

УДК 542.61:546.831

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

Экстракция циркония диантипирилметаном и диантипирилгептаном в экстракционных системах различного типа

S.A. Denisova, A.E. Lesnov, B.I. Petrov

Extraction of Zirconium by Diantipyrylmethane and Diantipyrylheptane in xtraction Systems of Various Types

Изучено межфазное распределение 0,01 моль/л циркония (IV) в системах вода — HCl — нафталин-2-сульфокислота (НСК) — 0,1 моль/л раствор диантипирилгептана в дихлорэтане и вода — HCl — НСК — диантипирилметан (ДАМ) (или диантипирилгептан (ДАГ)). По сравнению с традиционной системой на основе органического растворителя, расслаивающиеся экстракционные системы обеспечивают более высокую степень извлечения. Кроме этого, в их составе отсутствуют токсичные и летучие компоненты. В зависимости от концентрации HCl ДАГ, в отличие от ДАМ, способен извлекать комплексы циркония (IV) по различным механизмам экстракции. Показана возможность использования системы вода — ДАМ — НСК — 0,5 моль/л HCl для количественного извлечения циркония (IV) из растворов с последующим фотометрическим определением с бромпирагалловым красным. Изучены спектрофотометрические свойства образующегося при pH 1,8 разнолигандного комплекса ($\epsilon_{585} 2,7 \cdot 10^{-3}$). Закон Бэра выполнен в интервале концентраций циркония от 1 до 28 мкг/мл.

Ключевые слова: экстракция, диантипирилметан, диантипирилгептан, цирконий, водные расслаивающиеся системы.

DOI 10.14258/izvasu(2014)3.1-32

Химия экстракции циркония производными диантипирилметана (ДАМ) в хлороформе или дихлорэтане из растворов хлороводородной кислоты достаточно сложна. С увеличением кислотности происходит переход комплекса состава L_3ZrCl_4 в комплекс $LZrCl_4$, сопровождающийся кардинальным уменьшением растворимости обедненных реагентом соединений. В случае ДАМ гидрофобность образующегося комплекса $LZrCl_4$ не достаточна для его перехода в экстракт, и при контакте крепких растворов HCl с растворами ДАМ в хлороформе (дихлорэтане) комплекс циркония выделяется в осадок. Лучшим реагентом для экстракции циркония из хлоридных растворов является диантипирилгептан (ДАГ) [1, с. 140–162]. В ряде случаев, например при экстракции из нафталин-2-

The interphase distribution of the 0,01 mol/l zirconium(IV) in water — HCl — naphthalene-2-sulfonic acid (NSA) — 0.1 mol/l solution of diantipyrylheptane in dichloroethane and water — HCl — NSA — diantipyrylmethane (DAM) (or diantipyrylheptane (DAH)) systems has been studied. Compared to the conventional system on the bases of organic solvent stratifying extraction systems provide a higher degree of extraction. Besides there are no toxic components and volatiles in their composition. Depending on the concentration of HCl DAH in contrast to DAM is capable of educe zirconium (IV) complexes through various extraction mechanisms. It has been shown there is a possibility to use water — DAM — NSA — 0,5 mol/l HCl system for quantitative extraction of zirconium (IV) from solutions with subsequent photometric detection with bromopyrogallol red. The spectrophotometric properties of the resulting pH 1,8 mixed-ligand complex have been studied ($\epsilon_{585} 2,7 \cdot 10^{-3}$). Beer's law is feasible in zirconium concentration range from 1 to 28 $\mu\text{g/ml}$.

Key words: extraction, diantipyrylmethane, diantipyrylheptane, zirconium, stratifying water systems.

сульфонатных растворов раствором ДАМ в хлороформе или дихлорэтане, происходит расслоение экстракта на две фазы [2].

В зависимости от реализуемого механизма экстракции введение алкильных заместителей в молекулу ДАМ оказывает противоположное действие на экстракционную способность реагентов. При анионообменном механизме максимальную эффективность проявляют алкильные гомологи с длинной цепочкой углеродных атомов, имеющие большую гидрофобность и, как следствие, лучшую растворимость в малополярных растворителях [3]. Катионные комплексы внедрения экстрагируются по координационному механизму из нейтральной и слабокислых сред и по катионообменному механизму из сильно-

кислых растворов. При этом появление заместителя у метиленового атома углерода резко снижает экстракционную способность производных ДАМ из-за стерических препятствий при координации иона металла по второму карбонильному атому кислорода реагента [4].

На основе антипирина (Ант) и его производных предложен ряд экстракционных систем без органического растворителя, расслаивающихся в результате химического взаимодействия между компонентами водного раствора [5; 6]. В качестве примера можно привести системы вода — Ант — нафталин-2-сульфокислота (НСК) [7], вода — Ант — пирокатехин [8] и вода — Ант — монохлоруксусная кислота (МХУК) — монохлорацетат натрия [9]. Органические кислоты, образующие эти системы, значительно различаются по своей силе, что обуславливает разный интервал рН области двухфазного жидкого равновесия. В случае НСК область расслаивания существует в интервале от рН 2 до 6 моль/л по HCl, в системе с МХУК — от рН 1,4 до 3,5. Область расслаивания в системе с пирокатехином сохраняется в интервале рН от 1,6 до 9.

Различие в кислотности среды сильно сказывается на экстракции катионных комплексов циркония в этих системах. В системе вода — Ант — НСК максимальное извлечение циркония составляет 85% в отсутствие неорганических кислот. Уменьшение значения рН в системе подавляет его экстракцию [10].

В системе вода — Ант — МХУК — монохлорацетат натрия при рН 2–3 наблюдается количественное извлечение циркония, что позволило разработать методику экстракционно-фотометрического определения 0,5–5 мкг циркония с 2-(3,5-дибром-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенолом [11].

Представляло интерес сравнить экстракцию циркония производными диантипирилметана в системах различного типа.

Экспериментальная часть. ДАМ и ДАГ получали по методу, изложенному в работе [1, с. 252–258]. Нафталин-2-сульфокислоту предварительно очищали с использованием древесного угля [2], остальные реактивы — квалификации «х.ч.» и «ч.д.а.».

Распределение циркония изучали в градуированных пробирках с притертыми пробками или в делительных воронках, помещая в них соответствующее количество ДАМ, ДАГ, НСК и 2 мл 0,1 моль/л раствора сульфата циркония. Необходимое значение кислотности среды создавали введением в систему неорганических кислот, затем разбавляли водой до общего объема 20 мл. В случае использования навесок твердых ДАМ и ДАГ для более быстрого растворения пробирки нагревали в течение 5 мин на водяной бане при 50–60 °С, встряхивали в течение 3–5 мин и выдерживали до полного разделения фаз. Распределение ионов циркония между фазами

изучали комплексонометрически с индикатором кислородо-оранжевый.

Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ-26.

Результаты и их обсуждение. Замена Ант на ДАМ в системе на основе НСК приводит к существенному расширению перечня ионов металлов, количественно извлекающихся в нижнюю фазу за счет образования катионных хелатных соединений и более низкой растворимости реагента и его комплексов в водных растворах. Из растворов с малой концентрацией неорганических кислот извлекаются преимущественно катионные комплексы внедрения, экстракция которых падает при повышении кислотности за счет протонирования реагента и разрушения комплексов. В присутствии анионных лигандов, образующих ацидокомплексы, с увеличением кислотности наблюдается второй максимум извлечения за счет экстракции ионных ассоциатов. Количественное извлечение циркония, образующего прочные катионные комплексы с ДАМ, наблюдается в интервале кислотности от 0 до 1 моль/л по серной кислоте. С увеличением кислотности до 3 моль/л по H₂SO₄ степень извлечения плавно падает до 80% [12]. Падение экстракции циркония с увеличением концентрации хлороводородной кислоты происходит более быстро [13]. Из 3 моль/л растворов экстракция составляет ~65% (рис. 1).

Применение ДАГ в расслаивающихся системах на основе НСК существенно улучшает экстракцию ацидокомплексов металлов по анионообменному механизму [14]. На рисунке 1 представлены кривые извлечения циркония в расслаивающихся системах с использованием ДАМ и ДАГ и в традиционной системе с дихлорэтаном с использованием ДАГ. В случае ДАГ наблюдается второй максимум извлечения, вызванный экстракцией комплекса другого состава.

Сравнение извлечения ионов циркония производными ДАМ в традиционных системах с органическим растворителем и в расслаивающихся системах вода — ДАМ или его производное — НСК позволяет сделать вывод об их сходстве. В обоих случаях наблюдается падение экстракции с увеличением концентрации HCl при использовании ДАМ. Обращает на себя внимание отсутствие глубокого спада извлечения элемента в системе вода — ДАГ — НСК. Практически количественное извлечение ионов циркония в сильно кислых средах начинается при более низких концентрациях HCl (>5 моль/л). По-видимому, это связано с более высокой диэлектрической проницаемостью экстракта, содержащего в своем составе значительное количество воды, по сравнению с раствором соли реагента в дихлорэтане, а также высокое содержание в ней простой соли ДАГ с НСК, что способствует протеканию сольватационных процессов, приводящих к увеличению растворимости комплекса в экстракте.

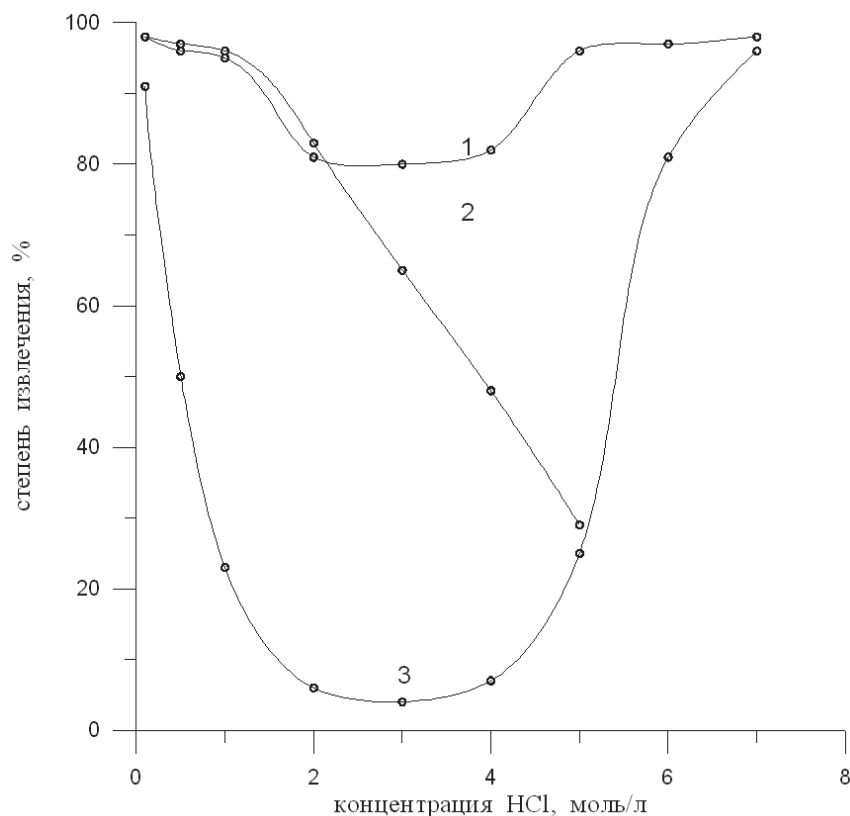


Рис. 1. Экстракция $2 \cdot 10^{-4}$ моль циркония из растворов HCl в системах: 1) вода — ДАМ — НСК; 2) вода — ДАМ — НСК ($n_{\text{ДАМ}} = 0,002$ моль; $n_{\text{ДАГ}} = 0,002$ моль; $n_{\text{НСК}} = 0,003$ моль; $V_{\text{общ}} = 20$ мл); 3) вода — 0,1 моль/л раствор ДАМ в дихлорэтано ($n_{\text{НСК}} = 0,15$ моль/л; $V_{\text{о}} = V_{\text{в}} = 20$ мл) [3]

Ионы циркония извлекаются с помощью ДАМ или его производных в виде бесцветного комплекса, и непосредственное фотометрирование экстракта в видимой области спектра невозможно. Представляло интерес разработать экстракционно-фотометрическое определение циркония переводением его бесцветного комплекса в окрашенный путем добавления известного фотометрического реагента. В интервале концентраций HCl от 0,5 до 1 моль/л практически сохраняется количественное извлечение циркония (>98%), и наблюдается достаточно высокая селективность. В этих условиях не экстрагируются медь (II), РЗЭ, кальций, магний, степень извлечения галлия не превышает 2%.

Из работы Л.И. Ганаго [15] известно, что прибавление ДАМ к растворам, содержащим цирконий и бромпиригаллоловый красный (БПК), приводит к образованию разнолигандного комплекса. Процесс комплексообразования сдвигается в более кислую область, что положительно сказывается на избирательности реакции.

Изучена возможность образования разнолигандных окрашенных комплексов циркония в расслаивающейся системе вода — ДАМ — НСК — HCl в присутствии БПК. Разнолигандный комплекс циркония с БПК и ДАМ образуется при $pH_{\text{отт}} = 1,05$ –

–1,8, что достигается при соотношении ДАМ : НСК = 1 : 1,5.

При таком соотношении компонентов нижняя фаза вязкая, что не позволяет проводить прямое фотометрирование, поэтому использован следующий прием. В градуированную пробирку вводили 0,8 г ДАМ, 6 мл 0,5 моль/л раствора НСК, соответствующее количество $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора циркония, HCl до концентрации 0,5 моль/л, разбавляли водой до 20 мл и экстрагировали в течение 5 мин. После разделения фаз экстракт переносили в мерную колбу вместимостью 25 мл, растворяли в 8 мл ацетона, добавляли 10 мл буферного раствора с pH 1,8, соответствующее количество 0,2% раствора БПК, разбавляли до метки водой. Фотометрировали на фоне раствора контрольного опыта при $\lambda = 585$ нм, $l = 1$ см.

Изучена зависимость величины оптической плотности от концентрации БПК (рис. 2). Оптическая плотность достигает максимума при количестве БПК, равном $3,6 \cdot 10^{-6}$ моль, что соответствует 1 мл 0,2% раствора.

Спектрофотометрическое изучение комплекса циркония с БПК и ДАМ показало, что максимальные значения оптической плотности находятся при длине волны 585 нм (рис. 3). Молярный коэффициент светопоглощения для комплекса циркония при 585 нм равен $2,7 \cdot 10^3$.

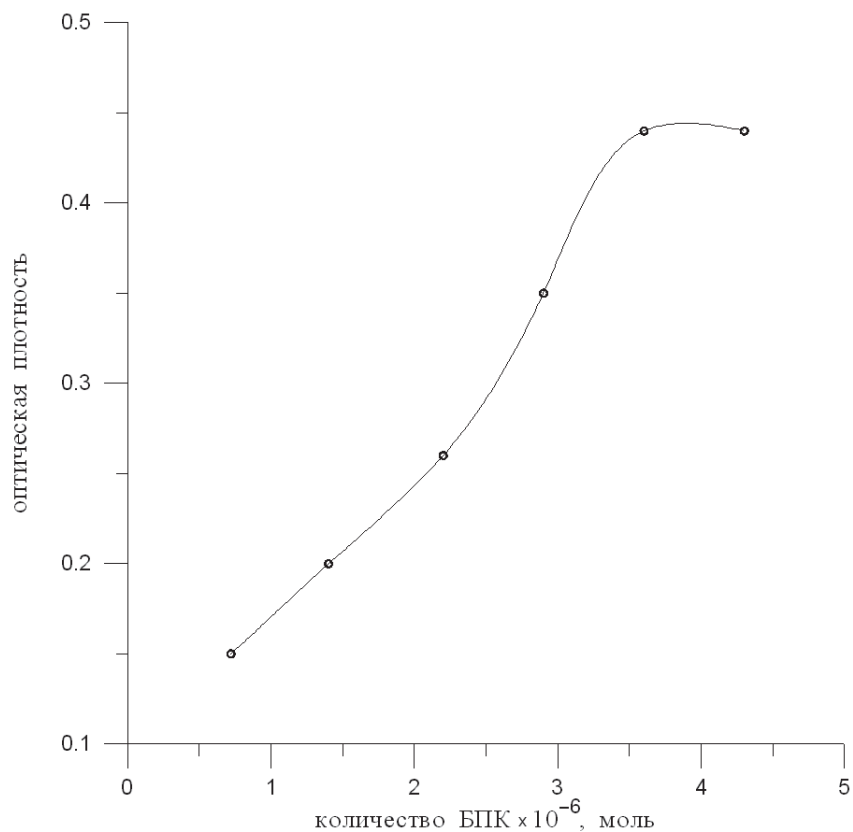


Рис. 2. Зависимость оптической плотности раствора комплекса циркония от количества БПК (концентрация циркония — 14 мкг/мл; рН — 1,8)

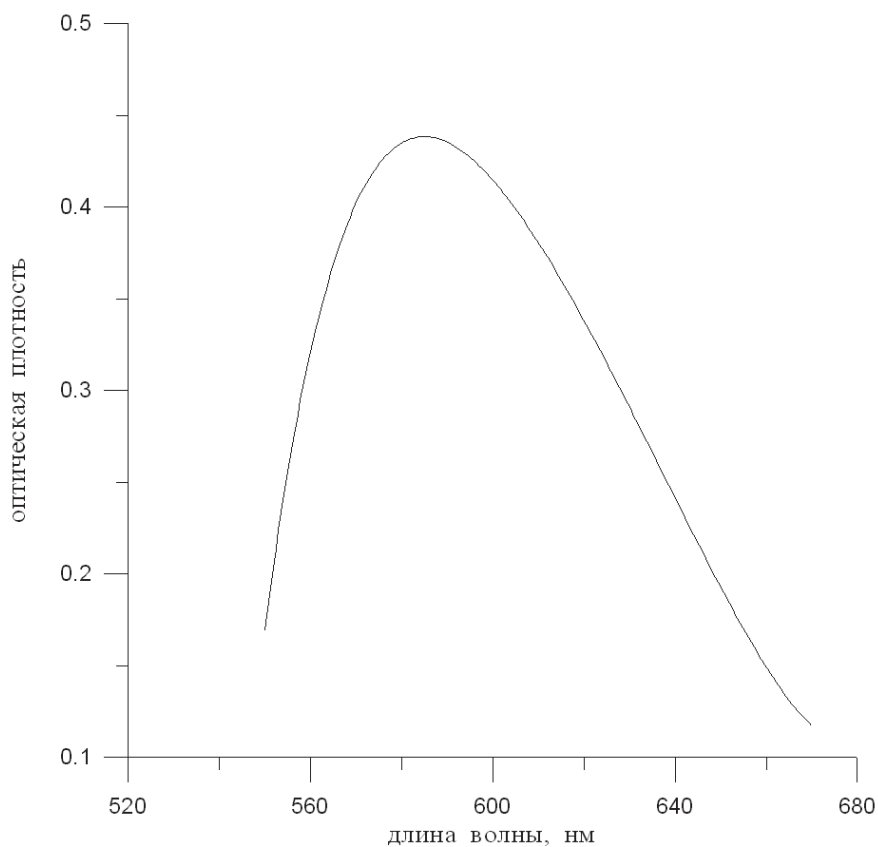


Рис. 3. Спектр светопоглощения комплекса циркония с ДАМ и БПК (концентрация циркония — 14,0 мкг/мл; рН — 1,8)

В оптимальных условиях комплексообразования ($\text{pH} = 1,8$; $3,6 \cdot 10^{-6}$ моль БПК) построен градуированный график экстракционно-фотометрического определения циркония. Закон Бугера — Ламберта — Бера соблюдается в интервале содержания циркония от 1 до 28 мкг/мл. Уравнение градуировочного графика, полученное методом наименьших квадратов, имеет вид ($\lambda = 585$ нм; $l = 1$ см):

$$A = 0,03227 \cdot x, r = 0,9983,$$

где A — оптическая плотность; x — содержание цир-

кония в фотометрируемом растворе, мкг/мл; r — коэффициент корреляции.

Таким образом, расслаивающиеся системы вода — ДАМ или его производное — НСК, не содержащие в своем составе органических растворителей и других токсичных компонентов, проявляют высокую эффективность при экстракции циркония. На их основе возможно создание методик комбинированного экстракционно-фотометрического определения элементов, отвечающих требованиям принципов «Green chemistry».

Библиографический список

1. Диантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты // Ученые записки Пермского ун-та. — 1974. — № 324.
2. Петров Б.И., Леснов А.Е., Рогожников С.И., Афондинова Г.Ю. Экстракция скандия, циркония и тория из нафталинсульфонатных растворов диантипирилметаном // Журнал неорганической химии. — 1984. — Т. 29, № 1.
3. Петров Б.И. Диантипирилметаны как аналитические реагенты // Журнал аналитической химии. — 1983. — Т. 38, № 11.
4. Петров Б.И., Леснов А.Е., Москвитинова Т.Б. Экстракция тория диантипирилалканами из трихлороацетатных растворов // Журнал неорганической химии. — 1994. — Т. 39, № 11.
5. Петров Б.И., Леснов А.Е., Денисова С.А. Фазовые равновесия и распределение элементов в системах вода — антипирин — органическая кислота // Известия Алт. гос. ун-та. — 2003. — № 3 (29).
6. Петров Б.И., Леснов А.Е., Денисова С.А. Фазовые равновесия и распределение элементов в системах вода — диантипирилметан или его производное — органическая кислота // Известия Алт. гос. ун-та. — 2004. — № 3 (33).
7. Петров Б.И., Денисова С.А., Леснов А.Е., Шестакова Г.Е. Межфазные равновесия и распределение комплексов металлов в системе вода — антипирин — нафталин-2-сульфокислота // Известия вузов. Химия и хим. технология. — 1999. — Т. 42, № 1.
8. Денисова С.А., Кудряшова О.С., Леснов А.Е., Сазонова Е.А. Фазовые и экстракционные равновесия в системе антипирин — пирокатехин — вода // Журнал общей химии. — 2007. — Т. 77, № 11.
9. 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 // Журнал общей химии. — 1995. — Т. 65, № 2.
10. Денисова С.А. Жидкофазные и экстракционные равновесия в системах вода — антипирин или его производное — нафталин-2-сульфокислота : дис. ... канд. хим. наук. — Пермь, 2000.
11. Петров Б.И., Рогожников С.И. Аналитическое использование экстракции элементов в расслаивающейся системе вода — антипирин — монохлоруксусная кислота // Журнал аналитической химии. — 1985. — Т. 40, № 2.
12. Петров Б.И., Денисова С.А., Леснов А.Е., Яковлева Т.П. Применение водной расслаивающейся системы диантипирилметан-нафталин-2-сульфокислота для экстракции ионов некоторых металлов // Журнал аналитической химии. — 1998. — Т. 53, № 3.
13. Денисова С.А., Леснов А.Е., Петров Б.И. Фазовые равновесия и распределение ионов металлов в системе вода — диантипирилметан — нафталин-2-сульфокислота — хлорводород // Журнал неорганической химии. — 2003. — Т. 48, № 8.
14. Петров Б.И., Денисова С.А., Леснов А.Е. Межфазные равновесия и распределение комплексов металлов в системе вода — диантипирилгептан — нафталин-2-сульфокислота // Журнал неорганической химии. — 1999. — Т. 44, № 1.
15. Ганаго Л.И. Разнолигандные комплексные соединения некоторых металлов III, IV и VI групп Периодической системы с хромофорными реагентами трифенилметанового ряда и диантипирилметаном // Журнал неорганической химии. — 1987. — Т. 32, № 2.