

УДК 542.61:546.732

**ЭКСТРАКЦИЯ ЖЕЛЕЗА (III), ГАЛЛИЯ (III) И ТАЛЛИЯ (III)
В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ
ДИАНТИПИРИЛАЛКАН – САЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА –
ХЛОРОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА – ВОДА**

Русакова А.В., Дегтев М.И.

*ФГБОУ ВПО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»,
Пермь, e-mail: anchem@psu.ru*

Исследована расслаивающаяся система без органического растворителя, образованная диантипирилметаном или его гомологами, салициловой кислотой, хлороводородной кислотой и водой, с целью последующей экстракции ионов железа (III), галлия (III) и таллия (III). Найдены оптимальные условия расслаивания водной фазы, а также условия количественного извлечения ионов металлов в органическую фазу (микрофаза объемом 1,8–2,2 мл) в зависимости от различных условий. Установлен состав извлекаемых комплексов, механизм экстракции и роль салициловой кислоты, рассчитаны константы распределения и экстракции комплексов.

Ключевые слова: диантипирилметаны, экстракция, ионы железа (III), галлия (III), таллия (III), салициловая кислота, хлоридные растворы, состав комплексов, механизм экстракции, константы экстракции, константы распределения

**EXTRACTION IRON (III), GALLIUM (III), THALLIUM (III) IS IN EXFOLIATING SYSTEM
DIANTIPIRILALKAN – SALICYLIC ACID – HYDROCHLORIC ACID – WATER**

Rusakova A.V., Degtev M.I.

Perm state university, Perm, e-mail: anchem@psu.ru

Investigated is the stratified system without an organic solvent formed by diantipyryl methane or homologues, salicylic acid, hydrochloric acid and water for subsequent extraction of ions iron (III), gallium (III) and thallium (III). Found are optimum conditions of stratifying of a water phase, and also quantitative extraction of metal ions in an organic phase (a micro phase in volume of 1,8–2,2 ml) depending on various conditions. The compositions of extracted, the mechanism of extraction and the role of the have been established. Calculated are constants of distribution and partial extraction constants of complexes.

Keywords: extraction, organic solvent, salicylic acid, hydrochloric acid, ions iron (III), gallium (III) and thallium (III)

Экстракционные методы широко используются для разделения, выделения и концентрирования ионов металлов. Однако, классический вариант экстракции «жидкость-жидкость» имеет существенный недостаток – использование органических растворителей, являющихся токсичными, горючими и легколетучими соединениями. В последние годы наметилась тенденция применения систем, исключаящих из своего состава органический растворитель [1–3].

С этой целью изучена расслаивающаяся система: диантипирилметан (ДАМ) или его алкильный гомолог – салициловая кислота (СК)- хлороводородная кислота – вода.

В указанной системе исследована экстракция ионов железа (III), галлия (III) и таллия (III). Найдены оптимальные условия расслаивания и количественного извлечения ионов металлов в органическую фазу (микрофаза объемом 1,8–2,2 мл) в зависимости от концентраций кислот и реагента. Установлен состав извлекаемых комплексов, механизм экстракции и роль СК, рассчитаны константы распределения и экстракции комплексов железа (III).

Экспериментальная часть

Исходные растворы 0,1 М солей металлов готовили растворением их точных навесок в дистиллированной воде или растворах кислот. Концентрацию устанавливали комплексонометрическим титрованием [4].

ДАМ и его гомологи: пропилен – ПДАМ, бутил – БДАМ, изобутил – и-БДАМ, гексил – ГДАМ, нонил – НДАМ синтезировали по известным методикам [5, 6]. СК использовали марки «чда».

Экстракцию проводили в градуированных пробирках с притертыми пробками, помещая в них соответствующие навески ДАМ или его гомолога, СК из расчета $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль каждого из компонентов, 2 мл 0,1 М раствора соли элемента, HCl и дистиллированную воду для создания определенной кислотности среды в общем объеме 20 мл. Содержимое пробирок нагревали на водяной бане до 80–85°C в течение 10 минут периодически встряхивая по 30 с 3–4 раза, затем выдерживали до полного разделения фаз. При этом образуются 2 фазы: нижняя (органическая) объемом 1,8–2,2 мл и верхняя (водная).

Распределение ионов металлов между фазами контролировали по их содержанию в водной и органической фазах комплексонометрически [4].

**Результаты исследования
и их обсуждение**

Установлено, что диантипирилалканы (ДАА) образуют в системе с СК в присутствии хлороводородной кислоты и при

нагревании до 85°C двухфазную систему. Изучение границ существования расслаивания показало, что максимальный объем микрофазы (2,0–2,2 мл) образуется при соотношении основание:кислота = 1:1 и суммарном их количестве 0,005 моль в общем объеме системы 20 мл.

При охлаждении до комнатной температуры органическая микрофаза остается малоподвижной и прозрачной, что практически удобно для разделения фаз.

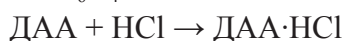
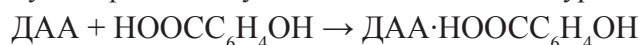
Исследование влияния концентрации хлороводородной кислоты на фазовое состояние системы показало, что микрофаза образуется в интервале [HCl], равном 0,5–6,0 М. Однако, ее объем стабилен (2,0–2,2 мл) для реагентов с углеводородным радикалом у центрального угле-

родного атома молекулы реагента C₃H₇ и более.

Увеличение длины углеводородного радикала приводит к повышению основности реагента, что, в свою очередь, влияет на его способность образовывать в присутствии HCl и СК соответствующие однокислотные соли (RHX), которые и образуют область жидкого двухфазного равновесия. И, как следствие, более сильное основание образует микрофазу большего объема.

В результате этого процесса возникает новое химическое соединение, ограниченно растворимое в воде, что и приводит к появлению новой фазы.

Таким образом, образование жидкой микрофазы можно представить следующими химическими уравнениями:



В сильноокислых растворах (при концентрации HCl > 4 М) ДАА образуют двухкислотные соли ДАА·2HCl, которые препятствуют образованию салицилатной соли реагента. СК при этом выделяется в водную фазу, о чем свидетельствует ее кристаллизация на стенках пробирки. В результате этого, расслаивания в системе не происходит.

Образующаяся микрофаза, содержащая сложный сольват (ДАА·HCl·ДАА·НООСС₆H₄ОН) способна извлекать комплексные анионы состава [Me^{m+}Cl_n⁻]^{m-n}. На рис. 1–3 приведены кривые экстракции ионов железа (III), галлия (III) и таллия (III).

Как следует из рисунков, экстракция ионов железа (III) и галлия (III) возрастает с увеличением концентрации HCl и становится количественной при концентрации больше 3 М.

Приведенные данные согласуются с константами устойчивости хлоридных комплексов ионов [FeCl₄]⁻ и [GaCl₄]⁻ и результатами их экстракции в хлороформные растворы реагентов [5, 7].

Введение алкильного радикала в молекулу ДАМ значительно повышает экстракционную способность реагентов, что объясняется их повышенной основностью [5].

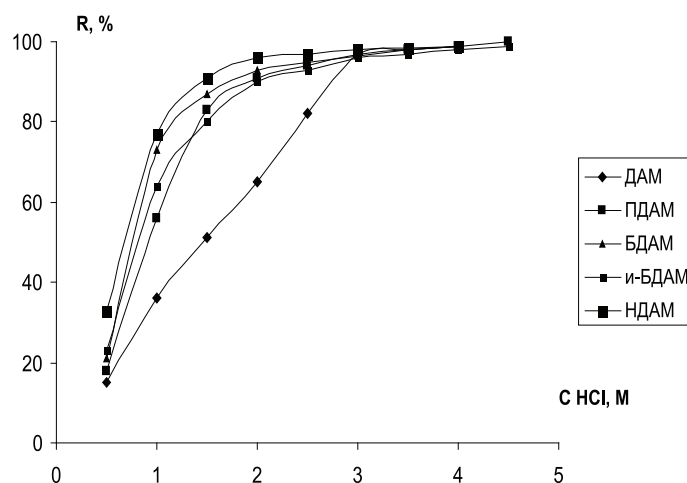


Рис. 1. Зависимость степени извлечения $2 \cdot 10^{-4}$ моль ионов железа (III) от концентрации HCl различными диантипирилалканами ($n_{\text{ДАА}} = n_{\text{СК}} = 0,0025$ моль, $V_{\text{общ}} = 20$ мл)

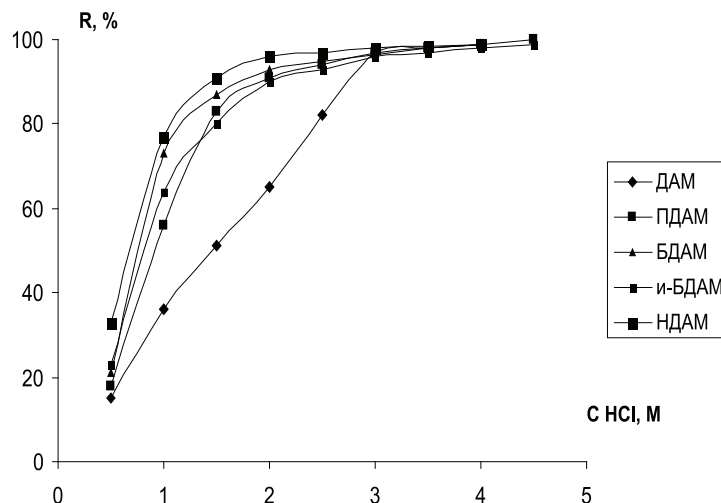


Рис. 2. Зависимость степени извлечения $2 \cdot 10^{-4}$ моль ионов галлия (III) от концентрации HCl различными диантипирилалканами ($n_{ДАА} = n_{СК} = 0,0025$ моль, $V_{общ} = 20$ мл)

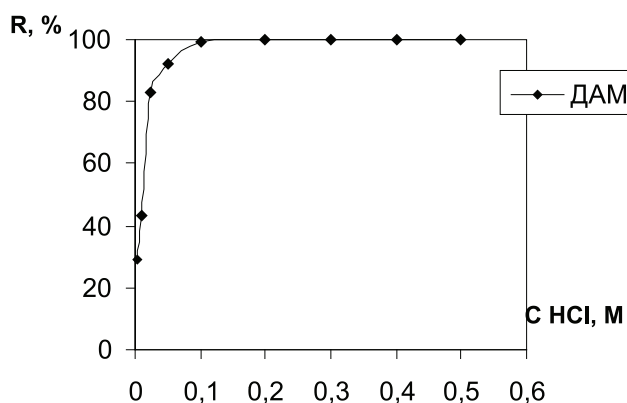


Рис. 3. Зависимость степени извлечения $2 \cdot 10^{-4}$ моль ионов Tl (III) от концентрации HCl в системе ДАМ – СК – HCl – H₂O ($n_{ДАМ} = n_{СК} = 0,0025$ моль, $V_{общ} = 20$ мл)

В случае экстракции ионов таллия (III), для которого константа устойчивости самая высокая из представленных ионов металлов $pK([TlCl_4]^-) = 18,29$, количественное извлечение происходит при концентрации $HCl > 0,1$ М.

Установление составов извлекающихся комплексов

Для установления состава извлекающихся комплексов использовали метод насыщения, билогарифмической зависимости $lgD_{Me} - lgC_{R^2} \cdot lgD_{Me} - lgC_{Cl^-}$, а также химический анализ экстрактов на все компоненты $R:H^+:Me^{n+}:Cl^-$.

Как следует из рис. 4, тангенс угла наклона прямых составил для: ДАМ – 0,9; ПДАМ – 1,0, БДАМ – 1,1, и-БДАМ – 1,0.

Во всех случаях извлекается комплекс с отношением $R:Fe = 1:1$.

Результат логарифмической зависимости $lgD_{Fe} - lgC_{Cl^-}$ (рис. 5) свидетельствуют о том, что в «микрофазу» экстрагируется комплекс железа с соотношением компонентов $Fe^{3+}:Cl^- = 1:4$.

Полученные соотношения и приведенные зависимости (рис. 1–3) степени извлечения ионов металлов от концентрации HCl позволяют считать, что ДАА экстрагируют комплексы состава $(RH)[MeCl_4]$, где R – ДАА, Me – Fe, Ga, Tl.

Согласно вышеизложенному, механизм экстракции хлоридных комплексов железа, галлия и таллия в микрофазу можно представить уравнением:



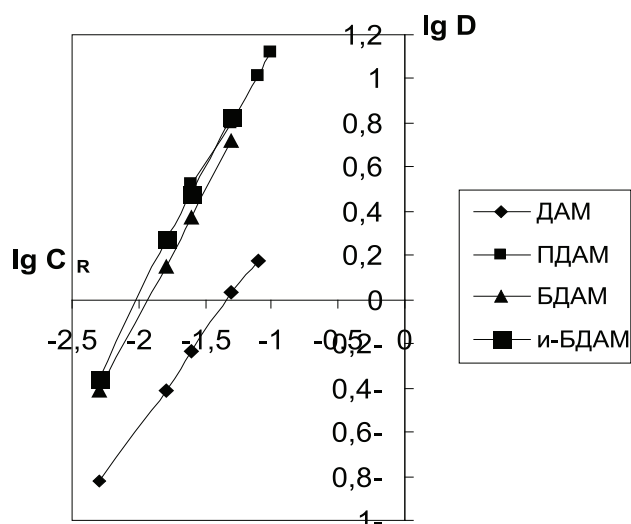


Рис. 4. Билогарифмическая зависимость коэффициента распределения ионов Fe (III) от концентрации реагента в системах ДАА – СК – HCl (3 M) – H₂O ($n_{\text{ДАА}} = n_{\text{СК}} = 0,0025$ моль, $V_{\text{общ}} = 20$ мл)

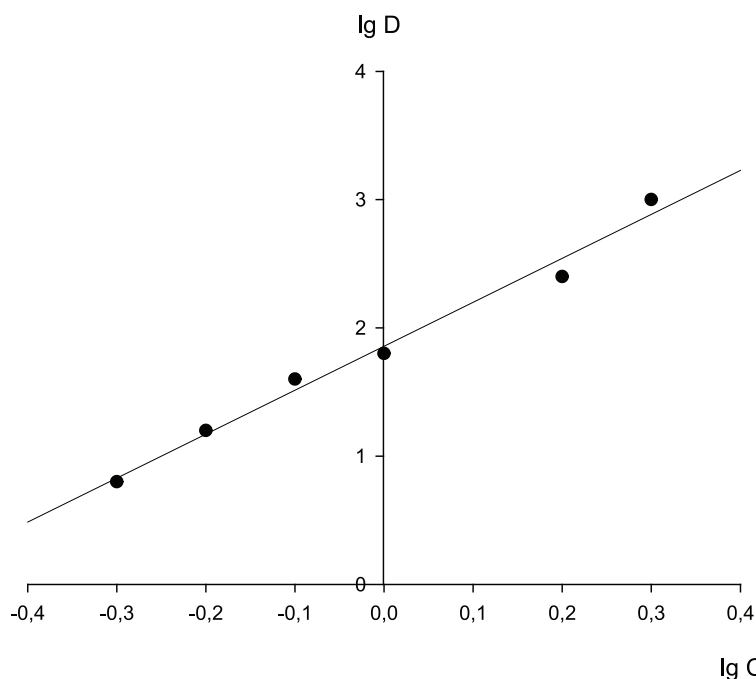
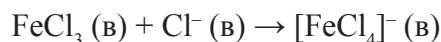


Рис. 5. Билогарифмическая зависимость коэффициента распределения ионов железа (III) от концентрации хлорид – ионов в системе БДАМ – СК – H₂SO₄ (1,5 M) – KCl – H₂O ($n_{\text{БДАМ}} = n_{\text{СК}} = 0,0025$ моль, $V_{\text{общ}} = 20$ мл)

Следовательно, хлоридные ацидокомплексы ионов металлов в жидкой «микрофазе» сольватированы салицилатной солью реагента.

Расчет констант распределения и экстракции ионов железа (III)

Основной процесс образования ацидокомплекса железа (III) можно описать следующим уравнением:



Константа образования и экстракции имеет вид:

$$K_E = \frac{[\text{FeCl}_4]_{(\text{o})}^-}{[\text{FeCl}_3]_{(\text{в})} [\text{Cl}^-]_{(\text{в})}} = \frac{P}{K_{\text{л}}},$$

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

фазами; K_d – константа диссоциации в водной фазе:

$$K_d = \frac{[\text{FeCl}_3]_{(в)} [\text{Cl}^-]_{(в)}}{[\text{FeCl}_4]_{(о)}} = \frac{K_{1,2,3,4}}{K_{1,2,3}}$$

Можно рассчитать приближенно значения константы распределения $[\text{FeCl}_4]^-$ между водной и органической фазами. При значении 50%-ной экстракции наблюдается равенство концентраций

$$[\text{FeCl}_4]_{(о)}^- = [\text{Fe}^{3+}]_{(в)}$$

тогда:

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

Реагент	$[\text{Cl}^-]_{1/2}$, М	K_E	lg P
ДАМ	1,425	0,70	-2,10
ПДАМ	0,725	1,38	-1,78
БДАМ	0,175	5,71	-1,19
и – БДАМ	0,480	2,08	-1,60

Согласно таблице составлен ряд реагентов по их способности извлекать хлоридный комплекс железа (III):

БДАМ > и-БДАМ > ПДАМ > ДАМ (в порядке уменьшения констант экстракции и констант распределения комплекса). Лучшим реагентом является БДАМ.

Выводы

1. Изучена возможность применения расслаивающейся системы ДАА – СК – HCl – вода для целей экстракции. Изучено влияние концентрации хлороводородной кислоты на сохранение области расслаивания.

2. Изучено межфазное распределение ионов металлов в системах ДАА – СК – HCl – вода. Найден оптимальные условия извлечение железа (III), галлия (III), таллия (III). Железо (III) и галлий (III) количественно извлекаются при концентрации HCl 3 М и более, но до конца интервала, при котором существует расслаивание. Таллий (III) количественно извлекается в широком интервале концентраций начиная от 0,1 М HCl .

3. Методами насыщения и билогарифмической зависимости, химического анализа экстракта установлены составы извлекающихся комплексов металлов.

$$K_E = \frac{1}{[\text{Cl}^-]_{1/2}}$$

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

Следовательно, приближенно величина константы распределения ионов железа между водной и органической фазами может быть вычислена по формуле:

$$P = K_E \cdot K_d$$

Результаты расчета приближенных значений констант распределения и экстракции ионов железа в системах с ДАА приведены в таблице.

4. Рассчитаны константы распределения хлоридных комплексов железа (III) в системах с различными диантипирилалканами. Составлен ряд реагентов по их способности извлекать хлоридный комплекс металла:

БДАМ > и-БДАМ > ПДАМ > ДАМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Петров Б.И., Рогожников С.И., Тарасова Н.Н. Новый вариант роданидного определения кобальта // Зав. лаб. – 1984. – Т.50, №9. – С. 9–11.
- Порошина Н.В. Изучение закономерностей жидкофазных и экстракционных равновесий в системах вода – производное антипирина – бензойная кислота: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Пермь, 2006. – 19 с.
- Петров Б.И., Леснов А.Е., Денисова С.А. Фазовые равновесия и распределения элементов в системах вода – диантипирилметан или его производное – органическая кислота // Известия АГУ. – №33. – 2004. – С. 30–37.
- Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – С. 360.
- Живописцев В.П. Диантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты // Уч. зап. Пермск. ун-та. – 1974. – №324. – 280 с.
- Патент РФ 2339016 Способ концентрирования ртути (II) / Дегтев М.И., Нечаева Е.М., Фотин В.В. – №2007115175/04; заявл. 24.04.2007. Бюл. №32 от 20.11.2008.
- Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – 3-е изд., стереотип. – М.: Химия, 1967. – 390 с.