

УДК 541. 123. 3:546. 831:547. 775

Б.И. Петров, С.В. Шуляк

Образование аддукта из комплекса и соли гексилдиантипирилметана при экстракции циркония (IV) из хлоридных растворов

Ключевые слова: экстракция, гексилдиантипирилметан, цирконий (IV), хлоридные растворы, комплекс, аддукт.

Гексилдиантипирилметан (ГДАМ) является эффективным экстракционным реагентом. Его ≤ 10 -кратный по сравнению со стехиометрией избыток обычно обеспечивает количественное извлечение макроколичеств элементов в хлороформ, дихлорэтан, нитробензол [1, с. 2051–2077].

Если концентрация ГДАМ близка или равна стехиометрической, то в случае хлороформа, реже дихлорэтана, возможно выделение комплексов в осадок. При использовании диантипирилметанов такое явление довольно распространено. Оно наблюдается при экстракции в хлороформ макроколичеств тория из нитратных [2, с. 70–73], титана, циркония, гафния из хлоридных [3, 4], кадмия из иодидных [5, с. 151–154], скандия, титана, циркония, гафния, тория и других элементов из роданидных [5–7] растворов. Вопрос о влиянии избытка реагента на растворимость экстрагирующихся соединений рассмотрен нами на примере циркония (IV).

Изучение распределения 0,1–0,2 ммоль Zr (IV) между растворами HCl и гомологов или производных диантипирилметана в растворителях различных классов показало, что лучшим экстрагентом является раствор ГДАМ в хлороформе, дихлорэтани или нитробензоле. При кислотности большей либо равной 7 М по HCl извлечение достигает больше 95%. Если использовать хлороформ, то при соизмеримых концентрациях элемента и ГДАМ выделяется осадок, в котором может содержаться весь введенный цирконий (IV). Повышение концентрации реагента приводит к частичной экстракции элемента и уменьшению скорости выделения осадка. В условиях 10–15-кратного мольного избытка ГДАМ цирконий (IV) количественно извлекается в хлороформ. В случае дихлорэтана или нитробензола твердая фаза не образуется, и для полного извлечения элемента достаточно 2–3-кратного мольного избытка ГДАМ. В условиях равновесия цирконий (IV) находится в дихлорэтани или нитробензоле в виде комплекса $[ZrACl_4]$, который идентичен выпавшему из хлороформной фазы соединению. При высокой концентрации HCl (большей либо равной 7 М) ГДАМ находится в органической фазе в виде хлорида, поэтому влияние избытка реагента на экстракцию циркония (IV) изучено на тройных

модельных системах, состоящих из растворителя, комплекса циркония (IV) и хлорида ГДАМ.

Исходные препараты и методика эксперимента. ГДАМ ($T_{пл}$ 111 °С) синтезирован из антипирина и энантового альдегида [5]. Хлорид ГДАМ – (AH)Cl – выделяется при пропускании сухого хлористого водорода в раствор ГДАМ в абсолютном эфире.

(AH)Cl – белое кристаллическое вещество ($T_{пл}$ 210 °С с разложением).

Тетрахлороцирконий (IV) гексилдиантипирилметан – $[ZrACl_4]$ – белое аморфное или мелкокристаллическое вещество ($T_{пл}$ 252 °С с разложением). Для его получения сливают эквимольные растворы ГДАМ и $ZrCl_4$ в абсолютном эфире либо ГДАМ и $ZrOCl_2$ в 10 М HCl или же экстрагируют Zr (IV) из раствора 8–10 М HCl эквимольным количеством ГДАМ в хлороформе. Экстракт быстро фильтруют через бумажный фильтр, выделяющийся из него осадок $[ZrACl_4]$ отфильтровывают и сушат на воздухе и в эксикаторе. Несмотря на столь различные условия получения, всегда выделяется комплекс одинакового состава и свойств.

Комплекс и хлорид ГДАМ анализировали на все компоненты (реагент, элемент, кислотность, хлорид-ион). Цирконий (IV) определяли комплексонометрически или гравиметрически, прокаливая навеску комплекса до ZrO_2 ; реагент – двухфазным титрованием, предварительно переводя его в соль стехиометрического состава (AH)I [6]; кислотность – титрованием 0,1 М раствором NaOH при добавлении NaF и без него с индикатором фенолфталеином. В присутствии NaF цирконий (IV) связывается в устойчивый фторид [7], и щелочь расходуется только на нейтрализацию ионов водорода, а без добавки NaF – и на образование гидроокиси циркония (IV). Разница между двумя титрованиями эквивалентна содержанию ионов водорода. В комплексе $AZrCl_4$ ионы водорода не обнаружены. Хлорид-ионы определяли потенциометрически. Содержание компонентов в комплексе и хлориде ГДАМ соответствует расчетным данным (табл. 1).

Таблица 1

Содержание компонентов в комплексе и хлориде ГДАМ

Вещество	Найдено, %	Вычислено, %
(AH)Cl м. м. 509,09	A – 91,70 Cl – 6,57	A – 92,84 Cl – 6,96
$ZrACl_4$ м. м. 705,66	A – 65,82 Cl – 19,70 Zr – 12,78	A – 66,98 Cl – 20,10 Zr – 12,92

Хлороформ, дихлорэтан и нитробензол очищали и перегоняли как указано в работе [8]. В тройных системах

границы областей кристаллизации определяли методом сечений [8–9]. Измеряемое свойство – показатель преломления жидкой фазы.

Система $[AZrCl_4]-(AH)Cl-CHCl_3$ – изотерма растворимости (рис. 1) состоит из трех ветвей, соответствующих выделению трех твердых фаз. Ветвь *ab* отвечает насыщенным растворам, из которых кристаллизуется комплексное соединение. Ветвь *bc* соответствует кристаллизации соединения с соотношением комплекс: хлорид ГДАМ = 1:1. Ветвь *cd* отвечает выделению в твердую фазу хлорида ГДАМ.

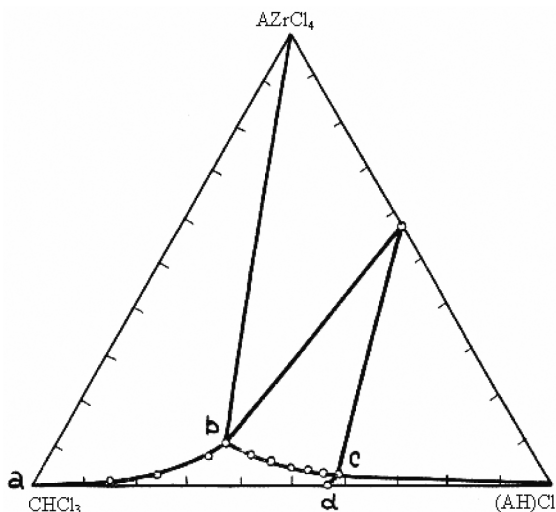


Рис. 1. Изотерма растворимости тройной системы $[AZrCl_4]-(AH)Cl$ – хлороформ при 20 °С

Система $CHCl_3[AZrCl_4]-(AH)Cl-C_2H_4Cl_2$ – эвтонического типа (рис. 2). На площади треугольника имеется четыре поля: I – гомогенных ненасыщен-

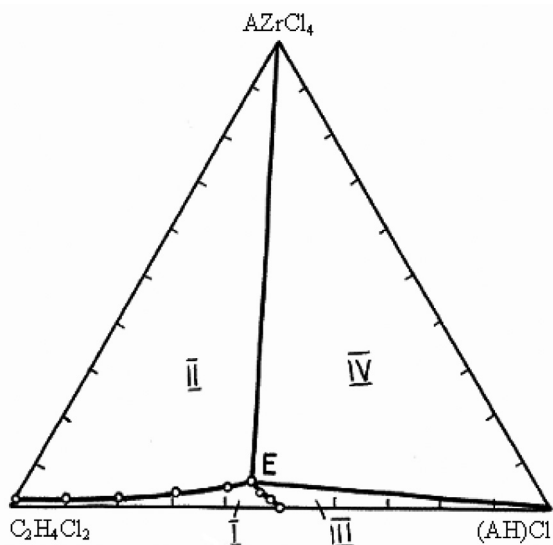


Рис. 2. Изотерма растворимости тройной системы $[AZrCl_4]-(AH)Cl$ – дихлорэтан при 20 °С

ных растворов; II – кристаллизации $[AZrCl_4]$; III – кристаллизации $(AH)Cl$; IV – трехфазного равновесия (кристаллов комплекса, хлорида ГДАМ и жидкости эвтонического состава E). Область трехфазного равновесия ограничена предельными нодами E – $[AZrCl_4]$ и E – $(AH)Cl$.

Система с нитробензолом является также системой простого эвтонического типа (рис. 3).

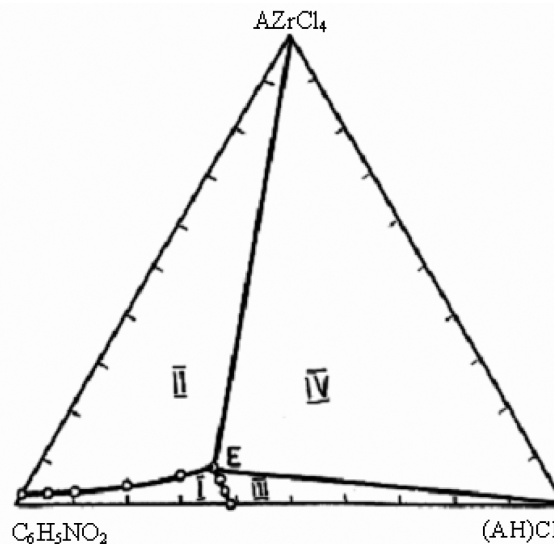


Рис. 3. Изотерма растворимости тройной системы $[AZrCl_4]-(AH)Cl$ – нитробензол при 20 °С

Изученные тройные системы делятся на два различных типа. Первый тип – система с хлороформом, второй – аналогичные системы с дихлорэтаном и нитробензолом. Растворимость комплекса $[AZrCl_4]$ в крепких растворах HCl (≥ 7 М) и хлороформе мала, поэтому при стехиометрическом отношении A : Zr = 1:1 коэффициент распределения элемента D определяется отношением растворимости комплекса в органической и водной фазах (табл. 2) [10]. Выделение комплекса в осадок при экстракции циркония (IV) обусловлено малой емкостью обеих фаз. Растворимость $[AZrCl_4]$ значительно повышается в хлороформном растворе хлорида ГДАМ из-за образования аддукта. Это обеспечивает количественную экстракцию циркония (IV) в хлороформ при ≥ 10 -кратном избытке ГДАМ. Растворимость комплекса в дихлорэтане и нитробензоле

Таблица 2
Сравнение растворимости $[AZrCl_4]$ в водной и неводной фазах с коэффициентом распределения при экстракции

Растворитель	Растворимость, моль/л	S_o/S_a	D
10 моль/л HCl	$4 \cdot 10^{-6}$	–	
$\tilde{N}HCl_3$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	112	233
$C_2H_4Cl_2$	$1,27 \cdot 10^{-2}$	3175	45
$C_6H_5NO_2$	$1,73 \cdot 10^{-2}$	4325	33

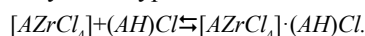
Расчет константы образования аддукта $[AZrCl_4] (AH)Cl$ в хлороформе

$[(AH)Cl]_{исх.}$, моль/л	$[(AH)Cl]_{равн.}$, моль/л	$[Zr^{4+}]_{равн.}$, моль/л	$[Аддукт]_{равн.}$, моль/л	K
0,010	0,00845	0,0020	0,00155	0,18
0,0335	0,0285	0,00672	0,00627	0,22
0,050	0,0403	0,0102	0,00975	0,24
0,100	0,0795	0,0210	0,0206	0,26
0,150	0,119	0,0315	0,0311	0,26
0,200	0,160	0,0400	0,0396	0,25

Примечание: $K_{0,95} = 0,24 \pm 0,03$.

значительно превышает его растворимость в крепких растворах HCl , что является причиной извлечения элемента в эти растворители. В случае дихлорэтана и нитробензола не наблюдается соответствия между отношением растворимости комплекса в органическом растворителе и водном растворе и коэффициентом распределения при экстракции, поскольку не выполняется необходимое для этого условие $S \ll 1$ [11].

Существование аддукта подтверждено определением вязкости изомолярных растворов $[AZrCl_4]$ и $(AH)Cl$ в трех растворителях. Из рисунка 2 видно, что в случае хлороформа имеется четкий максимум на кривой состав – свойство при соотношении комплекс: хлорид ГДАМ = 1:1. Вязкость изомолярных растворов в дихлорэтаноле и нитробензоле аддитивна. По увеличению растворимости $[AZrCl_4]$ в хлороформных растворах хлорида ГДАМ рассчитана константа образования аддукта по уравнению



Результаты представлены в таблице 3.

$$K_{равн} = \frac{C_{адд.}}{C_{(AH)Cl} \cdot C_{компл.}}$$

где $C_{адд.}$ – равновесная концентрация аддукта; $C_{(AH)Cl}$ – концентрация хлорида гексидиантипирилметана; $C_{компл.}$ – концентрация комплекса.

При расчете константы равновесия активность комплекса принята равной 1, поскольку он находится в термодинамически стандартном состоянии в виде чистого вещества: $K = 0,24 \pm 0,03$ при $P = 0,95$ свидетельствует о нестойкости аддукта.

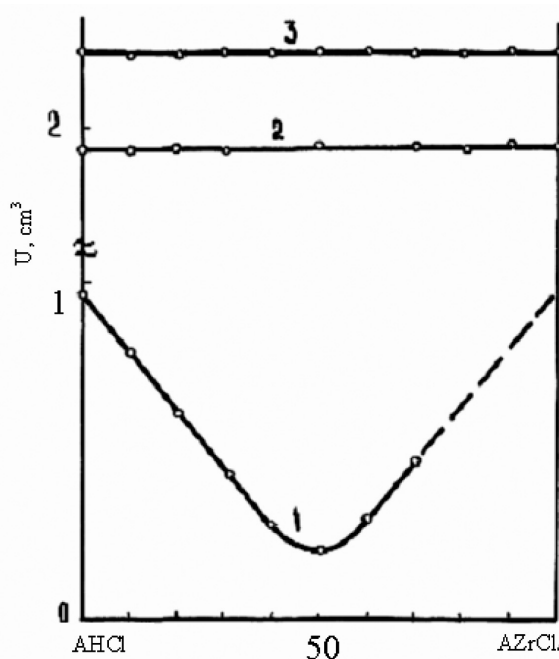


Рис. 4. Вязкость изомолярных растворов комплекса и хлорида ГДАМ в хлороформе (1), дихлорэтаноле (2) и нитробензоле (3)

Таким образом, при экстракции циркония (IV) из хлоридных растворов ГДАМ в равновесных условиях элемент находится в слое дихлорэтана или нитробензола в виде комплекса $[AZrCl_4]$, а в хлороформе – в виде нестойкого аддукта $[AZrCl_4] (AH)Cl$.

Библиографический список

- Петров, Б.И. Диантипирилметаны как экстракционные реагенты / Б.И. Петров // Журнал аналитической химии. – 1983. – Т. 38. – №11.
- Живописцев, В.П. Высокоселективный метод определения тория с применением метилдиантипирилметана / В.П. Живописцев, Л.П. Пятосин // Журнал аналитической химии. – 1967. – Т.22. – №1.
- Петров, Б.И. Комплексные соединения циркония и гафния с диантипирилметанами и их использование в аналитической химии : дис. ... канд. хим. наук / Б.И. Петров. – Пермь, 1967.
- Петров, Б.И. Определение циркония с применением гексидиантипирилметана / Б.И. Петров, В.П. Живописцев, Ю.А. Махнев // Журнал аналитической химии. – 1973. – Т. 28. – №3.
- Аитова, В.Х. Комплексные соединения цинка и кадмия с диантипирилметаном / В.Х. Аитова, В.П. Живописцев // Учен. зап. / Перм. ун-т. – 1964. – №111.
- Живописцев, В.П. Химико-спектральный метод определения циркония и гафния в магнезии и магниевых сплавах / В.П. Живописцев, Б.И. Петров, Н.Ф. Сибиряков // Учен. зап. / Перм. ун-т. – 1970. – №207.

7. Калмыкова, И.С. Скандий / И.С. Калмыкова // Диантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты : Учен. зап. / Перм. ун-т. – 1974. – №324.

8. Мазуренко, Е.А. Справочник по экстракции / Е.А. Мазуренко. – Киев, 1972.

9. Никурашина, Н.И. Метод сечений. Приложение его к

изучению многофазного состояния многокомпонентных систем / Н.И. Никурашина, Р.В. Мерцлин. – Саратов, 1969.

10. Аносов, В.Я. Основы физико-химического анализа / В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков. – М., 1976.

11. Розен, А.М. Проблемы физической химии экстракции / А.М. Розен // Радиохимия. – 1968. – Т. 10. – №3.