

ОЦЕНКА ЭКСТРАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ВОДНЫХ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМ НА ПРИМЕРЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ КАДМИЯ (II) И ЦИНКА (II) ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

М.И. Дегтев, А.В. Станкова, Д.С. Кнутов, А.П. Медведев, М.Ю. Русских

Михаил Иванович Дегтев, Анастасия Вадимовна Станкова, Дмитрий Сергеевич Кнутов*, Александр Павлович Медведев, Мария Юрьевна Русских

Кафедра аналитической химии и экспертизы, Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь, Российская Федерация, 614990

E-mail: anchem@psu.ru, knutovds@yandex.ru*

Исследована способность диантипирилалканов к образованию жидкого двухфазного равновесия без органического растворителя в системах с органическими кислотами – бензойной (БК) и салициловой (СК). В большинстве случаев расслаивание систем достигается при соотношении реагент : кислота, равном 1 – 1,25 : 1 – 1,12, нагревании до 85 °С и в присутствии минеральных кислот (HCl, H₂SO₄). При этом объем органической фазы от 0,8 до 2,0 мл достаточен для практических целей, например, для экстракции макро- или микроколичеств ионов металлов. Установлено, что диантипирилметан (реагент, L) или его гомолог – пропилдиантипирилметан не образует расслаивания в системах с бензойной и салициловой кислотами в отсутствие растворов HCl или H₂SO₄. И, напротив, более основный реагент – гексилдиантипирилметан расслаивает растворы, содержащие указанные органические кислоты без участия HCl или H₂SO₄. В то же время введение последних обеспечивает расслаивание водных систем с участием всех реагентов – диантипирилметана, пропилдиантипирилметана, гексилдиантипирилметана. При этом объем органической фазы увеличивается до 2,0 мл и более. В оптимальных условиях расслаивания исследована экстракция макроколичеств ионов кадмия (II) и цинка (II). Лигандами служили хлорид- или сульфат-ионы. Определены оптимальные условия извлечения катионов металлов, состав и механизм извлекаемых комплексов. Соотношение гексилдиантипирилметан : металлы определено методом насыщения, которое оказалось равным ГД : Me²⁺ = 2 : 1. При таком соотношении органическая фаза становится твердой. Химический анализ экстракта при избытке гексилдиантипирилметана и бензойной кислоты на все компоненты показал соотношение гексилдиантипирилметан : H⁺ : Me²⁺ : Cl : БК = 4,0 : 3,9 : 1,0 : 4,3 : 2,2, что соответствует комплексу (L·H)₂[MeCl₄]·2ГД·НБК, сольватированному двумя молекулами бензоата гексилдиантипирилметания.

Ключевые слова: расслаивающиеся системы, бензойная и салициловая кислоты, диантипирилалканы, цинк, кадмий, степень извлечения, комплексные соединения, экстракция

EXTRACTION ABILITY ESTIMATION OF AQUEOUS STRATIFIED SYSTEMS ON EXAMPLE OF COPPER (I, II), CADMIUM AND ZINC EXTRACTION FROM HYDROCHLORIC ACID SOLUTIONS

M.I. Degtev, A.V. Stankova, D.S. Knutov, A.P. Medvedev, M.Yu. Russkikh

Mikhail I. Degtev, Anastasya V. Stankova, Dmitriy S. Knutov*, Aleksandr P. Medvedev, Mariya Yu. Russkikh

Department of Analytical Chemistry and Expertise, Perm State University, Bukireva st., 15, Perm, 614990, Russia

E-mail: anchem@psu.ru, knutovds@yandex.ru*

The ability of diantipyrylalkanes to form liquid two-phase equilibrium without an organic solvent in systems with organic acids - benzoic and salicylic has been investigated. In most cases, the separation of systems is achieved when the ratio of the reagent: acid is 1 – 1.25: 1 – 1.12, heated to 85 °C and in the presence of mineral acids (HCl, H₂SO₄). The volume of the organic phase from 0.8 to 2.0 ml is sufficient for practical purposes, for example, for the extraction of macro or micro

quantities of metal ions. It was established that diantipyrylmethane (reagent, L) or its homolog propyldianthipyrylmethane does not form stratification in systems with benzoic and salicylic acids in the absence of HCl or H₂SO₄ solutions. And, on the contrary, the more basic reagent - hexyldianthipyrylmethane stratifies solutions containing these organic acids without HCl or H₂SO₄. At the same time, the introduction of the latter provides the separation of aqueous systems with the participation of all reagents diantipyrylmethane, propyldianthipyrylmethane, and hexyldianthipyrylmethane. The volume of the organic phase is increased to 2.0 ml or more. The extraction of macroquantities of ions of cadmium (II) and zinc (II) was studied under optimal conditions of stratification. Chloride or sulfate ions served as ligands. The optimal conditions for the extraction of metal cations, the composition and mechanism of the extracted complexes were determined. The ratio of hexyldianthipyrylmethane : metal is determined by the saturation method, which turned out to be equal to hexyldianthipyrylmethane : Me²⁺ = 2 : 1. With this ratio, the organic phase becomes solid. Chemical analysis of the extract with an excess of hexyldianthipyrylmethane and benzoic acid for all components showed the ratio of hexyldianthipyrylmethane : H⁺ : Me²⁺ : Cl⁻ : benzoic acid = 4.0 : 3.9 : 1.0 : 4.3 : 2.2, which corresponds to the complex (RH)₂[MeCl₄]·2RH-benzoic acid, solvated by two molecules of hexyldianthipyrylmethane benzoate.

Key words: stratified systems, benzoic acid, salicylic acid, diantipyrylalkanes, zinc, cadmium, extraction rate, complex compounds, extraction

Для цитирования:

Дегтев М.И., Станкова А.В., Кнутов Д.С., Медведев А.П., Русских М.Ю. Оценка экстракционной способности водных расслаивающихся систем на примере извлечения ионов кадмия (II) и цинка (II) из солянокислых растворов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 11. С. 57–62

For citation:

Degtev M.I., Stankova A.V., Knutov D.S., Medvedev A.P., Russkikh M.Yu. Extraction ability estimation of aqueous stratified systems on example of copper (I, II), cadmium and zinc extraction from hydrochloric acid solutions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 11. P. 57–62

ВВЕДЕНИЕ

В начале 80-х годов прошлого столетия на кафедре аналитической химии Пермского государственного университета были выполнены аналитические работы по экстракции ионов металлов из водных расслаивающихся систем без органического растворителя. В качестве органического основания и органической кислоты (ОК) исследовали антипирин (АП) и монохлоруксусную кислоту (МХУК), которые оказались эффективными при извлечении многих катионов металлов [1, 2]. Показана экстракция ионов металлов из расслаивающихся систем, содержащих не только АП, но и его производное – диантипирилметан (ДАМ), его алкильные гомологи, а в качестве ОК – нафталин-2-сульфо кислоту (НСК), бензойную кислоту (БК), салициловую кислоту (СК), сульфосалициловую и другие [3-18]. В данной работе проведена сравнительная оценка экстракционной способности водных расслаивающихся систем с участием ДАМ, его алкильных гомологов (ДАА), БК и СК. Выявлены их преимущества и недостатки в сравнении с классической экстракцией «жидкость – жидкость».

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследованиях использовали товарные препараты HCl и H₂SO₄ квалификации «ч.д.а.», БК,

СК марки «ч.д.а.», ДАМ и его гомологи ПД – пропилидиантипирилметан. ГД – гексилдиантипирилметан синтезировали по известным методикам [19]. Растворы солей металлов концентрации 0,1-0,4 моль/л готовили растворением соответствующих навесок солей 3CdSO₄·8H₂O, CdCl₂·2,5H₂O, ZnCl₂, ZnSO₄·7H₂O в дистиллированной воде или в 0,1 М H₂SO₄ (HCl). Концентрацию растворов устанавливали комплексонометрически [21].

Расслаивание водных систем в присутствии ДАМ и его гомологов ПД и ГД осуществляли при нагревании на водяной бане до 85 °С. Концентрация реагентов и ОК была равной 0,1-0,125 моль/л в объеме водной фазы 20 мл. Нагревание проводили 10 мин, перемешивая содержимое пробирок по 40 с не менее 5 раз. После отстаивания водную фазу (ВФ) отделяли от органической (ОФ), растворяя последнюю в изопропиловом спирте или 4 М HCl. Далее проводили количественное определение катионов Cd²⁺, Zn²⁺ в обеих фазах комплексонометрически [21]. Для определения соотношения компонентов в извлекаемых комплексах ОФ насыщали в оптимальных условиях ионами металлов, растворяли в изопропанол или хлороформе, количественно переносили в мерную колбу на 25 мл, отбирали аликвоты по 5 мл и отдельно проводили определение ДАМ, его гомологов [10], хлорид и

бромид-ионов потенциометрически, БК и СК – титрованием 0,1 М раствором NaOH с индикатором бромкрезоловым зеленым. Для корректности результатов титрования определение кислотности проводили потенциометрически на автоматическом титраторе Mettler Toledo Т 70. Определение воды в ОФ проводили на анализаторе влажности (ОНАУСМВ-35) при фиксированной температуре (105 °С) и методом синхронного термического анализа (СТА).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Необходимо отметить, что при изучении системы, содержащей ДАМ и БК (СК) в различных отношениях L:БК (СК) от 1:4 и до 4:1 расслаивания не происходило. Такая же ситуация наблюдалась при замене ДАМ на его гомолог ПД. В случае применения гексилдиантипирилметана при соотношении L:БК (СК) = 1:1; 1,15:1; 1,25:1; 1:1,15; 1:1,25 при 85 °С происходило расслаивание водных систем с образованием ОФ объемом 1,2-1,6 мл. По-видимому, на процесс расслаивания влияет хорошая растворимость последней в воде. Влияние минеральных кислот (HCl, H₂SO₄) показало, что в присутствии ДАА водные растворы, содержащие БК (СК), а также HCl или H₂SO₄ в концентрациях > 0,1 моль/л обеспечивают расслаивание с образованием ОФ объемом 1,6-2,0 мл. Введение HCl в концентрациях 1,0 и 2,0 моль/л дает возможность понизить соотношение L:ОК до 1:1, что повышает эффективность применения систем в практических целях. Концентрация HCl влияет не только на объем ОФ, но и на распределение соответствующих солей L·HCl, L·HOOC₆H₅, L·HOOC₆H₅OH. Именно соотношением концентраций этих солей определяется механизм экстракции комплексных соединений, селективность и экстракционная емкость расслаивающейся системы.

Известно, что определяющей формой экстракции ацидокомплексов ионов металлов ДАА в СНCl₃ является протонированная форма реагента (L·H)X. Для извлечения комплексов внедрения необходима молекулярная форма свободного основания [19]. Для определения формы реагента, участвующего в процессе экстракции в водных расслаивающихся системах с участием ДАА, исследовано распределение ГД в присутствии БК, СК, п-ФСК и HCl. Полученные результаты приведены в табл. 1. Необходимо отметить, что эти данные получены при различных концентрациях ОК, постоянной концентрации реагента (0,125 моль/л) и 0,5 моль/л HCl. Невысокая концентрация HCl взята по причине уменьшения возможности перехода реагента в двухкислотную соль (L·2HCl).

Таблица 1

Зависимость концентрации ионов водорода, хлорид ионов реагента от соотношения реагент : органическая кислота в ОФ с ГДАМ (C(ГД) = 0,125 моль/л, C(ОК) = 0,125-0,375 моль/л, C(HCl) = 0,5 моль/л, V_{общ} = 20 мл)

Table 1. The dependence of hydrogen ions concentration, chloride ions reagent on reagen ratio : organic acid ratio in OF with GDAM (C(GD) = 0.125 mol/l, C(OA) = 0.125-0.375 mol/l, C(HCl) = 0.5 mol/l, V_{общ} = 20 ml)

ОК	L:ОК	C(H ⁺)	C(Cl ⁻)	C(ОК)	C(L)*
		МОЛЬ/Л			
БК	1 : 1	0,117	0,059	0,060	0,006
	1 : 2	0,119	0,058	0,063	0,005
	1 : 3	0,122	0,058	0,066	0,002
СК	1 : 1	0,124	0,058	0,067	0,003
	1 : 2	0,130	0,058	0,074	0,002
	1 : 3	0,132	0,058	0,077	0,002
п-ФСК	1 : 1	0,109	0,028	0,081	0,014
	1 : 2	0,115	0,028	0,089	0,012
	1 : 3	0,114	0,029	0,090	0,011

Примечание: *содержание ГД в водной фазе
Note: * content of GD in water phase

Как следует из табл. 1, с ростом концентрации ОК повышается общая кислотность ОФ по сравнению с расчетными значениями (H⁺)_{общ} для C(ГД), равной 0,125 моль/л. По-видимому, в ходе формирования ОФ возможен переход в нее свободной ОК за счет простого физического распределения. В таком случае уменьшение растворимости последней в воде будет способствовать ее переходу в ОФ. Так, например, более сильная п-фенолсульфокислота (п-ФСК), хорошо растворимая в воде, подавляет экстракцию HCl, вследствие чего ОФ преимущественно содержит соль реагента с п-ФСК (*pK_a*(БК) = 4,18; *pK_a*(СК) = 3,01 (I), 13,82 (II); *pK_a*(п-ФСК) = 0,58 (I), 8,70 (II) [13].

Содержание в экстракте хлорид-ионов уменьшается в ряду систем п-ФСК < СК ≤ БК, а концентрация ОК в ОФ возрастает в обратном порядке. То есть с ростом силы ОК возрастает ее извлечение в ОФ как за счет солеобразования с реагентом, так и за счёт физического распределения. В системах с кислотами (БК и СК) реагент переходит в хлоридную соль на 42-26%, а в соль ОК на 58-74% при 0,5 моль/л HCl. Из приведённых данных можно предположить, что экстракция хлоридных металлкомплексных анионов в системе ГД – СК (БК) – HCl – H₂O будет протекать полнее, чем в присутствии п-ФСК.

Результаты анализа ОФ вышеуказанных систем свидетельствуют о том, что содержание воды в присутствии БК не превышает 1,0±0,4; СК – 1,6±0,4; п-ФСК – 6,0±0,4 молекул. Наибольшее

количество воды в системе с п-ФСК также объясняет ее невысокую экстракционную способность в сравнении с БК или СК. Ниже приведены сведения об экстракции макроколичеств ионов цинка(II) и кадмия(II) в системах с участием БК и СК.

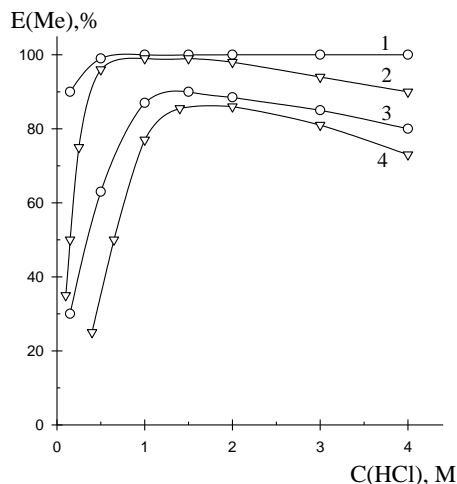


Рис. 1. Распределение 0,01 моль/л катионов Cd^{2+} и Zn^{2+} в системе ДАА – БК – HCl – H₂O (моль/л: C(ДАА)=0,125; C(БК)=0,10; V_{в.ф.}=20 мл) Cd^{2+} – 1,2; Zn^{2+} – 3,4; ГД – 1,3; ПД – 2,4
 Fig. 1. The distribution of 0.01 mol/dm³ cations of Cd^{2+} and Zn^{2+} in stratified system diantipyrylalkane (DAA) – benzoic acid (BA) – HCl – H₂O (mol/dm³: C(L)=0.125; C(BA)=0.10; V_(water phase)=20 ml) Cd^{2+} – 1.2; Zn^{2+} – 3.4; hexyldianthipyrylmethane – 1.3; propyldianthipyrylmethane – 2.4

Как следует из рис. 1, распределение катионов кадмия(II) и цинка(II) в системе ГД – БК – HCl – H₂O соответствует константам устойчивости их хлоридных комплексных анионов ($lg\beta(CdCl_4^{2-}) = 2,03$; $lg\beta(ZnCl_4^{2-}) = 0,92$ [5]). Ионы кадмия(II) полнее связываются в комплексные анионы, необходимые для образования комплекса с протонированной формой ГД, что и обеспечивает более высокий его коэффициент распределения. Замена ГД на его аналог ПД приводит к смещению кривой распределения ионов цинка(II) в более кислую область. Кривая извлечения ионов кадмия(II) практически не претерпевает изменений. Поскольку стабильное расслаивание в системе ДАМ – БК – HCl – H₂O существует только в узком интервале кислотности (1,5-2,0 моль/л HCl), то она будет неперспективной в экстракции указанных катионов. В пользу этого свидетельствуют низкие значения $D(Cd^{2+}) = 11,5$ и $D(Zn^{2+}) = 1,44$. В присутствии п-ФСК $D(Cd^{2+}) = 1,5$; $D(Zn^{2+}) = 0,5$.

При сравнении данных по экстракции ионов Cd^{2+} и Zn^{2+} с результатами, приведенными на рис. 2, видно, что расслаивающаяся система L – СК – HCl – H₂O по экстрагируемости ионов металлов близка к системе с БК. Однако, полнота экстракции

катионов наибольшая из растворов с БК. Так, в системе с СК извлечение ионов Zn^{2+} не превышает 82% и 60% с ПД и ДАМ соответственно. Коэффициент распределения ионов кадмия для ПД – 499, а для ДАМ не превышает 1,5 в условиях 1 моль/л HCl. С увеличением концентрации HCl до 1,5-2,0 моль/л экстракция элементов уменьшается, с одной стороны вследствие перехода реагента в нерастворимую двукислотную соль L-2HCl, а с другой – увеличением салицилатной соли реагента, оказывающей конкуренцию хлоридной соли.

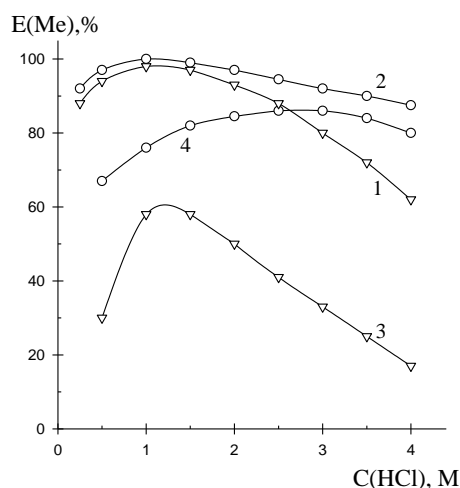
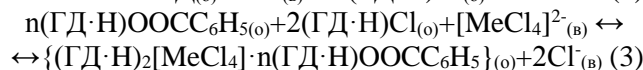
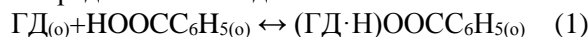


Рис. 2. Экстракция катионов Cd^{2+} и Zn^{2+} (0,01 M) в расслаивающейся системе ДАА – СК – HCl – H₂O (моль/л: [ДАА]=0,125; [СК]=0,10; V_{в.ф.} = 20 мл) Cd^{2+} – 1,2; Zn^{2+} – 3,4; ДАМ – 1,3; ПД – 2,4
 Fig. 2. Extraction of cationes of Cd^{2+} and Zn^{2+} (0.01 mol/dm³) in stratified system diantipyrylalkane (DAA) – salicylic acid (SA) – HCl – H₂O (mol/dm³: [DAA]=0.125; [SA]=0.10; V_(water phase)= 20 ml) Cd^{2+} – 1.2; Zn^{2+} – 3.4; hexyldianthipyrylmethane – 1.3; propyldianthipyrylmethane – 2.4

Сравнив константы протонирования ДАА: $pK_{H^+}(ДАМ) = 2,10$; $pK_{H^+}(ПД) = 3,25$; $pK_{H^+}(ГД) = 3,55$ [19], можно сделать вывод о том, что с увеличением основности реагентов их способность к расслаиванию водных растворов, содержащих ОК с константой ионизации $n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-3}$ [13], значительно увеличивается. По экстракционной способности ионов Cd^{2+} и Zn^{2+} реагенты расположены в последовательности ГД > ПД > ДАМ (рис. 1 и 2). Таким образом, процессы, протекающие в расслаивающихся системах, с участием, например, ГД, БК, HCl и раствора соли металла (ионы Cd^{2+} , Zn^{2+}), можно представить в виде:



То есть, БК во внутреннюю сферу комплекса не входит, а выступает в качестве сольватирующего агента по отношению к извлекающимся комплексам. В таком случае, если в приведенной системе насыщать при оптимальной концентрации хлороводородной кислоты ионами металла основные компоненты ГД и БК, то, согласно методу насыщения, будет образовываться, комплекс $(ГД \cdot Н)_2[MeCl_4]$. При этом БК будет переходить в водную фазу, а металлгалогенидные комплексы будут выделяться в осадок. Действительно, полученная зависимость $E(Cd, \%) - C(ГД)/C(Cd)$ свидетельствует об отношении ГД : ион $Cd(II)$ в комплексе, равном 2,00–2,16. При таком отношении ОФ становится твердой. Химический анализ твер-

дой фазы, растворенной в $CHCl_3$, показал отношение компонентов ГД : H^+ : Cd^{2+} : $Cl^- = 5,4 : 5,8 : 2,5 : 10,2$. То есть исследуемый катион металла переходит в ОФ в виде ацидокомплекса $(ГД \cdot Н)_2[MeCl_4]$. Отсутствие БК в составе комплекса подтверждено изменением отношения концентрации БК к иону Cd^{2+} от 1 до 4. При этом соотношение ГД : ион Cd^{2+} оставалось постоянным 1 : 1 при их концентрации 0,05 моль/л и $C(HCl)=1$ моль/л. Изменение $C(БК)$ от 0,1 до 0,4 моль/л не влияло на степень извлечения катионов.

Таким образом, бензоат гексилдиантипирилметания обладает не только свойствами фазообразователя, но и свойствами «экстрагента-разбавителя», извлекающего металлкомплексные анионы.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. Дегтев М.И., Рогожников С.И., Попова О.Н. Экстракция в расслаивающихся системах антипирина и его производных. Антипирин и диантипирилалканы как экстракционные реагенты. Саарбрюккен: LAP LAMBERT Academic Publishing. 2013. 125 с.
2. Петров Б.И., Денисова С.А., Леснов А.Е. Межфазные равновесия и распределение комплексов металлов в системе вода – диантипирилгептан – нафталинсульфокислота. *Журн. неорг. химии*. 1999. Т. 44. Вып. 1. С. 141–143.
3. Дегтев М.И., Денисова С.А., Порошина Н.В. Экстракционные возможности новой расслаивающейся системы вода–гексилдиантипирилметан–бензойная кислота–неорганическая кислота. Сб. тр. Технология и промышленная экология неорганических материалов. Пермь. 2003. Вып. 6. С. 89–95.
4. Дегтев М.И., Аликина Е.Н. Изучение экстракции ионов кобальта(II) и цинка расплавами смесей диантипирилалканов и бензойной кислоты. *Журн. неорг. химии*. 2010. Т. 55. Вып. 1. С. 136–140.
5. Аликина Е.Н., Дегтев М.И. Сравнительная характеристика расслаивающихся систем, содержащих диантипирилалканы и производные бензойной кислоты. *Актуал. пробл. гуманитар. и естеств. наук*. 2009. Вып. 2. С. 13–18.
6. Дегтев М.И., Аликина Е.Н. Изучение экстракции ионов кобальта (II) и цинка расплавлением систем диантипирилалкана и бензойной кислоты. *Журн. неорг. химии*. 2010. Т. 55. Вып. 1. С. 136–140.
7. Дегтев М.И., Аликина Е.Н., Порошина Н.В. Экстракционные возможности новых расслаивающихся систем без органического растворителя. *Вестн. Перм. ун-та. «Химия»*. 2011. Вып. 1. С. 51–59.
8. Денисова С.А., Кудряшова О.С., Леснов А.Е. Фазовые и экстракционные равновесия в системах вода – диантипирилбутан – нафталин-2-сульфокислота. *Вестн. Перм. ун-та. «Химия»*. 2011. Вып. 1. С. 66–70.
9. Аликина Е.Н., Русинова А.Ю. Экстракция меди (II) в расслаивающихся системах аминбензойная кислота – хлороводородная кислота – вода. *Вестн. Перм. ун-та. «Химия»*. 2013. Вып. 1. С. 21–28.
10. Рогожников С.И., Дегтев М.И., Попова О.Н. Применение расслаивающейся системы антипирин – сульфосалициловая кислота – вода для извлечения и определения некоторых ионов металлов. *Вестн. Перм. ун-та. «Химия»*. 2013. Вып. 1. С. 89–100.
1. Degtev M.I., Rogozhnikov S.I., Popova O.N. Extraction in stratified systems of antipyrine and its derivatives. Antipyrine and diantipirilalkanes as extraction reagents. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing. 2013. 125 p. (in Russian).
2. Petrov B.I., Denisova S.A., Lesnov A.E. Interphase equilibria and distribution of metal complexes in the system water – diantipyrilheptane – naphthalene sulfonic acid. *Zhurn. Neorg. Khim.* 1999. V. 44. N 1. P. 141–143 (in Russian).
3. Degtev M.I., Denisova S.A., Poroshina N.V. Extraction capabilities of the new water – hexyldiantipyrilmethane – benzoic acid – inorganic acid stratifying system. Coll. Sci. Papers «Technology and industrial ecology of inorganic materials». Perm': Perm. Gos. Un-t. 2003. N 6. P. 89–95 (in Russian).
4. Degtev M.I., Alikina E.N. Extraction of cobalt(II) and zinc ions by the molten mixtures of diantipyrilalkanes and benzoic acid. *Zhurn. Neorg. Khim.* 2010. V. 55. N 1. P. 136–140 (in Russian).
5. Alikina E.N., Degtev M.I. Comparative characteristics of exfoliating systems containing diantipyrilalkanes and benzoic acid derivatives. *Akt. Probl. Gum. Est. Nauk.* 2009. N 2. P. 13–18 (in Russian).
6. Degtev M.I., Alikina E.N. Study of the extraction of cobalt (II) ions and zinc by melting systems of diantipyrilalkane and benzoic acid. *Zhurn. Neorg. Khim.* 2010. V. 55. N 1. P. 136–140 (in Russian).
7. Degtev M.I., Alikina E.N., Poroshina N.V. Extraction capabilities of new exfoliated systems without an organic solvent. *Vestn. Perm. Un-ta. Khimiya.* 2011. N 1. P. 51–59 (in Russian).
8. Denisova S.A., Kudryashova O.S., Lesnov A.E. Phase and extraction equilibria in the systems water - diantipyrilbutane - naphthalene-2-sulfonic acid. *Vestn. Perm. Un-ta. Khimiya.* 2011. N 1. P. 66–70 (in Russian).
9. Alikina E.N., Rusinova A.Yu. Extraction of copper (II) in exfoliating systems aminbenzoic acid - hydrochloric acid - water. *Vestn. Perm. Un-ta. Khimiya.* 2013. N 1. P. 21–28 (in Russian).
10. Rogozhnikov S.I., Degtev M.I., Popova O.N. The use of the exfoliating system antipyrine - sulfosalicylic acid - water for the extraction and determination of certain metal. *Vestn. Perm. Un-ta. Khimiya.* 2013. N 1. P. 89–100 (in Russian).

11. Дегтев М.И., Чегодаева С.В. Экстракция хлоридных ацидокомплексов марганца (II) диантипирилалканами из растворов, содержащих салициловую кислоту, воду и высаливатель. *Фунд. иссл.* 2011. Вып. 12. Ч. 2. С. 405–409.
12. Kasatkin I.A., Degtev M.I., Toropov L.I. Liquid extraction of palladium (II) in diantipyrilalkan – benzoic acid – HCl – H₂O straying systems. *Mend. Comm.* 2015. V. 25 (5). P. 391–392.
13. Дегтев М.И., Юминова А.А., Аликина Е.Н. Расслаивающаяся система антипирин – сульфосалициловая кислота – вода для извлечения и определения макроколичеств ионов индия (III). *Вода: химия и экология.* 2014. Вып. 1. С. 86–91.
14. Дегтев М.И., Юминова А.А., Максимов А.С. Способ концентрирования микроколичеств галлия, индия, железа (III), скандия и таллия (III) без применения органического растворителя. *Вода: химия и экология.* 2015. Вып. 10. С. 73–80.
15. Дегтев М.И., Попова О.Н., Юминова А.А. Фазовые равновесия и константы распределения ионов металлов в системах диантипирилалкан – органическая кислота – вода. *Журн. физич. химии.* 2014. Т. 88. Вып. 7/8. С. 1239–1242.
16. Дегтев М.И., Попова О.Н., Аликина Е.Н. Экстракция хлоридных комплексов ионов олова (II) диантипирилалканами в расслаивающейся системе с салициловой кислотой. *Фунд. иссл.* 2011. Вып. 8. С. 198–201.
17. Амиджанов А.А., Дегтев М.И., Юминова А.А., Попова О.Н. Диантипирилалканы – эффективные реагенты в расслаивающихся системах с бензойной и салициловой кислотами. *Изв. Акад. наук Респ. Таджикистан.* 2014. Вып. 1. С. 76.
18. Дегтев М.И., Юминова А.А., Амиджанов А.А., Максимов А.С. Расслаивающиеся системы антипирин, сульфосалициловой кислоты, сульфата натрия и воды для извлечения макроколичеств ионов металлов. *Докл. Акад. наук Респ. Таджикистан.* 2014. Т. 57. Вып. 4. С. 315.
19. Дегтев М.И., Попова О.Н. Экстракция ионов металлов диантипирилметаном и его аналогами. Пермь.: Перм. гос. нац. иссл. ун-т. 2012. 236 с.
20. Дегтев М.И., Мельников П.В. Диантипирилметан и его гомологи в химии экстракции иттрия, скандия и редкоземельных элементов. *Вестн. Перм. ун-та. «Химия».* 2011. Вып. 1. С. 30–50.
21. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия. 1970. 360 с.
11. Degtev M.I., Chegodaeva S.V. Extraction of manganese (II) chloride acid complexes with diantipyrilalkanes from solutions containing salicylic acid, water and salinator. *Fund. Issl.* 2011. N 12. Pt. 2. P. 405–409 (in Russian).
12. Kasatkin I.A., Degtev M.I., Toropov L.I. Liquid extraction of palladium (II) in diantipyrilalkan – benzoic acid – HCl – H₂O straying systems. *Mend. Comm.* 2015. V. 25 (5). P. 391–392 (in Russian).
13. Degtev M.I., Yuminova A.A., Alikina E.N. Stratifying system antipyrine – sulfosalicylic acid – water for extraction and determination macro quantities of indium (III) ions. *Voda: Khim. Ekol.* 2014. N 1. P. 86–91 (in Russian).
14. Degtev M.I., Yuminova A.A., Maksimov A.S. The method of concentration of microquantities of gallium, indium, iron (III), scandium and thallium (III) without the use of an organic solvent. *Voda: Khim. Ekol.* 2015. N 10. P. 73–80 (in Russian).
15. Degtev M.I., Popova O.N., Yuminova A.A. Phase equilibria and distribution constants of metal ions in the systems diantipyrilalkane - organic acid – water. *Zhurn. Fizich. Khim.* 2014. V. 88. N 7/8. P. 1239–1245 (in Russian).
16. Degtev M.I., Popova O.N., Alikina E.N. Extraction of chloride complexes of tin (II) ions by diantipyrilalkanes in a layered system with salicylic acid. *Fund. Issl.* 2011. N 8. P. 198–201 (in Russian).
17. Aminjanov A.A., Degtev M.I., Yuminova A.A., Popova O.N. Diantipyrilalkanes – effective reagents in stratifying systems with benzoic and salicylic acids. *Izv. Akad. Nauk Resp. Tadjhikistan.* 2014. N 1. P. 76 (in Russian).
18. Degtev M.I., Yuminova A.A., Amindjanov A.A., Maksimov A.S. Stratifying systems of antipyrine, sulfosalicylic acid, sodium sulfate and water for extraction of macro-quantities of metal ions. *Dokl. Akad. Nauk Resp. Tadjhikistan.* 2014. V. 57. N 4. P. 315 (in Russian).
19. Degtev M.I., Popova O.N. Extraction of metal ions with diantipyrilmethane and its analogues. Perm: Permsk. Gos. Nats. Issl. Un-t. 2012. 236 p. (in Russian).
20. Degtev M.I., Mel'nikov P.V. Diantipyrilmethane and its homologues in the chemistry of extraction of yttrium, scandium and rare earth elements. *Vestn. Perm. Un-ta. Khimiya.* 2011. N 1. P. 30–50 (in Russian).
21. Shvartsenbakh G., Flashka G. Complexometric titration. M.: Khimiya. 1970. 360 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 19.02.2019
Принята к опубликованию 15.10.2019

Received 19.02.2019
Accepted 15.10.2019