

Б.И. Петров, А.Е. Леснов, С.А. Денисова

Фазовые равновесия и распределение элементов в системах вода – антипирин – органическая кислота

Сочетание экстракционных методов извлечения, разделения и концентрирования с физическими и физико-химическими методами определения ионов металлов позволяет существенно улучшить метрологические характеристики анализа различных природных и технических объектов. Однако экстракционные методы имеют ряд недостатков, основной из которых заключается в необходимости применения легколетучих, пожароопасных и токсичных органических растворителей.

Проблема снижения токсичности и повышения безопасности экстракционных процессов может решаться как традиционным путем – поиском малотоксичных экстракционных реагентов и разбавителей, так и более кардинальным образом, например, с использованием экстракции легкоплавкими реагентами [1] или извлечением ионов металлов в системах без органического растворителя. Расслаивание на две жидкие фазы может быть достигнуто введением в систему водорастворимого полимера, например, полиэтиленгликоля и неорганической соли-фазообразователя [2]. Причиной расслаивания может быть химическое взаимодействие между компонентами водного раствора, которое приводит к образованию нового соединения с ограниченной растворимостью в воде. Так, при насыщении водных растворов галогенидов N-алкилпиридиниев диоксидом серы происходит расслаивание системы на две жидкие фазы [3]. Изучение распределения ионов металлов показало, что многие ионы металлов (Al^{3+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , VO^{2+} , Zr^{4+}) практически полностью остаются в водном слое, тогда как комплексы Ag , $Bi(III)$, Cd , $Cu(II)$, $Pb(II)$, $Sb(III)$, $Sn(II)$, $Pt(IV)$, Zn , $W(VI)$, $Hg(II)$, $Mo(VI)$ концентрируются в тяжелой жидкой фазе [4].

К подобному типу относятся расслаивающиеся системы вода – диэтиламин – трихлоруксусная кислота (ТХУК) [5], вода – триэтиламин – салициловая кислота [6] (или антралиловая кислота) [7], вода – дифенилгуанидин [8] – ТХУК, а также целый ряд систем с производными пиразолона – диантипирилметаном [9], диантипирилгептаном [10], амидопирином [11], 1-гексил-3-метил-2-пиразолин-5-оном [12], тиопирином [13].

Антипирин (Ант), несмотря на свою высокую растворимость в воде, образует ряд тройных расслаивающихся систем с некоторыми органическими кислотами – бензойной [14], монохлоруксусной [15], монобромуксусной [16], трихлоруксусной [15], нафталин-2-сульфокислотой [17], пирокатехином (ПК) [18] и др. [19].

На изотерме растворимости тройной системы Ант – ПК – H_2O (рис. 1) наблюдается замкнутая область двухфазного жидкого равновесия, окруженная областью ненасыщенных гомогенных растворов [18].

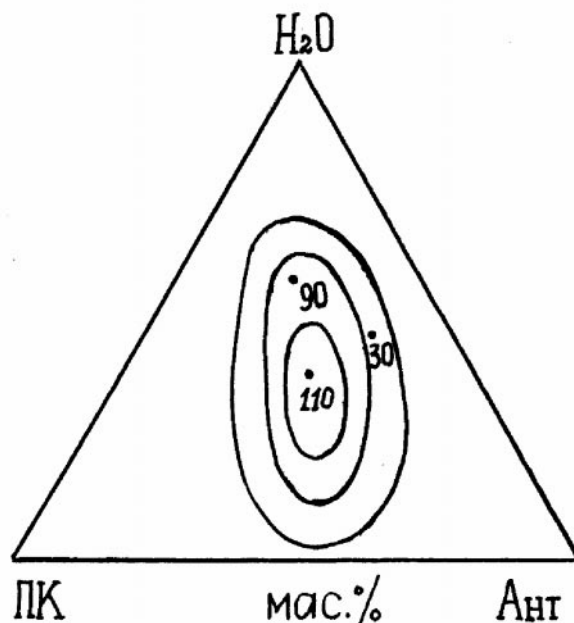


Рис. 1. Изотермы растворимости системы Ант – ПК – H_2O при различных температурах ($^{\circ}C$)

Расслоение вызвано ограниченной растворимостью сольватов, устойчивость которых нарастает с понижением температуры. При более высоких температурах, с одной стороны, идет термическая диссоциация химических соединений образованных компонентами преобладающей системы, а с другой – увеличивается взаимная растворимость между водой и продуктами диссоциации. В силу указанных причин области гетерогенного состояния сокращаются и, наконец, полностью исчезают при

температуре тройной критической точки. Высокое значение температуры критической точки свидетельствует о том, что сольваты являются довольно устойчивыми соединениями. Наибольшие диаметры концентрических изотерм области расслоения соответствуют составу продукта присоединения Ант к ПК в соотношении 1:1.

При введении в систему солей ванадия(V), молибдена(VI), ниобия(V) или вольфрама(VI) нижняя фаза приобретает интенсивную окраску, что свидетельствует об экстракции разнолигандных комплексов ионов металлов [20]. При pH 4–5 и λ_{max} 670 нм создается возможность селективного определения ванадия(V) в присутствии остальных ионов металлов. Коэффициент молярного погашения комплекса ванадия(V) с Ант и ПК равен $1,4 \cdot 10^4$. Бесцветные ионы щелочных, щелочноземельных металлов, бериллия, цинка, кадмия, алюминия, галлия, скандия, лантана, марганца(II) и имеющие собственную окраску ионы меди, хрома(III), кобальта, никеля остаются в водной фазе и не мешают определению. Присутствие ионов железа(III), титана, которые также извлекаются в виде окрашенных соединений, мешает определению ионов металлов [21]. Изменяя интервал pH, можно создать условия для определения молибдена, вольфрама и ниобия [22, 23].

Изотерма растворимости тройной системы Ант – МХУК – H₂O при 293К (рис. 2) делится на шесть полей [24]. Центральную часть зани-

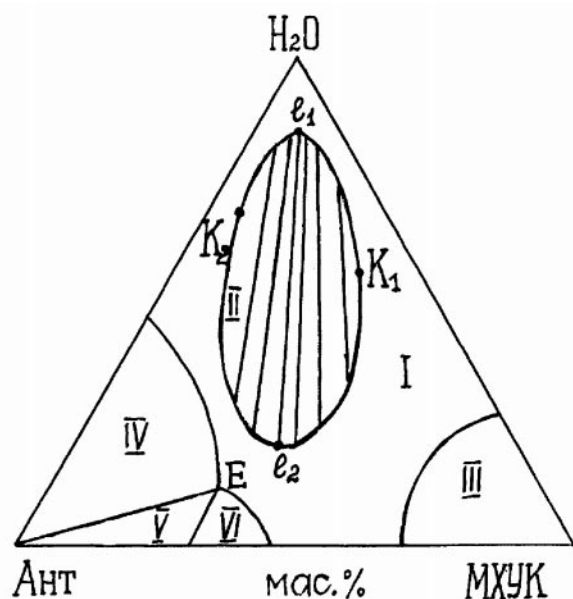


Рис. 2. Изотерма растворимости системы Ант – МХУК – H₂O при 293К (I–VI см. текст)

мает развитая область жидкого двухфазного равновесия (II), окруженная со всех сторон полем ненасыщенных растворов (I). В нижней части диаграммы растворимости присутствуют поля двухфазного равновесия кристаллов МХУК (III), Ант (VI), химического соединения и насыщенных в отношении данных компонентов растворов (VI). К стороне Ант – МХУК примыкает область трехфазного равновесия, слагающегося из кристаллов Ант, химического соединения и жидкости состава E (V). Химическое соединение с мольным отношением Ант : МХУК = 1:1 выделено препаративно.

Область расслаивания, занимающая 23% площади концентрационного треугольника, замкнута и имеет две критические точки. Ноды области расслоения расходятся веером в сторону двойной системы Ант – МХУК, что свидетельствует о взаимодействии между этими компонентами.

Изучено влияние монохлорацетата натрия на процессы расслаивания [15]. Область жидкого двухфазного равновесия четырехкомпонентной системы H₂O – Ант – МХУК – CH₂ClCOONa примыкает к грани H₂O – Ант – МХУК и существует в интервале концентраций от 18 до 88 мас.% H₂O. Для целей экстракции наибольший интерес представляют четверные системы, состав которых отвечает фигуративным точкам области расслоения, находящимся ближе к водной вершине (70–80 мас.% воды). На рисунке 3 представлены разрезы, проведенные параллельно основанию Ант – МХУК – монохлорацетат натрия и отвечающие соответственно содержанию 60, 70 и 80 мас.% воды.

Концентрационные треугольники разрезов, отвечающих содержанию 70 и 80 мас.% воды, не имеют принципиальных различий, поскольку пересекают объемы одних и тех же фазовых равновесий: I – гомогенных ненасыщенных растворов и II – жидкого двухфазного равновесия. При уменьшении содержания воды в системе площадь поля двух жидких фаз значительно уменьшается за счет появления полей кристаллизации монохлорацетата натрия: III – поле трехфазного равновесия кристаллов дигидрата монохлорацетата натрия и двух жидких фаз и IV – поле двухфазного гетерогенного равновесия кристаллов монохлорацетата натрия и насыщенных в отношении них растворов. Область жидкого двухфазного равновесия существует в достаточно широком интервале соотношений компонентов, что позволяет регулировать значения pH системы, необходимые для экстракции ионов металлов. Расслоение имеет

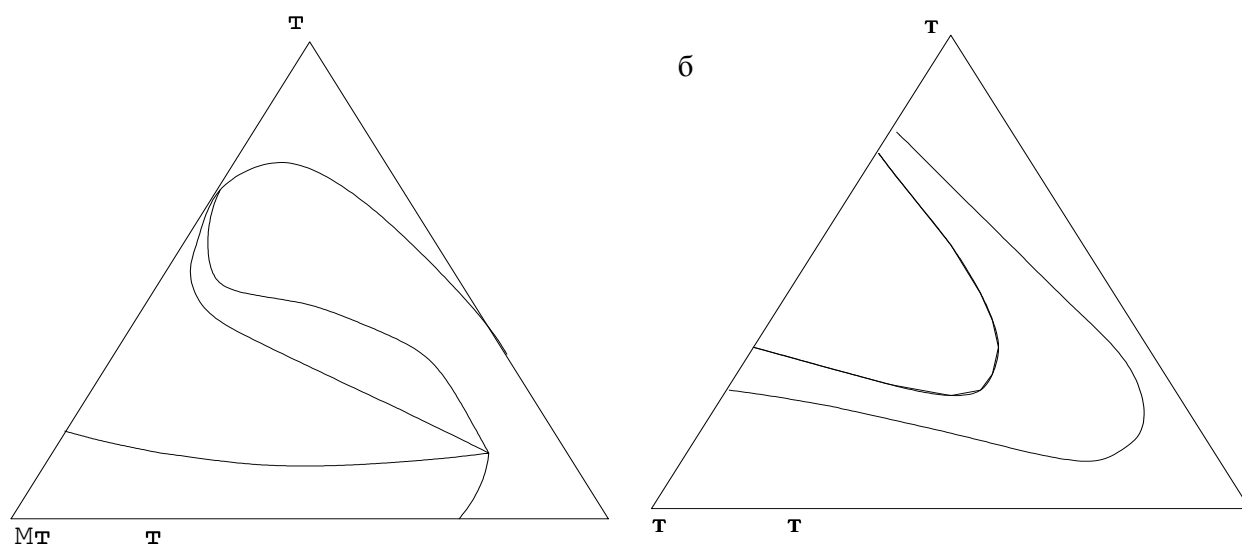


Рис. 3. Сечения системы Ант - МХУК - H_2O - $CH_2ClCOONa$, содержащие 60 (а), 70 (б) и 80 (в) масс.% H_2O

место в интервале рН 1,5–3,5. Образование нижней фазы объемом 2 мл при общем объеме раствора 20 мл обеспечивают количества Ант - 0,02 моль и МХУК - 0,04 моль.

Изучено распределение ионов металлов в системе Ант - МХУК - H_2O [25–27]. В нижнюю фазу при рН 2–3 количественно экстрагируются Sc, Ti, Zr, Mo(VI), Fe(III), Th. Максимальная степень извлечения (%): In - 93, Tl(III) - 91, Hg(II) - 90, Ga - 85, V(IV) - 82, Sn(II) - 77, Be - 73, Al - 65, Bi - 55, Y - 19, Pb - 9. Не экстрагируются ионы щелочноземельных металлов, Zn, Cd, Mn, Co, Ni. Извлечение Cu и РЗЭ не превышает 2–3%. Ряд ионов металлов экстрагируется в виде окрашенных соединений: железо(III) - красного (при малых концентрациях - желтого), хром(III) - зеленого, Au(III), Pt(IV), Ti, Tl(III), U(VI) - в виде комплексов желтого цвета. Наиболее чувствительна реакция Ант с Fe(III) ($\epsilon_{425} = 9,5 \cdot 10^3$).

Разработана методика экстракционно-фотометрического определения железа(III). Методика отличается высокой избирательностью. Определению 22 мкг Fe(III) не мешают 10000-кратные мольные избытки ионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ; 5000-кратные Mn^{2+} ; 2500 - Al^{3+} , Pb^{2+} ; 1000 - Be^{2+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , Th^{4+} ; 500 - Hg^{2+} , Sn^{4+} , Bi^{3+} ; 100 - Cr^{3+} , 50 - Cu^{2+} и др. Мешают определению титан(IV), молибден(VI) и уран(VI) [28].

Распределение хрома(III) определяется кинетической инертностью его аква-комплекса, в котором скорость обмена молекул воды на другие лиганды очень мала. Поскольку систе-

ма Ант - МХУК - H_2O имеет верхнюю критическую точку, то при $T = 353$ К она становится гомогенной. В этих условиях комплексообразование с Ант происходит за 5–10 мин. При охлаждении система вновь расслаивается, причем при рН $\geq 2,5$ хром(III) количественно концентрируется в нижней фазе. Разработан способ экстракционно-фотометрического определения Cr(III), основанный на непосредственном фотометрировании окрашенного в зеленый цвет экстракта. Определению 2,1 мг хрома (III) не мешают 100-кратные мольные избытки Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} . Мешающее влияние Fe(III) устраняют введением тиогликолевой кислоты [29].

Представляют интерес методики фотометрического определения ионов металлов с заменой основного реагента. Например, Sc, Zr, Th и другие экстрагируются в системе Ант - МХУК - H_2O в виде бесцветных комплексов, поэтому непосредственное фотометрирование экстрактов исключается. Однако фотометрирование можно осуществлять после перевода бесцветных комплексов в окрашенные путем добавления известных фотометрических реагентов. Благодаря предварительному отделению от не экстрагирующихся ионов металлов, достаточной избирательности самих фотометрических реагентов, применению маскирующих веществ и т.д. достигнута высокая избирательность определения некоторых ионов металлов.

Предложены методики экстракционно-фотометрического определения 1–8 мкг Th с арсеназо III [30], 0,5–5 мкг циркония с 2-(3,5-дибром-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенолом [26],

2–25 мкг ртути(II) с дитизином [31] и 1–10 мкг титана с тиоцианат-ионами [32]. Для определения ионов металлов наряду с фотометрией можно рекомендовать и другие методы, например, комплексонометрический. Разработан экстракционно-комплексонометрический способ определения скандия, основанный на его количественном извлечении при pH 2 [26].

При сочетании экстракции с титриметрией наглядно проявляется преимущество системы Ант – МХУК – H₂O, так как отпадает необходимость в обычной для традиционных экстракционных систем стадии реэкстракции, иногда весьма затруднительной.

Сохранение расслаивания в присутствии различных анионов использовано для расширения круга извлекающихся ионов металлов. В присутствии SCN⁻ при pH = 1,5–2 в нижнюю фазу количественно переходит окрашенный в синий цвет тиоцианатный комплекс кобальта, тогда как в тройной системе он не извлекается [33, 34]. Осуществлено совместное определение кобальта и железа в солях никеля, а также комплексонометрическое определение никеля, остающегося в рафинате, после экстракционного удаления основы.

Используя другие анионные лиганды, можно менять круг извлекающихся ионов металлов. Так, кадмий, неэкстрагирующийся в тройной системе, переходит в экстракт в присутствии бромид или иодид-ионов.

Замена МХУК на монобромуксусную кислоту (МБУК) не привела к существенному изменению вида изотермы растворимости тройной системы [16]. Область расслаивания занимает значительную часть площади концентрационного треугольника, является замкнутой и имеет две критические точки. Ноды расходятся в сторону двойной системы Ант – МБУК, что свидетельствует о химическом взаимодействии между ними. В четверной системе Ант – МБУК – H₂O – H₂SO₄ область расслаивания существует на грани Ант – МБУК – H₂O и внутри объема тетраэдра, оставаясь изолированной от других областей.

Замкнутая область расслаивания наблюдается в случае использования нафталин-2-сульфоуксусной кислоты. На рисунке 4 представлена изотерма растворимости тройной системы Ант – НСК – H₂O. Большую часть площади концентрационного треугольника занимают поле ненасыщенных растворов (I) (41,2% от общей площади концентрационного треугольника) и поле жидкого двухфазного равновесия (II) (16,7%). Область расслаивания имеет две критические точки. Ноды расходятся в сторону двойной системы Ант –

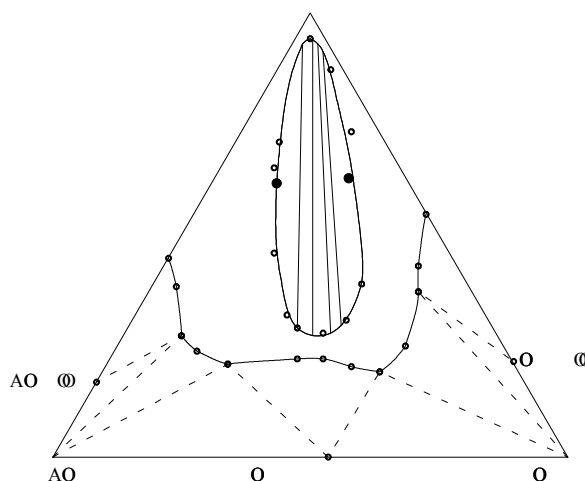


Рис. 4. Изотерма растворимости тройной системы Ант – НСК – H₂O при 293 К (I–VIII см. текст)

НСК, что свидетельствует о химическом взаимодействии между ними. Температура тройной критической точки составляет 343 К [35].

Нижняя часть концентрационного треугольника с высоким содержанием твердых компонентов подробно не исследовалась. Состав эвтоник и перетоник не определялся, поэтому линии, разграничивающие поля кристаллизации, проведены условно. Предполагается наличие полей кристаллизации Ант (III) и НСК (IV); кристаллогидратов Ант (VIII) и НСК(XI); химического соединения – Ант·НСК(VII); трехфазного равновесия кристаллов Ант, химического соединения – Ант·НСК и раствора состава E₁ (V); кристаллов НСК, химического соединения и раствора состава E₂ (VI); кристаллизации Ант, его кристаллогидрата и раствора состава P₁ (IX); кристаллизации НСК, ее кристаллогидрата и раствора состава P₂ (X). Соединение, отвечающее брутто-формуле C₁₁H₁₂N₂O·C₁₀H₇SO₃H, выделено препаративно. Основание и кислота входят в состав соли в соотношении 1:1. Нафталин-2-сульфонат антипириния представляет собой порошкообразное вещество белого цвета, без запаха (т. пл. = 97 °С, растворимость – 0,9 г / 100 г H₂O).

Как видно из рисунка 4, расслаивание имеет место в широком интервале концентраций составляющих веществ: от 28 до 97 мас.% воды при соотношении по массе Ант : НСК от 25:75 до 70:30. Оптимальными количествами компонентов, обеспечивающими расслаивание и объем нижней фазы (1,6 мл), достаточный для практических целей, являются по 0,005 моль Ант и НСК при общем объеме 20 мл. Нижняя фаза представляет собой бесцветную или слегка желтоватую, достаточно подвижную жидкость.

Область расслаивания существует в широком интервале кислотности. Объем нижней фазы практически не изменяется при введении серной кислоты до концентрации 4,5 моль/л, хлороводородной – до 3 моль/л. Введение хлорной и азотной кислот сохраняет неизменным объем нижней фазы до концентрации 1 моль/л. При дальнейшем увеличении концентрации этих кислот объем второй жидкой фазы уменьшается, а при концентрации 3 моль/л расслаивание исчезает.

Для оценки эффективности расслаивающейся системы Ант – НСК – H₂O для целей экстракции изучено распределение в ней $2 \cdot 10^{-4}$ моль некоторых ионов металлов при соотношении Ант : НСК = 1:1. При отсутствии неорганической кислоты в нижнюю фазу количественно извлекаются скандий, железо(III), уран(VI). Введение серной кислоты приводит к резкому падению экстракции ионов металлов вследствие разрушения катионных комплексов металлов. Влияние концентрации хлороводородной кислоты на степень извлечения ионов металлов представлено на рисунке 5. Ионы металлов, образующие хлоридные ацидокомплексы, (галлий, железо(III)), имеют второй максимум извлечения. Устойчивый тетрахлороталлат образуется даже при малых концентрациях хлорид ионов, поэтому количественное извлечение таллия(III) наблюдается в широком интервале концентраций хлороводородной кислоты (0,1–3,0 моль/л HCl) [17].

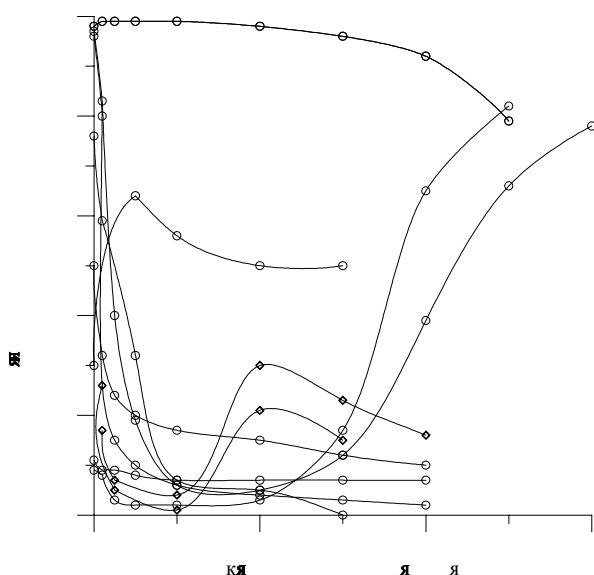


Рис. 5. Распределение $2 \cdot 10^{-4}$ моль ионов металлов в системе Ант – НСК – H₂O – HCl ($n_{\text{Ант}} = n_{\text{НСК}} = 0,005$ моль; $V_{\text{общ}} = 20$ мл)

Избирательность выделения таллия(III) можно повысить при извлечении его в присутствии малых количеств хлорид ионов из сернокислых растворов. Разработаны методики экстракционно-комплексометрического определения 30–80 мг таллия(III) и экстракционно-фотометрического определения 80–800 мкг урана(VI).

Применение ТХУК приводит к существенным изменениям вида изотермы растворимости. Концентрационный треугольник системы Ант – ТХУК – H₂O (рис. 6) делится на девять полей. Поля ненасыщенных растворов (I) и жидкого двухфазного равновесия (II) слагаются из двух областей. Поле кристаллизации химического соединения (III) также разделено на два участка областью трехфазного монотектического равновесия (IV). Выделены поля кристаллизации моногидрата Ант (V) и безводного Ант (VII). Область кристаллизации ТХУК (IX) занимает значительно меньшую площадь, чем область кристаллизации МХУК [13]. Область расслаивания сохраняется в присутствии неорганических кислот.

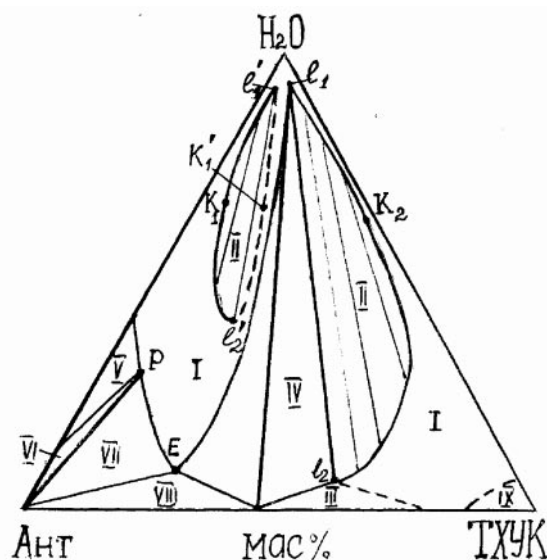


Рис. 6. Изотерма растворимости системы Ант – ТХУК – H₂O при 293 К (I–XI см. текст)

В системе с ТХУК повышается избирательность выделения ионов металлов. Особенно эффективна в этом отношении система с серной кислотой, так как сульфатные комплексы с производными пиразолона не экстрагируются и переход ионов металлов в нижнюю фазу возможен только в виде разнолигандных комплексов. Извлечение Hg(II) составляет 93%, при этом частично экстрагируются In, Tl(III), Sc,

Zr, Sn(II), Bi(III), Mo(VI), Fe(III), а такие ионы металлов, как Cu, Be, Mg, Zn, Al, Ga, Y, La, V(IV), Cr(III), Mn(II), Co, Ni вообще не извлекаются. При двукратной экстракции степень извлечения Hg(II) достигает 98%. Разработан способ ее экстракционно-комплексометрического определения [36].

В системе Ант – ТХУК – H₂O – HCl наибольший интерес представляет распределение галлия, степень извлечения которого в условиях 6–7 моль/л HCl достигает 95%. После двукратной экстракции извлечение Ga достигает 98–99%. Разработан экстракционно-комплексометрический способ его определения [37]. Железо(III) извлекается в указанной системе в виде двух комплексов: при концентрации HCl ≤ 1,5 моль/л – в виде катионного комплекса внедрения с Ант, а при дальнейшем повышении концентрации Cl⁻ создаются условия для извлечения Fe(III) в виде ионного ассоциата состава LH [FeCl₄].

Тиопирин (ТП) также вызывает расслаивание водных растворов замещенных уксусной кислоты. Изотерма растворимости системы ТП – ТХУК – H₂O делится на пять полей (рис. 7). Значительную часть площади концентрационного треугольника занимает область двух жидких фаз (II), граничащая с полем однородных растворов (I) и полем трехфазного монотектического равновесия (III). Поле кристаллизации ТП (IV) разделено монотектической областью на две части [38].

Замена жесткого атома кислорода Ант легко поляризуемым атомом серы кардиналь-

но изменила перечень извлекающихся ионов металлов. Для использования четверной системы ТП – ТХУК – H₂O – H₂SO₄ в качестве экстракционной изучено влияние серной кислоты на степень извлечения Zn, Cd, Hg. Все три элемента количественно экстрагируются в интервале концентрации серной кислоты, моль/л: Zn, Hg(II) – 0–0,5; Cd – 0–4,0 [38]. Разработана методика экстракционно-фотометрического определения осмия(VIII) с ТП [39].

Расслаивание, вызванное химическим взаимодействием, наблюдается и в системе ТП-α-бромфенилуксусная кислота (α-БФУК) – H₂O [40]. Об этом свидетельствует положение нод расслаивания, слегка расходящихся веером в направлении стороны треугольника основание – кислота. Область жидкого двухфазного равновесия занимает 22,8% площади концентрационного треугольника. Критическая точка обращена к стороне ТП – H₂O.

Обобщая сведения по фазовым равновесиям и распределению ионов металлов в системах с Ант и органической кислотой (МХУК, МБУК, ТХУК, НСК или ПК), можно оценить влияние кислоты – фазообразователя на экстракционные свойства систем.

Во всех случаях две из трех двойных систем, по растворимости твердых фаз, относятся к системам эвтектического типа. Третья двойная система Ант – органическая кислота является системой с химическим взаимодействием компонентов. Расслоение в этих тройных системах вызвано ограниченной растворимостью сольватов образующихся химических соединений, устойчивость которых возрастает с понижением температуры. Увеличение температуры вызывает термическую диссоциацию химических соединений и увеличивает их взаимную растворимость с водой, благодаря чему все рассматриваемые системы имеют верхнюю тройную критическую точку. В случае ПК значение верхней критической точки 383 К; МХУК – 353 К; НСК – 348 К.

Фазовые диаграммы систем Ант с НСК, ПК, МХУК, МБУК имеют аналогичный вид. Области расслаивания замкнуты, имеют две критические точки и граничат с полями ненасыщенных растворов. Ноды областей расслаивания расходятся веером в сторону двойной системы Ант – органическая кислота, что подтверждает наличие химического взаимодействия между этими компонентами. Наибольшие диаметры концентрических изотерм области расслоения соответствуют составу продукта присоединения Ант к органической кислоте в

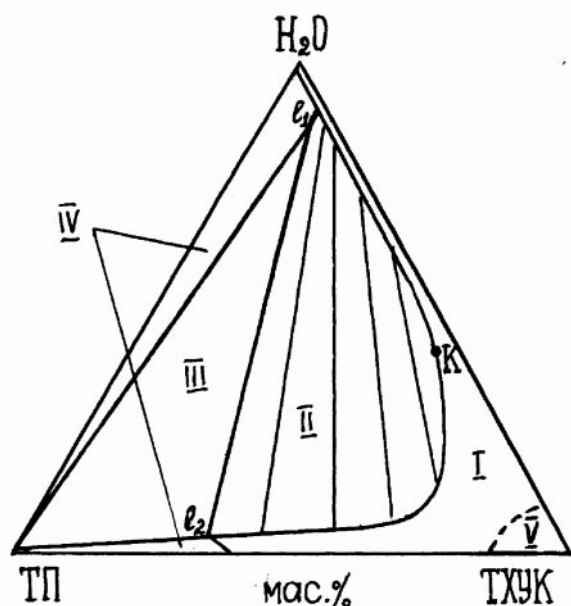


Рис. 7. Изотерма растворимости системы ТП – ТХУК – H₂O при 293 К (I–V см. текст)

Интервалы кислотности существования области расслаивания и ее площадь (S) на изотерме соответствующей тройной системы

Система	pH _{max}	pH _{min}	S, %	pK _a
вода – Ант – ПК	6	1,5	33,3	9,45
вода – Ант – МХУК	3,5	1,4	23,6	2,86
вода – Ант – МБУК	3,6	1,4	30,5	–
вода – Ант – ТХУК	–	5 моль/л по H ₂ SO ₄	22,1	0,7
вода – Ант – НСК	2,0	5 моль/л по H ₂ SO ₄	16,7	~0,7

соотношении 1:1. Определенные, по изотермам растворимости, площади областей расслаивания представлены в таблице.

Природа органической кислоты оказывает существенное влияние на значение интервала кислотности существования области расслаивания (табл.). Увеличение силы кислоты сдвигает существование области расслаивания в направлении более низких значений pH.

В случае ТХУК вид изотермы растворимости существенно изменяется. На концентрационном треугольнике системы Ант – ТХУК – H₂O (рис. 6) поля ненасыщенных растворов, жидкого двухфазного равновесия и поле кристаллизации химического соединения слагаются из двух областей, разделенных областью трехфазного монотектического равновесия.

Область расслаивания в системах с НСК и ТХУК сохраняется в присутствии неорганических кислот. Этот факт объясняется тем, что НСК и ТХУК относятся к сильным органическим кислотам. Их соли с Ант малорастворимы в воде и достаточно устойчивы.

Ант способен образовывать катионные комплексы внедрения с широким кругом ионов металлов. Однако все они относительно малоустойчивы и существуют в узком интервале pH. Добавление сильных кислот приводит к разрушению комплексов из-за протонизации реагента. Эти обстоятельства позволяют объяснить различия распределения ионов металлов в рассматриваемых системах.

В нижнюю фазу системы Ант – МХУК – H₂O при pH 2–3 экстрагируется максимальное число ионов металлов. Данные по распределению ионов металлов в системе с МБУК в доступной литературе отсутствуют, но, учитывая аналогичный интервал pH существования области расслаивания и близкие значения pK_a, следует предположить ее аналогичные свойства.

В системе с ТХУК повышается избирательность выделения ионов металлов. Особенно эффективна в этом отношении система с серной кислотой, так как сульфатные комплексы производными пиразолона не экстрагируются. В значительной степени извлекается только

Hg(II), по-видимому, в виде ионного ассоциата трихлорацетатного комплекса ртути(II) с катионом антипирина.

При отсутствии неорганической кислоты в системе Ант – НСК – H₂O в нижнюю фазу количественно извлекаются скандий, железо(III), уран(VI). Большую селективность по сравнению с ТХУК можно объяснить меньшей склонностью нафталин-2-сульфонат-иона к комплексообразованию. Введение серной кислоты приводит к резкому падению экстракции ионов металлов.

Низкое значение pH водной фазы в системах с ТХУК и НСК объясняет отсутствие взаимодействия Ант с большинством катионов металлов, за исключением жестких по классификации Пирсона катионов, образующих наиболее устойчивые комплексы внедрения с производными пиразолона. Расширение перечня извлекаемых ионов металлов возможно за счет введения дополнительных анионов, например хлорид-ионов, способных образовывать ацидокомплексы с катионами металлов. При этом происходит изменение механизма экстракции с координационного на анионообменный.

Сведений по экстракции большинства ионов металлов в системе с ПК в литературе нет. Однако эта система перспективна для аналитической химии, поскольку наличие ПК обеспечивает образование экстрагируемых окрашенных разнолигандных комплексов, которые легко определяются на фоне значительного числа бесцветных комплексов в экстракте.

Сведения по экстракции ионов металлов антипирином в традиционных экстракционных системах с органическим растворителем малочисленны. По причине высокой растворимости Ант в воде (>100 г / 100 г воды) и относительно низкой устойчивости катионных комплексов внедрения (из-за невозможности образования хелатов) извлечение большинства ионов металлов незначительно. Сообщается об экстракции циркония, гафния и урана(VI) из слабокислых тиоцианатных растворов. Извлекаются комплексы составов [ZrL₄](SCN)₄, [UO₂L₃](SCN)₂. Более характерна экстракция ионных ассоциатов – LH[AuCl₄], LH[GaCl₄],

(LH)₂[Co(SCN)₄], LHReO₄ и разнолигандных комплексов с карбоновыми кислотами, ПК, теноилтрифторацетоном и рядом других реагентов [41].

Большую эффективность нетрадиционных экстракционных систем с антипирином по срав-

нению с аналогичными традиционными можно объяснить высокой концентрацией реагента в небольшом объеме нижней фазы, ослаблением конкуренции со стороны воды, что стабилизирует малоустойчивые в водных растворах антипириновые комплексы.

Литература

1. Лобанов Ф.И. Экстракция неорганических соединений расплавами органических веществ // Итоги науки и техники. Неорган. химия. М., 1980. Вып. 7.
2. Зварова Т.И., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я., Золотов Ю.А. Жидкостная экстракция в системе водный раствор соли – водный раствор полиэтиленгликоля // Докл. АН СССР. 1983. Т. 273. №1.
3. Шляпников Д.С. Распределение металлов при расслоении в системах вода – Sk₂ – иодистые N-алкилпиридинии // Журн. общей химии. 1978. Т. 4. №1.
4. Шляпников Д.С. Разделение жидких фаз и распределение металлов в системах вода – иодистые N-алкилпиридинии // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. №6.
5. Крупаткин И.Л., Роженцова Е.П. О тройных системах, содержащих двойные в состоянии скрытого расслаивания // Журн. физич. химии. 1971. Т. 45. №3.
6. Ерофеева Л.И., Журавлев Е.Ф. Равновесие жидких фаз в системе триэтиламин – вода – салициловая кислота // Уч. зап-ки Пермск. ун-та. 1966. №166.
7. Ерофеева Л.И., Журавлев Е.Ф. Равновесие жидких фаз в системе триэтиламин – вода – антралиловая кислота // Уч. зап-ки Пермск. ун-та. 1966. №166.
8. Балтгалве И.В., Рудзит Г.П., Петров Б.И., Пуце Н.Б. Экстракция тория(IV) в расслаивающейся системе вода – дифенилгуанидин – трихлоруксусная кислота // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. 1988. №5.
9. Петров Б.И., Денисова С.А., Леснов А.Е., Яковлева Т.П. Применение водной расслаивающейся системы, содержащей диантипирилметан и нафталин-2-сульфо кислоту для экстракции ионов некоторых металлов // Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53. №3.
10. Петров Б.И., Денисова С.А., Леснов А.Е. Межфазные равновесия и распределение комплексов металлов в системе вода – диантипирилгептан – нафталин-2-сульфо кислота // Журн. неорг. химии. 1999. Т. 44. №1.
11. Крупаткин И.Л. Исследование фазовых равновесий в системе пирамидон – салициловая кислота – вода // Журн. общей химии. 1955. Т. 25. №12.
12. Москвитинова Т.Б., Леснов А.Е., Яковлева Т.П., Петров Б.И. Межфазное распределение ионов циркония и гафния в системе вода – минеральная кислота – 1-гексил-3-метил-2-пиразолин-5-он // Журн. общей химии. 1997. Т. 42. №7.
13. Петров Б.И., Чукин В.М., Яковлева Т.П. Фазовые равновесия в водных расслаивающихся системах с антипирином (тиопирином) и трихлоруксусной кислотой // Журн. общей химии. 1991. Т. 61. №5.
14. Крупаткин И.Л. Приложение способа двух растворителей к изучению взаимодействия в жидких системах // Журн. общей химии. 1957. Т. 27. №3.
15. Яковлева Т.П., Петров Б.И., Афанасьева Н.Ю. и др. Фазовые равновесия в четырехкомпонентной системе вода – антипирин – монохлоруксусная кислота – монохлорацетат натрия при 20 °С // Журн. общей химии. 1995. Т. 65. №2.
16. Яковлева Т.П., Петров Б.И., Чукин В.М., Детнева И.В. Растворимость антипирина в водных растворах монобромуксусной и серной кислот при 20 °С // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1992. Т. 35. №9.
17. Петров Б.И., Денисова С.А., Леснов А.Е., Шестакова Г.Е. Межфазное распределение некоторых элементов в системе вода – антипирин – нафталин-2-сульфо кислота // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. №1.
18. Журавлев Е.Ф. О системах с верхней критической точкой // Уч. зап-ки Молотовск. ун-та. 1954. Т. 8.
19. Крупаткин И.Л. О возникновении расслаивания в тройных системах с гомогенными двойными // Журн. общей химии. 1956. Т. 26. №2.
20. Петров Б.И., Афендикова Г.Ю. Об устранении основного недостатка процессов жидкостной экстракции неорганических соединений // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. №10.
21. А.с. 1130762 СССР. Способ извлечения ванадия / Б.И. Петров, Г.Ю. Афендикова, С.И. Рогожников // Б.И. 1985. №8.
22. А.с. 1150515 СССР. Способ извлечения молибдена / Б.И. Петров, Г.Ю. Афендикова, Ю.А. Щуров, Л.П. Пятосин // Б.И. 1985. №14.
23. Петров Б.И., Живописцев В.П. Экстракция металлов солями антипирина и диантипирилметана из неводных растворов, а также в системах без органического растворителя // Talanta. 1987. V. 34. №1.
24. Петров Б.И., Рогожников С.И., Яковлева Т.П. Об использовании расслаивающихся систем с пограничной тройной системой антипирин – монохлоруксусная кислота – вода для экстракции элементов // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65. №5.
25. Петров Б.И., Рогожников С.И. Распределение элементов в расслаивающейся системе вода – антипирин – галогензамещенные уксусной кислоты // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1985. Т. 28. №8.
26. Петров Б.И., Рогожников С.И. Аналитическое использование экстракции элементов в расслаивающейся системе вода – антипирин – монохлоруксусная кислота // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. №2.

27. А.с. 1157391 СССР. Способ выделения элементов / Б.И. Петров, С.И. Рогожников, Т.П. Яковлева и др. // Б.И. 1985. №19.
28. Петров Б.И., Рогожников С.И. Экстракционно-фотометрическое определение железа в водной расслаивающейся системе, содержащей антипирин и монохлоруксусную кислоту // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. №10.
29. А.с. 1130762 СССР. Способ выделения хрома(III) из растворов / Б.И. Петров, С.И. Рогожников, Т.П. Яковлева, М.Р. Трошева // Б.И. 1984. №47.
30. Петров Б.И., Рогожников С.И. Экстракция тория в водной расслаивающейся системе, содержащей антипирин и монохлоруксусную кислоту // Радиохимия. 1985. Т. 27. №3.
31. Петров Б.И., Рогожников С.И., Леснов А.Е. Нетрадиционный вариант экстракционного выделения ртути // Органические реагенты в аналитической химии. Пермь, 1985.
32. Рогожников С.И. Аналитическое использование экстракции элементов в расслаивающихся системах, образованных водой, антипирином и хлоруксусными кислотами: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Рига, 1985.
33. Петров Б.И., Рогожников С.И., Тарасова Н.Н. Новый вариант роданидного метода определения кобальта // Заводская лаборатория. 1984. Т. 50. №9.
34. А.с. 1125544 СССР. Способ определения кобальта / Б.И. Петров, С.И. Рогожников, Н.Н. Тарасова // Б.И. 1984. №43.
35. Денисова С.А. Жидкофазные и экстракционные равновесия в системах вода – антипирин или его производное – нафталин-2-сульфокислота. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Пермь, 2000.
36. А.с. 1357759 СССР. Способ выделения ртути из водных растворов / Б.И. Петров, С.И. Рогожников, Т.В. Сухнева // Б.И. 1987. №45.
37. А.с. 1357760 СССР. Способ выделения галлия из водных растворов / Б.И. Петров, С.И. Рогожников // Б.И. 1987. №45.
38. Петров Б.И., Чукин В.М., Яковлева Т.П. Новая экстракционная система вода – тиопирин – трихлоруксусная кислота – серная кислота // Неорганические материалы. 1992. Т. 28, №6.
39. Петров Б.И., Чукин В.М., Яковлева Т.П. Экстракционно-фотометрическое определение осмия с использованием тиопирина в системах без органического растворителя // Анализ-90: Тез докл. Ижевск, 1990. Ч. 2.
40. Петров Б.И., Чукин В.М., Яковлева Т.П. Фазовые равновесия в тройной системе вода – тиопирин – α -бромфенилуксусная кислота // Терм. анализ и фазовые равновесия. Пермь, 1990.
41. Петров Б.И., Рогожников С.И. Антипирин как аналитический реагент (обзор) // Органические реагенты в аналитической химии. Пермь, 1985.