

DELAMINATING SYSTEM ANTIPYRINUM – SULFOSALICYLIC ACID – WATER AND ITS APPLICATION FOR EXTRACTION OF IONS OF INDIUM (III) AND STANNUM (II, IV)

M.I. Degtev, Doctor of Chemistry, Full Professor, Head of a Chair
S.I. Rogozhnikov, Candidate of Chemistry, Associate Professor
O.N. Popova, Postgraduate student
A.A. Yuminova, Postgraduate student
Perm State University, Russia

Optimal conditions of the field delamination in the system antipyrinum – sulfosalicylic acid – water are found. They depend on the base compounds concentrations, the medium acidity and the salting-out agent. The received organic phase extracts macro-amounts of indium (III) and stannum (II, IV) effectively. The composition and the extracted compounds mechanism are determined and the method of their selective extraction is suggested.

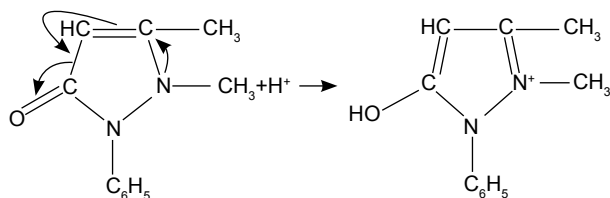
Keywords: antipyrinum, sulfosalicylic acid, hydrochloric acid, degree of extraction, sodium sulfate.

Conference participants, National championship
in scientific analytics

Из многообразия экстракционных методов выделения и разделения ионов металлов предпочтение имеют системы без органического растворителя. Такие системы обеспечивают не только высокие коэффициенты распределения веществ, но и безопасность работы и возможность создания экологически чистых производств.

Среди органических соединений антипирин (АП) и сульфосалициловая кислота (ССК) – широко известные реагенты. С точки зрения современных теоретических представлений строение антипирина может быть выражено формулой, согласно которой в молекуле наблюдается сильный сдвиг электронной плотности вдоль цепи сопряжения двойных связей к кислороду карбонильной группы.

Такое строение определяет значительную полярность антипирина и его высокую растворимость в воде. При введении в раствор, содержащий антипирин, ионов водорода последние движутся к имеющему частичный отрицательный заряд атому кислорода. Процесс протекает согласно уравнению:



О присоединении протона к карбонилу с последующим образованием гидроксогруппы свидетельствуют ИК спектры солей антипирина, в которых полоса поглощения карбонильной группы 1660 см^{-1} либо совсем исчезает, либо смещается в низкочастотную область более чем на 100 см^{-1} .

Существующий в кислых средах катион антипириния со многими анионами, в том числе металлокомплексными, образует ионные ассоциаты: $(\text{LH})\text{X}$; $(\text{LH})_{m-z}[\text{M}^{z+}\text{X}_m]$, где

РАССЛАИВАЮЩАЯСЯ СИСТЕМА АНТИПИРИН – СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА – ВОДА И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИИ ИОНОВ ИНДИЯ (III) И ОЛОВА (II, IV)

Дегтев М.И., д-р хим. наук, проф.
Рогожников С.И., канд. хим. наук, доцент
Попова О.Н., аспирант
Юминова А.А., аспирант
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, Россия

Определены оптимальные условия области расслаивания в системе антипирин – сульфосалициловая кислота – вода в зависимости от концентрации основных компонентов, кислотности среды и высаливателя. Образующаяся органическая фаза эффективно извлекает макроколичества индия (III) и олова (II, IV). Установлен состав и механизм экстрагируемых соединений и предложен вариант их селективного выделения.

Ключевые слова: антипирин, сульфосалициловая кислота, хлороводородная кислота, степень извлечения, сульфат натрия.

Участники конференции, Национального первенства
по научной аналитике

M^{z+} – ион металла, X^- – однозарядный анион, L – антипирин. Известны соединения антипирина и аномального состава $(\text{L}_2\text{H})_{m-z}[\text{M}^{z+}\text{X}_m]$. ИК спектры этих соединений в кристаллическом состоянии практически не отличаются от спектров соединений обычного состава, что свидетельствует о связывании всех молекул антипирина через кислород группы $\text{C}=\text{O}$. Соединения являются ионными ассоциатами ониевого катиона диантипириния, в котором возникает межмолекулярная водородная связь между первоначально образовавшимся катионом антипириния и молекулой свободного антипирина.

При растворении АП и сульфосалициловой кислоты в воде также происходит кислотно-основное взаимодействие с образованием соли сульфосалицилата антипириния. Последняя в виде ионного ассоциата образует органическую фазу (ОФ) объемом 1,5-3,0 мл, которая извлекает из водных растворов комплексы ионов металлов различного состава. Объем ОФ зависит от определенного соотношения компонентов АП:ССК, отклонение от которого приводит к полной гомогенизации системы или к выделению твердых фаз переменного состава. Экспериментально установлено, что для применения расслаивающейся системы АП – ССК – H_2O в качестве экстракционной необходимо соблюдать соотношение АП:ССК = 6,8-6,2:3,2-3,8 (рис. 1). В молярном отношении это будет, моль/л: 0,6 : 0,3.

Из рис. 1 следует, что указанное соотношение обеспечивает объем ОФ 3,2 мл и дает устойчивое расслаивание системы без кристаллизации даже при пониженной температуре 285-288 К.

Значение $\text{pH}_{\text{равн}}$ органической и водной фазы составляет 1,8 ед. и оно изменяется на 0,40 ед. при введении 3,5 мл 1,0 моль/л HCl и на 0,32 ед. в присутствии 2 мл 1,0 моль/л NaOH . Первоначальный объем ОФ (3,2 мл) и в том и в другом случае уменьшается до 2,0 мл. Гомогенизация системы наблюдается соответственно при 5,4 мл 1 моль/л HCl или

2,8 мл 1 моль/л NaOH. Полученные данные свидетельствуют о достаточно высокой буферной емкости расслаивающейся системы.

В оптимальных условиях расслаивания (2 моль/л: АП = 3 мл, ССК = 1,6 мл, $V_{\text{общ}} = 10-15$ мл) исследована экстракция ионов олова (II и IV) и индия (III). Распределение макроколичеств ($1 \cdot 10^{-4}$ моль) ионов металлов исследовали в делительных воронках вместимостью 50 мл. После встряхивания делительных воронок 30 сек, последние оставляли до полного расслаивания фаз (~30 мин) и определяли содержание ионов металлов в органической и водной фазах комплексонометрически [1].

На рис. 2 представлены сведения по экстракции ионов олова (II, IV) в органическую фазу в зависимости от концентрации HCl или NaOH. Показано, что при концентрации HCl, равной 0,1 моль/л (растворы олова приготовлены на 2 моль/л HCl), извлечение максимальное и соответствует 88% – Sn(II) и 92% – Sn(IV). При этом значение $pH_{\text{равн}}$ становится равным 1,40. Дополнительное введение HCl или NaOH приводит к уменьшению объема органической фазы и, как следствие, к снижению извлечения олова (II, IV).

Для повышения извлечения олова изучено влияние ряда неорганических солей (NH_4Cl , KCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$) на фазообразование и распределение ионов олова (II) и (IV). Из рассмотренных солей наибольшее влияние оказывает хлорид калия, так, начиная с концентрации KCl, равной 1,3 моль/л, наблюдается количественное извлечение олова (II, IV). При этом объем органической фазы увеличивается до 3,2–3,3 мл, а степень извлечения ионов олова составляет > 99%.

Дальнейшее увеличение концентрации KCl не влияет на экстрагируемость ионов металла, что связано с типом извлекаемых соединений. В условиях достаточного избытка хлорид-ионов олово (II) и олово (IV) образуют экстрагируемые хлоридные комплексные анионы высшего порядка $[SnCl_4]^{2-}$ или $[SnCl_6]^{2-}$. Последние извлекаются в органическую фазу в виде ионного ассоциата с протонированной формой реагента, сольватированные сульфосалицилатом антипирина, что подтверждено экспериментальными данными по элементному анализу экстракта. Таким образом, извлекаемые комплексы можно представить в следующем виде: $(AP \cdot H)_2[SnCl_4] \cdot (AP \cdot H)CCK^-$ и $(AP \cdot H)_2[SnCl_6] \cdot (AP \cdot H)CCK^-$.

На рис. 3 приведены данные об экстракции ионов индия (III). Как следует из рисунка, экстракция макроколичеств индия не превышает 50%, что связано с наличием в системе H_2SO_4 , на которой приготовлен раствор $In_2(SO_4)_3$. В связи с этим дополнительно исследована экстракция индия (III) от переменных количеств H_2SO_4 (0,25 моль/л) и 0,5 моль/л NaOH или NH_4OH .

Данные рис. 3 свидетельствуют о том, что введение H_2SO_4 подавляет степень извлечения индия. И, напротив, NaOH и NH_4OH повышают извлечение индия до 78 и 70% соответственно. Такое поведение расслаивающейся системы связано с механизмом и составом извлекаемого комплекса. Наличие H_2SO_4 подавляет извлечение хелатных комплексов и комплексов внедрения, что согласуется с литературными данными [2]. Присутствие NaOH или NH_4OH

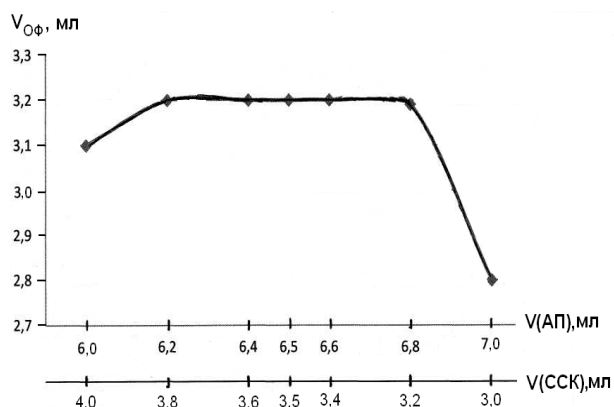


Рис. 1. Зависимость $V_{\text{Оф}}$ от количества 2 моль/л растворов АП и ССК в интервале их соотношений 7:3 – 6:4

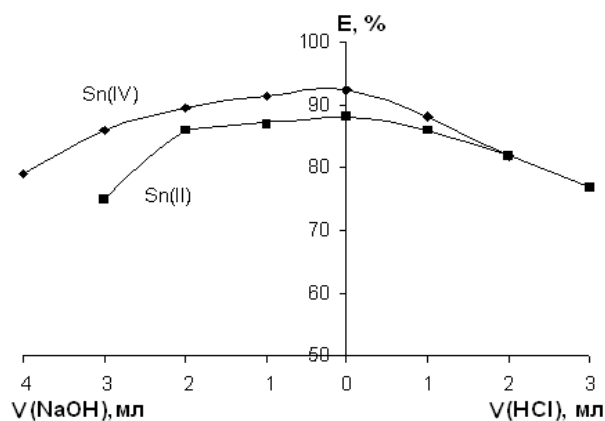


Рис. 2. Зависимость степени извлечения ионов олова (II, IV) от количеств 1 моль/л растворов HCl или NaOH в системе АП – ССК – H_2O ($C_{\text{АП}} = 0,6$ моль/л, $C_{\text{ССК}} = 0,4$ моль/л)

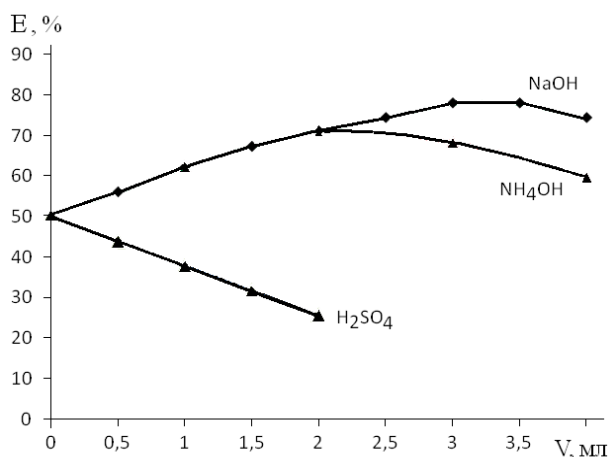


Рис. 3. Зависимость степени извлечения индия от количеств 0,25 моль/л H_2SO_4 , 0,5 моль/л NaOH или NH_4OH : $V_{\text{общ}} = 10$ мл

повышает значение $pH_{\text{равн}}$ и подавляет активность воды, что и в том и другом случае способствует извлечению хелатных комплексов In с ССК и комплексов внедрения индия (III) с АП.

Влияние концентрации высаливателя на степень извлечения индия (III) в органическую фазу: АП – 0,6 моль/л; ССК – 0,32 моль/л

C _{Высал.} [*] моль/10 мл	Степень извлечения In ³⁺ , %		
	(NH ₄) ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄ **	Na ₂ SO ₄ **
0,10	79,0	82,1	83,3
0,25	83,3	88,1	91,7
0,50	89,3	92,9	95,2
0,75	90,5	– *	98,4
1,00	94,0	– *	98,6

* В ОФ выпадают кристаллы сульфата калия.

** Экстракцию проводили при нагревании системы до 333-343 К в течение 5-7 мин.

Обоснованность такого предположения подтверждена влиянием концентрации высаливателя ((NH₄)₂SO₄, Na₂SO₄, K₂SO₄) на степень извлечения индия (III). Для создания необходимого значения pH_{равн.} в расслаивающуюся систему вводили 3 мл 0,5 моль/л NaOH, определенное количество высаливателя и доводили объем водной фазы до 10 мл дистиллированной водой. Полученные результаты (таблица) показали, что максимальную степень извлечения обеспечивают Na₂SO₄ (98,6%) и (NH₄)₂SO₄ (94,6%). Сульфат калия малоэффективен вследствие невысокой его растворимости и неполного извлечения In(III). В случае Na₂SO₄ необходимо нагревать водную фазу при температуре 333-343 К (5-7 мин) до полного растворения высаливателя. Следует отметить, что введение высаливателя увеличивает объем органической фазы вдвое. По высаливающей способности, увеличивающей степень извлечения индия, сульфаты щелочных элементов и катиона аммония расположены в последовательности: Na₂SO₄ > (NH₄)₂SO₄ > K₂SO₄.

В оптимальных условиях извлечения In³⁺ построена изотерма экстракции, согласно которой насыщение органической фазы происходит при концентрации элемента в

водной фазе, равной 0,3 моль/л. При этом максимальная концентрация индия (III) в ОФ составляет 0,118 моль/л. Логарифмическая зависимость lgD_{ин} – lgC(In)_в показала, что в интервале концентрации In(III) в водной фазе от 0,01 до 0,1 моль/л тангенс угла наклона кривой близок к 1, что свидетельствует о мономерной форме элемента в составе комплекса.

Из приведенных данных изотермы экстракции, а также логарифмической зависимости lgD_{ин} – lgC(АП) и анализом насыщенных ионами индия экстрактов можно предположить соотношение компонентов в комплексе, равное АП:In(III):ССК = 2:1:2. Полученное соотношение позволяет выразить комплекс в виде сольвата следующего состава [(ССК⁻)₂ · In³⁺ · 2АП]⁺(АП₂ · Н)ССК⁻.

References:

1. Шварценбах Г., Флашка П. Комплексометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
2. Акимов В.К., Бусев А.И. Комплексные соединения антипирина и некоторых его производных (обзор) / Журнал аналит. химии. 1971. Т.26, Вып.1. С. 134-142.

