

УДК 542.61:547.775

ЭКСТРАКЦИЯ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИОНОВ ОЛОВА (II) ДИАНТИПИРИЛАЛКАНАМИ В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ С САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Дегтев М.И., Попова О.Н., Аликина Е.Н.

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

Изучена экстракция олова (II) в системе без органического растворителя диантипирилметан (его гомологи) – салициловая кислота – хлороводородная кислота – вода. Определены условия образования двух жидких фаз, одна из которых содержит максимальные концентрации реагента и кислот, участвующих в образовании комплекса с ионами олова (II). Установлен состав и химизм экстрагируемых комплексов, рассчитаны частные константы экстракции и распределения комплексов. Реагенты расположены в ряд по их экстракционной способности извлекать хлоридный ацидокомплекс олова (II).

Ключевые слова: олово (II), диантипирилметаны, экстракция, расслаивающиеся системы

EXTRACTION CHLORIDE COMPLEXES OF IONS OF TIN (II) DIANTIPYRYLALKANES IN STRATIFIED SYSTEM WITH SALICYLIC ACID

Degtev M.I., Popova O.N., Alikina E.N.

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

The extraction of tin (II) was studied in systems diantipyrylmethane (its homologs) – salicylic acid – hydrochloric acid – water without organic solvent. The conditions of formation of two liquid phases one of which contains the maximum concentration of reagent and acids participating in complex formation with ions of tin (II), were defined. The structure and chemism extractable complexes were established, private extraction constants and distribution constants of complexes were calculated. Reagents were disposed abreast on them extractive power to extract chloride acidocomplex of tin (II).

Keywords: tin (II), diantipyrylmethanes, extraction, stratified systems

Расслаивающиеся системы без органического растворителя все чаще стали применяться для экстракции макро- и микроколичеств ионов металлов [1–6]. Химическое взаимодействие компонентов такого водного раствора, содержащего органическое основание – диантипирилалканы (ДАА) – и органическую кислоту, приводит к образованию нового соединения, которое и вызывает расслаивание водно-органической смеси на две жидкие фазы. Небольшая по объему (1,4–1,8 мл) «нижняя фаза» (НФ) содержит высокие концентрации основания и кислоты, способных к образованию комплексных соединений с ионами металлов [5–7].

С целью выбора доступных и экологически чистых реагентов, образования достаточного для практических целей объема НФ нами изучена новая расслаивающаяся система диантипирилметан (ДАМ) или его гомолог – салициловая кислота (СК) – хлороводородная кислота – вода для извлечения ионов олова (II). В качестве гомологов ДАМ исследовали пропил-, бутил- и гексилдиантипирилметаны (ПДАМ, БДАМ, ГДАМ). При этом объем НФ не менялся в интервале концентраций HCl 0,5–6 моль/л как для ДАМ, так и для его гомологов. В работе использовали равные концентрации (0,1 моль/л) ДАА и СК при их содержании $n_{\text{ДАА}} = n_{\text{СК}} = 0,002$ моль в общем объеме водной фазы 20 мл.

Навески ДАМ или его гомологов и СК помещали в градуированные пробирки, приливали 2 мл 0,1 моль/л раствора SnCl₂, приготовленного на 2 моль/л HCl, хлороводородную кислоту и дистиллированную воду для создания определенной кислотности среды в объеме 20 мл. Содержимое пробирок нагревали на водяной бане (75–80 °С) в течение 10 мин, время от времени перемешивая. Для определения 2·10⁻⁴ моль олова применяли реэкстракцию. Для этого после расслаивания органическую НФ растворяли в 10 мл хлороформа, переносили в делительную воронку на 50 мл и встряхивали 2–3 мин с 5 мл аммиачного буферного раствора. Водную фазу переносили в коническую колбу на 250 мл, приливали 2 мл концентрированной HCl, избыток (15 мл) 0,02 моль/л раствора ЭДТА и нагревали до кипения. Затем к горячему содержимому колбы прибавляли по каплям 20%-й раствор уротропина для нейтрализации раствора до pH 5, а после охлаждения к раствору приливали 10 мл уротропинового буферного раствора с pH 4–5 и оттитровывали избыток ЭДТА 0,02 моль/л раствором нитрата висмута в присутствии смеси индикаторов ксиленолового оранжевого и метилтимолового синего (3:1) [8].

Исследована зависимость экстракции макроколичеств олова (II) от концентрации HCl (рис. 1).

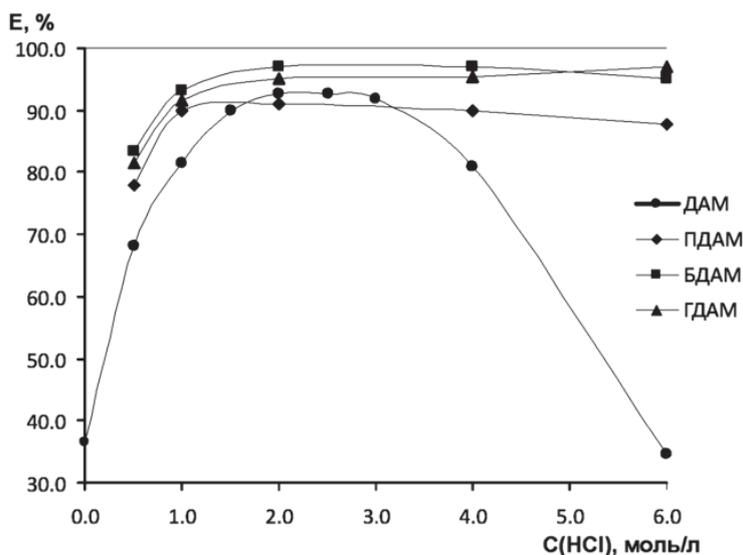


Рис. 1. Зависимость степени извлечения $2 \cdot 10^{-4}$ моль ионов Sn (II) от кислотности по HCl в системе ДАА – СК – HCl – H₂O ($n_{\text{ДАА}} = n_{\text{СК}} = 0,002$ моль, $C_{\text{Sn}} = 0,01$ моль/л, $V_{\text{общ}} = 20$ мл)

Из рис. 1 следует, что извлечение олова (II) ДАМ на 90–93% наблюдается в интервале концентрации HCl, равном 1,5–3,0 моль/л. При дальнейшем увеличении концентрации HCl экстрагируемость Sn (II) уменьшается, что связано с переходом реагента (R) в нерастворимую двухкислотную соль R 2HCl и, как следствие, не извлекающую ацидокомплексы ионов металлов [9].

В отличие от ДАМ его гомологи БДАМ и ГДАМ обеспечивают экстракцию олова (II) на 95–97% при $C_{\text{HCl}} = 2 \dots 6$ моль/л. Кривая экстракции Sn (II) ПДАМ занимает промежуточное положение, сохраняя максимальное и минимальное извлечение олова на 92 и 87% соответственно при концентрации HCl 2 и 6 моль/л. Таким образом, гомологи ДАМ являются более эффективными экстрагентами, так как при $C_{\text{HCl}} > 4$ моль/л они образуют растворимую двухкислотную

соль. Последняя в результате сдвига химического равновесия $R 2HCl \leftrightarrow R HCl$ сохраняет высокую степень извлечения олова (II).

Кривые экстракции олова (II) ДАМ и его гомологами свидетельствуют о том, что при $C_{\text{HCl}} > 0,5$ моль/л олово (II) образует один и тот же тип экстрагируемого комплекса, а именно, комплексный анион высшего порядка $[SnCl_4]^{2-}$.

В дальнейшем графически была определена концентрация реагента, обеспечивающая половинную экстракцию комплексов олова (II). Оказалось, что величина $[ДАА]_{1/2}$ для $[SnCl_4]^{2-}$ равна, моль/л: ПДАМ – 0,017; БДАМ – 0,016; ГДАМ – 0,010. На основе проведенных исследований построена билогарифмическая зависимость $\lg D_{\text{Sn(II)}} - \lg C(R)$, с помощью которой определено соотношение Me:R = 1:2 в извлекающемся комплексе (рис. 2).

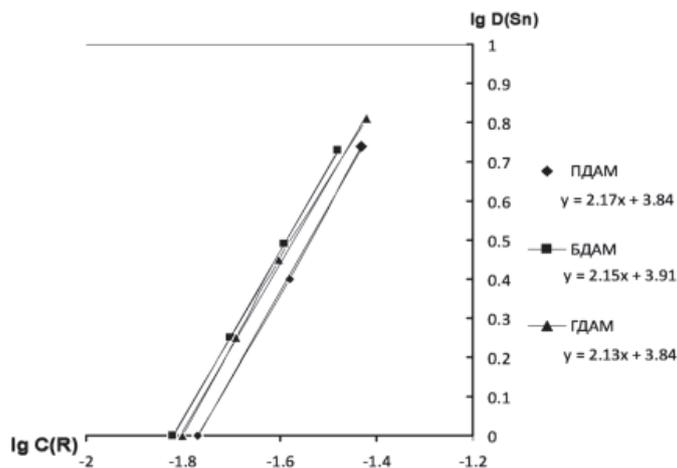


Рис. 2. Билогарифмическая зависимость $\lg D_{\text{Sn(II)}} - \lg C(R)$, полученная для гомологов ДАМ ($C_{\text{СК}} = 0,1$ моль/л, $C_{\text{HCl}} = 2$ моль/л)

Для установления полного состава извлекаемого комплексного соединения олова (II) проводили анализ насыщенного элементом экстракта на все компоненты. Полученные данные показали следующие соотношения компонентов:

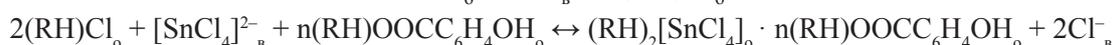
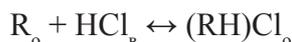
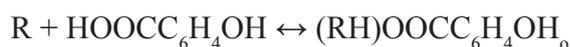


Таким образом, в органическую НФ экстрагируются ацидокомплексы состава $(RH)_n[SnCl_4]$.

Известно, что в системе R – СК – вода происходит образование химического со-

единения между реагентом и СК по кислотно-основному механизму. При введении в систему небольших количеств ионов металла не происходит образования третьей фазы, хотя ацидокомплексы металлов с производными ДАМ малорастворимы в воде, следовательно, они растворяются в фазе, образованной химическим соединением реагента с СК – $(RH)OOC_6H_4OH$.

Можно предположить, что при комплексообразовании реагента с ионом металла в системе протекают следующие процессы:



По мере увеличения концентрации образующегося комплекса олова $(RH)_2[SnCl_4]$ происходит уменьшение содержания соли $(RH)OOC_6H_4OH$ и, как следствие, выделение салицилат-ионов в раствор водной фазы. Если их количество будет превышать растворимость СК в воде, то в водной фазе выделяется осадок свободной СК, а комплекс олова (II) с реагентом будет выделяться в виде твердой фазы $(RH)_2[SnCl_4]$. Поэтому n в составе комплекса должно отвечать соотношению $n \geq 1$.

Согласно полученным данным и предложенному расчету Бабко [10] были вычислены приближенные значения констант распределения хлоридных ацидокомплексов олова (II) по уравнению:



Константа образования и экстракции данного комплекса имеет вид:

$$K = \frac{[SnCl_n^{2-}]_{(o)}}{[SnCl_{n-2}]_{(b)} [Cl^-]_{(b)}^2} = \frac{P}{K_d},$$

где P – константа распределения комплекса $SnCl_n^{2-}$ между органической и водной фазами, K_d – константа диссоциации комплекса в водной фазе.

$$K_d = \frac{[SnCl_{n-2}]_{(b)} [Cl^-]_{(b)}^2}{[SnCl_n^{2-}]_{(b)}}.$$

Логарифмируя и преобразовывая выражение для константы экстракции, получаем:

$$\lg \frac{[SnCl_n^{2-}]_{(o)}}{[Sn^{2+}]_{(b)}} = \lg K_e + n \lg [Cl^-]_{(b)}.$$

При половинной экстракции ($E = 50\%$), когда наблюдается равенство концентрации иона металла в водной и органической фазе, будет:

$$K_3 = 1/[ДАА]_{1/2},$$

где $[ДАА]_{1/2}$ – концентрация реагента, при которой олово (II) извлекается на 50%.

Следовательно, величина P может быть определена по уравнению:

$$P = K_3 \cdot K_d.$$

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

Приближенные значения констант распределения хлоридных комплексов олова (II) в системах ДАА – СК – HCl – вода

Реагент	$[ДАА]_{1/2}$, моль/л	K_3	$\lg P$
ПДАМ	0,017	3460	2,06
БДАМ	0,016	3906	2,11
ГДАМ	0,010	10000	2,52

Исходя из таблицы, можно составить следующий ряд реагентов по их экстракционной способности извлекать хлоридный комплекс олова (II): ГДАМ > БДАМ > ПДАМ (в порядке уменьшения констант экстракции и констант распределения комплекса).

Таким образом, найдены оптимальные условия образования двух жидких фаз, установлен состав, химизм и рассчитаны частные константы экстракции и распределения хлоридного ацидокомплекса олова (II) в новой расслаивающейся системе ДАМ (его гомолог) – СК – HCl – H₂O.

Список литературы

1. 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.
2. Денисова С.А. Изучение межфазных равновесий в системах вода – нафталин-2-сульфоуксусная кислота – производное антипирина: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Пермь, 2000. – 16 с.
3. Порошина Н.В. Изучение закономерностей жидкофазных и экстракционных равновесий в системах вода – производные антипирина – бензойная кислота: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Пермь, 2006. – 19 с.
4. 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.
5. Дегтев М.И., Аликина Е.Н. Изучение экстракции ионов кобальта (II) и цинка (II) расплавами смесей диантипирилалканов и бензойной кислоты // Журн. неорг. химии. – 2010. – Т. 55, № 1. – С. 136–140.
6. Дегтев М.И., Денисова С.А., Порошина Н.В. Экстракционные возможности новой расслаивающейся системы вода – гексидиантипирилметан – бензойная кислота – неорганическая кислота // Химия, технология и промышленная экология неорганических материалов: сб. науч. трудов. – Пермь: Изд-во Перм. ун-та, 2003. – Вып. 6. – С. 89–95.
7. Петров Б.И., Рогожников С.И. Аналитическое использование экстракции элементов в расслаивающейся системе вода – антипирин – монохлоруксусная кислота // Журн. аналит. химии. – 1985. – Т. 40. – С. 247–251.
8. Спиваковский В.Б. Аналитическая химия олова. – М.: Наука, 1975. – 252 с.
9. Диантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты // Учен. зап. Пермского ун-та. – Пермь: Перм. гос. ун-т, 1974. – № 324. – 280 с.
10. Бабко А.К., Шевчук И.А., Дегтяренко Л.И. // Труды комиссии по аналитической химии. – 1963. – Т. 14. – С. 148–153.

Рецензенты:

Бегишев В.П., д.т.н., профессор, зав. лабораторией физико-химических полимеров Естественно-научного института, Пермского государственного университета, г. Пермь;
 Онорин С.А., д.х.н., профессор, профессор кафедры химии и биотехнологии Пермского государственного технического университета, г. Пермь;
 Полещук О.Х., д.х.н., профессор, зав. кафедрой органической химии, Томский государственный педагогический университет Министерства науки и образования РФ, г. Томск.
 Работа поступила в редакцию 21.01.2011.