

УДК 543.2:546.711

ЭКСТРАКЦИЯ ХЛОРИДНЫХ АЦИДОКОМПЛЕКСОВ МАРГАНЦА (II) ДИАНТИПИРИЛАЛКАНАМИ ИЗ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ САЛИЦИЛОВУЮ КИСЛОТУ, ВОДУ И ВЫСАЛИВАТЕЛЬ

Дегтев М.И., Чегодаева С.В.

Пермский государственный университет, Пермь, e-mail: anchem@psu.ru

Изучена экстракция ионов марганца (II) в расслаивающейся системе диантипирилалкан (ДАА) – салициловая кислота (СК) – хлороводородная кислота – вода – высаливатель. Найдены оптимальные условия расслаивания водной фазы на две, в одну из которых переходит хлоридный комплекс Mn(II) с ДАА. Установлен ряд высаливателей по их значениям концентраций, обеспечивающим половинную экстракцию марганца, состав извлекаемых комплексов и роль СК при этом, рассчитаны приближенные значения констант распределения и частные константы экстракции комплексов.

Ключевые слова: расслаивающиеся системы, диантипирилалканы, марганец, салициловая кислота, высаливатель, ацидокомплекс марганца, состав, механизм экстракции

EXTRACTION OF CHLORIDE ACIDOCOMPLEXES OF MANGANESE (II) BY DIANTIPYRILALKANES FROM SOLUTIONS CONTAINING SALICYLIC ACID, WATER AND SALTING-OUT AGENT

Degtev M.I, Chegodaeva S.V.

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

The extraction of manganese (II) ions in pianti-phase-separation system diantipyirilalkane (DAA) – salicylic acid (SA) – hydrochloric acid – water – salting-out agent was studied. Optimum conditions of water phase separation into two, one of which contains chloride complex of manganese (II) with DAA, were found. A number of salting-out agents for their values of concentration, providing half-extraction of manganese (II), was determined; the composition of the extracted complex compounds was found; the approached values of distribution constants and private constants of extraction were calculated.

Keywords: stratified systems, diantipyrimethanes, manganese (II), salicylic acid, salting-out agent, acidocomplex of manganese, composition, mechanism of extraction

Ионы марганца (II) с электронным строением $3d^54s^2$ и sp^3d^2 гибридным состоянием относятся по классификации Пирсона к жестким металлам. Тяготее к высокоспиновым октаэдрическим комплексам, Mn(II) несклонен к образованию устойчивых комплексных анионов, например $MnCl_4^{2-}$ [2]. Известна публикация одного из авторов этой статьи [3] об экстракции комплекса $(RN)_2[MnCl_4]$ в 1,2-дихлорэтан в присутствии гексилдиантипирилметана (ГДАМ) из растворов 7–8 моль/л HCl. Отсутствие других публикаций и стало предметом рассмотрения расслаивающейся многокомпонентной системы диантипирилалкан (ДАА) – салициловая кислота (СК) – HCl – H₂O – высаливатель для извлечения хлоридного ацидокомплекса марганца. Ранее [1, 6, 7] было показано, что подобные расслаивающиеся системы без органического растворителя эффективны при экстракции макро- и микроколичеств ионов металлов, включая Cu, Zn, Cd, Hg, Ga, Tl, Fe(III), Co, Sn, Zr, Th, Cr(III) и др.

Органические основания диантипирилметан (ДАМ), пропил – (ПДАМ), бутил – (БДАМ), изо-бутил – (и-БДАМ), гексил – (ГДАМ) и нонилдиантипирилметан (НДАМ) синтезировали по методам [4, 5]. Салициловая, хлороводородная и серная

кислоты использовались марки «чда», 0,1 моль/л раствор Mn(II) готовили растворением навески соли $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ в дистиллированной воде, концентрацию ионов марганца устанавливали комплексонометрически [10]. Хлориды натрия, калия, аммония, лития, магния, кальция, применялись в твердом виде, марки «чда».

Экстракцию проводили в градуированных пробирках на 20 мл с притертыми пробками. Для этого вносили навески ДАМ (его гомолога), салициловой кислоты из расчета $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль каждого компонента, 2 мл 0,1 моль/л раствора сульфата марганца, хлороводородную кислоту для создания необходимой кислотности среды и доводили дистиллированной водой до общего объема 20 мл. Пробирки нагревали на водяной бане при 70–80 °С в течение 10 мин, периодически встряхивая 4–5 раз по 30 секунд, и выдерживали при комнатной температуре до полного разделения фаз. Степень извлечения Mn(II) определяли по его содержанию в каждой из фаз. При этом нижнюю фазу объемом 1,8–2,0 мл переносили в делительную воронку на 50 мл, приливали 10 мл изопропилового спирта, 10–12 мл 0,025 моль/л раствора ЭДТА, нейтрализовывали избыток кислоты 1 моль/л раствором КОН, вносили 2 г хлорида гидроксилламина, 5–7 мл амми-

ачного буферного раствора с pH 8-10 и оттитровывали избыток ЭДТА титрованным раствором 0,025 моль/л $MgSO_4$ в присутствии индикатора эриохрома черного ET-00.

Для определения ионов $Mn(II)$ в водной фазе – рафинате, последнюю нейтролизывали раствором 5 моль/л KOH и вели определение по вышеописанному методу.

Из литературных данных [1, 6, 7] установлено, что расслаивание водных растворов наблюдается при соотношении органических компонентов, основание: кислота, равном 1:1, где в качестве основания использовали антипирин, ДАМ или его гомологи, а кислоты – бензойную, нафталин-2-сульфо кислоту, монохлоруксусную и др.



Две соли ДАМ, образуя более сложное соединение $ДАМ \cdot HCl \cdot HOOC C_6H_4OH \cdot ДАМ$ (3), выделяются в самостоятельную органическую «микрофазу», которая и служит экстрагентом макро- и микроколичеств ацидокомплексов ионов металлов [9]. ДАМ и его гомологи по условиям образования «микрофазы» (кислотность среды, объем, вязкость, прозрачность) располагаются в последовательности $НДАМ \geq ГДАМ > БДАМ \geq и -БДАМ > ПДАМ > ДАМ$. Необходимо отметить, что приведенный ряд сохраняется, если вместо HCl применять серную кислоту в интервале концентраций 0,5–4 моль/л. В дальнейшем, опираясь на полученные результаты при изучении фазовых равновесий ДАМ (его гомолог) – СК – HCl (H_2SO_4) – вода, экстракцию ионов $Mn(II)$ исследовали при соотношении компонентов ДАМ (его гомолог):СК = 1:1.

Как следует из рис. 1, максимальную экстракцию марганца (58%) обеспечивают НДАМ, ГДАМ и БДАМ в условиях 6–7 моль/л HCl . ПДАМ и тем более ДАМ неэффективны поскольку степень извлечения иона металла не превышает 7%. БДАМ и другие высшие гомологи ДАМ обладают большей экстракционной способностью по той причине, что являются более сильными основаниями, по сравнению с ДАМ и ПДАМ [4], и в условиях 6–8 моль/л HCl образуют растворимую двухкислотную соль ($L \cdot 2HCl$) реагента. Последняя, вследствие химического равновесия $L \cdot 2HCl \leftrightarrow L \cdot HCl$, не препятствует извлечению хлоридного ацидокомплекса марганца. ДАМ и его низшие гомологи в условиях $C_{HCl} > 3-4$ моль/л образуют нерастворимую двухкислотную соль,

В то же время показано [1, 6, 7], что расслаивание отсутствует в присутствии ДАМ, ПДАМ и салициловой кислоты при нагревании до 80–85 °C и соотношении компонентов 3:1:1. Напротив, «микрофаза» образуется объемом 0,8 мл с гомологами ДАМ, если алкильный радикал у центрального углеродного атома молекулы ДАМ C_6H_9 и более. Объем фазы увеличивается до 1,8–2,2 мл, если в систему БДАМ – СК – H_2O вводить хлороводородную кислоту, создавая ее концентрацию 0,5–6 моль/л в общем объеме водной фазы 20 мл. В присутствии HCl «микрофаза» имеет место (1,2–1,8 мл) и в системе ДАМ (ПДАМ) – СК – H_2O , то есть при нагревании в водной фазе устанавливается кислотно-основное равновесие, согласно уравнениям:

которая выделяется в осадок, что и является причиной отсутствия экстракции $Mn(II)$.

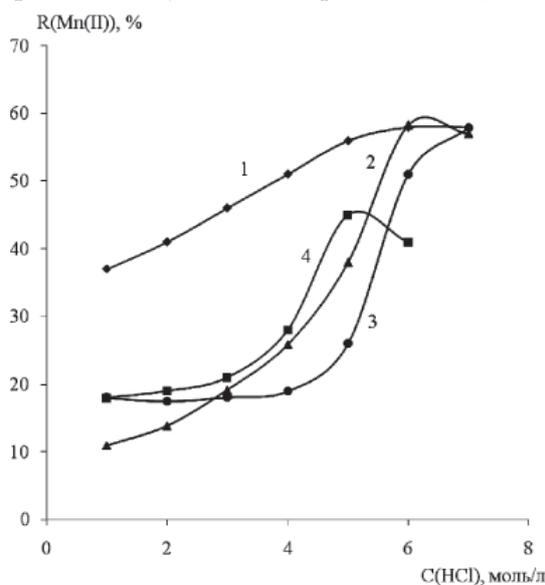


Рис. 1. Зависимость степени извлечения 2·10⁻⁴ моль ионов $Mn(II)$ от концентрации HCl в системе ДАА – СК – HCl – H_2O ($n_{ДАА} = n_{СК} = 0,0025$ моль, $V_{общ} = 20$ мл):
1 – НДАМ, 2 – ГДАМ, 3 – БДАМ, 4 – и-БДАМ

Из приведенных данных следует, что на полноту извлечения элемента значительное влияние должна оказывать не концентрация ионов водорода, а хлорид – ионов. Поэтому, в условиях постоянной концентрации HCl , равной 4 моль/л, исследовали влияние хлорид-ионов, дополнительную концентрацию которых создавали введением высаливателей-хлоридов натрия, калия, аммония, лития, магния и кальция.

Полученные результаты (рис. 2) свидетельствуют о том, что только хлориды магния и кальция обеспечивают количественную экстракцию марганца при их концентрации 0,75 и 2 моль/л соответственно. По значениям концентрации высаливателей, обеспечивающей половинную экстракцию марганца, последние расположены в ряд: $MgCl_2 > CaCl_2 > KCl > NaCl > LiCl > NH_4Cl$. Такое поведение хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов связано с различной степенью подавления активности воды катионами высаливателя.

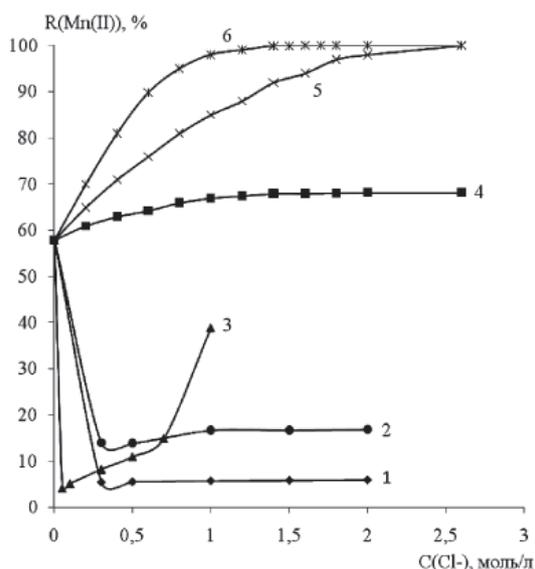


Рис. 2. Зависимость степени извлечения $2 \cdot 10^{-4}$ моль ионов Mn (II) от концентрации (Cl^-) в системе ГДАМ – СК – HCl (6 моль/л) – XY – H₂O ($n_{ГДАМ} = n_{СК} = 0,0025$ моль, $V_{общ} = 20$ мл):
1 – NH₄Cl, 2 – LiCl, 3 – NaCl, 4 – KCl, 5 – CaCl₂, 6 – MgCl₂

Известно [4], что ДАА образуют одно-кислотную хлоридную соль $L \cdot HCl$ в интервале концентрации HCl, равной 1–3 моль/л. При $C_{HCl} > 3$ моль/л реагенты начинают переходить в двухкислотную соль ($L \cdot 2HCl$), не извлекающую ацидокомплексы элементов. На рис. 3 приведены сведения об экстрагируемости хлоридного комплекса Mn(II) при различной концентрации HCl (2,0; 4,0; 6,0 моль/л) в присутствии реагента БДАМ и высаливателя MgCl₂.

Из кривых рис. 3 следует, что количественное извлечение Mn(II) из растворов 2 моль/л HCl достигается при концентрации MgCl₂ $\geq 0,5$ моль/л, в условиях 4 и 6 моль/л HCl соответственно 0,7 и 1,6 моль/л MgCl₂,

то есть, экстракция марганца в большей степени зависит от концентрации хлорид-ионов, а не от кислотности среды, которая необходима только для того, чтобы реагент перевести в катионную форму $LH^+ \cdot Cl^-$.

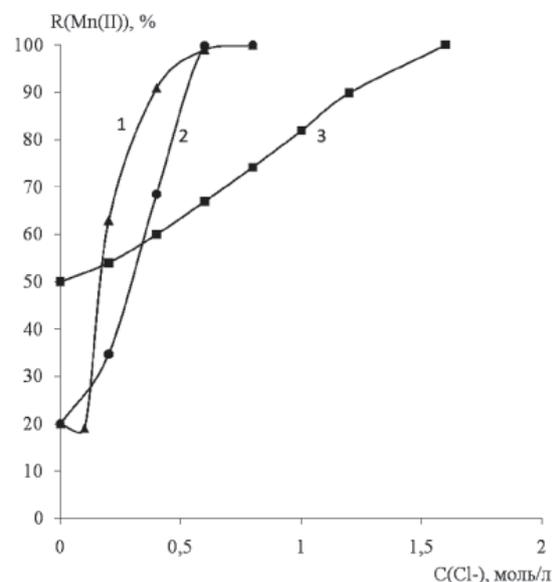
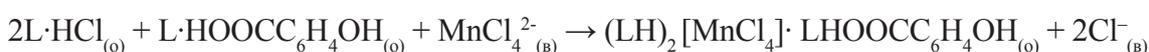


Рис. 3. Зависимость степени извлечения $2 \cdot 10^{-4}$ моль ионов марганца (II) в системе БДАМ – СК – HCl – MgCl₂ – H₂O от концентрации (Cl^-) при различной кислотности по HCl ($n_{БДАМ} = n_{СК} = 0,0025$ моль, $V_{общ} = 20$ мл):
1 – C(HCl) = 2 моль/л, 2 – C(HCl) = 4 моль/л, 3 – C(HCl) = 6 моль/л

Соотношение компонентов в экстрагируемом комплексе определяли по методу насыщения и билогарифмической зависимости $\lg D_{Mn} - \lg C_{БДАМ}, \lg D_{Mn} - \lg C_{Cl^-}$ и химическим анализом насыщенного ионом марганца (II) экстракта. Полученные результаты (рис. 4) и данные химического анализа экстракта на все составляющие свидетельствуют о том, что соотношение компонентов в комплексе близко $L:H^+:Mn^{2+}:Cl^- = 2:2:1:4$, то есть образуется комплекс состава $(LH)_2[MnCl_4]$. Салициловая кислота в состав комплекса не входит и выполняет роль фазообразователя. При насыщении БДАМ ионом металла в условиях 2 моль/л HCl салициловая кислота выделяется в водную фазу, а комплекс марганца $(LH)_2[MnCl_4]$ переходит в твердую фазу. В связи с этим можно предположить, что комплекс сольватируется в «микрофазе» солью салицилата реагента, и тогда механизм экстракции ионов марганца (II) из растворов HCl–MgCl₂ можно представить уравнением



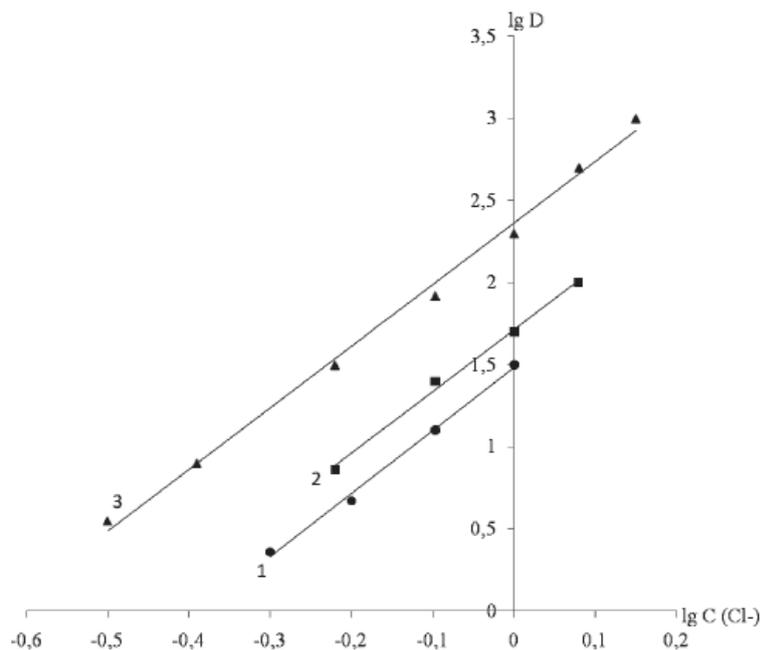
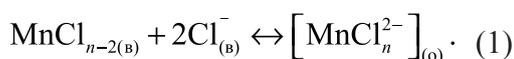


Рис. 4. Билогарифмическая зависимость коэффициента распределения иона марганца (II) от концентрации хлорид-ионов в системах: 1 – БДАМ, 2 – И-БДАМ, 3 – ГДАМ
 (L – СК – H₂SO₄ (3 моль/л) – MgCl₂ – H₂O
 (n_{ДАА} = n_{СК} = 0,0025 моль, V^{общ} = 20 мл):

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



Константа образования и экстракции имеет вид:

$$K_e = \frac{[\text{MnCl}_n^{2-}]_{(\text{о})}}{[\text{MnCl}_{n-2}]_{(\text{в})} \cdot [\text{Cl}^-]_{(\text{в})}^2} = \frac{P}{K_d} \quad (2)$$

где P – константа распределения комплекса MnCl_n^{2-} между органической и водной фазами; K_d – константа диссоциации в водной фазе:

$$K_d = \frac{[\text{MnCl}_{n-2}]_{(\text{в})} \cdot [\text{Cl}^-]_{(\text{в})}^2}{[\text{MnCl}_n^{2-}]_{(\text{о})}} \quad (3)$$

Логарифмируя и преобразовывая выражение константы экстракции, получаем:

$$\lg \frac{[\text{MnCl}_n^{2-}]_{(\text{о})}}{[\text{Mn}^{2+}]_{(\text{в})}} = \lg K_e + n \lg [\text{Cl}^-]_{(\text{в})} \quad (4)$$

При половинной, т.е. при 50%-й, экстракции, когда наблюдается равенство концентраций иона металла в водной и органической фазах, получаем, что

$$K_e = \frac{1}{[\text{Cl}^-]_{1/2}} \quad (5)$$

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

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

$$P = K_e \cdot K_d \quad (6)$$

Результаты расчета приближенных значений констант распределения ионов марганца (II), вычисленных в системах с различными ДАА, приведены в таблице.

Приближенные значения констант распределения хлоридных комплексов марганца в системах ДАА – СК – MgCl₂ – H₂SO₄ – H₂O

| Реагент | $[\text{Cl}^-]_{1/2}$ | K_e | $\lg P$ |
|---------|-----------------------|-------|---------|
| БДАМ | 0,90 | 1,11 | -0,23 |
| И-БДАМ | 0,72 | 1,39 | -0,14 |
| ГДАМ | 0,07 | 14,29 | 0,87 |

Таким образом, изучены закономерности распределения ионов марганца (II) в экстракционной системе без органического растворителя с участием салициловой кислоты, диантипирилалканов, воды и высаливателя. Найдены оптимальные условия, обеспечивающие количественную экстракцию марганца (II). Высаливатели расположены в ряд по их значениям концентраций,

обеспечивающим половинную экстракцию марганца (II). Установлен состав, химизм и рассчитаны частные константы экстракции и распределения хлоридного ацидокомплекса марганца (II) в расслаивающейся системе данного типа.

Список литературы

1. Аликина Е. Н. Закономерности экстракции ионов металлов расплавами в расслаивающихся системах диантипирилалкан – бензойная кислота – неорганическая кислота – тиоцианат аммония – вода: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Пермь, 2009. – 19 с.
2. Ахметов Н.С. Неорганическая химия: учеб. для вузов. – М.: Высшая школа, 1969. – С. 604.
3. Дегтев М.И., Петров Б.И., Шихов Н.И. Экстракция хлоридных комплексов марганца (II) гексилдиантипирилметаном // Производные пиразолона как аналитические реагенты. Методы физико-химического анализа: межвуз. сб. науч. трудов. – Пермь: Пермский ун-т, 1976. – С. 80–85.
4. Диантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты // Учен. зап. Пермского ун-та. – 1974. – №324. – С. 280.
5. Способ концентрирования ртути (II): патент России №2339016.2008 / Нечаева Е.Н., Дегтев М.И., Фотин В.В. – Бюл. №32.
6. Порошина Н.В. Изучение закономерностей жидкофазных и экстракционных равновесий в системах вода –

производное антипирина – бензойная кислота: дис. ... канд. хим. наук. – Пермь, 2006. – С. 13.

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

8. Чегодаева С.В., Дегтев М.И. Экстракция марганца (II) в новой расслаивающейся системе салициловая кислота – гомолог диантипирилметана – хлороводородная кислота – вода // Актуальные проблемы химической науки, практики и образования: тезисы докл. Международ. науч.-практич. конф. (Курск, 19-21 мая 2009 г.) Ч.1. – Курск, 2009. – С. 79–81.

9. Способ определения марганца (II): патент РФ №2009140191/04(057054), 02.11.2009 / Чегодаева С.В., Дегтев М.И. – Решение о выдаче: 26.10.10.

10. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – С. 360.

Рецензенты:

Бегишев В.П., д.т.н., профессор, зав. лабораторией физико-химических полимеров Естественно-научного института Пермского университета, г. Пермь;

Абашев Г.Г., д.х.н., зав. лабораторией органических полупроводников Естественно-научного института Пермского университета, г. Пермь.

Работа поступила в редакцию 19.07.2011.