----------------|------------|-----------|
| 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 4.5. Значения  $[Cl^-]_{1/2}$ , констант экстракции  $K_e$  и распределения  $\lg P$   $[CuCl_2]^-$  в системе с ДАА, СК и  $H_2SO_4$

| 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 |

Соответственно данным таблиц 4.4 и 4.5 можно составить ряд реагентов по их способности извлекать хлоридный комплекс марганца (II): ГДАМ > ИБДАМ > БДАМ и хлоридный комплекс меди (I): ГДАМ > БДАМ > ПДАМ > ДАМ (в

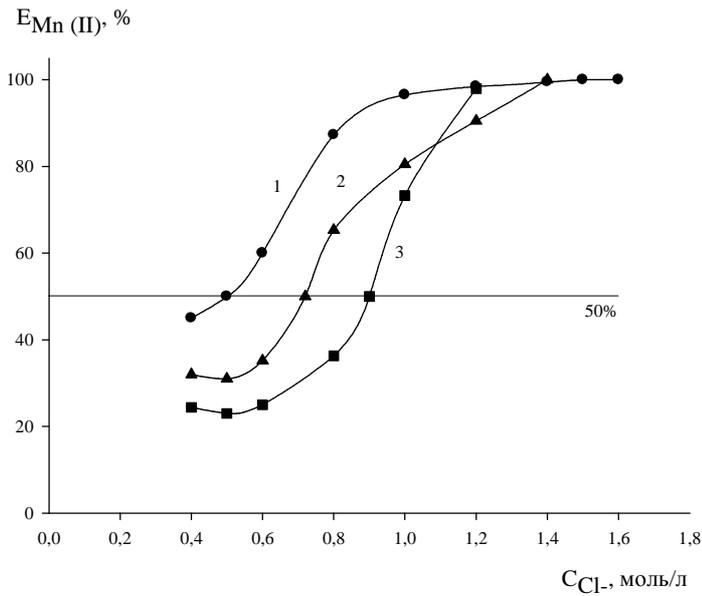


Рис. 4.29. Зависимость экстракции марганца (II) от концентрации хлорид-ионов в системе ДАА – СК –  $MgCl_2$  –  $H_2SO_4$  –  $H_2O$  ( $n_{ДАА} = n_{СК} = 0,0025$  моль,  $C_{Mn} = 0,01$  моль/л,  $V_{общ} = 20$  мл) 1 – ГДАМ ( $C_{H_2SO_4} = 3,0$  моль/л), 2 – ИБДАМ ( $C_{H_2SO_4} = 2,5$  моль/л), 3 – БДАМ ( $C_{H_2SO_4} = 3,0$  моль/л)

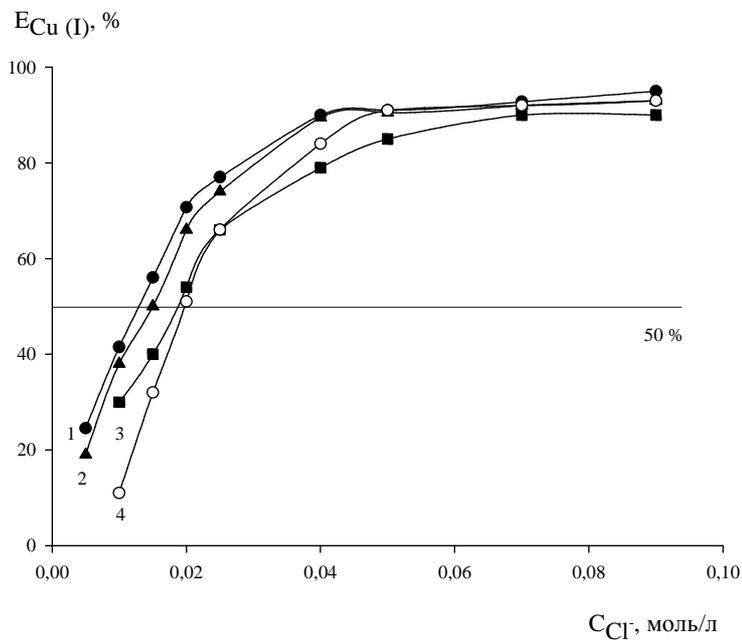


Рис. 4.30. Зависимость экстракции меди (I) от концентрации хлорид-ионов в системе ДАА – СК –  $KCl$  –  $H_2SO_4$  (0,375 моль/л) –  $H_2O$  ( $n_{ДАА} = n_{СК} = 0,0025$  моль,  $C_{Cu(I)} = 0,01$  моль/л,  $V_{общ} = 20$  мл)  
1 – ГДАМ, 2 – БДАМ, 3 – ПДАМ, 4 – ДАМ

порядке уменьшения констант экстракции и констант распределения комплекса). Лучшим реагентом по экстракционной способности комплексов марганца (II) и меди (I) является ГДАМ.

Таким образом, использование высших гомологов ДАМ способствует образованию более прочной связи в звене  $\text{MeCl}_n - \text{ДАА}$ . Этот факт объясняется лучшей способностью гомологов ДАМ к протонизации, что в свою очередь влияет на улучшение их способности извлекать ацидокомплексы металлов по анионообменному механизму.

Необходимо отметить, что экспериментально полученные значения величин половинной экстракции марганца (II) по хлорид-ионам удовлетворяют корреляционной зависимости между величиной радиуса иона комплексообразователя и соответствующим значением  $[\text{Cl}^-]_{1/2}$ , которая установлена в работе [126] для ионов цинка, кадмия, железа (III), таллия (III) и олова (II) (рис. 4.31).

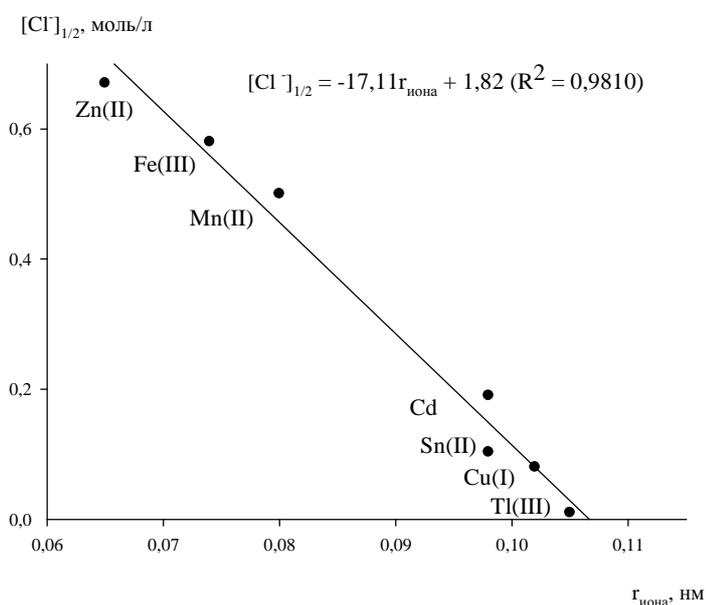


Рис. 4.31. Корреляционное уравнение и зависимость между величиной  $[\text{Cl}^-]_{1/2}$  и значением  $r_{\text{иона}}$

Установленная корреляция свидетельствует о том, что количественные характеристики процессов экстракции определяются, главным образом, индивидуальными характеристиками экстрагирующихся ионов-комплексообразователей.

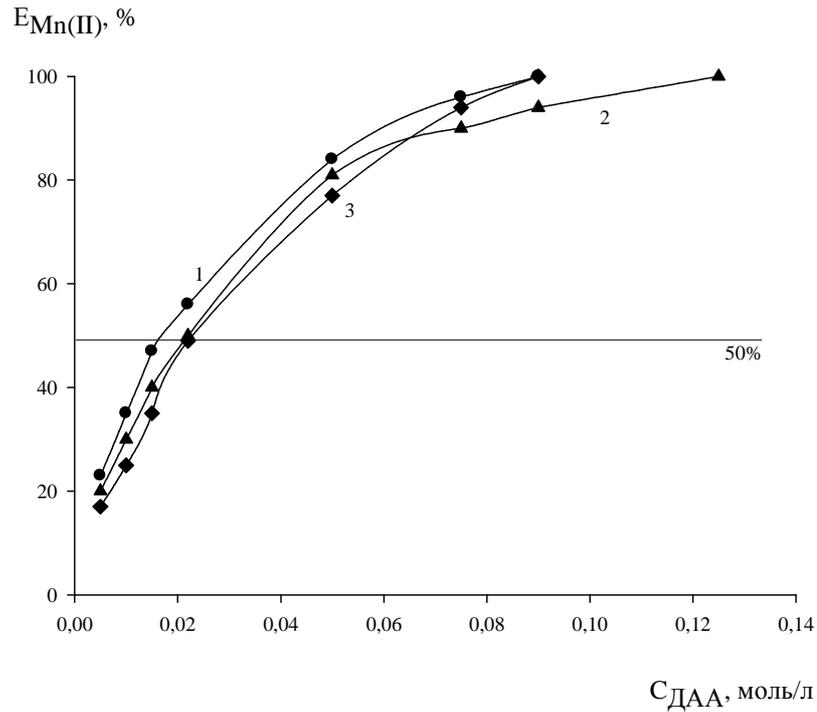


Рис. 4.32. Зависимость экстракции марганца (II) от концентрации реагента в системе ДАА – СК –  $MgCl_2$  –  $HCl$  –  $H_2O$  ( $n_{СК} = 0,0025$  моль,  $C_{Mn} = 0,01$  моль/л,  $C_{MgCl_2} = 0,7$  моль/л,  $V_{общ} = 20$  мл) 1 – ГДАМ ( $C_{HCl} = 2,0$  моль/л), 2 – ИБДАМ ( $C_{HCl} = 5,0$  моль/л), 3 – БДАМ ( $C_{HCl} = 2,0$  моль/л)

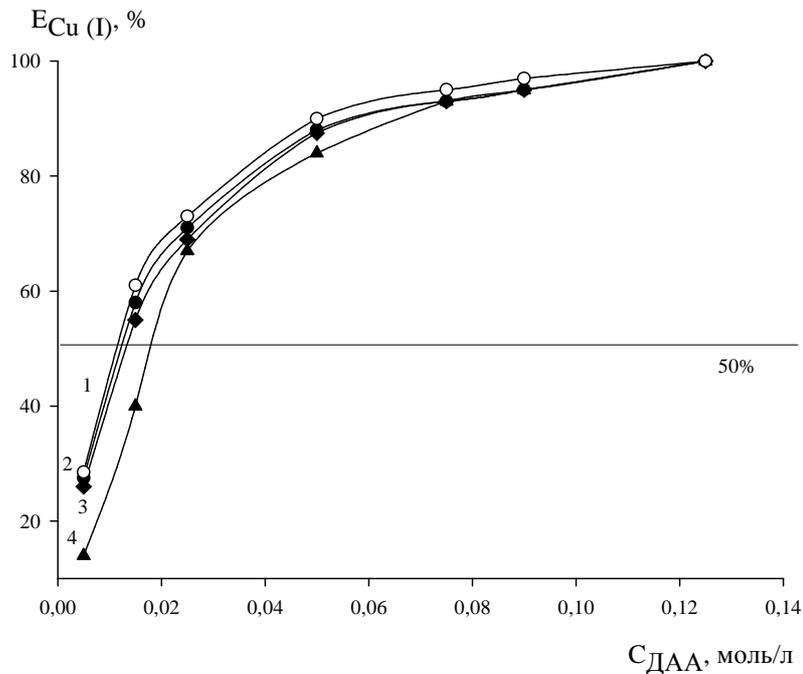


Рис. 4.33. Зависимость экстракции меди (I) от концентрации реагента в системе ДАА – СК –  $HCl$  (0,75 моль/л) –  $H_2O$  ( $n_{СК} = 0,0025$  моль,  $C_{Cu} = 0,01$  моль/л,  $V_{общ} = 20$  мл) 1 – ГДАМ, 2 – БДАМ, 3 – ПДАМ, 4 – ДАМ

Далее, в оптимальных условиях были построены зависимости степени извлечения комплексных соединений марганца (II) и меди (I) от концентрации реагента (рис. 4.32, 4.33).

По полученным данным был произведен расчет константы экстракции через количество реагента  $[Д\text{АА}]_{1/2}$ , соответствующее половинной экстракции ионов металла:

$$K_e = \frac{1}{[Д\text{АА}]_{1/2}^m}$$

Результаты расчета значений констант распределения и констант экстракции комплексов марганца (II) и меди (I), по концентрации реагента, соответствующей половинной экстракции комплекса, вычисленных в системах с различными ДАА, представлены в табл. 4.6, 4.7. Значения чисел  $m$  взяты на основе определений состава извлекающихся комплексов,  $m = 2$  и  $1$  для комплексов марганца (II) и меди (I), соответственно.

Таблица 4.6. Значения  $[Д\text{АА}]_{1/2}$ , констант экстракции  $K_e$  и распределения  $\lg P$   $[\text{MnCl}_4]^{2-}$  в системе с ДАА, СК и НСІ

| Реагент | $[Д\text{АА}]_{1/2}$ , моль/л | $K_e$      | $\lg P$   |
|---------|-------------------------------|------------|-----------|
| ИБДАМ   | 0,022                         | 2066,0±0,2 | 3,50±0,15 |
| БДАМ    | 0,021                         | 2267,0±0,2 | 3,54±0,15 |
| ГДАМ    | 0,017                         | 3460,0±0,2 | 3,72±0,15 |

Таблица 4.7. Значения  $[Д\text{АА}]_{1/2}$ , констант экстракции  $K_e$  и распределения  $\lg P$   $[\text{CuCl}_2]^-$  в системе с ДАА, СК и НСІ

| Реагент | $[Д\text{АА}]_{1/2}$ , моль/л | $K_e$      | $\lg P$    |
|---------|-------------------------------|------------|------------|
| ДАМ     | 0,018                         | 55,56±0,10 | -3,60±0,15 |
| ПДАМ    | 0,014                         | 71,43±0,10 | -3,50±0,15 |
| БДАМ    | 0,012                         | 83,33±0,10 | -3,43±0,15 |
| ГДАМ    | 0,011                         | 90,91±0,10 | -3,39±0,15 |

Исходя из данных табл. 4.6, реагенты можно расположить в следующий ряд по уменьшению их способности извлекать хлоридные комплексы марганца (II): ГДАМ > БДАМ > ИБДАМ.

Согласно данным табл. 4.7 видно, что ряд реагентов ГДАМ > БДАМ > ПДАМ > ДАМ, составленный по значениям констант экстракции, полученных на основе значений  $[Cl]_{1/2}$  справедлив и в случае расчета по  $[ДАА]_{1/2}$ .

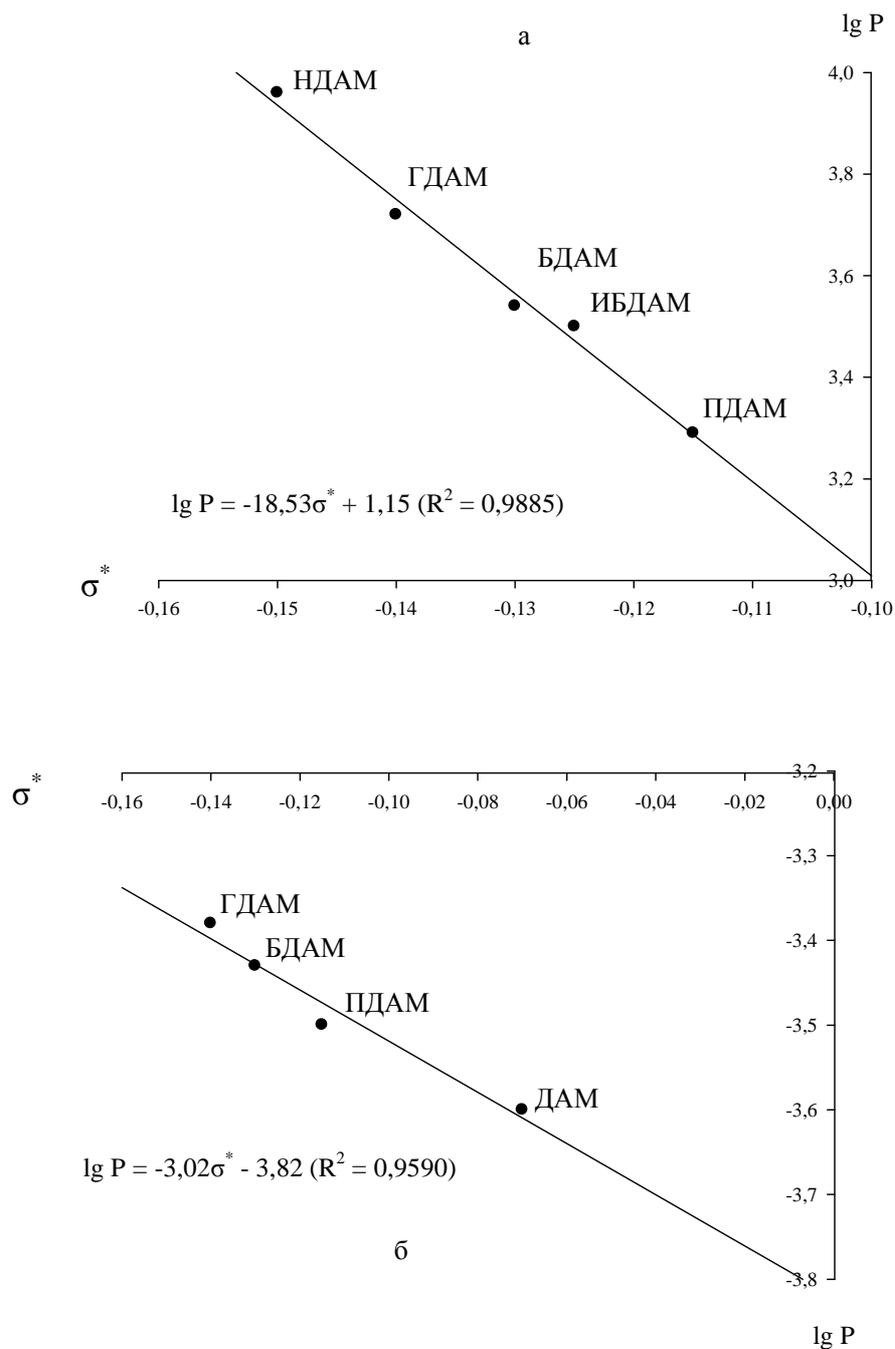


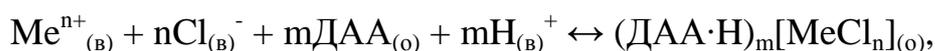
Рис. 4.34. Корреляционная зависимость между константами распределения хлоридных комплексов Mn (II) (а) и Cu (I) (б) и соответствующими значениями констант Тафта реагентов

Полученные экспериментально значения величин концентраций ДАМ, ПДАМ, БДАМ, ИБДАМ и ГДАМ, при которых ионы марганца (II) и меди (I) извлекаются на 50%, и вычисленные на их основании значения констант распределения комплексов коррелируют со значениями индукционных констант Тафта  $\sigma^*$  [156] – углеводородных заместителей в молекулах реагента (рис. 4.34 а и б).

Установленные корреляции свидетельствует о том, что количественные характеристики процессов экстракции определяются индивидуальными особенностями экстрагирующихся комплексов марганца (II) и меди (I) в том числе, физико-химическими свойствами реагента.

### ***Расчет частных констант экстракции***

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



то константа такого равновесия имеет вид:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[(\text{ДАА} \cdot \text{H})_m[\text{MeCl}_n]]_{(о)}}{[\text{Me}^{n+}]_{(в)} \cdot [\text{Cl}^{-}]_{(в)}^n \cdot [\text{ДАА}]_{(о)}^m \cdot [\text{H}^{+}]_{(в)}^m}$$

В условиях 50 %-ной экстракции ионов металлов, т.е. при  $[(\text{ДАА} \cdot \text{H})_m[\text{MeCl}_n]]_{(о)} = [\text{Me}^{n+}]_{(в)}$ , данное уравнение может быть представлено в виде:

$$K'_{\text{равн}} = \frac{1}{K_{\text{равн}}} = [\text{Cl}^{-}]_{(в)}^n \cdot [\text{ДАА}]_{(о)}^m \cdot [\text{H}^{+}]_{(в)}^m$$

При условии постоянства концентраций ионов водорода и хлорид-ионов будет:

$$K'_{\text{равн}} = [\text{ДАА}]_{(о)}^m$$

Значения  $K'_{\text{равн}}$  характеризуют равновесия при взаимодействии в звене  $\text{MeCl}_n$  – ДАА, т.е. связь между металлхлоридным комплексным анионом и катионом реагента.

При условии постоянства концентраций диантипирилалканов и ионов водорода может быть найдено значение  $K''_{\text{равн}}$ , характеризующее присоединение

хлорид-ионов к иону металла или уже имеющемуся в растворе комплексному металлхлоридному аниону.

$$K''_{\text{равн}} = [Cl^-]_{(e)}^n$$

Для расчета частных констант равновесия в одинаковых условиях исследована экстракция ионов металлов в зависимости от концентрации ДАА (при  $[Cl^-] = \text{const}$  и  $[H^+] = \text{const}$ ) и от концентрации хлорид-ионов (при  $[ДАА] = \text{const}$  и  $[H^+] = \text{const}$ ). По данным этих зависимостей были определены значения  $[ДАА]_{1/2}$  и  $[Cl^-]_{1/2}$ , которые и учитывались в расчетах частных констант равновесия. Результаты расчетов представлены в табл. 4.8.

Значения  $m$  и  $n$  чисел лигандов для комплексов марганца (II) и меди (I) были взяты на основе определений составов извлекающихся комплексов, соответственно.

Таблица 4.8. Значения частных констант  $K'_{\text{равн}}$  и  $K''_{\text{равн}}$  при экстракции ионов марганца (II) и меди (I) в системах ДАА – СК – HCl – H<sub>2</sub>O 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 табл. 4.8 видно, что 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, имеет наименьшие для всех изученных реагентов

значения  $K'$  и  $K''$ , т.е. является лучшим экстрагентом хлоридных комплексов марганца (II) и меди (I).

Сравнивая значения частных констант равновесия, найденные в зависимости от концентрации хлорид-ионов и концентрации реагента, видно, что наиболее полное связывание меди (I) в экстрагирующийся комплекс наблюдается в случае применения ГДАМ, что согласуется с данными полученными по значениям частных констант равновесия.

Следует отметить, что полученные данные и рассчитанные на их основе значения констант равновесия являются приближенными, так как в ряде случаев комплексообразование проходит ступенчато и связано не только с изменением состояния центрального иона комплексообразователя, но и с физико-химическими свойствами органической фазы.

## 5 Применение расслаивающихся систем ДАА – ОК – HCl – H<sub>2</sub>O в неорганическом анализе

Проведенные исследования фазовых равновесий, найденные оптимальные условия и наиболее эффективный экстрагент извлечения ионов металлов в расслаивающихся системах с участием органического основания (диантипирилметан (ДАМ) и его гомологи (ДАА)), органической и неорганической кислот, воды, а также в присутствии тиоцианат-ионов позволили разработать методики выделения и определения ионов металлов в различных объектах.

### 5.1 Экстракционно-комплексометрическое определение ионов марганца (II) в расслаивающейся системе ГДАМ – СК – HCl – NH<sub>4</sub>SCN – H<sub>2</sub>O

Наиболее эффективное и полное извлечение ионов марганца (II) наблюдается в расслаивающейся системе без органического растворителя ГДАМ – СК – NH<sub>4</sub>SCN – HCl – вода из растворов 0,025-0,3 моль/л хлороводородной кислоты в присутствии 0,75 моль/л тиоцианат-ионов (глава 4). Данные условия использованы для разработки экстракционно-комплексометрического определения макроколичеств ионов марганца (II) в искусственных смесях.

Методика определения. В градуированную пробирку с притертой пробкой вносят 1,180 г гексилдiantiпирилметана, 0,345 г салициловой кислоты, анализируемый раствор, содержащий 3-70 мг марганца (II). Вводят хлороводородную кислоту для создания кислотности среды в системе 0,05 моль/л, 7,5 мл 2 моль/л раствора тиоцианата аммония, добавляют дистиллированную воду до общего объема 20 мл и нагревают при 343-353 К на водяной бане в течение 15 мин, периодически встряхивая.

После расслаивания органическую фазу количественно отделяют, а к водной фазе снова добавляют 0,590 г гексилдiantiпирилметана, 0,173 г салициловой кислоты, нагревают при 343-353 К на водяной бане в течение 10 мин, периодически встряхивая, после полного разделения фаз выделившуюся органическую фазу объединяют с первой.

Полученную органическую фазу растворяют в 10 мл изопропилового спирта, количественно переносят в колбу для титрования, приливают 50 мл дистиллированной воды, 10-12 мл 0,025 моль/л раствора ЭДТА, нейтрализуют избыток кислоты 1 моль/л раствором КОН, вносят 2 г хлорида гидроксилamina, 5-7 мл аммиачного буферного раствора с рН 8-10 и оттитровывают избыток ЭДТА титрованным раствором 0,025 моль/л  $MgSO_4$  в присутствии индикатора эриохрома черного ET-00.

Результаты определения ионов марганца (II) в искусственных смесях представлены в таблице 5.1.

Как следует из табл. 5.1 экстракционно-комплексометрическое определение ионов марганца (II) можно проводить в присутствии хлоридов хрома (III) и олова (II), сульфата никеля и нитрата церия (III) в количествах, не превышающих мольное отношение  $Me : Mn = 1,5 : 1$ , также допустимо содержание сульфатов алюминия и скандия (II) при соотношении  $Me : Mn$ , равном 0,25 : 1 и 0,125 : 1 соответственно. Относительное стандартное отклонение  $Sr$  и относительная ошибка при определении 11,9 мг  $Mn$  (II) не превышают 0,05 и 4,2% соответственно (табл. 5.1).

Мешают определению ионов  $Mn$  (II) кадмий (II), кобальт (II), цинк и ртуть [127], которые экстрагируются в указанных условиях. Для устранения их влияния проводят предварительное извлечение мешающих ионов металлов ДАМ (0,8г) поскольку в выше приведенных условиях марганец (II) практически остается в водной фазе.

Определению ионов марганца (II) мешают двукратные мольные избытки циркония, галлия и таллия (III).

Разработанная методика позволяет определять макроколичества марганца (II) в различных объектах, не требует сложной пробоподготовки, продолжительного нагревания, дорогостоящего аппаратного обеспечения и больших экономических затрат.

Таблица 5.1. Определение 11,9 мг марганца (II) в присутствии посторонних солей металлов ( $p = 0,95$ ;  $n = 3$ )

| Основа  | Введено основы в пересчете на ион металла, мг | Допустимое отношение<br>Ме : Mn, моль/л | Найдено Mn (II),<br>мг | Доверительный интервал,<br>$\Delta x = \pm \frac{t_{f,n} \cdot S_n}{\sqrt{n}}$ | $S_f$  | Относительная ошибка, % |
|---|---|---|------------------------|--|--------|-------------------------|
| CrCl <sub>3</sub>   | 5,2   | 0,5 : 1                                 | 11,5                   | 0,6  | 0,0353 | -3,4                    |
| CrCl <sub>3</sub>   | 10,4  | 1 : 1                                   | 11,4                   | 0,1  | 0,0088 | -4,2                    |
| CrCl <sub>3</sub>   | 15,6  | 1,5 : 1                                 | 11,5                   | 0,4  | 0,0268 | -3,4                    |
| NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O                                | 6,0   | 0,5 : 1                                 | 12,1                   | 0,6  | 0,0379 | +1,7                    |
| NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O                                | 12,0  | 1 : 1                                   | 12,0                   | 0,3  | 0,0167 | +0,8                    |
| NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O                                | 18,0  | 1,5 : 1                                 | 12,3                   | 0,6  | 0,0330 | +3,4                    |
| Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O | 5,6   | 0,25 : 1                                | 11,9                   | 0,2  | 0,0133 | 0,0                     |
| Sc <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>                     | 3,4   | 0,125 : 1                               | 11,5                   | 0,7  | 0,0480 | -3,4                    |
| Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                   | 13,4  | 0,5 : 1                                 | 11,6                   | 0,4  | 0,0259 | -2,5                    |
| Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                   | 26,8  | 1 : 1                                   | 11,8                   | 0,6  | 0,0402 | -0,8                    |
| Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                   | 40,2  | 1,5 : 1                                 | 11,5                   | 0,6  | 0,0412 | -3,4                    |
| SnCl <sub>2</sub>   | 9,6   | 0,5 : 1                                 | 11,5                   | 0,8  | 0,0543 | -3,4                    |
| SnCl <sub>2</sub>   | 19,2  | 1 : 1                                   | 11,7                   | 0,8  | 0,0502 | -1,7                    |
| SnCl <sub>2</sub>   | 28,8  | 1,5 : 1                                 | 11,6                   | 0,4  | 0,0228 | -2,5                    |

## 5.2 Разделение и определение ионов марганца (II) и меди (I) при их совместном присутствии в расслаивающейся системе с ДАА и СК

Поскольку в системе ДАА – СК – H<sub>2</sub>O из хлоридных растворов марганец (II) и медь (I) экстрагируются более чем на 99%, в присутствии БДАМ, ГДАМ или НДАМ, то возникает возможность их разделения и определения при совместном присутствии в растворе.

Количественное извлечение меди (I) происходит в широком интервале концентрации HCl (0,5-4,0 моль/л). Полное извлечение марганца достигается из растворов 4 моль/л HCl, при дополнительном введении хлорида магния до концентрации 0,75 моль/л.

*Методика определения.* В градуированную пробирку с притертой пробкой вносят 1,180 г гексилдиантипирилметана, 0,345 г салициловой кислоты, анализируемый раствор, содержащий ионы марганца (II) и меди (I). Вводят хлороводородную кислоту для создания кислотности среды в системе 0,25 – 0,5 моль/л, добавляют дистиллированную воду до общего объема 15 мл и нагревают при 343-353 К на водяной бане в течение 15 мин, периодически встряхивая.

После отстаивания и расслаивания органическую фазу количественно переносят в коническую колбу на 250 мл и определяют содержание меди (I) комплексонометрически по вышеописанному методу (глава 2).

После определения меди (I) к оставшейся водной фазе вновь добавляют 1,180 г гексилдиантипирилметана, 0,345 г салициловой кислоты, создают кислотность по HCl, равную 4,0 моль/л, добавляют навеску хлорида магния до его концентрации 0,75 моль/л и разбавляют водой до общего объема 20 мл. Полученную смесь нагревают при 343-353 К на водяной бане в течение 10 мин, периодически встряхивая. После полного разделения фаз в экстракте определяют ионы марганца (II) комплексонометрически по вышеописанной методике (глава 2).

Результаты анализов представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2. Извлечение марганца (II) и меди (I) при их совместном присутствии в растворе (моль/л: С (ГДАМ) = С (СК) = 0,125, С(MgCl<sub>2</sub>) = 0,75, С (HCl) = 4,0)

| Введено<br>Cu(I), мг | Найдено<br>Cu(I), мг | Относит.<br>ошибка<br>Cu(I) ,% | Введено<br>Mn(II),<br>мг | Найдено<br>Mn (II),<br>мг | Относит.<br>ошибка<br>Mn(II),% |
|----------------------|----------------------|--------------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| 6,35                 | 6,30                 | -0,8                           | 5,49                     | 5,40                      | -1,7                           |
| 19,05                | 19,20                | 0,8                            | 16,47                    | 16,52                     | 0,3                            |
| 25,40                | 25,00                | -1,6                           | 21,96                    | 22,00                     | 0,2                            |
| 31,75                | 31,85                | 0,3                            | 27,45                    | 27,30                     | 0,5                            |

### 5.3 Экстракционно - фотометрическое определение ионов марганца (II) с формальдоксимом после экстракции в расслаивающейся системе ГДАМ – СК – HCl – NH<sub>4</sub>SCN – H<sub>2</sub>O

В расслаивающейся системе ГДАМ – СК – NH<sub>4</sub>SCN – HCl – вода микроколичества марганца (II) извлекаются более чем на 99% в интервале концентрации хлороводородной кислоты 0,025-0,3 моль/л, в присутствии 0,75 моль/л тиоцианат-ионов (условия совпадают с количественной экстракцией макроколичеств марганца). Марганец (II) экстрагируется в виде бесцветного комплекса, что исключает возможность его прямого фотометрического определения.

В связи с этим рассмотрен вариант перевода бесцветного комплекса марганца (II) в окрашенное соединение путем добавления фотометрического реагента – формальдоксима, поскольку последний образует с марганцем комплексное соединение, красно-коричневого цвета состава [Mn(CH<sub>2</sub>NO)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> [130].

Методика определения. В градуированную пробирку вносят исследуемый раствор, содержащий 20-108 мкг марганца (II) и элементов основы в пересчете на металл от 2,7 до 18,2 мг, вводят 1,180 г гексилдиантипирилметана, 0,345 г салициловой кислоты и 7,5 мл 2 моль/л раствора тиоцианата аммония. Создают концентрацию HCl 0,05 моль/л, доводят общий объем водной фазы

дистиллированной водой до 20 мл и нагревают до 353 К на водяной бане 20 мин, периодически встряхивая. После разделения фаз экстракт растворяют в 10 мл изопропилового спирта, добавляют 3 мл 2 моль/л раствора гидроксида натрия до необходимого значения  $\text{pH} = 8\text{--}10$ , раствора формальдоксима с концентрацией равной  $9,9 \cdot 10^{-3}$  моль/л (к 1 мл 40%-ного раствора формалина прибавляют 2 г солянокислого гидроксилamina и 50 мл воды), доводят до общего объема 15 мл изопропиловым спиртом и тщательно перемешивают. Полученный раствор при этом окрашивается в красно-коричневый цвет. Через 5 минут его переносят в кювету  $l = 1,0$  см и измеряют оптическую плотность при  $\lambda = 455$  нм на фоне экстракта контрольного опыта. Содержание марганца в пробе находят по градуировочному графику, построенному в аналогичных условиях. График линейен в интервале 20-108 мкг марганца (II),  $\bar{\varepsilon} = 6,5 \cdot 10^3$  (рис. 5.1). Результаты анализа представлены в табл. 5.3.

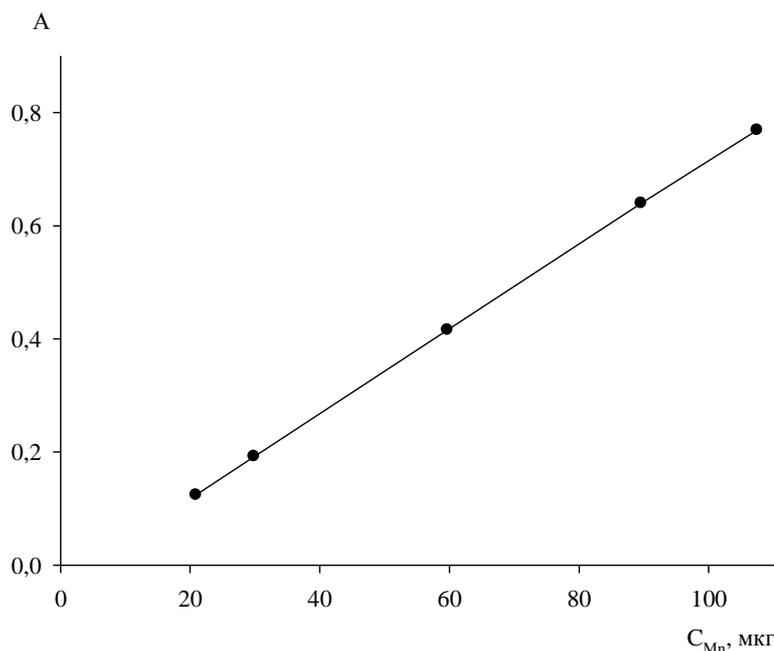


Рис. 5.1. Градуировочный график определения марганца (II) с формальдоксимом ( $\lambda = 455$  нм,  $V_{\text{общ}} = 15,0$  мл,  $l = 1,0$  см)

Предлагаемый способ обладает быстротой и простотой выполнения, высокой избирательностью и чувствительностью. Большинство ионов металлов не мешают определению, так как в оптимальных условиях комплексообразования

Таблица 5.3. Результаты экстракционно-фотометрического определения ионов  $Mn^{2+}$  с формальдоксимом в модельных растворах ( $n_{ГДАМ} = n_{СК} = 0,0025$  моль,  $C_{SCN^-} = 0,75$  моль/л,  $C_{HCl} = 0,05$  моль/л,  $V_{общ} = 20$  мл,  $V_{ф.р.} = 15$  мл,  $C(CH_2NOH) = 9,87 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $n = 5$ ,  $p = 0,95$ )

| Исследуемая основа          | мг металла-основы | Введено Mn, мкг | Найдено Mn ( $\bar{x}$ ), мкг | Доверительный интервал,<br>$\Delta x = \pm \frac{t_{f,n} \cdot S_n}{\sqrt{n}}$ | $S_r$  | Относительная ошибка,<br>$D, \% = \frac{x_i - x_0}{x_0} \cdot 100$ |
|-----------------------------|-------------------|-----------------|-------------------------------|--|--------|--|
| $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ | 2,7               | 59,7            | 58,2                          | 0,7  | 0,0093 | - 2,5  |
|                             | 2,7               | 29,8            | 30,1                          | 0,3  | 0,0078 | 1,0  |
| $CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$      | 12,1              | 59,7            | 60,2                          | 0,2  | 0,0030 | 0,8  |
|                             | 18,2              | 44,8            | 45,4                          | 0,3  | 0,0057 | 1,3  |
| $CrCl_3 \cdot 6H_2O$        | 5,2               | 59,7            | 61,2                          | 0,3  | 0,0035 | 2,5  |
|                             | 7,8               | 29,8            | 30,0                          | 0,2  | 0,0053 | 0,7  |
| $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$        | 6,5               | 59,7            | 61,8                          | 0,1  | 0,0014 | 3,5  |
|                             | 13,0              | 22,8            | 22,6                          | 0,2  | 0,0058 | - 0,9  |
| $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$    | 2,4               | 59,7            | 58,0                          | 0,8  | 0,0108 | - 2,8  |
|                             | 4,8               | 29,8            | 28,9                          | 0,2  | 0,0052 | - 3,0  |
| $Ga(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$    | 6,8               | 59,7            | 58,1                          | 0,7  | 0,0096 | - 2,7  |
|                             | 10,2              | 29,8            | 30,3                          | 0,4  | 0,0095 | 1,7  |

$V_{ф.р.}$  – объем фотометрируемого раствора.

марганца (II) либо не экстрагируются, либо образуют неокрашенные комплексы. К ним относятся щелочные и щелочноземельные металлы, цинк (II), кадмий (II), алюминий (III), хром (III), галлий, которые не мешают проведению определения Mn (II) в количествах, не превышающих содержание марганца (II) в 100 раз. Максимальное влияние на определение марганца (II) оказывают более чем 10-ти кратные избытки никеля (II), кобальта (II) и меди (II) из-за собственной окраски этих ионов, а также ванадия (V) вследствие красной окраски с реагентом.

#### **5.4 Экстракционно - фотометрическое определение ионов меди (I) с 2,2-бицинхониновой кислотой после экстракции в расслаивающейся системе БДАМ – СК – HCl – H<sub>2</sub>O**

Метод фотометрического определения меди с использованием 2,2-бицинхониновой кислоты обладает высокой чувствительностью и воспроизводимостью. 2,2-Бицинхониновая кислота – один из селективных реагентов для определения меди в присутствии значительного избытка других ионов металлов [137, 157].

Представляло интерес разработать методику экстракционно-фотометрического определения меди (I) после ее экстракции в системе БДАМ – СК – HCl – H<sub>2</sub>O в присутствии 2,2-бицинхониновой кислоты. Как было показано выше, медь (I) количественно экстрагируется в широком интервале концентраций HCl (0,5-4,0 моль/л) в присутствии реагентов ДАМ, ПДАМ и БДАМ.

Методика определения. В градуированную пробирку вносят слабокислый раствор, содержащий от 0,025–2,0 мкг меди (I), 1,110 г бутилдиантипирилметана, 0,345 г салициловой кислоты, создают концентрацию HCl 0,5 моль/л, доводят общий объем водной системы дистиллированной водой до 20 мл и нагревают до 353 К на водяной бане 15-20 мин, периодически встряхивая.

Для определения в органической фазе содержания ионов меди (I), после полного расслаивания и отстаивания проводили ее реэкстракцию. Для этого органическую фазу растворяли в 10 мл хлороформа, количественно переносили в делительную воронку, добавляли 10 мл дистиллированной воды и

резкстрагировали медь (I) 5 мл универсального буферного раствора с рН=6 в присутствии 5 мл 10% раствора гидрохлорида гидроксилamina и 2 мл 0,1% 2,2-бицинхониновой кислоты в 2%-ном растворе КОН в течение 5-10 мин. После отстаивания и полного разделения фаз, органическую фазу отделяли, а резкстракт количественно переносили в мерную колбу на 25 мл, доводили дистиллированной водой до метки и перемешивали. 2,2-Бицинхониновая кислота образует с ионами меди (I) при рН = 4-12 устойчивый красно-фиолетовый комплекс. Оптическую плотность раствора измеряли на «Unico-1200» при длине волны  $\lambda=540$  нм и толщине кюветы  $l=3,0$  см на фоне экстракта контрольного опыта. Содержание меди (I) находят по градуировочному графику, построенному в аналогичных условиях. График линеен в интервале 0,025–2,0 мкг меди (I),  $\bar{\epsilon} = 2,7 \cdot 10^5$  (рис. 5.2).

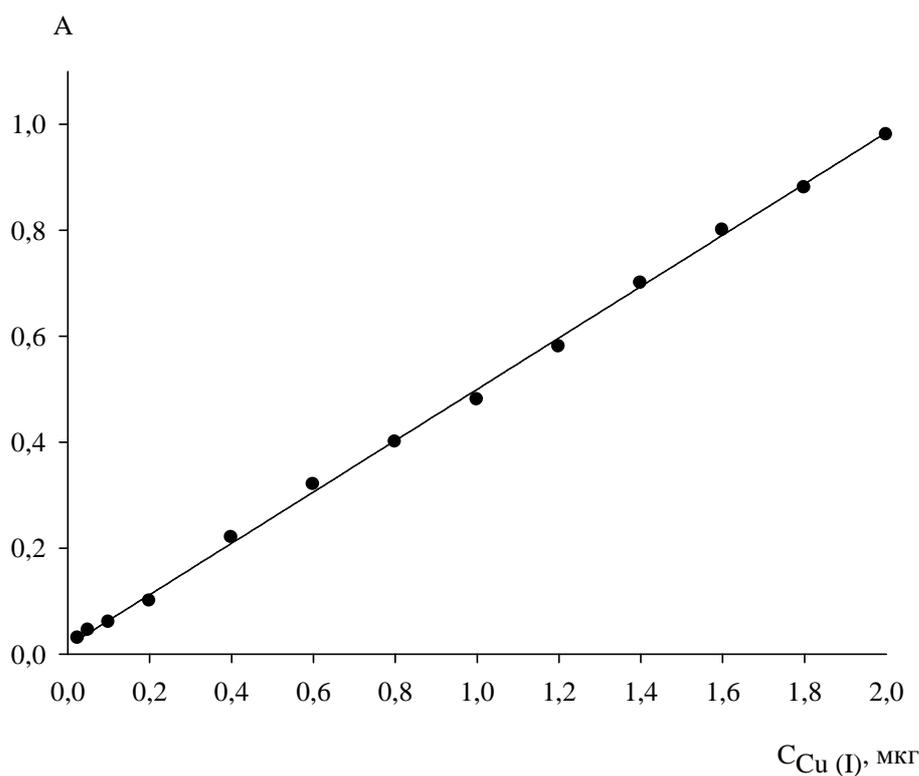


Рис. 5.2. Градуировочный график определения меди (I) с 2,2-бицинхониновой кислотой ( $\lambda = 540$  нм,  $V_{\text{общ}} = 25,0$  мл,  $l = 3,0$  см)

#### Определение ионов меди (I) в модельных растворах и природных объектах

В градуированную пробирку помещают слабокислый раствор, содержащий 0,025–2,0 мкг меди (I) и основу в пересчете на ион металла 61,8-95,9 мг либо

пробу исследуемой природной или минеральной воды, с количеством меди не менее 0,025 мкг, добавляют 1,110 г бутилдиантипирилметана, 0,345 г салициловой кислоты, создают концентрацию HCl 0,5 моль/л, доводят общий объем водной фазы дистиллированной водой до 20 мл и нагревают до 353 К на водяной бане 15-20 мин, периодически встряхивая. После полного разделения фаз экстракт растворяют в 10 мл хлороформа и дальнейшее определение меди проводят фотометрически с 2,2-бицинхониновой кислотой по вышеописанной методике. Содержание Cu (I) в пробах находят по градуировочному графику. Результаты анализа представлены в таблицах 5.4 и 5.5.

Таблица 5.4. Результаты экстракционно-фотометрического определения ионов Cu (I) с 2,2-бицинхониновой кислотой в природной или минеральной воде ( $n_{\text{БДАМ}} = n_{\text{СК}} = 0,0025$  моль,  $C_{\text{HCl}} = 0,5$  моль/л,  $V_{\text{общ}} = 20$  мл,  $V_{\text{ф.р.}} = 25$  мл,  $n = 5$ ,  $p = 0,95$ )

| Исследуемый объект                                   | Найдено Cu (I), мг/мл |
|--|-----------------------|
| Вода минеральная «Усть-Качкинская»                   | менее 0,025           |
| Водопроводная вода г. Чусовой                        | менее 0,100           |
| Водопроводная вода р. Кама (участок ООО «КамКабель») | $0,170 \pm 0,05$      |
| Водопроводная вода р. Сылва (г. Кунгур)              | менее 0,025           |

$V_{\text{ф.р.}}$  – объем фотометрируемого раствора.

Предлагаемый способ отличается простотой выполнения, высокой избирательностью и селективностью. 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.

Таблица 5.5. Результаты экстракционно-фотометрического определения ионов Cu (I) с 2,2-бицинхониновой кислотой в модельных растворах ( $n_{\text{БДАМ}} = n_{\text{СК}} = 0,0025$  моль,  $C_{\text{HCl}} = 0,5$  моль/л,  $V_{\text{общ}} = 20$  мл,  $V_{\text{ф.р.}} = 25$  мл,  $n = 5$ ,  $p = 0,95$ )

| Исследуемая основа                                   | мг металла-основы | Введено Cu (I),<br>мкг | Найдено Cu (I)<br>$\bar{x}$ , мкг | Доверительный интервал,<br>$\Delta x = \pm \frac{t_{f,n} \cdot S_n}{\sqrt{n}}$ | $S_r$  | Относительная ошибка,<br>$D, \% = \frac{x_i - x_0}{x_0} \cdot 100$ |
|--|-------------------|------------------------|-----------------------------------|--|--------|--|
| Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O | 68,2              | 0,50                   | 0,48                              | 1,7  | 0,0289 | - 4,0  |
| ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O                 | 65,4              | 1,00                   | 0,98                              | 0,7  | 0,0118 | -2,0   |
| CdCl <sub>2</sub> ·2,5H <sub>2</sub> O               | 90,6              | 0,50                   | 0,49                              | 0,3  | 0,0049 | -2,0   |
| Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | 61,8              | 1,50                   | 1,41                              | 0,6  | 0,0101 | 0,7  |
| SnCl <sub>2</sub>                                    | 95,9              | 2,00                   | 1,96                              | 0,6  | 0,0098 | -2,0   |
| NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O                 | 90,2              | 1,50                   | 1,52                              | 0,5  | 0,0084 | 1,3  |

$V_{\text{ф.р.}}$  – объем фотометрируемого раствора.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые изучено жидкофазное равновесие в водных расслаивающихся системах, содержащих ДАА – ОК – НХ – Н<sub>2</sub>О, ДАА – ОК – NH<sub>4</sub>SCN – НХ – Н<sub>2</sub>О и установлены границы расслаивания. Расслаивание возникает в результате образования в системе химических соединений состава ДАА·НХ ... (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 Х= - ООСС<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>, - ООСС<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>ОН, - SO<sub>3</sub>С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>СООН).

В системах в присутствии ДАА, ОК (БК, СК, пФСК и др.), а также НСl или Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 НСl 0,5-4,0 моль/л в присутствии ДАА (ДАА) и СК. При этом максимальное извлечение меди (II) 92,5% достигается в системе БДАМ, СК, 4,0 моль/л НСl и 1,5 моль/л MgCl<sub>2</sub>. Количественная экстракция Mn (II) наблюдается в системе с СК и ГДАМ при наличии 0,025 моль/л НСl и 0,75 моль/л NH<sub>4</sub>SCN. В системах с БК, ГДАМ или НДАМ марганец экстрагируется на 87% и 92-93% соответственно при концентрации НСl, равной 0,5 моль/л.

3. Впервые показаны различия и преимущество водных расслаивающихся систем при экстракции марганца (II) и меди (I, II) из растворов НСl 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 (NH<sub>4</sub>Cl, LiCl, NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> и MgCl<sub>2</sub>), ряд из которых (MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>) 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  $(LH)_2[MnCl_4] \cdot LCK$  и  $(LH)[CuCl_2] \cdot LCK$ , сольватированных солью салицилата реагента. В отличие от СК, БК входит в состав комплекса  $[Mn(BK)_2ГДАМ] \cdot ГДАМ \cdot БК \cdots ГДАМ \cdot HCl$ . Из тиоцианатных растворов марганец (II) экстрагируется в расслаивающихся системах в виде смешанного комплекса внедрения  $[LMn(SCN)_2]L \cdot OK$  ( $L \cdot OK$  – 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  $\lg P$ ,  $[Cl^-]_{1/2}$  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.

**ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

|            |   |
|------------|---|
| АП         | антипирин;                                  |
| БДАМ       | бутилдиантипирилметан;                      |
| БК         | бензойная кислота;                          |
| ВФ         | водная фаза;                                |
| ГДАМ (ДАГ) | гексилдиантипирилметан (диантипирилгептан); |
| ДАА        | диантипирилалканы;                          |
| ДАМ        | диантипирилметан;                           |
| ИБДАМ      | изобутилдиантипирилметан;                   |
| МБУК       | монобромуксусная кислота;                   |
| МДАМ       | метилдиантипирилметан;                      |
| МИУК       | моноиодуксусная кислота;                    |
| МХУК       | моноклоруксусная кислота;                   |
| НДАМ       | нонилдиантипирилметан;                      |
| НСК        | нафталин-2-сульфокислота;                   |
| оАцСК      | ацетилсалициловая кислота;                  |
| ОК         | органическая кислота;                       |
| оСБК       | орто-сульфобензойная;                       |
| ОФ         | органическая фаза;                          |
| ПАВ        | поверхностно-активные вещества;             |
| ПДАМ       | пропилдиантипирилметан;                     |
| пФСК       | парафенолсульфокислота;                     |
| РЗЭ        | редкоземельные элементы;                    |
| СК         | салициловая кислота;                        |
| ССК        | сульфосалициловая кислота;                  |
| ТБФ        | трибутилфосфат;                             |
| ТиБФ       | триизобутилфосфат;                          |
| ТОА        | триоктиламин;                               |
| ТП         | тиопирин;                                   |

|  |  |
|--|--|
| ТХУК   | трихлоруксусная кислота;   |
| ЩЗЭ  | щелочноземельные элементы;   |
| ЭДАМ   | этилдиантипирилметан;  |
| ЭДТА   | динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты;  |
| Bu   | н-бутиламин;   |
| НХ   | неорганическая кислота;  |
| НУ   | высаливатель;  |
| Ох   | 8-оксихинолин;   |
| L  | экстракционный реагент;  |
| Me <sup>z+</sup>   | ион металла;   |
| C  | концентрация, моль/л;  |
| D  | коэффициент распределения;   |
| E  | степень извлечения, %;   |
| У  | активные добавки;  |
| pK <sub>a</sub>  | показатель электролитической диссоциации кислот<br>(отрицательный логарифм константы электролитической диссоциации кислоты); |
| $pK_{H^+}$ , $pK_{H_2^+}$  | константы протонизации;  |
| pH   | водородный показатель;   |
| T <sub>пл</sub>  | температура плавления;   |
| T <sub>кип</sub>   | температура кипения;   |
| K <sub>a</sub>   | константа электролитической диссоциации кислоты;   |
| l <sub>1</sub> +l <sub>2</sub>   | жидкофазное равновесие;  |
| s  | твердая фаза;  |
| l  | жидкая фаза;   |
| K' <sub>равн</sub>   | частная константа равновесия;  |
| K <sub>e</sub>   | константа экстракции;  |
| K <sub>Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></sub>                | коэффициент поправки рабочего раствора Hg <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ;                                     |
| P  | константа распределения комплекса;   |
| T <sub>Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup></sub> | титр раствора Hg <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> по Cl <sup>-</sup> ;   |
| [ДАА] <sub>1/2</sub>   | концентрация диантипирилалкана при половинной экстракции;  |

|                 |  |
|-----------------|--|
| $[Cl^-]_{1/2}$  | концентрация хлорид-ионов при половинной экстракции; |
| $K_d$           | константа диссоциации;                               |
| $n$             | количество моль;                                     |
| $n_D^{323}$     | показатель преломления при 323 К;                    |
| $A$             | оптическая плотность;                                |
| $l$             | толщина поглощающего слоя, см;                       |
| $\epsilon$      | коэффициент молярного светопоглощения;               |
| $V_{OF}$        | объем органической фазы, мл;                         |
| $V_{BF}$        | объем водной фазы, мл;                               |
| $V_{общ}$       | общий объем, мл;                                     |
| $\lambda_{max}$ | длина волны максимального светопоглощения, нм;       |
| $\sigma^*$      | индукционная константа Тафта;                        |
| $r_{иона}$      | радиус центрального иона-комплексообразователя;      |
| $p$             | доверительная вероятность;                           |
| $R$             | углеводородный радикал;                              |
| $R^2$           | коэффициент достоверной аппроксимации;               |
| $\bar{x}$       | среднее значение;                                    |
| $\Delta x$      | доверительный интервал;                              |
| $S_r$           | относительное стандартное отклонение;                |
| $S_n$           | стандартное отклонение;                              |
| $\omega_{H_2O}$ | процентное содержание воды в органической фазе.      |

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Живописцев, В.П. Производные антипирина как аналитические реагенты: дис. ... д-ра хим. наук / Живописцев Виктор Петрович. – Пермь: Пермский ун-т, 1965. – 531 с.

2. Живописцев, В.П. Комплексные соединения реагентов группы диантипирилметана: обзор / В.П. Живописцев, Б.И. Петров // Ученые записки Пермского ун – та. Пермь: Перм. ун-т, – 1976. – № 324. – С. 12 – 30.

3. Петров, Б.И. Диантипирилметаны как экстракционные реагенты / Б.И. Петров // Журн. аналит. химии. – 1983. – Т. 38. – № 11. – С. 2051 – 2077.

4. Дегтев, М.И. Физико-химические свойства антипирина и его производных: монография / М.И. Дегтев, Е.Н. Аликина. – Перм. гос. ун-т, 2009. – 174 с.

5. Дегтев, М.И. Экстракция галогенидных комплексов некоторых элементов диантипирилметанами: дис. ... канд. хим. наук / Дегтев Михаил Иванович. – Пермь: Пермский ун-т, 1974. – 130 с.

6. Живописцев, В.П. Применение диантипирилметана и его гомологов в неорганическом анализе: обзор / В.П. Живописцев // Диантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты. Ученые записки Пермского ун – та. Пермь: Перм. ун-т, – 1974. – № 324. – С. 5 – 11.

7. Бусев, А.И. О строении соединений антипирина и его производных с ацидокомплексами металлов / А.И. Бусев, Б.Е. Зайцев, В.К. Акимов // Журн. общей химии. – 1965. – Т. 35. – № 9. – С. 1548 – 1551.

8. Трофимов, Н.В. Исследование производных диантипирилметана (редоксанов) как аналитических редокс-реагентов: дис. ... канд. хим. наук / Трофимов Николай Васильевич. – дис. вып. в Всесоюзный ордена Ленина НИИ авиационных материалов. – Москва, 1975. – 143 с.

9. Трофимов, Н.В. Использование производных пиразолона в аналитических редокс-методах / Н. В. Трофимов, А. И. Бусев, Л. П. Пятосин // Органические

реагенты в аналитической химии: Межвуз. сб. научн. трудов. – Пермь: Перм. ун-т, – 1981. – С. 101 – 131.

10. Дегтев, М.И. Экстракция ионов металлов диантипирилметаном и его аналогами: монография / М.И. Дегтев, О.Н. Попова; Перм. гос. ун-т, – 2012. – 237 с.

11. Гусев, С.И. Применение антипирина, пирамидона и пикролоновой кислоты в аналитической химии: дис. ... д-ра хим. наук / Гусев Сергей Иванович. – Москва, 1950. – 430 с.

12. Кислицын, И. А. Закономерности экстракции редкоземельных элементов 1,1-диантипирилалканами из слабокислых растворов: дис. ... канд. хим. наук / Кислицын Иван Александрович. – Уфа, 1996. – 178 с.

13. Диантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты: сборник под редакцией С.И. Гусева. – Пермь: Перм. ун-т, 1974. – № 324. – 280 с.

14. Москвитина, Т.Б. Экстракция ионов металлов диантипирилметаном из перхлоратных растворов: дис. ... канд. хим. наук / Москвитина Татьяна Борисовна. – Пермь: Пермский ун-т, 1981. – 162 с.

15. Галинова, К.Г. Концентрирование микроэлементов с помощью диантипирилалканов и их солей: дис. ... канд. хим. наук / Галинова Капитолина Григорьевна. – Пермь: Пермский ун-т, 1981. – 176 с.

16. Петров, Б.И. Комплексные соединения циркония и гафния с диантипирилметанами и их использование в аналитической химии: дис. ... канд. хим. наук / Петров Борис Иосифович. – Пермь: Перм. гос. ун-т им. А.М. Горького, 1967. – 239 с.

17. Дегтев, М.И. Экстракция в расслаивающихся системах антипирина и его производных. Антипирин и диантипирилалканы как экстракционные реагенты: монография / М.И. Дегтев, С.И. Рогожников, О.Н. Попова. – Германия, Саарбрюккен: LAP LAMBERT Academic Publishing, – 2013. – 125 с.

18. Петров, Б.И. Определение золота гексилдиантипирилметаном / Б.И. Петров, Ю.А. Махнев, В.П. Живописцев // Журн. аналит. химии. – 1973. – Т. 28. – Вып. 5. – С. 911 – 915.

19. Busev, A.I. Spektrochemische bestimmung von Gallium-, indium-, und thallium spuren unter benutzung der extraktions system emit drei flussigen phasen / A.I. Busev, W.P. Zhiwopiszev, B.I. Petrov, M.I. Degtev // Analytical Letters. – 1952. – V. 5. – P. 265 – 272.

20. Шестакова, Г.Е. Распределение урана (VI) в системе вода – азотная кислота (высаливатель) – хлороформ – R-диантипирилметан / Г.Е. Шестакова // Органические реагенты в аналитической химии: Межвуз. сб. научн. трудов. – Пермь: Перм. ун-т, – 1980. – С. 100 – 109.

21. Петров, Б.И. Экстракция титана из оксалатных растворов диантипирилметанами / Б.И. Петров, В.П. Живописцев, Э.Т. Бобовская, Ю.А. Махнев, И.Н. Поносков // Изв. Вузов. Сер. Химия и хим. технология. – 1975. – Т. 18. – № 12. – С. 1916 – 1919.

22. Живописцев, В.П. Диантипирилметаны как аналитические реагенты: обзор / В.П. Живописцев // Методы аналитического контроля материалов и объектов окружающей среды: Регион. науч. конф. Материалы и тез. докл. – Пермь: Перм. ун-т, – 2001. – С. 86 – 106.

23. Дегтев, М.И. Об экстракции фтороводородной кислоты и ее смесей с другими минеральными кислотами в хлороформ диантипирилметанами / М.И. Дегтев, В.Н. Чижов // Химия. Технология и промышленная экология неорганических соединений: Сб. научн. трудов. – Пермь: Перм. ун-т, – 2000. – Вып. 3. – С. 185.

24. Тананайко, М.М. Диантипирилметан-хлоридные комплексы олова / М.М. Тананайко // Украинский химический журнал. – 1960. – Т. 26. – № 3. – С. 373 – 376.

25. Петров, Б.И. Сравнительная оценка диантипирилметанов в хлоридной системе на примере экстракции кобальта / Б.И. Петров, М.И. Дегтев, В.П. Живописцев // Работы по электрохимии, аналитической и органической химии, радиохимии: Труды естественнонаучного института при Пермском ордена Трудового Красного Знамени государственном университете им. А.М. Горького. – Пермь: Перм. ун-т, – 1975. – Т. 13. – Вып. 3. – С. 234 – 239.

26.Петров, Б.И. Диантипирилметаны как экстракционные реагенты на свинец / Б.И. Петров, М.И. Дегтев, В.П. Живописцев // Изв. Вузов. Сер. Химия и хим. технология. – 1977. – Т. 20. – № 5. – С. 681 – 684.

27.Живописцев, В.П. Экстракционное разделение с введением промежуточного элемента. Выделение олова и цинка с помощью изобутилдиантипирилметана / В.П. Живописцев, В.С. Минина, Б.И. Петров // Журн. аналит. химии. – 1967. – Т. 22. – Вып. 4. – С. 495 – 499.

28.Бабко, А.К. Тройные комплексы в системе: органическое основание – металл – роданид / А.К. Бабко, М.М. Тананайко // Украинский химический журнал. – 1958. – Т. 24. – № 4. – С. 499 – 505.

29.Бабко, А.К. Фотометрическое определение висмута после его экстракции из роданидных растворов диантипирилметаном / А.К. Бабко, М.М. Тананайко // Химия, технология и применение производных пиридина и хинолина. – Рига: Изд-во АН ЛатвССР, – 1960. – С. 289-299.

30.Тананайко, М.М. Сравнительная характеристика диантипирилметанроданидных комплексов некоторых металлов / М.М. Тананайко // Журн. неорган. химии. – 1967. – Т. 12. – № 10. – С. 2687 – 2694.

31.Тананайко, М.М. Экстракционно-фотометрическое определение молибдена в виде диантипирилметан-роданидного комплекса / М.М. Тананайко, Л.А. Блукке // Украинский химический журнал. – 1963. – Т. 29. – № 9. – С. 974 – 978.

32.Тананайко, М.М. Диантипирилметан-роданидные комплексы молибдена (V) / М.М. Тананайко // Журн. неорган. химии. – 1964. – Т. 9. – Вып. 3. – С. 608 – 614.

33.Живописцев, В.П. Комплексообразование в системе скандий – диантипирилметан – иодид / В.П. Живописцев, И.С. Калмыкова // Журн. неорган. химии. – 1965. – Т. 10. – Вып. 5. – С. 1126 – 1130.

34.Петров, Б.И. Использование комплексообразования в системе ион металла – диантипирилметан – трихлорацетат для выделения и определения железа / Б.И. Петров, В.Н. Виллисов, Г.П. Рудакова // Работы по электрохимии,

аналитической и органической химии, радиохимии: Труды естественнонаучного института при Пермском ордена Трудового Красного Знамени государственном университете им. А.М. Горького. – Пермь: Перм. ун-т. – 1975. – Т. 13. – Вып. 3. – С. 251 – 256.

35.Петров, Б.И. Комплексообразование и экстракция элементов из трихлорацетатных растворов диантипирилметанами / Б.И. Петров, В.Н. Виллисов // Журн. аналит. химии. – 1976. – Т. 31. – Вып. 12. – С. 2298 – 2301.

36.Данилова, В.Н. Экстракция олово-хлоридных комплексов рутения (IV) органическими основаниями / В.Н. Данилова, Г.В. Шилина // Украинский химический журнал. – 1978. – Т. 44. – № 4. – С. 421 – 423.

37.Данилова, В.Н. Спектрофотометрическое изучение взаимодействия рутения (IV) с двухвалентным оловом в бромистоводородных и солянокислых растворах / В.Н. Данилова, Г.В. Шилина, И.А. Мигунова, Е.Ю. Дейнега // Украинский химический журнал. – 1977. – Т. 43. – № 1. – С. 21 – 24.

38.Пятницкий, И.В. Экстракция металлов н-энантовой кислотой в присутствии аминов / И.В. Пятницкий, В.В. Сухан // Украинский химический журнал. – 1970. – Т. 36. – № 1. – С. 97 – 98.

39.Пятницкий, И.В. Экстракция титана (IV) из растворов жирных кислот в хлороформ или изобутиловый спирт в присутствии диантипирилметана / И.В. Пятницкий, В.И. Симоненко // Украинский химический журнал. – 1976. – Т. 42. – № 4. – С. 356 – 359.

40.Сейфуллина, И.И. О комплексах германия (IV) экстрагируемых высшими спиртами / И.И. Сейфуллина, А.Ф. Пожарицкий, Е.М. Белоусова, И.Н. Назарова, М.М. Бобровская // Журн. общей химии. – 1976. – Т. 46. – № 6. – С. 1203 – 1206.

41.Кизане, Г.К. Экстракция тербия диантипирилметаном и некоторыми его производными в нитратной системе / Г.К. Кизане, Г.П. Рудзит, О.Б. Сиверина // В кн.: Органические реагенты в аналитической химии. – Пермь. – 1979. С. 62 – 65.

42.Полуэктов, Н.С. Исследование комплексообразования ионов Р.З.Э. с диантипирилметаном и салициловой кислотой экстракционно-спектрофотометрическим методом / Н.С. Полуэктов, Г.И. Герасименко, М.А.

Тищенко, Е.В. Мелентьева // Журн. неорган. химии. – 1976. – Т. 21. – № 10. – С. 2670 – 2674.

43.Петров, Б.И. Об особенностях экстракции кислот диантипирилметанами / Б.И. Петров, В.П. Живописцев, В.Н. Вилисов, Н.Е. Крутько, Л.П. Пятосин, М.И. Дегтев // В кн.: Органические реагенты в аналитической химии. – Пермь. – 1978. С. 14 – 32.

44.Тищенко, М.А. Взаимодействие ионов неодима, гольмия и эрбия с производными 1-фенил-2,3-диметилпиразолона-5 и некоторыми фенолкарбоновыми кислотами / М.А. Тищенко, Г.И. Герасименко, Н.С. Полуэктов // Органические реагенты в аналитической химии: Межвуз. сб. научн. трудов. – Пермь: Перм. ун-т, – 1979. С. 55-62.

45.Живописцев, В.П. Экстракционное разделение и определение некоторых элементов при помощи диантипирилметана / В.П. Живописцев, А.А. Минин, Л.Л. Милютин, Е.А. Селезнева, В.Х. Аитова // Труды комиссии по аналитич. химии АН СССР. – 1963. – Т. 14. – С. 133 – 140.

46.Тананайко, М.М. Комплексообразование в системе титан (IV) – пирокатехин – гексилдиантипирилметан / М.М. Тананайко, Д.Х. Петкова // Журн. неорган. химии. – 1974. – Т. 19. – № 8. – С. 2095 – 2100.

47.Бабко, А.К. Тройные комплексы в системе титан (IV) – пирокатехин – органическое основание / А.К. Бабко, Л.М. Гордеева // Украинский химический журнал. – 1960. – Т. 26. – № 6. – С. 762 – 766.

48.Гибало, И.М. Смешанные комплексные соединения ниобия с полифенолами и органическими основаниями / И.М. Гибало, Г.В. Еремина // Журн. аналит. химии. – 1971. – Т. 26. – № 8. – С.1531 – 1534.

49.Тананайко, М.М. Диантипирилметанпирокатехинатный комплекс молибдена и его аналитическое применение / М.М. Тананайко, Л.И. Горенштейн, Л.Г. Жидик // Украинский химический журнал. – 1970. – Т. 36. – № 7. – С. 703 – 706.

50.Шнайдерман, С.Я. Исследование гексилдиантипирилметанпирокатехинатных комплексов молибдена (VI) и вольфрама (VI) и их

аналитическое применение / С.Я. Шнайдерман, А.С. Гумен // Журн. аналит. химии. – 1972. – Т. 27. – № 10. – С. 2060 – 2064.

51. Бусев, А.И. Комплексообразование в системе титан (III, IV) – тетрабромпирокатехин – органическое основание. Экстракционно-фотометрическое определение титана / А.И. Бусев, Н.Г. Соловьева // Журн. аналит. химии. – 1972. – Т. 27. – № 6. – С. 1100 – 1104.

52. Живописцев, В.П. Экстракционно-комплексометрическое определение молибдена с изобутилдиантипирилметаном / В.П. Живописцев, И.Н. Поносов, Б.И. Петров, З.И. Плюта // Ученые записки Пермского ун – та. – Пермь: Перм. ун-т, – 1970. – № 229. – С. 191 – 196.

53. Крешков, А.П. Потенциометрический метод определения германия в неводных средах / А.П. Крешков, И.Ф. Колосова, М.Б. Огарева, З.П. Доброневская // Журн. аналит. химии. – 1971. – Т. 26. – № 7. – С. 1322 – 1326.

54. Крешков, А.П. Потенциометрический метод определения молибдена (VI) и германия в неводных средах / А.П. Крешков, И.Ф. Колосова, М.Б. Огарева, З.П. Доброневская // Журн. аналит. химии. – 1972. – Т. 27. – № 9. – С. 1797 – 1801.

55. Живописцев, В.П. О возможности концентрирования и разделения элементов с использованием трехфазных экстракционных систем / В.П. Живописцев, И.Н. Поносов, Е.А. Селезнева // Журн. аналит. химии. – 1963. – Т. 18. – Вып. 12. – С. 1432 – 1435.

56. Петров, Б.И. Новый способ получения аналитических концентратов / Б.И. Петров, К.Г. Галинова // Журн. аналит. химии. – 1978. – Т. 33. – № 8. – С. 1481 – 1487.

57. Живописцев, В.П. Использование трехфазных экстракционных систем в аналитической химии / В.П. Живописцев, Б.И. Петров, Ю.А. Махнев, И.Н. Поносов // Ученые записки Пермского ун – та. – Пермь: Перм. ун-т, – 1974. – № 324. – С. 230 – 243.

58. Петров, Б.И. Использование экстракционных систем с расслаиванием при анализе платиновых элементов / Б.И. Петров, В.П. Живописцев, Ю.А.

Махнев, М.И. Дегтев // Ученые записки Пермского ун – та. – Пермь: Перм. ун-т, – 1973. – № 289. – С. 210 – 216.

59. Живописцев, В.П. О некоторых приемах концентрирования и устранения влияния третьих составляющих при химико-спектральных определениях / В.П. Живописцев, Ю.А. Махнев, Б.И. Петров // Журн. прикл. спектр. – 1969. – Т. 11. – Вып. 5. – С. 779 – 782.

60. Махнев, Ю.А. Химико-спектральное определение меди с использованием трехфазных экстракционных систем / Ю.А. Махнев, М.И. Дегтев // Органические реагенты в аналитической химии: Межвуз. сб. научн. трудов. – Пермь: Перм. ун-т. – 1980. С. 69 – 73.

61. Живописцев, В.П. Групповое концентрирование микроколичеств элементов с помощью диантипирилметана / В.П. Живописцев, Б.И. Петров, Е.А. Селезнева и др. // Труды комиссии по аналитич. химии АН СССР. – 1969. – Т. 17. – С. 304 – 309.

62. Живописцев, В.П. Химико-спектральный метод определения циркония и гафния с использованием трехфазных экстракционных систем / В.П. Живописцев, Ю.А. Махнев, Б.И. Петров, О.И. Савина // Заводская лаборатория. – 1969. – Т. 35. – № 8. – С. 902 – 903.

63. Петров, Б.И. Экстракция олова (IV) диантипирилметанами из оксалатных растворов / Б.И. Петров, В.С. Минина, Ю.А. Махнев, К.Г. Галинова // Журн. аналит. химии. – 1976. – Т. 31. – Вып. 11. – С. 2142 – 2146.

64. Махнев, Ю.А. Химико-спектральное определение иттрия, лантана, церия с помощью трехфазных экстракционных систем / Ю.А. Махнев, В.П. Живописцев, В.Н. Виллисов // Органические реагенты в аналитической химии: Межвуз. сб. научн. трудов. – Пермь: Перм. ун-т, – 1980. – С. 73 – 77.

65. Золотов, Ю.А. Экстракция галогенидных комплексов металлов / Ю.А. Золотов, Б.З. Иофа, Л.К. Чучалин. – М.: «Наука», 1973. – 379.

66. Зварова, Т.И. Жидкостная экстракция в системе водный раствор соли – водный раствор полиэтиленгликоля / Т.И. Зварова, В.М. Шкинев, Б.Я. Спиваков, Ю.А. Золотов // Докл. АН СССР. – 1983. – Т. 273. – № 1. – С. 107 – 110.

67.Зварова, Т.И. Экстракция комплексов металлов с водорастворимыми реагентами в двухфазных водных системах полиэтиленгликоль – соль – вода – органический реагент / Т.И. Зварова, В.М. Шкинев, Г.А. Воробьева, Б.Я. Спиваков, Ю.А. Золотов // Журн. аналит. химии. – 1988. – Т. 43. – № 1. – С. 37 – 45.

68.Петров, Б.И. Об устранении основного недостатка жидкостной экстракции неорганических соединений / Б.И. Петров, Г.Ю. Афендикова // Журн. прикл. химии. – 1985. – Т. 58. – № 10. – С. 2194 – 2199.

69.Шляпников, Д.С. Разделение фаз и комплексообразование в системе вода –  $\text{SO}_2$  – иодид N-метилпиридиния / Д.С. Шляпников // Журн. общей химии. – 1970. – Т. 40 – № 5. – С. 956 – 960.

70.Шляпников, Д.С. Взаимодействие галогеналкилатов азотсодержащих гетероциклов с двуокисью серы в водном растворе / Д.С. Шляпников // Химия гетероциклических соединений. – 1972. – № 7. – С. 966 – 968.

71.Шляпников, Д.С. Разделение жидких фаз и распределение металлов в системах вода – иодистые N-алкилпиридинии / Д.С. Шляпников // Докл. АН СССР. – 1977. – Т. 236. – № 6. – С. 966 – 968.

72.Шляпников, Д.С. Распределение металлов при расслоении в системах вода –  $\text{SO}_2$  – иодистые N-алкилпиридинии / Д.С. Шляпников // Журн. общей химии. – 1978. – Т. 4 – № 1. – С. 17 – 21.

73.Шляпников, Д.С. Комплексы меди и золота в расслаивающейся системе  $\text{PyR}^+\text{I} - \text{H}_2\text{O} - \text{SO}_2$  / Д.С. Шляпников // Журн. неорганической химии. – 1983. – Т. 28. – № 9. – С. 2281 – 2285.

74.Крупаткин, И.Л. О тройных системах, содержащих двойные в состоянии скрытого расслаивания / И.Л. Крупаткин, Е.П. Роженцова // Журн. физ. химии. – 1971. – Т. 45. – № 3. – С. 556 – 560.

75.Ерофеева, Л.И. Равновесие жидких фаз в системе триэтиламин – вода – салициловая кислота / Л.И. Ерофеева, Е.Ф. Журавлев // Ученые записки Пермского ун – та. – Пермь: Перм. ун-т, – 1966. – № 166. – С. 46 – 53.

76.Ерофеева, Л.И. Равновесие жидких фаз в системе триэтиламин – вода –

антраниловая кислота / Л.И. Ерофеева, Е.Ф. Журавлев // Ученые записки Пермского ун – та. – Пермь: Перм. ун-т. – 1966. – № 166. – С. 54 – 59.

77. Журавлев, Е.Ф. О системах с нижней тройной критической точкой / Е.Ф. Журавлев // Журн. общей химии. – 1958. – Т. 29 – № 10. – С. 3178 – 3183.

78. Балтгалве, И.В. Экстракция тория (IV) в расслаивающейся системе вода – дифенилгуанидин – трихлоруксусная кислота / И.В. Балтгалве, Г.П. Рудзит, Б.И. Петров, Н.Б. Пуце // Изв. АН Латв. ССР. Серия Химия. – 1988. – № 5. – С. 582 – 585.

79. Крупаткин, И.Л. Исследование фазовых равновесий в системе пирамидон – салициловая кислота – вода / И.Л. Крупаткин // Журн. общей химии. – 1955. – Т. 25. – № 12. – С. 2189 – 2191

80. Петров, Б.И. Фазовые равновесия и распределение элементов в системах вода – диантипирилметан или его производное – органическая кислота / Б.И. Петров, А.Е. Леснов, С.А. Денисова // Известия АГУ. – 2004. – № 33. – С. 30 – 37.

81. Леснов, А.Е. Экстракционные равновесия в системах различных типов, содержащие производные пиразолона: автореф. дис. ... д-ра хим. наук / Леснов Андрей Евгеньевич. – Пермь, 2004. – 36 с.

82. Шмидт, В.С. Экстракция аминами / В.С. Шмидт. – М.: «Атомиздат», 1980. – 63 с.

83. Альбертсон, П.О. Разделение клеточных частиц и макромолекул / П.О. Альбертсон. – М.: «МИР», 1974. – 381 с.

84. Пирсон, Р. Дж. Жесткие и мягкие кислоты и основания / Дж. Р. Пирсон // Успехи химии. – 1971. – № 7. – С. 1259 – 1282.

85. Крупаткин, И.Л. Возникновение расслаивания в тройных системах с гомогенными двойными / И.Л. Крупаткин // Журн. общей химии. – 1956. – Т. 26. – № 2. – С. 370 – 375.

86. Крупаткин, И.Л. Приложение способа двух растворителей к изучению взаимодействия в жидких системах / И.Л. Крупаткин // Журн. общей химии. – 1957. – Т. 27. – С. 567 – 573.

87.Крупаткин, И.Л. Исследование иррациональных систем способом двух растворителей / И.Л. Крупаткин // Журн. общей химии. – 1957. – Т. 27. – № 5. – С. 1113 – 1118.

88.Журавлёв, Е.Ф. О системах с верхней тройной критической точкой / Е.Ф. Журавлёв // Ученые записки Молотовск. ун-та. – 1954. – Т. 8. – Вып. 3. – С. 3 – 14.

89.Рогожников, С.И. Аналитическое использование экстракции элементов в расслаивающихся системах, образованных водой, антипирином и хлоруксусными кислотами: автореф. дис ... канд. хим. наук / Рогожников Сергей Иванович. – Рига, 1985. – 16 с.

90.Петров, Б.И. Аналитическое использование экстракции элементов в расслаивающейся системе вода – антипирин – монохлоруксусная кислота / Б.И. Петров, С.И. Рогожников // Журн. аналит. химии. – 1985. – Т. 40. – № 2. – С. 247 – 251.

91.Петров, Б.И. Экстракционно-фотометрическое определение железа (III) в расслаивающейся системе, содержащей антипирин и монохлоруксусную кислоту / Б.И. Петров, С.И. Рогожников // Журн. аналит. химии. – 1984. – Т. 39. – № 10. – С. 1848 – 1852.

92.Петров, Б.И. Новый вариант роданидного метода определения кобальта / Б.И. Петров, С.И. Рогожников, Н.Н. Тарасова // Заводская лаборатория. – 1984. – Т. 50. – № 9. – С. 9 – 11.

93.Петров, Б.И. Экстракция тория в водной расслаивающейся системе, содержащей антипирин и монохлоруксусную кислоту / Б.И. Петров, С.И. Рогожников // Радиохимия. – 1985. – Т. 27. – № 3. – С. 293 – 296.

94.А.с. 1357760 СССР Способ выделения галлия из водных растворов / Б.И. Петров, С.И. Рогожников – Оpubл. в Б.И. – 1987. – № 45.

95.Петров, Б.И. Об использовании расслаивающихся систем с пограничной тройной системой антипирин – монохлоруксусная кислота – вода для экстракции элементов / Б.И. Петров, С.И. Рогожников, Т.П. Яковлева // Журн. прикл. химии. – 1992. – Т. 65. – № 5. – С. 1000 – 1007.

96.Петров, Б.И. Распределение элементов в расслаивающихся системах вода – антипирин – галогензамещенные уксусной кислоты / Б.И. Петров, С.И. Рогожников // Изв. Вузов. Сер. Химия и хим. технология. – 1985. – Т. 28. – № 8. – С. 40 – 43.

97.А. с. 1157391 СССР Способ выделения элементов / Б.И. Петров, С.И. Рогожников, Т.П. Яковлева, Т.Б. Москвитинова, Г.Е. Шестакова, Г.Ю. Афондикова, Н.Н. Тарасова, Л.П. Пятосин, А.Е. Леснов, С.И. Гусев – Оpubл. в Б.И. 1985. – № 19.

98.Яковлева, Т.П. Растворимость антипирина в водных растворах монобромуксусной и серной кислот при 20°C / Т.П. Яковлева, Б.И. Петров, В.М. Чукин, И.В. Дятнева // Изв. Вузов. Сер. Химия и хим. технология. – 1992. – Т. 35. – № 9. – С. 52 – 55.

99.Петров, Б.И. Фазовые равновесия в водных расслаивающихся системах с антипирином (тиопирином) и трихлоруксусной кислотой / Б.И. Петров, В.М. Чукин, Т.П. Яковлева // Журн. общей химии. – 1991. – Т. 61. – № 5. – С. 1052 – 1055.

100.Егорова, Л.С. Физико-химический анализ расслаивающихся систем вода – антипирин (тиопирин, дитиопирилметан) – трихлоруксусная кислота, ортофосфорная кислота при 25 °С и их экстракционные возможности: дис. ... канд. хим. наук / Егорова Людмила Сергеевна. – Барнаул, 2004. – 144 с.

101.Денисова, С.А. Жидкофазные и экстракционные равновесия в системах вода – антипирин или его производное – нафталин-2-сульфоуксусная кислота: дис. ... канд. хим. наук / Денисова Светлана Александровна. – Пермь: Пермский ун-т, 2000. – 145 с.

102.Петров, Б.И. Фазовые равновесия и распределение элементов в системах вода – антипирин – органическая кислота / Б.И. Петров, А.Е. Леснов, С.А. Денисова // Известия АГУ. – 2003. – № 29. – С. 28 – 36.

103.А.с. 1495675 СССР Способ выделения элементов из водных растворов / Б.И. Петров, С.А. Бажина – Оpubл. в Б.И. – 1989. – № 27.

104.Петров, Б.И. Экстракция таллия (III) в водной расслаивающейся системе с антипирином и нафталин-2-сульфокислотой / Б.И. Петров, С.А. Бажина // В кн.: Органические реагенты в неорганическом анализе: тез. докл. конференции. – Пермь, 1987. – С. 49.

105.Логинова, О.Б. Новые расслаивающиеся системы с производными пиразолона в задачах мониторинга / О.Б. Логинова, С.В. Темерев // Теория и практика электроаналитической химии: Сб. тр. симпозиума. – Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та, – 2010. – С. 118 – 121.

106.Логинова, О.Б. Применение новых расслаивающихся систем с производными пиразолона для извлечения и определения ионов меди, свинца, кадмия и цинка из водных растворов / О.Б. Логинова, С.В. Темерев // Известия АГУ. – 2011. – № 3/1(71). – С. 126 – 129.

107.Темерев, С.В. Экстракционная вольтамперометрия микроэлементов / С.В. Темерев, Б.И. Петров, О.Б. Логинова // Известия АГУ. – 2007. – № 3(55). – С. 93 – 95.

108.Шпенглер, А.А. Распределение ртути (II) в системе вода – антипирин – ацетилсалициловая кислота / А.А. Шпенглер, С.В. Темерев // Известия АГУ. – 2011. – № 3/2(71). – С.174 – 176.

109.Темерев, С.В. Атомно-адсорбционное определение Cd и Pb в снежном покрове после экстракции нетрадиционным способом / С.В. Темерев, Л.С. Егорова, Д.Д. Попов // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий: Материалы II Всерос. науч. конф. – Томск, 2002. – Т. 2. – С. 199-202.

110.Носкова, В.В. Применение расслаивающейся системы вода – антипирин – сульфосалициловая кислота в химическом мониторинге нитрит-ионов / В.В. Носкова, С.В. Темерев // Известия АГУ. – 2011. – № 3/2(71). – С. 148 – 153.

111.Дегтев, М.И. Экстракция хлоридных комплексов ионов олова (II) диантипирилалканами в расслаивающейся системе с салициловой кислотой / М.И. Дегтев, О.Н. Попова, Е.Н. Аликина // Фундаментальные исследования. – 2011. – Вып. 8. – С. 198 – 201.

112. Попова, О.Н. Экстракция ионов олова (II) и (IV) в расслаивающейся системе антипирин – сульфосалициловая кислота – хлороводородная кислота – вода / О.Н. Попова, М.И. Дегтев, С.И. Рогожников // Вода: химия и экология. – 2012. – № 11. – С. 85 – 90.

113. Попова, О.Н. Новый вариант экстракционно-флуориметрического определения ионов олова (IV) / О.Н. Попова, М.И. Дегтев // Вода: химия и экология. – 2013. – № 4. – С. 78 – 83.

114. Попова, О.Н. Закономерности распределения олова (II, IV) и свинца (II) в расслаивающихся системах антипирина, его производных, салициловой и сульфосалициловой кислот: дис. ... канд. хим. наук / Попова Ольга Николаевна. – Пермь, 2013. – 147 с.

115. Дегтев, М.И. Распределение ионов железа (III) в расслаивающейся системе антипирина, сульфосалициловой кислоты и высаливателя / М.И. Дегтев, А.А. Юминова, М.Д. Копылова // Приволжский научный вестник. – 2013. – № 11(27). – С. 32 – 36.

116. Дегтев, М.И. Расслаивающаяся система антипирин – сульфосалициловая кислота – вода для извлечения и определения макроколичеств ионов индия (III) / М.И. Дегтев, А.А. Юминова, Е.Н. Аликина // Вода: химия и экология. – 2014. – № 1. – С. 86 – 91.

117. Петров, Б.И. Новая экстракционная система вода – тиопирин – трихлоруксусная кислота – серная кислота / Б.И. Петров, В.М. Чукин, Т.П. Яковлева // Неорг. материалы. – 1992. – Т. 28. – № 6. – С. 1327.

118. Яковлева, Т.П. Взаимодействие диантипирилметанов с хлоруксусной кислотой в водных средах / Т.П. Яковлева, Б.И. Петров, Н.П. Гордеева // Термический анализ и фазовые равновесия: Межвуз. сб. научн. трудов. – Пермь: Перм. ун-т, – 1988. – С. 117 – 121.

119. Яковлева, Т.П. Взаимодействие диантипирилметана в водных растворах трихлоруксусной кислоты при 20°C / Т.П. Яковлева, Л.Н. Дружинина, С.И. Рогожников // Термический анализ и фазовые равновесия: Межвуз. сб. научн. трудов. – Пермь: Перм. ун-т, – 1988. – С. 122 – 123.

120.Рогожников, С.И. Экстракция титана в расслаивающейся системе, образованной водой, диантипирилметаном, трихлоруксусной кислотой и хлороводородной кислотой / С.И. Рогожников // В кн.: Органические реагенты в неорганическом анализе: тез. докл. конференции. – Пермь. 1987. – С. 41.

121.Петров, Б.И. Применение водной расслаивающейся системы, содержащей диантипирилметан и нафталин-2-сульфо кислоту для экстракции ионов некоторых металлов / Б.И. Петров, С.А. Денисова, А.Е. Леснов, Т.П. Яковлева // Журн. аналит. химии. – 1988. – Т. 53. – № 3. – С. 287 – 290.

122.Петров, Б.И. Экстракция скандия, циркония и тория из нафталинсульфонатных растворов диантипирилметаном / Б.И. Петров, А.Е. Леснов, С.И. Рогожников, Г.Ю. Афондикова // Журн. неорган. химии. – 1984. – Т. 29. – № 1. – С. 250 – 252.

123.Петров, Б.И. Межфазные равновесия и распределение комплексов металлов в системе вода – диантипирилгептан – нафталин-2-сульфо кислота / Б.И. Петров, С.А. Денисова, А.Е. Леснов // Журн. неорган. химии. – 1999. – Т. 44. – № 1. – С. 141 – 143..

124.Дегтев, М.И. Экстракционные возможности новой расслаивающейся системы вода – гексилдиантипирилметан – бензойная кислота – неорганическая кислота / М.И. Дегтев, С.А. Денисова, Н.В. Порошина // Химия, технология и промышленная экология неорганических материалов: Сб. научн. трудов. – Пермь. – 2003. – Вып. 6. – С. 89 – 95.

125.Симанова (Порошина), Н.В. Расслаивающиеся системы без органического растворителя – новый способ концентрирования микроколичеств элементов / Н.В. Симанова // Студент и научно-технический прогресс: Материалы XLIII междунар. студенческой конф. – Новосибирск, 2005. – С. 16.

126.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.

127.Аликина, Е.Н. Закономерности экстракции ионов металлов расплавами в расслаивающихся системах диантипирилалкан – бензойная кислота – неорганическая кислота – тиоцианат аммония – вода: дис. ... канд. хим. наук / Аликина Екатерина Николаевна. – Пермь, 2009. – 143 с.

128.Дегтев, М.И. Изучение экстракции ионов кобальта (II) и цинка расплавами смесей диантипирилалканов и бензойной кислоты / М.И. Дегтев, Е.Н. Аликина // Журн. неорганической химии. – 2010. – Т. 55. – № 1. – С. 136 – 140.

129.Аликина, Е.Н. Экстракция ионов металлов расплавами органических веществ: обзор / Е.Н. Аликина, М.И. Дегтев. – Пермь: Перм. гос. ун-т, 2008. – 35 с. – Деп. в ВИНТИ 29.09.08, № 753-В2008.

130.Лаврухина, А.К. Аналитическая химия марганца / А.К. Лаврухина, Л.В. Юкина, глав. ред. акад. А.П. Виноградов, ред. тома «Аналитическая химия марганца» Е.Н. Егорова. – Серия «Аналитическая химия элементов» – М.: Изд-во «Наука», 1974. – 220 с.

131.Некрасов, Б.В. Основы общей химии / Б.В. Некрасов. – М.: Химия, 1970. – 413 с.

132.Живописцев, В.П. О возможности применения гексилдиантипирилметана в неорганическом анализе / В.П. Живописцев, Б.И. Петров // Ученые записки Пермского ун – та. – Пермь: Перм. ун-т, – 1964. – № 111. – С. 170 – 175.

133.Петров, Б.И. Экстракция хлоридных комплексов марганца (II) гексилдиантипирилметаном / Б.И. Петров, М.И. Дегтев, Н.И. Шихов // Производные пиразолона как аналитические реагенты. Методы физико-химического анализа: Межвуз. сб. научн. трудов. – Пермь: Перм. ун-т, – 1976. – С. 80 – 85.

134.Живописцев, В.П. Медь / В.П. Живописцев, В.Х. Аитова // Диантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты: Ученые записки Пермского ун – та. – Пермь: Перм. ун-т, – 1974. – № 324. – С. 57 – 59.

135.Петров, Б.И. Последовательное разделение и определение меди, железа, кобальта с применением гексилдиантипирилметана / Б.И. Петров, В.П.

Живописцев, М.И. Дегтев // Журн. аналит. химии. – 1973. – Т. 28. – № 2. – С. 240 – 245.

136. Живописцев, В.П. Количественное определение меди с диантипирилметаном / В.П. Живописцев, В.Х. Аитова // Ученые записки Пермского ун – та. – Пермь: Перм. ун-т, – 1963. – Т. 25. Вып. 2. – С. 112 – 116.

137. Подчайнова, В.Н. Медь / В.Н. Подчайнова, Л.Н. Симонова – М.: Наука, 1990 – 279 с.

138. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – 3-е изд., стереотипное. – М.: Химия, 1967. – 390 с.

139. Шварценбах, Г. Комплексометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка; [пер. с нем. Ю.И. Вайнштейн] – М.: Химия, 1970. – 360 с.

140. Сусленикова, В.М. Практическое руководство по приготовлению титрованных растворов / В.М. Сусленикова, Е.К. Киселева. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1964. – 147 с.

141. Дегтев, М.И. Количественный анализ: методические указания к лабораторным работам / М.И. Дегтев, Ю.А. Махнев, Г.А. Бармина и др. – Пермь: Перм. гос. ун-т, 2006. – 56 с.

142. Аносов, В.Я. Основы физико – химического анализа / В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков. – М.: Наука, 1976. – 350 с.

143. Никурашина, Н.И. Метод сечений. Применение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем / Н.И. Никурашина, Р.П. Мерцлин – Саратов: Саратов. ун – т, – 1969. – 121 с.

144. Коган, В.Б. Справочник по растворимости / В.Б. Коган, В.М. Фридман, В.В. Кафаров. – Москва – Ленинград: Изд-во Академии наук СССР, 1962. Т. 1. Кн. 2. – 1961 с.

145. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин – 2-е изд., исправленное и дополненное. – Л.: Химия, 1978. – 239 с

146. Никольский, Б.П. Справочник химика / Б.П. Никольский. – 2-е изд., переработанное и дополненное. – М.: Химия, 1965. – Т. 3. – 1008 с.

147.Кнунянц, И.Л. Химическая энциклопедия: в 5 т. / Науч.-редакц. совет издательства «Советская энциклопедия», зам. гл. редактора Н.С. Зефирова, Н.Н. Кулов, ред. коллегия: Н.М. Жаворонков, Ю.А. Золотов, В.А. Кабаков и др. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – 5 т.

148.Шевелева, А.Д. Физико-химическое исследование процессов комплексообразования ДАМ с неорганическими кислотами / А.Д. Шевелева // Ученые записки Молотовск. ун-та. – 1955. – Т. 9. – №. 4. – С. 133 – 141.

149.Ахметов, Н.С. Неорганическая химия / Н.С. Ахметов – М.: Высшая школа, 1969. – 604 с.

150.Morris, D.F.C. Manganese (II) Chloride Complexes. Part I. Stability Constants / D.F.C. Morris, E.L. Short // Journal of the Chemical Society London. – 1961. – № 12. – P. 5148.

151.Бусев, А.И. Производные пиразолона как аналитические реагенты / А.И. Бусев, В.К. Акимов, С.И. Гусев // Успехи химии. – 1965. – Т. 34. – № 3. – С. 565–583.

152.Петров, Б.И. Сравнительная оценка экстракционной способности реагентов группы диантипирилметана в хлоридной системе на примере извлечения цинка и кадмия / Б.И. Петров, В.П. Живописцев, Т.Б. Москвитина, М.И. Дегтев // Ученые записки Пермского ун – та. – Пермь: Перм. ун-т, – 1973. – № 289. – С. 202 – 209.

153.Дегтев, М.И. Методы разделения и концентрирования: учебное пособие / М.И. Дегтев – Пермь: Перм. гос. ун-т, 2008. – 223 с.

154.Дегтев, М.И. Экстракция в аналитической химии: учебное пособие по спецкурсу / М.И. Дегтев.– 4-е изд., перераб. – Перм. ун-т, – 2007. – 135 с.

155.Бабко, А.К. Изучение экстракции галогенидных комплексов висмута / А.К. Бабко, А.К. Шевчук, Л.И. Дегтяренко // Труды комиссии по аналитич. химии АН СССР. – 1963. – Т. 14. – С.148 – 153.

156.Верещагин, А.Н. Индуктивный эффект. Константы заместителей для корреляционного анализа / А.Н. Верещагин. – М.: Наука, 1988. – 111 с.

157. Булатов, М.И. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа / М.И. Булатов, И.П. Калинин. – Л.: Химия, 1976. – 376 с.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### ПРИЛОЖЕНИЕ А

#### Изучение растворимости в системе ДАМ – БК – НСІ – Н<sub>2</sub>О

Таблица А.1 Четырехкомпонентная система ДАМ – БК – НСІ – Н<sub>2</sub>О

Разрез ДАМ – БК – 2,0% раствор НСІ

| Сечение БК – (5% ДАМ : 95% раствор НСІ) |           |                  |           |                  |
|---|-----------|------------------|-----------|------------------|
| Масс. % БК                              | Состояние | $n_{D323}^{323}$ | Состояние | $n_{D298}^{323}$ |
| 1,00                                    | $l$       | 1,3470           |           |                  |
| 3,00                                    | $l_1+l_2$ | 1,3380           | $l+s$     | 1,3420           |
| 6,00                                    | $l+s$     | 1,3370           | $l+s$     | 1,3400           |
| 9,00                                    | $l+s$     | 1,3370           | $l+s$     | 1,3400           |

Таблица А.2 Четырехкомпонентная система ДАМ – БК – НСІ – Н<sub>2</sub>О

Разрез ДАМ – БК – 2,0% раствор НСІ

| Сечение БК – (10% ДАМ : 90% раствор НСІ) |             |                  |           |                  |
|--|-------------|------------------|-----------|------------------|
| Масс. % БК                               | Состояние   | $n_{D323}^{323}$ | Состояние | $n_{D298}^{323}$ |
| 1,00                                     | $l$         | 1,3580           |           |                  |
| 3,00                                     | $l$         | 1,3610           | $l^*$     | 1,3610           |
| 4,00                                     | $l_1+l_2$   | 1,3460           | $l_1+l_2$ | 1,3410           |
| 5,00                                     | $l_1+l_2$   | 1,3410           | $l_1+l_2$ | 1,3380           |
| 6,00                                     | $l_1+l_2$   | 1,3400           | $l+s$     | 1,3600           |
| 9,00                                     | $l_1+l_2+s$ | 1,3375           | $l+s$     | 1,3400           |
| 12,00                                    | $l+s$       | 1,3375           | $l+s$     | 1,3400           |

Таблица А.3 Четырехкомпонентная система ДАМ – БК – НСІ – Н<sub>2</sub>О

Разрез ДАМ – БК – 3,0% раствор НСІ

| Сечение БК – (10% ДАМ : 90% раствор НСІ) |             |                  |           |                  |
|--|-------------|------------------|-----------|------------------|
| Масс. % БК                               | Состояние   | $n_{D323}^{323}$ | Состояние | $n_{D298}^{323}$ |
| 2,00                                     | $l$         | 1,3610           |           |                  |
| 3,00                                     | $l$         | 1,3660           | $l_1+l_2$ | 1,3470           |
| 4,00                                     | $l_1+l_2$   | 1,3460           | $l_1+l_2$ | 1,3410           |
| 5,00                                     | $l_1+l_2$   | 1,3410           | $l_1+l_2$ | 1,3380           |
| 6,00                                     | $l_1+l_2$   | 1,3390           | $l+s$     | 1,3410           |
| 9,00                                     | $l_1+l_2+s$ | 1,3380           | $l+s$     | 1,3410           |
| 12,00                                    | $l_1+l_2+s$ | 1,3380           | $l+s$     | 1,3410           |

Таблица А.4 Четырехкомпонентная система ДАМ – БК – HCl – H<sub>2</sub>O

Разрез ДАМ – БК – 3,0% раствор HCl

| Сечение БК – (18% ДАМ : 82% раствор HCl) |             |                  |             |                  |
|--|-------------|------------------|-------------|------------------|
| Масс. % БК                               | Состояние   | $n_{D323}^{323}$ | Состояние   | $n_{D298}^{323}$ |
| 1,00                                     | $l$         | 1,3790           |             |                  |
| 3,00                                     | $l$         | 1,3800           |             |                  |
| 5,00                                     | $l$         | 1,3850           |             |                  |
| 6,00                                     | $l$         | 1,3920           | $l_1+l_2$   | 1,3590           |
| 7,00                                     | $l_1+l_2$   | 1,3540           | $l_1+l_2+s$ | 1,3515           |
| 8,00                                     | $l_1+l_2$   | 1,3520           | $l_1+l_2+s$ | 1,3550           |
| 9,00                                     | $l_1+l_2$   | 1,3410           | $l_1+l_2+s$ | 1,3540           |
| 12,00                                    | $l_1+l_2+s$ | 1,3370           | $l+s$       | 1,3530           |
| 15,00                                    | $l_1+l_2+s$ | 1,3370           | $l+s$       | 1,3500           |
| 18,00                                    | $l+s$       | 1,3370           | $l+s$       | 1,3530           |

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Влияние природы ОК и неорганической кислоты на существование области расслаивания в системе ДАА – ОК – Н<sub>2</sub>ОТаблица Б.1. Влияние концентрации HCl на объем органической фазы в системе ДАА – ОК – Н<sub>2</sub>О ( $C_{\text{ДАА}} = C_{\text{ОК}} = 0,125$  моль/л,  $V_{\text{общ}} = 20$  мл)

| $C_{\text{HCl}}$<br>моль/л | $V_{\text{Оф}}, \text{мл}$<br>(ДАА : БК = 1 : 1) |      |       |      |      |                                 | $V_{\text{Оф}}, \text{мл}$<br>(ДАА : СК = 1 : 1) |      |      |       |      |      |                                 |
|----------------------------|--|------|-------|------|------|---------------------------------|--|------|------|-------|------|------|---------------------------------|
|                            | ДАМ  | ПДАМ | ИБДАМ | ГДАМ | НДАМ | Фазовое<br>состояние            | ДАМ  | ПДАМ | БДАМ | ИБДАМ | ГДАМ | НДАМ | Фазовое<br>состояние            |
| 0,1                        | -  | -    | -     | 1,3  | 1,1  | $l + s; l_1 + l_2$              | -  | -    | -    | -     | 1,6  | 1,6  | $l + s; l_1 + l_2$              |
| 0,25                       | -  | -    | -     | 1,3  | 1,4  | $l + s; l_1 + l_2$              | -  | -    | -    | -     | 1,6  | 1,8  | $l + s; l_1 + l_2$              |
| 0,5                        | 1,0  | 1,4  | 2,0   | 1,35 | 1,45 | $l_1 + l_2$                     | 1,0  | 1,8  | 1,7  | 1,4   | 1,8  | 1,9  | $l_1 + l_2$                     |
| 1,0                        | 1,2  | 1,6  | 2,2   | 1,4  | 1,50 | $l_1 + l_2$                     | 1,4  | 1,8  | 1,8  | 1,6   | 2,0  | 1,9  | $l_1 + l_2$                     |
| 2,0                        | 1,4  | 2,0  | 2,0   | 1,6  | 1,6  | $l_1 + l_2$                     | 1,2  | 1,9  | 1,7  | 1,6   | 2,0  | 2,0  | $l_1 + l_2$                     |
| 3,0                        | 1,3  | 1,9  | 2,0   | 1,6  | 1,6  | $l_1 + l_2$                     | 1,0  | 1,7  | 1,7  | 1,6   | 2,0  | 2,0  | $l_1 + l_2$                     |
| 4,0                        | -  | -    | 1,6   | 1,6  | 1,7  | $l_1 + l_2 + s;$<br>$l_1 + l_2$ | 0,8  | 1,2  | 1,6  | 1,6   | 2,0  | 2,2  | $l_1 + l_2$                     |
| 5,0                        | -  | -    | 1,4   | 2,0  | 1,7  | $l_1 + l_2 + s;$<br>$l_1 + l_2$ | -  | 1,2  | 1,4  | 1,6   | 2,0  | 2,2  | $l_1 + l_2 + s;$<br>$l_1 + l_2$ |
| 6,0                        | -  | -    | 1,4   | 1,4  | 1,6  | $l_1 + l_2 + s;$<br>$l_1 + l_2$ | -  | -    | 1,2  | 1,4   | 2,0  | 2,2  | $l_1 + l_2 + s;$<br>$l_1 + l_2$ |

Таблица Б.2. Влияние концентрации HCl на объем органической фазы в системе ДАА – ОК – Н<sub>2</sub>О  
( $C_{\text{ДАА}} = C_{\text{ОК}} = 0,125$  моль/л,  $V_{\text{общ}} = 20$  мл)

| $C_{\text{HCl}}$ ,<br>моль/л | $V_{\text{Оф}}$ , мл<br>(ДАА : ПФСК = 1 : 1) |      |      |      |                                 | $V_{\text{Оф}}$ , мл<br>(ДАА : оСБК = 1 : 1) |      |                            | $V_{\text{Оф}}$ , мл<br>(ДАА : оАцСК = 1 : 1) |      |       |      |                            |
|------------------------------|--|------|------|------|---------------------------------|--|------|----------------------------|---|------|-------|------|----------------------------|
|                              | ДАМ  | ПДАМ | БДАМ | ГДАМ | Фазовое<br>состояние            | ИБДАМ  | ГДАМ | Фазовое<br>состояние       | ДАМ   | ПДАМ | ИБДАМ | ГДАМ | Фазовое<br>состояние       |
| 0,1                          | -  | -    | -    | -    | $l_1 + l_2 + s$                 | 1,2  | -    | $l_1 + l_2, l_1 + l_2 + s$ | -   | -    | -     | -    | $l_1 + l_2 + s$            |
| 0,25                         | -  | -    | 1,0  | 1,2  | $l_1 + l_2 + s;$<br>$l_1 + l_2$ | 1,2  | 1,2  | $l_1 + l_2$                | -   | -    | -     | -    | $l_1 + l_2 + s$            |
| 0,5                          | 0,7  | 0,9  | 1,4  | 1,8  | $l_1 + l_2$                     | 1,4  | 1,3  | $l_1 + l_2$                | -   | 1,8  | -     | 2,0  | $l_1 + l_2, l_1 + l_2 + s$ |
| 1,0                          | 0,8  | 0,9  | 1,7  | 2,0  | $l_1 + l_2$                     | 1,0  | 1,8  | $l_1 + l_2$                | 1,4   | 2,4  | 1,8   | 2,0  | $l_1 + l_2$                |
| 2,0                          | 0,9  | 1,0  | 1,6  | 2,0  | $l_1 + l_2$                     | -  | -    | $l + s$                    | 1,2   | 1,6  | 1,8   | 2,0  | $l_1 + l_2$                |
| 3,0                          | 0,9  | 1,0  | 1,4  | 2,2  | $l_1 + l_2$                     | -  | -    | $l + s$                    | 1,0   | 1,4  | 1,8   | 2,0  | $l_1 + l_2$                |
| 4,0                          | 0,8  | 0,9  | -    | 2,4  | $l_1 + l_2; l_1 + l_2 + s$      | -  | -    | $l + s$                    | 1,0   | 1,4  | 1,8   | 2,0  | $l_1 + l_2$                |
| 5,0                          | -  | -    | -    | -    | $l + s$                         | -  | -    | $l + s$                    | 0,5   | 1,4  | 1,6   | 2,0  | $l_1 + l_2$                |
| 6,0                          | -  | -    | -    | -    | $l + s$                         | -  | -    | $l + s$                    | -   | 1,4  | 1,6   | 2,0  | $l_1 + l_2, l_1 + l_2 + s$ |

Таблица Б.3. Влияние концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на объем органической фазы в системе ДАА – ОК –  $\text{H}_2\text{O}$   
 ( $C_{\text{ДАА}} = C_{\text{ОК}} = 0,125$  моль/л,  $V_{\text{общ}} = 20$  мл)

| C ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),<br>моль/л | $V_{\text{Оф}}$ , мл<br>(ДАА : БК = 1 : 1) |      |                      | $V_{\text{Оф}}$ , мл<br>(ДАА : СК = 1 : 1) |      |                      | $V_{\text{Оф}}$ , мл<br>(ДАА : ПФСК = 1 : 1) |      |      |                      |
|--|--|------|----------------------|--|------|----------------------|--|------|------|----------------------|
|  | ДАМ  | ПДАМ | Фазовое<br>состояние | ДАМ  | ПДАМ | Фазовое<br>состояние | ДАМ  | ПДАМ | БДАМ | Фазовое<br>состояние |
| 0,1                                      | -  | -    | $l + s$              | -  | -    | $l_1 + l_2 + s$      | 0,6  | 0,7  | 0,7  | $l_1 + l_2$          |
| 0,5                                      | -  | -    | $l_1 + l_2 + s$      | 1,4  | 1,5  | $l_1 + l_2$          | 0,6  | 0,8  | 0,8  | $l_1 + l_2$          |
| 1,0                                      | 1,2  | 1,4  | $l_1 + l_2$          | 1,5  | 1,6  | $l_1 + l_2$          | 0,8  | 0,9  | 0,9  | $l_1 + l_2$          |
| 2,0                                      | 1,4  | 1,6  | $l_1 + l_2$          | 1,5  | 1,8  | $l_1 + l_2$          | 0,9  | 1,0  | 1,0  | $l_1 + l_2$          |
| 3,0                                      | 1,2  | 1,7  | $l_1 + l_2$          | 1,4  | 1,8  | $l_1 + l_2$          | 0,9  | 1,0  | 1,0  | $l_1 + l_2$          |
| 4,0                                      | 0,9  | 1,4  | $l_1 + l_2$          | 1,1  | 1,6  | $l_1 + l_2$          | 0,8  | 0,8  | 0,8  | $l_1 + l_2$          |

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

**Определение смеси хлороводородной и бензойной (салициловой) кислот в  
неводных средах**

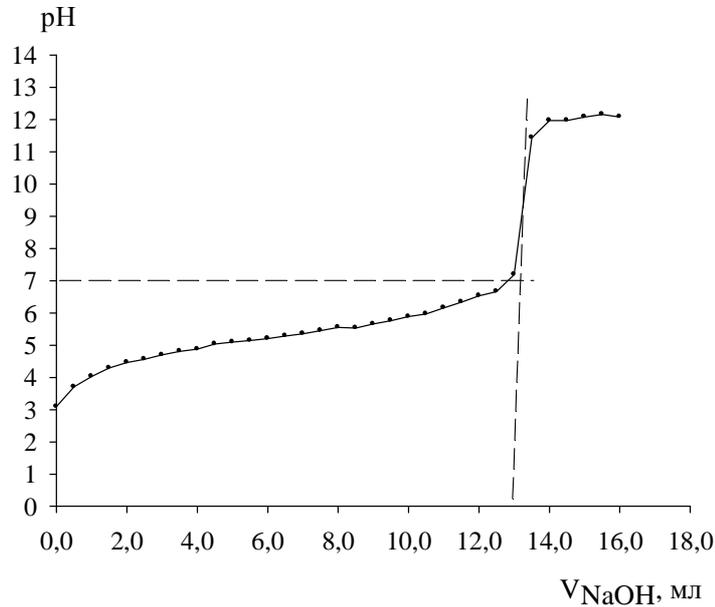


Рис. В.1. Кривая потенциометрического титрования бензойной кислоты в среде этанола ( $m_{\text{БК}} = 0,1500\text{г}$ ,  $C_{\text{NaOH}} = 0,1$  моль/л)

Таблица В.1. Результаты потенциометрического титрования бензойной кислоты в среде этанола ( $m_{\text{БК}} = 0,1500\text{г}$ ,  $C_{\text{NaOH}} = 0,1$  моль/л)

| $V_{\text{NaOH}}$ , мл | $\Delta V$ | pH раствора | $\Delta \text{pH}$ | $\Delta \text{pH}/\Delta V$ |
|------------------------|------------|-------------|--------------------|-----------------------------|
| 12,0                   | 0,5        | 6,531       | 0,130              | 0,26                        |
| 12,5                   | 0,5        | 6,661       | 0,526              | 1,052                       |
| 13,0                   | 0,5        | 7,187       | 4,248              | 8,496*                      |
| 13,5                   | 0,5        | 11,435      | 0,534              | 1,068                       |
| 14,0                   |            | 11,969      |                    |                             |

\* – скачок.

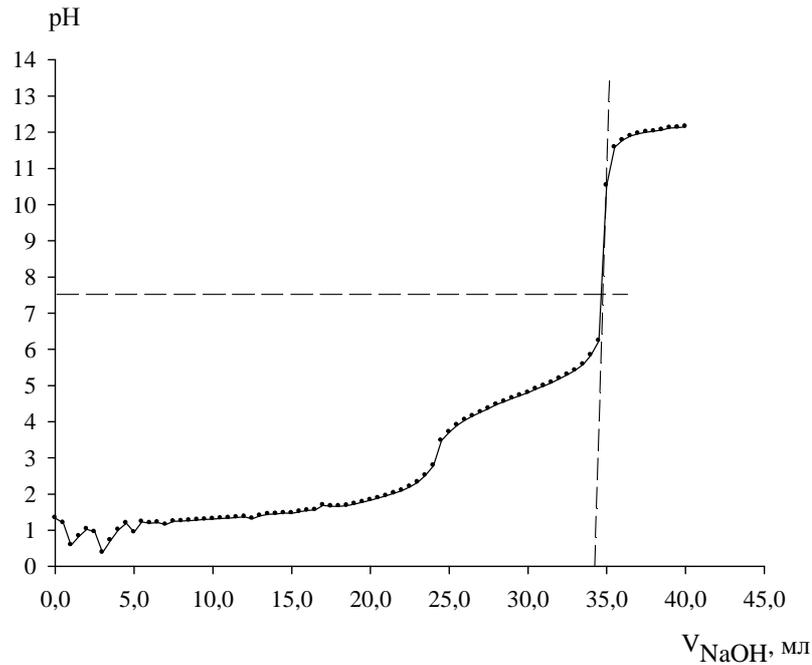


Рис. В.2. Кривая потенциметрического титрования смеси хлороводородной и бензойной кислот в среде этанола ( $m_{\text{БК}} = 0,1500\text{г}$ ,  $C_{\text{HCl}} = 2,0$  моль/л,  $C_{\text{NaOH}} = 0,1$  моль/л)

Таблица В.2. Результаты потенциметрического титрования смеси хлороводородной и бензойной кислот в среде этанола ( $m_{\text{БК}} = 0,1500\text{г}$ ,  $C_{\text{HCl}} = 2,0$  моль/л,  $C_{\text{NaOH}} = 0,1$  моль/л)

| $V_{\text{NaOH}}, \text{мл}$ | $\Delta V$ | pH раствора | $\Delta \text{pH}$ | $\Delta \text{pH}/\Delta V$ |
|------------------------------|------------|-------------|--------------------|-----------------------------|
| 23,0                         | 0,5        | 2,326       | 0,457              | 0,914                       |
| 23,5                         | 0,5        | 2,783       | 0,690              | 1,380*                      |
| 24,0                         | 0,5        | 3,473       | 0,236              | 0,472                       |
| 24,5                         | 0,5        | 3,709       | 0,190              | 0,380                       |
| 25,0                         |            | 3,899       |                    |                             |
| .....                        | .....      | .....       | .....              | .....                       |
| 33,5                         | 0,5        | 5,579       | 0,256              | 0,512                       |
| 34,0                         | 0,5        | 5,835       | 0,394              | 0,788                       |
| 34,5                         | 0,5        | 6,229       | 4,297              | 8,594*                      |
| 35,0                         | 0,5        | 10,526      | 1,055              | 2,110                       |
| 35,5                         |            | 11,581      |                    |                             |

\* – скачок.

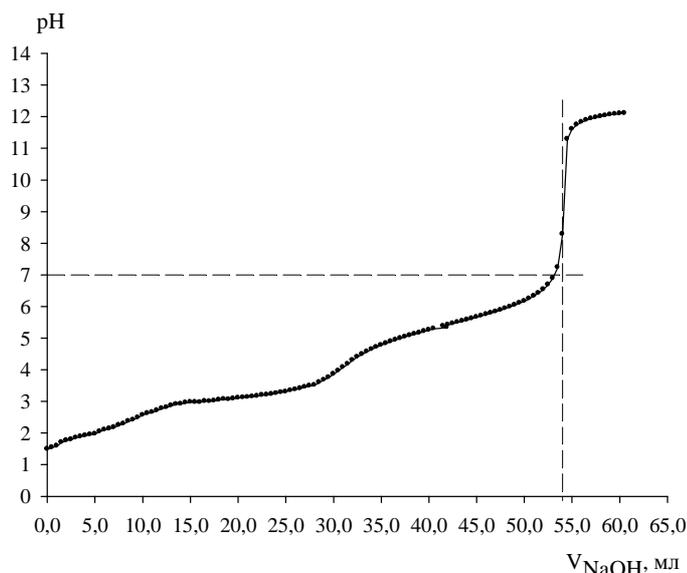


Рис. В.3. Кривая потенциметрического титрования смеси хлороводородной и бензойной кислот в органической фазе расслаивающейся системы ГДАМ – БК – HCl – H<sub>2</sub>O в среде изопропилового спирта ( $m_{\text{БК}} = 0,1500\text{г}$ ,  $C_{\text{HCl}} = 2,0$  моль/л,  $C_{\text{NaOH}} = 0,1$  моль/л)

Таблица В.3. Результаты потенциметрического титрования смеси хлороводородной и бензойной кислот в органической фазе расслаивающейся системы ГДАМ – БК – HCl – H<sub>2</sub>O в среде изопропилового спирта ( $m_{\text{БК}} = 0,1500\text{г}$ ,  $C_{\text{HCl}} = 2,0$  моль/л,  $C_{\text{NaOH}} = 0,1$  моль/л)

| $V_{\text{NaOH}}$ , мл | $\Delta V$ | pH раствора | $\Delta \text{pH}$ | $\Delta \text{pH}/\Delta V$ |
|------------------------|------------|-------------|--------------------|-----------------------------|
| 30,5                   | 0,5        | 3,965       | 0,109              | 0,218                       |
| 31,0                   | 0,5        | 4,074       | 0,105              | 0,210                       |
| 31,5                   | 0,5        | 4,179       | 0,124              | 0,248*                      |
| 32,0                   | 0,5        | 4,303       | 0,100              | 0,200                       |
| 32,5                   |            | 4,403       |                    |                             |
| .....                  | .....      | .....       | .....              | .....                       |
| 53,0                   | 0,5        | 6,893       | 0,341              | 0,682                       |
| 53,5                   | 0,5        | 7,234       | 1,050              | 2,100                       |
| 54,0                   | 0,5        | 8,284       | 3,004              | 6,008*                      |
| 54,5                   | 0,5        | 11,288      | 0,315              | 0,630                       |
| 55,0                   |            | 11,603      |                    |                             |

\* – скачок.

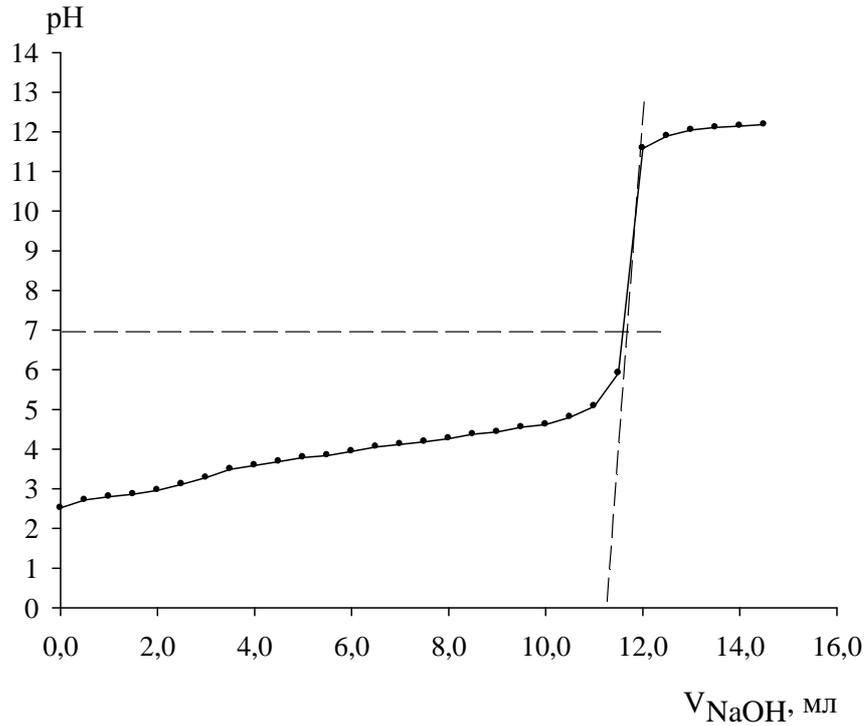


Рис. В.4. Кривая потенциметрического титрования салициловой кислоты в среде этанола ( $m_{СК} = 0,1500\text{г}$ ,  $C_{\text{NaOH}} = 0,1$  моль/л)

Таблица В.4. Результаты потенциметрического титрования салициловой кислоты в среде этанола ( $m_{СК} = 0,1500\text{г}$ ,  $C_{\text{NaOH}} = 0,1$  моль/л)

| $V_{\text{NaOH}}$ , мл | $\Delta V$ | pH раствора | $\Delta \text{pH}$ | $\Delta \text{pH}/\Delta V$ |
|------------------------|------------|-------------|--------------------|-----------------------------|
| 10,5                   | 0,5        | 4,807       | 0,276              | 0,552                       |
| 11,0                   | 0,5        | 5,083       | 0,834              | 1,668                       |
| 11,5                   | 0,5        | 5,917       | 5,666              | 11,332*                     |
| 12,0                   | 0,5        | 11,583      | 0,311              | 0,622                       |
| 12,5                   |            | 11,894      |                    |                             |

\* – скачок.

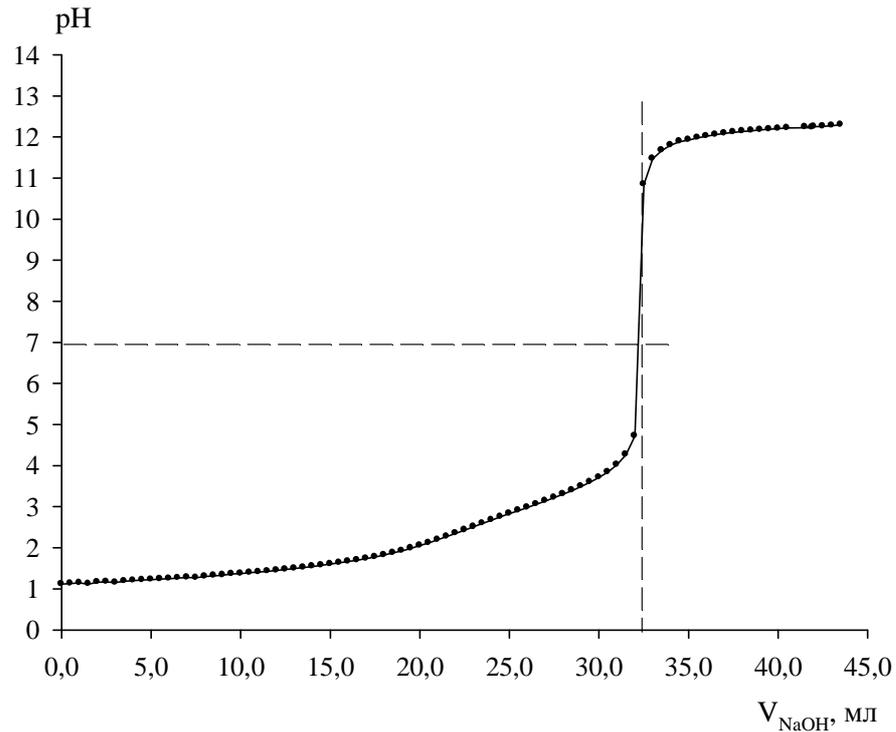


Рис. В.5. Кривая потенциметрического титрования смеси хлороводородной и салициловой кислот в среде этанола ( $m_{\text{СК}} = 0,1500\text{г}$ ,  $C_{\text{HCl}} = 2,0$  моль/л,  $C_{\text{NaOH}} = 0,1$  моль/л)

Таблица В.5. Результаты потенциметрического титрования смеси хлороводородной и салициловой кислот в среде этанола ( $m_{\text{СК}} = 0,1500\text{г}$ ,  $C_{\text{HCl}} = 2,0$  моль/л,  $C_{\text{NaOH}} = 0,1$  моль/л)

| $V_{\text{NaOH}}$ , мл | $\Delta V$ | pH раствора | $\Delta \text{pH}$ | $\Delta \text{pH}/\Delta V$ |
|------------------------|------------|-------------|--------------------|-----------------------------|
| 31,0                   | 0,5        | 4,019       | 0,248              | 0,496                       |
| 31,5                   | 0,5        | 4,267       | 0,454              | 0,908                       |
| 32,0                   | 0,5        | 4,721       | 6,122              | 12,244*                     |
| 32,5                   | 0,5        | 10,843      | 0,626              | 1,252                       |
| 33,0                   |            | 11,469      |                    |                             |

\* – скачок.

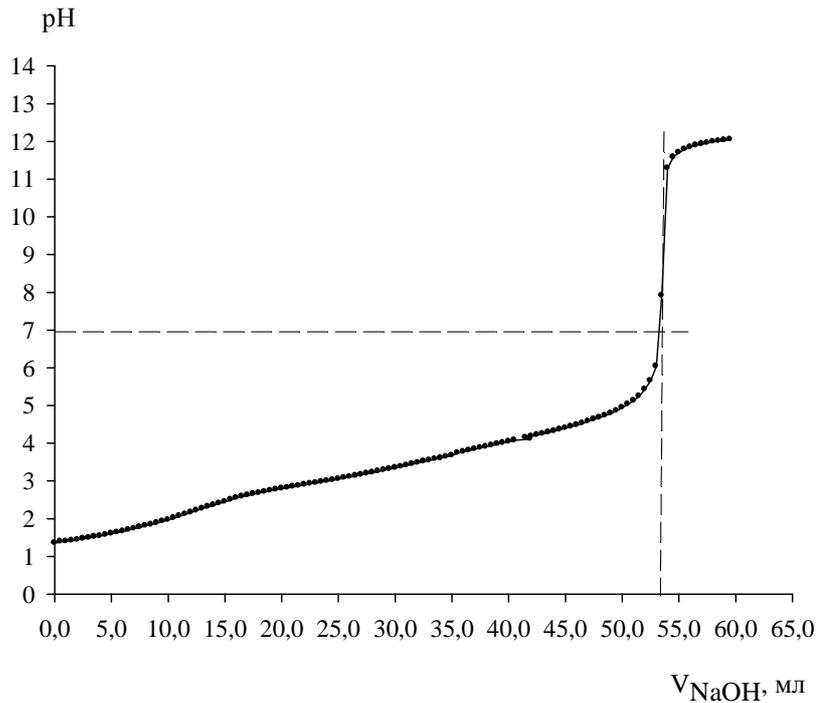


Рис. В.6. Кривая потенциметрического титрования смеси хлороводородной и салициловой кислот в органической фазе расслаивающейся системы ГДАМ – СК – HCl – H<sub>2</sub>O в среде изопропилового спирта ( $m_{СК} = 0,1500\text{г}$ ,  $C_{HCl} = 2,0$  моль/л,  $C_{NaOH} = 0,1$  моль/л)

Таблица В.6. Результаты потенциметрического титрования смеси хлороводородной и салициловой кислот в органической фазе расслаивающейся системы ГДАМ – СК – HCl – H<sub>2</sub>O в среде изопропилового спирта ( $m_{СК} = 0,1500\text{г}$ ,  $C_{HCl} = 2,0$  моль/л,  $C_{NaOH} = 0,1$  моль/л)

| $V_{NaOH}$ , мл | $\Delta V$ | pH раствора | $\Delta pH$ | $\Delta pH/\Delta V$ |
|-----------------|------------|-------------|-------------|----------------------|
| 52,5            | 0,5        | 5,652       | 0,383       | 0,766                |
| 53,0            | 0,5        | 6,035       | 1,872       | 3,744                |
| 53,5            | 0,5        | 7,907       | 3,380       | 6,760*               |
| 54,0            | 0,5        | 11,287      | 0,293       | 0,586                |
| 54,5            |            | 11,580      |             |                      |

\* – скачок.