

ЭКСТРАКЦИЯ ионов олова (II) и (IV) В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ антипирин – сульфосалициловая кислота – хлороводородная кислота – вода

Изучена экстракция ионов олова (II) и (IV) в расслаивающейся системе антипирин – сульфосалициловая кислота – хлороводородная кислота – вода. Определены условия фазообразования, при которых происходит максимальное извлечение ионов олова (II) и (IV). Показана зависимость экстракции ионов олова от кислотности водной фазы, концентрации сульфосалициловой кислоты, количества высаливателя. Предложен механизм экстракции комплексов олова (II) и (IV).

Введение

В последнее время повышается интерес к использованию олова, поскольку этот элемент является наиболее «экологичным» среди тяжёлых цветных металлов. Олово используется в качестве безопасного, нетоксичного и коррозионностойкого покрытия в чистом виде или в сплавах с другими металлами. В то же время избыток олова в организме человека сопровождается неприятными ощущениями (металлический привкус) и накоплением его в печени, почках, скелете и мышцах. Олово может стать причиной психических заболеваний, вызывает нарушение функции мозга, причём больше всего страдают дети и жители городов, так как более четверти миллиона тонн олова попадает в атмосферу в виде выхлопных газов.

В связи с этим в последние годы актуальной задачей является разработка экологически безопасного метода извлечения ионов олова. Эту задачу можно решить, используя экстракционные расслаивающиеся системы с единственным жидким компонентом — водой [1], применение которых позволяет устранить основной недостаток классической жидкостной экстракции, а именно использование токсичных, легколетучих и пожароопасных растворителей. В системах подобного типа расслаивание может проис-

О.Н. Попова*,
аспирант ФГБОУ
ВПО Пермский
государственный
национальный
исследовательский
университет

М.И. Дегтев,
доктор химических
наук, профессор,
заведующий кафедрой
аналитической
химии ФГБОУ ВПО
Пермский
государственный
национальный
исследовательский
университет

С.И. Рогожников,
кандидат химических
наук, доцент кафедры
аналитической химии,
ФГБОУ ВПО
Пермский
государственный
национальный
исследовательский
университет



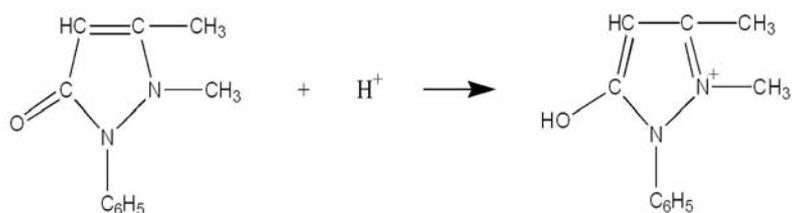
ходить в результате химического взаимодействия органического основания и кислоты, приводящего к образованию нового соединения и, как следствие, второй фазы («микрофазы») с ограниченной растворимостью в воде [2].

Антипирин (**Ant**) и сульфосалициловая кислота (**SSA**) – широко известные аналитические реагенты, которые являются доступными и нетоксичными химическими веществами, что делает их применение безопасным, удобным и востребованным с позиций «зелёной» химии. Несмотря на высокую растворимость в воде, антипирин способен образовывать ряд тройных расслаивающихся систем с некоторыми органическими кислотами, в том числе и с сульфосалициловой кислотой [3, 4].

Целью данной работы явилось изучение экстракционных свойств расслаивающейся системы Ant–SSA–HCl–вода для выделения ионов олова (II) и (IV).

* Адрес для корреспонденции: popovaolgakm@yandex.ru

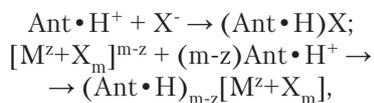
Процесс протекает согласно уравнению:



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, за счёт чего на атоме азота во втором положении возникает частичный положительный заряд [5].

Такое строение определяет значительную полярность антипирина и его высокую растворимость в воде. При введении в раствор, содержащий антипирин, ионов водорода последние перемещаются к атому кислорода, имеющему частичный отрицательный заряд. О присоединении протона к карбонилу с последующим образованием гидроксогруппы свидетельствуют ИК-спектры солей антипирина [1, 6].

Существующий в кислых средах катион антипирина со многими анионами, в том числе металлокомплексными, образует ионные ассоциаты:



(где M^{z+} – ион металла, X – однозарядный анион), которые извлекаются в органический растворитель, например в хлороформ.



Материалы и методы исследования

В качестве реагентов использовали фармакопейный антипирин и сульфосалициловую кислоту марки «чда». Для исследования применяли концентрированную хлороводородную кислоту квалификации «чда», растворы с меньшей концентрацией готовили последовательным разбавлением исходной. 0,1 моль/л растворы хлорида олова (II) и (IV) получали растворением навесок солей $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 2 моль/л растворе HCl. Концентрацию ионов металлов устанавливали комплексометрически [7, 8]. 0,02 моль/л раствор ЭДТА готовили растворением навески в дистиллированной воде с последующей стандартизацией фиксанальным раствором сульфата магния. Для приготовления 0,02 моль/л раствора нитрата висмута растворяли навеску $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 1,5 моль/л HNO_3 , добавляя 4 г NaNO_3 на каждый литр раствора. 1 моль/л раствор NaOH готовили растворением навески в дистиллированной воде. Индикаторы ксиленоловый оранжевый и метилтимоловый синий готовили по известным прописям [7,8], а уротропиновый буферный раствор – по методу [7]. В работе также использовали соли NH_4Cl , KCl, CaCl_2 (безводн.), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и уротропин (гексаметиленetetрамин) – марки «чда» или «хч».

Распределение макроколичеств ($1 \cdot 10^{-4}$ моль) ионов олова в расслаивающейся системе Ant–SSA–вода изучали в градуированных пробирках с притёртыми пробками, помещая в них соответствующие количества Ant, SSA, раствора соли олова (II) или (IV). Ant и SSA можно использовать в виде твёрдых веществ или водных растворов с концентрацией 2 моль/л. Общий объём водной смеси доводили до 20 мл дистиллированной водой, пробирки встряхивали в течение 20–30 с и оставляли до полного расслоения и просветления фаз (~30 мин).

Содержание ионов металла в водной фазе «микрофазе» определяли комплексометрически. Для этого фазы отделяли друг от друга, водную переносили в коническую колбу, в которую прибавляли 50 мл дистиллированной воды, избыток ЭДТА, 2 мл концентрированной хлороводородной кислоты и нагревали до кипения. Затем кислую среду нейтрализовывали щёлочью до pH 4–5, колбу охлаждали, прибавляли 10 мл уротропинового буферного раствора с pH 4–5 и оттитровывали избыток ЭДТА раствором нитрата висмута в присутствии смеси индикаторов – ксиленолового оранжевого и метилтимолового синего в соотношении 3:1 [9].

Для определения ионов олова (II, IV) в «микрофазе» ее растворяли в дистиллированной воде и количественно переносили в колбу для титрования на 250 мл, объём анализируемого раствора доводили до 100–150 мл дистиллированной водой и вели определение по выше изложенному методу.

Изучая распределение ионов олова в зависимости от кислотности раствора, в пробирки дополнительно вводили необходимый объём раствора кислоты (HCl) или основания (NaOH) с концентрацией 1 моль/л. Для изучения высаливающего эффекта в градуированные пробирки дополнительно помещали соответствующее количество неорганической соли (NH₄Cl, KCl, CaCl₂ (безводн.), MgCl₂·6H₂O) и доводили общий объём системы до 20 мл дистиллированной водой. При необходимости пробирки нагревали на водяной бане при температуре около 323 К в течение 5 мин, периодически встряхивая, до полного растворения солей, после чего пробирки оставляли для расслаивания и просветления фаз.

Результаты и их обсуждение

При растворении антипирина и сульфосалициловой кислоты в воде происходит кислотное-основное взаимодействие при комнатной температуре. При протекании таких реакций в водных растворах образуются сложные соединения: ионные ассоциаты, аддукты, гидрато-сольваты, у которых молярная масса и объём значительно увеличиваются. Большое различие в размерах молекул воды и продуктов протолитических реакций вызывает расслаивание водного раствора [10]. Образующаяся при этом «микрофаза», состоящая в общем случае из ионного ассоциата сульфосалицилата антипирина и антипирина, способна извлекать ионы металлов из водных растворов. Объём нижней фазы в представленной области составов химических реагентов изменяется от 1,5 до 3 мл. Отклонение от оптимальных соотношений количеств реагентов вызывает нарушение условий жидкофазного расслаивания и приводит к формированию твёрдых фаз переменного состава [11]. В указанной работе установлено, что область расслаивания тройной системы Ant–SSA–вода составляет ~ 10 % от общей площади треугольника состава (рис. 1).

Образующаяся «микрофаза» подвижна, прозрачна, практически неокрашена и удобна для проведения анализа элементов различными методами, в том числе инструментальными.

Ключевые слова:

экстракция, расслаивающиеся системы, антипирин, сульфосалициловая кислота, ионы олова (II) и (IV)

Зависимость экстракции макроколичеств ионов олова (II) и (IV) от концентрации SSA исследована в условиях постоянной концентрации Ant, равной 0,6 моль/л (рис. 2).

Максимальная степень извлечения ионов олова (II) и (IV) наблюдается в интервале концентрации SSA 0,40–0,45 моль/л и равна 88 % и 92 %, соответственно. При отношении Ant:SSA, равном 3:2,0–2,25, происходит образование «микрофазы» максимального объёма (~2,4 мл), способствующее более полному извлечению ионов олова. Однако эффективнее использовать соотношения Ant:SSA от 2:1 до 3:2, так как в этих условиях образуется достаточный для аналитических целей объём нижней фазы при меньшем расходе реагентов. Изменение концентрации SSA менее 0,30 моль/л и более 0,45 моль/л приводит в первом случае к уменьшению фазообразования, а во втором — к выпадению осадков, вследствие чего степень извлечения ионов олова значительно снижается.

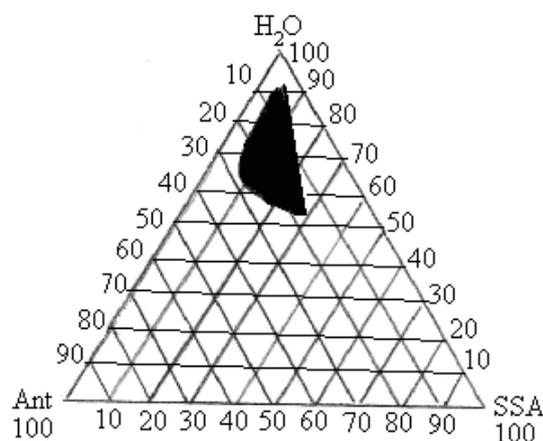


Рис. 1. Область расслаивания тройной системы Ant–SSA–вода при 298 К [10].

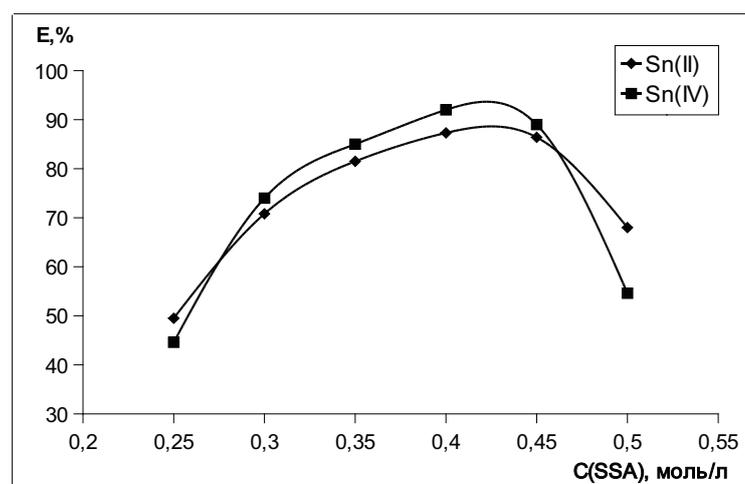


Рис. 2. Зависимость степени извлечения ионов олова (II) и (IV) от концентрации сульфосалициловой кислоты в системе Ant–SSA–вода (концентрация Ant 0,6 моль/л).

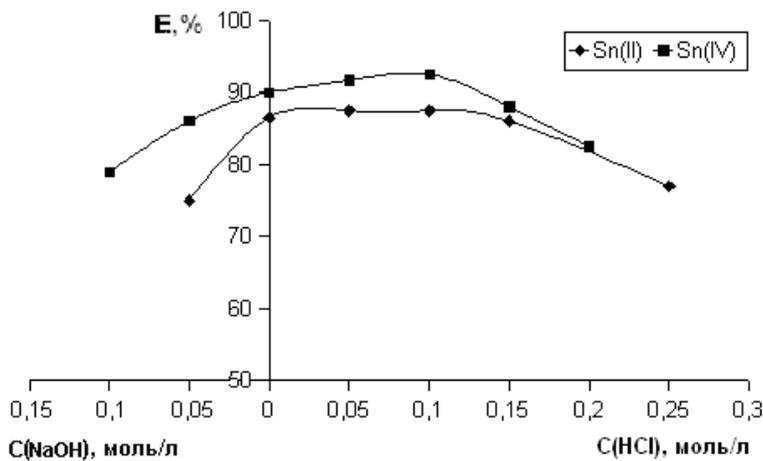


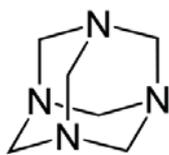
Рис. 3. Зависимость степени извлечения ионов олова (II, IV) от концентрации хлороводородной кислоты или гидроксида натрия в системе Ant–SSA–HCl–вода (концентрация Ant 0,6 моль/л, SSA 0,4 моль/л).

В дальнейшем изучение распределения ионов олова (II) и (IV) в расслаивающейся системе проводили при отношении реагентов Ant:SSA, равном 3:2. При указанном соотношении извлечение ионов металла не превышает ~ 90 %, что можно объяснить довольно большой растворимостью образующейся «микрофазы» в воде, вследствие чего часть антипирина и сульфосалициловой кислоты остаётся в водном растворе.

На рис. 3 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, как было показано выше, 88 % – Sn (II) и 92 % – Sn (IV). При этом $pH_{равн}$ равно 1,4. Дополнительное введение HCl или NaOH приводит к уменьшению объёма «микрофазы» и, следовательно, степени извлечения ионов олова.

Как следует из рис. 3, расслаивающаяся система обладает достаточно большой буферной ёмкостью, поскольку для её гомогенизации необходимо повышение концентрации HCl до 0,36 моль/л ($pH_{равн}$ 1,0) или основания NaOH до 0,19 моль/л ($pH_{равн}$ 2,0).

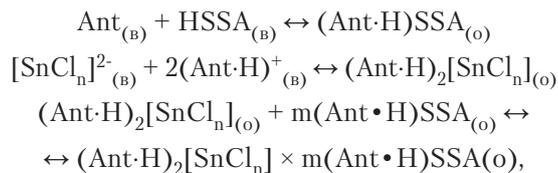
С целью увеличения степени извлечения ионов олова исследовано влияние уротропина (Urt) на распределение элемента в расслаивающейся системе с Ant–SSA–HCl–вода.



Уротропин – продукт химического взаимодействия аммиака и формальдегида, представляющий собой белый кристаллический порошок, гигроскопичен, малотоксичен и относится к третьему классу опасности химических веществ.

Как видно из рис. 4, введение 0,10–0,15 г Urt или 1 мл уротропинового буферного раствора с pH 4,1 обеспечивает количественное извлечение (> 99 %) двух- и четырёхвалентного олова.

Как следует из приведённых зависимостей (рис. 2–4), кривые извлечения ионов олова (II) и (IV) имеют идентичный характер, что свидетельствует об одинаковом механизме экстракции олова. Можно предположить, что хлоридный комплексный анион высшего порядка $[SnCl_4]^{2-}$ или $[SnCl_6]^{2-}$ взаимодействует с протонированной формой реагента $(H \cdot Ant)^+$, образуя ацидокомплекс $(Ant \cdot H)_2[SnCl_n]$ (где $n = 4$ или 6), который сольватируется сульфосалицилатом антипирина и переходит в небольшую по объёму органическую «микрофазу». Процессы фазообразования и экстракции ионов олова (II) и (IV) можно представить уравнениями:



где $n = 4$ или 6 .

Как правило, степень извлечения ионов олова (IV) несколько выше, чем олова (II), что связано с устойчивостью их хлоридных ацидокомплексов. Так, константа нестойко-

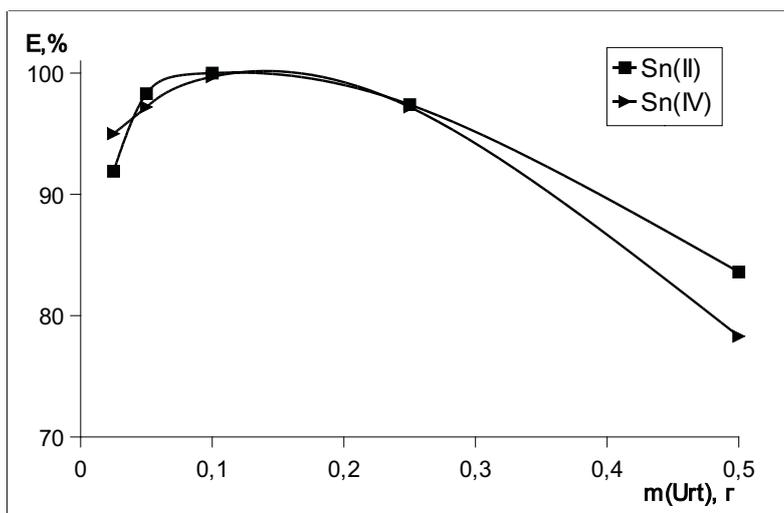


Рис. 4. Зависимость степени извлечения ионов олова (II) и (IV) от количества уротропина Urt в системе Ant–SSA–HCl–вода (концентрация Ant 0,6 моль/л, SSA 0,4 моль/л).

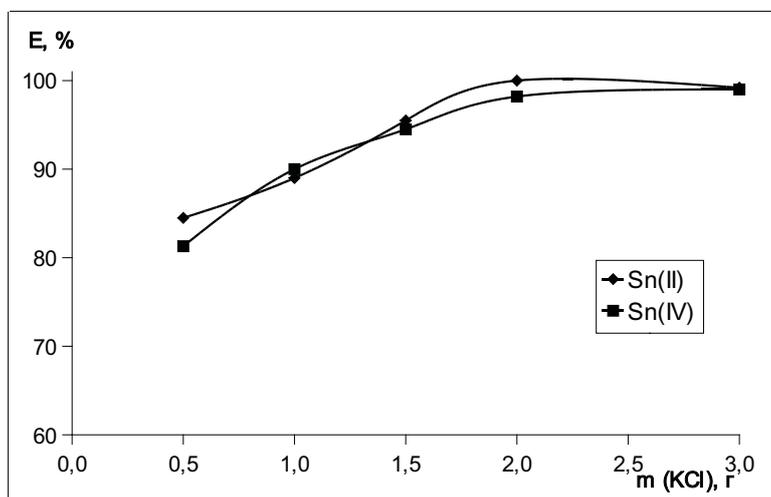


Рис. 5. Зависимость степени извлечения ионов олова (II) и (IV) от количества KCl в системе Ant–SSA–HCl–вода (концентрации Ant 0,6 моль/л, SSA 0,4 моль/л)

сти ($K_{\text{нест}}$) для ионов олова (II) имеет значение, равное 0,0331, а $K_{\text{нест}}$ олова (IV) – 0,0001 [12].

В дальнейшем было изучено высаливающее влияние неорганических солей на фазообразование и распределение ионов олова (II) и (IV). В качестве высаливателей применяли соли NH_4Cl , KCl, CaCl_2 и MgCl_2 , масса которых менялась от 0,5 до 3,0 г.

Установлено, что введение в расслаивающуюся систему Ant–SSA–HCl–вода хлорида кальция или магния не только не увеличивает объём образующейся «микрофазы», но и отрицательно влияет на степень извлечения олова (II, IV), которая уменьшается на 8–10 % по сравнению с экстракцией без высаливателя. Понижение степени извлечения ионов олова, по-видимому, связано с соэкстракцией ионов кальция и магния. Действи-

тельно, в опыте без олова установлено, что ионы кальция и магния экстрагируются в органическую фазу по катионообменному механизму с образованием смешанного внутрикмоплексного соединения с Ant и SSA.

Влияние хлорида калия на распределение ионов олова представлено на рис. 5, из которого видно, что начиная с концентрации KCl, равной 1,3 моль/л, наблюдается количественное извлечение ионов Sn (II, IV). При этом объём органической «микрофазы» увеличивается до 3,2–3,3 мл, а степень извлечения ионов олова составляет ~ 99 %.

Введение хлорида аммония не влияет на объём «микрофазы» и распределение ионов олова (II) и (IV).

Таким образом, наиболее эффективным из рассмотренных высаливателей, обеспечивающим количественное извлечение ионов олова, является хлорид калия.

В результате проведённых исследований найдены оптимальные условия образования двух жидких фаз в новой расслаивающейся системе Ant–SSA–HCl–вода. Изучено влияние кислотности среды и высаливателей на распределение ионов олова. Показано, что количественная экстракция ионов олова (II) и (IV) в виде его ацидокомплексов наблюдается при введении в расслаивающуюся систему уротропина или KCl.

Литература

1. Дёгтев М.И. Физико-химические свойства антипирина и его производных / М.И. Дёгтев, Е.Н. Аликина. Пермь: Перм. ун-т, 2009. 174 с.
2. Петров Б.И. Об устранении основного недостатка жидкостной экстракции неорганических соединений / Б.И. Петров, Г.Ю. Аффен-



дикова // Журн. прикладной химии. 1985. Т. 58. № 10. С. 2194–2199.

3. Петров Б.И. Фазовые равновесия и распределение элементов в системах вода – антипирин – органическая кислота / Б.И. Петров, А.Е. Леснов, С.А. Денисова // Известия АГУ. 2003. № 29. С. 28–36.

4. 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.

5. Петров Б.И. Антипирин как аналитический реагент (обзор) / Б.И. Петров, С.И. Рогожников // Органические реагенты в аналитической химии. Пермь: Перм. ун-т, 1985. С. 3–36.

6. Дёгтев М.И. Экстракция в аналитической химии: учеб. пособие по спецкурсу. 4-е изд., перераб. Пермь: Перм. гос. ун-т, 2007. 135 с.

7. Сусленникова В.М. Практическое руководство по приготовлению титрованных рас-

творов / В.М. Сусленникова, Е.К. Киселёва. Изд-е 2-е, перераб. и доп. Л.: Химия, 1964. 147 с.

8. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 454 с.

9. Спиваковский В.Б. Аналитическая химия олова. М.: Наука, 1975. 252 с.

10. Петров Б.И. Экстракционные системы с антипиринном. Использование нетипичных экстракционных систем с антипиринном и его производными в аналитической химии / Б.И. Петров, С.В. Темерев // Тез. докл. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 5 т. М: Граница, 2007. Т. 4. С. 38.

11. Темерев С.В. Экстракционная вольтамперометрия микроэлементов / С.В. Темерев, Б.И. Петров, О.Б. Логинова // Известия АГУ. № 3(55). 2007. С. 93–95.

12. Волков А.И. Большой химический справочник / А.И. Волков, И.М. Жарский. Минск: Современная школа, 2005. 607 с.



O.N. Popova, M.I. Degtev, S.I. Rogozhnikov

TIN (II) AND (IV) ION EXTRACTION IN NON-MIXING SYSTEM ANALGESINE-SALICYL-SULPHONIC ACID-HYDROCHLORIC ACID-WATER

Extraction of tin (II) and (IV) ions was investigated in non-mixing system analgesine-salicyl-sulphonic acid-hydrochloric acid-water. The conditions to form phases were determined under which tin (II) and (IV) ion recovery has the highest rate. The rate of tin ion recovery was shown to depend on acidity of water phase, concentration of salicyl-sulphonic acid and the amount of the salting-out agent. A mechanism to extract tin (II) and (IV) complexes was proposed.

Key words: extraction, stratified systems, antipyrin, sulfosalicylic acid, ions of tin (II) and (IV)

