

**ИЗУЧЕНИЕ АНИОНООБМЕННОЙ ЭКСТРАКЦИИ НЕКОТОРЫХ
АНИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА (III) ОРГАНИЧЕСКИМИ
РАСТВОРАМИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ**

Ю. И. Матюшкина, А. А. Шабарин

Юлия Ивановна Матюшкина (автор для связи), Шабарин Александр
Александрович

Кафедра общей и неорганической химии, Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Мордовский государственный
университет им. Н. П. Огарева», ул. Большевикская, д. 68, г. Саранск,
Республика Мордовия, Российская Федерация, 430005.

E-mail: yrusyaeva@mail.ru (автор для связи), shab_aa@mail.ru

Телефон (не будет опубликовано): +79176925585, +79050091582

Изучена анионообменная экстракция салицилатных, тиосульфатных и роданидных комплексов железа (III) растворами хлоридов четвертичных аммониевых солей (ЧАС) в органических растворителях (толуоле, четыреххлористом углероде, этилацетате, изобутиловом спирте, нитробензоле). Состав анионных комплексов железа (III) установлен на основе анализа градуировочных зависимостей $E = f(pCFe(III))$, построенных по растворам железа (III) на фоне различных содержаний роданид-, тиосульфат- и салицилат-ионов, и значения крутизны электродной функции. Индикаторным служил ионоселективный электрод с мембраной на основе нитробензольного раствора бромида тетрадециламмония. Раствор, содержащий хлориды алкилдиметилбензиламмония и алкилдиметилэтилбензиламмония, и соответствующий органический растворитель, смешивались в соотношении 1:1. Далее отбирался

органический слой, содержащий ЧАС. При его контакте с водными растворами анионных комплексов железа (III) осуществлялась анионообменная экстракция. Количественно процесс экстракции оценен с использованием коэффициента распределения (D), величина которого рассчитана с учетом концентрации железа (III) в водной фазе до и после экстракции. Содержание железа (III) в растворах определено спектрофотометрически ($\lambda = 440$ нм). Установлено, что значение коэффициента распределения зависит от величины диэлектрической проницаемости (ϵ) органического растворителя. В ряду толуол - четыреххлористый углерод – этилацетат - изобутиловый спирт - нитробензол диэлектрическая проницаемость увеличивается. В такой же последовательности возрастает и D для всех изученных комплексных ионов железа (III). Причем, уменьшение концентрации экстрагируемой частицы приводит к незначительному снижению величины коэффициента распределения. Существенное влияние на экстракционную способность оказывают состав и устойчивость комплексного иона железа (III).

Ключевые слова: экстракция, анионные комплексы железа (III), четвертичные аммониевые соли, коэффициент распределения.

UDK 543:542.61:54-386

STUDY OF ANION EXCHANGE EXTRACTION OF SOME ANIONIC COMPLEXES OF IRON (III) BY ORGANIC SOLUTIONS OF QUADERIC AMMONIUM SALTS

Yu. I. Matyushkina, A. A. Shabarin

Yulia I. Matyushkina (автор для связи), Alexandr A. Shabarin

Ph.D. in Chemistry, associated professor of General and Inorganic Chemistry department, N. P. Ogarev Mordovia State University.

E-mail: yrusyaeva@mail.ru (автор для связи), shab_aa@mail.ru

*The anion-exchange extraction of salicylate, thiosulphate and thiocyanate iron (III) complexes by solutions of quaternary ammonium salts (QAS) chlorides in organic solvents (toluene, carbon tetrachloride, ethyl acetate, isobutyl alcohol, nitrobenzene) was studied. The composition of the iron (III) anionic complexes was established by the analysis of the calibration curves $E = f(pC_{Fe(III)})$ constructed from iron (III) solutions against the background of various contents of thiocyanate, thiosulphate and salicylate ions and the steepness of the electrode function. As an indicator electrode was used the ion-selective electrode with a membrane, which based on a nitrobenzene solution of tetradecylammonium bromide. The solution containing of **alkyldimethylbenzylammonium chloride** and **alkyldimethylethylbenzylammonium chloride** and the corresponding organic solvent were mixed in a ratio 1: 1. An organic layer containing the QAS was selected. The anion-exchange extraction was provided in contact with aqueous solutions of Fe(III) anionic complexes. The extraction process is estimated quantitatively using a distribution coefficient (D), the value of D is calculated taking into account the iron (III) concentration in the aqueous phase before and after extraction. The content of iron (III) in solutions is determined spectrophotometrically ($\lambda = 440$ nm). It is established that the value of the distribution coefficient depends on the permittivity (ϵ) of the organic solvent. In the row toluene - carbon tetrachloride - ethyl acetate - isobutyl alcohol - nitrobenzene, the permittivity increases. In the same sequence, D increases for all studied complex iron(III) ions. Moreover, a decrease in the concentration of the extracted particle leads to an insignificant decrease the value of the distribution coefficient. The composition and stability of the complex iron (III) ion have a significant effect on the extraction activity.*

Key words: extraction, anionic complexes of iron (III), quaternary ammonium salts, distribution coefficient.

ВВЕДЕНИЕ

Высшие четвертичные аммониевые соли (ЧАС) являются эффективными анионообменными экстрагентами, используются в качестве электродноактивных веществ в ионоселективных электродах [1]. Причем, общие закономерности поведения и классификация ионометрических и экстракционных систем идентичны [2].

Системы, в которых одна из фаз представляет собой раствор высшей ЧАС в органическом растворителе, а вторая - водный раствор соли металла на фоне лиганда, являются сложными с точки зрения описания экстракционных равновесий [3]. В [4, 5] показано, что в зависимости от природы металла и лиганда могут экстрагироваться либо однозарядные анионные комплексы, либо двухзарядные.

Для большинства металлов количественные характеристики экстракционного процесса в справочной и научной литературе практически отсутствуют. Поэтому целью работы явилось изучение экстракции некоторых анионных комплексов железа (III) органическими растворами хлоридов четвертично – аммониевых солей, а также расчет коэффициентов распределения комплексов железа (III).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе применяли реактивы марок х.ч., ч.д.а., растворы которых готовили по точной навеске. В качестве источника ЧАС использовали раствор, содержащий хлорид алкилдиметилбензиламмония ($R-N^+(CH_3)_2-CH_2C_6H_5-Cl$, где R – прямая алкильная цепочка, в основном $C_{12}-C_{14}$) и хлорид алкилдиметилэтилбензиламмония ($R-N^+(CH_3)_2-CH_2-CH_2C_6H_5-Cl$).

Исходный раствор железо - аммонийных квасцов готовили по методике [6], с последующим установлением точной концентрации комплексонометрическим титрованием [7].

Потенциометрические измерения проводили с помощью микропроцессорного лабораторного потенциометра HI 2211 (HANNA, Германия) с электродной парой, состоящей из вспомогательного хлоридсеребряного и индикаторного электродов. В качестве электрода, обратимого к анионным комплексам железа (III), выступал ионоселективный электрод (ИСЭ) с жидкостной мембраной на основе 10^{-2} М нитробензольного раствора бромида тетрадециламмония, изготовленный согласно [8]. Содержание катионов четвертично – аммониевых солей в водных растворах определяли потенциометрическим титрованием тетрафенилборатом натрия с применением в качестве детектора ИСЭ на основе тетрафенилбората тетрабутиламмония (ТБАТФБ) [9]. Точную концентрацию ТФБН устанавливали потенциометрическим титрованием 10^{-2} М раствором AgNO_3 с серебряным электродом. Для определения содержания хлорид – ионов в растворах применяли потенциометрическое титрование раствором AgNO_3 с использованием серебряного электрода.

Для осуществления анионообменной экстракции первоначально смешивали по 100 мл раствора, содержащего ЧАС, и соответствующего органического растворителя (толуола (ТЛ), четыреххлористого углерода (ЧХУ), этилацетата (ЭА), изобутилового спирта (ИБС), нитробензола (НБ)) и выдерживали смесь в течение 1 сут. Далее отделяли органическую фазу, содержащую четвертично – аммониевые соли. Водные растворы анионных комплексов железа (III) готовили следующим образом: в мерную колбу вместимостью 50,0 мл добавляли 5,00 мл $8,3 \cdot 10^{-3}$ М раствора железо – аммонийных квасцов, затем необходимый для эффективного комплексообразования объем раствора лиганда (2,00 мл 3 М NH_4SCN , 0,650 мл 1 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ или 4,150 мл 0,1 М $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COONa}$) и доводили объем дистиллированной водой до метки.

Для проведения анионообменной экстракции смешивали 5,00 мл $8,3 \cdot 10^{-4}$ М раствора соответствующего комплекса железа (III) с 5,00 мл органической фазы, содержащей ЧАС в определенном растворителе. Смесь выдерживали в

течение 30 мин. Концентрацию железа (III) в водной фазе определяли спектрофотометрически (при $\lambda = 440$ нм) и рассчитывали величину коэффициента распределения по формуле:

$$D = C_o/C_v,$$

где C_o – концентрация Fe (III) в органической фазе, моль/л; C_v – концентрация Fe (III) в водном растворе после наступления равновесия, моль/л. Градуировочный график зависимости оптической плотности (A) растворов от концентрации железа (III) линеен в интервале 1-10 мкг Fe (III) и подчиняется уравнению: $A = -0,16 + 0,92 \cdot C$, $r = 0,999$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что ионы железа (III) с роданид-, тиосульфат- и салицилат-ионами образуют комплексные ионы различного состава [10]. В качестве комплексообразующих веществ выбраны роданид аммония, тиосульфат и салицилат натрия, концентрацию которых в исследуемых растворах варьировали в интервалах, соответственно, $0,03 \div 0,60$, $0,01 \div 0,29$, $2 \cdot 10^{-3} \div 3,9 \cdot 10^{-2}$ моль/л. По градуировочным растворам железа (III) на фоне указанного количества лигандов получены зависимости $E = f(pCFe(III))$, свидетельствующие об анионной функции. Электрохимические характеристики электрода (линейный диапазон градуировочного графика (ЛДГГ), предел обнаружения (ПО)) на фоне оптимальных концентраций комплексообразующих веществ (С, моль/л) представлены в таблице 1. Принимая во внимание значения крутизны (S) электродной функции $E = f(pCFe(III))$, состав потенциалопределяющих ионов следующий: $[Fe(H_2O)(SCN)_5]^{2-}$, $[Fe(H_2O)_2(S_2O_3)_2]^-$, $[Fe(H_2O)_2(Sal)_2]^-$.

Анализ раствора, содержащего хлориды алкилдиметилбензиламмония и алкилдиметилэтилбензиламмония, показал уменьшение концентрации ЧАС после контактирования раствора с органическими растворителями, что свидетельствует о переходе хлоридов ЧАС в органическую фазу (табл.2). Так, исходная концентрация катионов

ЧАС в растворе составляла $(1.96 \pm 0.03) \cdot 10^{-2}$ моль/л, хлорид – ионов – $(1.94 \pm 0.04) \cdot 10^{-2}$ моль/л. После экстракции во всех случаях наблюдается уменьшение содержания контролируемых ионов в водном растворе. Следует отметить, что практически полностью ЧАС проэкстрагировали изобутиловый спирт и нитробензол.

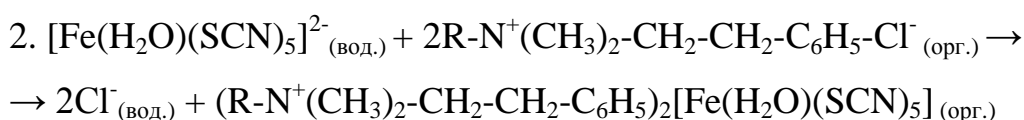
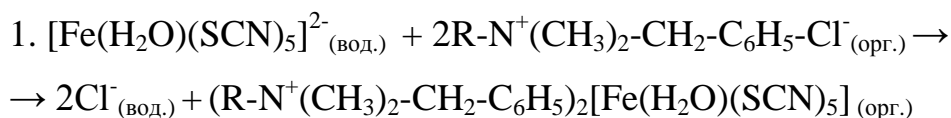
Таблица 1

Характеристики жидкостных ИСЭ

Table 1. Characteristics of liquid ISE

Хар-ки ИСЭ	С, моль/л		
	NH ₄ SCN:	Na ₂ S ₂ O ₃ :	NaSal:
	0,12	0,06	$2.9 \cdot 10^{-2}$
S, мВ/рС	32±2	55±2	60±2
ЛДГГ, ед. рС	2÷4	2,4÷5,4	2,4÷4,4
ПО, моль/л	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$

Очевидно, что основной причиной увеличения экстрагируемости хлоридов ЧАС является возрастание диэлектрической проницаемости (ϵ) растворителя (табл.2). Поэтому можно утверждать, что при контакте органической фазы, содержащей хлориды ЧАС, и водных растворов анионных комплексов железа (III), будет происходить анионообменная экстракция. Ее химизм на примере $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{SCN})_5]^{2-}$ можно выразить следующими уравнениями:



**Содержание катионов ЧАС и Cl⁻ – ионов
в водных растворах (n=3; P=0,95)**

**Table 2. The content of the cations of QAS
and Cl⁻ ion in aqueous solutions (n = 3, P = 0,95)**

Растворитель, (ε) [10]	С, моль/л	
	катионов ЧАС	Cl ⁻ -ионов
ТЛ (2,0 ÷ 2,4)	$(1,80 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$	$(1,82 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$
ЧХУ (2,23)	$(1,73 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$	$(1,76 \pm 0,06) \cdot 10^{-2}$
ЭА (6,02)	$(1,37 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$	$(1,38 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$
ИБС (17,7)	$(4,80 \pm 0,18) \cdot 10^{-3}$	$(5,0 \pm 0,12) \cdot 10^{-3}$
НБ (35,7)	$(3,30 \pm 0,10) \cdot 10^{-3}$	$(3,40 \pm 0,13) \cdot 10^{-3}$

Количественно процесс экстракции оценивали расчетом коэффициента распределения (D), определяя концентрацию железа (III) в водной фазе до и после экстракции (табл. 3). Так, при использовании в качестве органического растворителя толуола и четыреххлористого углерода, диэлектрические проницаемости которых примерно равны, значения D также близки ($0,43 \div 0,55$ – при экстракции роданидного; $0,21 \div 0,3$ – при экстракции тиосульфатного; $0,63 \div 0,79$ – при экстракции салицилатного комплексов железа (III)). В случае более полярного этилацетата коэффициент распределения увеличивается в $10 \div 20$ раз, а при использовании изобутилового спирта и нитробензола возрастает примерно в $10 \div 30$ раз (табл. 3). Следует отметить, что при уменьшении концентрации железа (III) в 20 раз значение D незначительно снижается: для четыреххлористого углерода – примерно в 1,6 раза, для нитробензола – примерно в 1,1 раза.

Экспериментально установлено, в ряду $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Sal})_2]^-$ - $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{SCN})_5]^{2-}$ - $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$ величина D убывает для всех изученных систем. Так, для изобутилового спирта при переходе от салицилатного комплекса к роданидному и далее к тиосульфатному значение

D уменьшается соответственно в 1,1 и в 1,5 раза. В случае толуола уменьшение D составляет 1,4 и 1,9 раза.

Таблица 3

Коэффициенты распределения анионных комплексов железа (III)

(n=3; P=0,95; C_{Fe(III)исх.} = 8,3·10⁻⁴ моль/л)

Table 3. The distribution coefficients of anionic complexes of iron (III)

(n = 3; P = 0,95; C_{Fe (III) out} = 8,3 · 10⁻⁴ mol/l)

Анионный комплекс железа	Р-ль	D	S _r
[Fe(H ₂ O) ₂ (Sal) ₂] ⁻	ТЛ	0,63 ± 0,06	0,04
	ЧХУ	0,790 ± 0,023	0,013
	ЭА	6,14 ± 0,13	0,009
	ИБС	8,05 ± 0,12	0,006
	НБ	12,8 ± 0,3	0,010
Fe(H ₂ O)(SCN) ₅] ²⁻	ТЛ	0,43 ± 0,02	0,02
	ЧХУ	0,55 ± 0,04	0,03
	ЭА	4,57 ± 0,14	0,013
	ИБС	7,2 ± 0,4	0,02
	НБ	8,2 ± 0,5	0,02
[Fe(H ₂ O) ₂ (S ₂ O ₃) ₂] ⁻	ТЛ	0,21 ± 0,04	0,08
	ЧХУ	0,30 ± 0,01	0,010
		0,21 ± 0,02*	0,03
	ЭА	4,3 ± 0,4	0,04
	ИБС	5,0 ± 0,9	0,07
	НБ	6,14 ± 0,13	0,009
5,57 ± 0,14*		0,010	

* исходная концентрация Fe (III) равна 4,15·10⁻⁵ моль/л.

Наблюдаемая закономерность может быть связана как с устойчивостью соответствующих комплексов железа (III) в водных растворах, так и с их гидрофобностью. Так, $K_{уст.}[Fe(Sal)_2]^- = 1,58 \cdot 10^{27}$, $K_{уст.}[Fe(SCN)_5]^{2-} = 1,7 \cdot 10^4$ [10], значение $K_{уст.}[Fe(S_2O_3)_2]^-$ в литературе не найдено. Для салицилатного и роданидного комплексов железа (III) определенные корреляции прослеживаются: чем устойчивее соответствующий анионный комплекс, тем выше его склонность к экстракции, и тем больше значение D . Но объяснять рост величины D за счет только увеличения устойчивости комплекса неправомерно. Вероятно, в ряду $[Fe(H_2O)_2(Sal)_2]^-$ - $[Fe(H_2O)(SCN)_5]^{2-}$ - $[Fe(H_2O)_2(S_2O_3)_2]^-$ уменьшается гидрофобность ионов, что и является основной причиной уменьшения склонности к экстракции.

ВЫВОДЫ

Таким образом, изучена анионообменная экстракция салицилатных, роданидных и тиосульфатных комплексов железа (III) органическими растворами четвертично-аммониевых солей. Показана зависимость величин коэффициентов распределения от состава, устойчивости и концентрации комплексов железа (III), а также от значения диэлектрической проницаемости органического растворителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гулевич А. Л., Кийко Т. Н., Кулак А. А., Рахманько Е. М., Булак Т. В. Анионообменная экстракция галоацетат-анионов высшими четвертичными аммониевыми солями. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2003. Т. 46. Вып. 5. С. 55-57.
2. Шипуло Е. В., Костицына М. В., Дунаева А. А., Владимирова Е. В. От экстракции к ионометрии. *Рос.хим. журнал*. 2008. Т.52. № 2. С. 52-59.
3. Гулевич А. Л., Горбацевич Г. И., Трофименко Е. Е. Анионообменная экстракция тиоцианатных комплексов металлов

- подгруппы цинка высшими ЧАС. *Вестник Белорусского гос. ун-та. Сер. 2. Химия. Биология. География.* 2013. № 3. С. 8-11.
4. **Гулевич А. Л., Трофименко Е. Е.** Расчет равновесий в экстракционных анионообменных системах с участием металлокомплексных анионов. *Вестник Белорусского гос. ун-та. Сер. 2. Химия. Биология. География.* 2013. № 1. С. 40-43.
 5. **Рахманько Е. М., Марковская М. С., Станишевский Л. С., Зубенко Ю. С., Цыганов А. Р.** Анионообменная экстракция нитрат-анионов высшими четвертичными аммониевыми солями различного строения. *Вестник Белорусского гос. ун-та. Сер. 2. Химия. Биология. География.* 2008. № 3. С. 18-23.
 6. **Коростелев П. П.** Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука. 1964. 399 с.
 7. Комплексометрия. Теоретические свойства и практическое применение. М.: Госуд. научно-техн. изд. хим. литер. 1958. 248 с.
 8. **Русяева Ю. И., Шабарин А. А., Лазарева О. П.** Ионметрическое определение молибдена (VI). *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2010. Т. 53. Вып. 12. С. 20-23.
 9. **Гурьев И. А., Зюзина Л. Ф., Шабарин А. А.** Проточно-инжекционное определение некоторых азотсодержащих лекарственных препаратов. *Журн. аналит. химии.* 1998. Т. 53. № 10. С. 1098-1102.
 10. **Лурье Ю.Ю.** Справочник по аналитической химии. М.: «Альянс». 2007. 448 с.

REFERENCES

1. **Gulevich A. L., Kiyko T. N., Kulak A. A., Rakhmanko E. M., Bulak T. V.** Anion-exchange extraction of haloidacetate anions by higher quaternary ammonium salts. *Izv. universities. Chemistry and Chem. technology.* 2003. Т. 46. Issue. 5. P. 55-57. (in Russian).
2. **Shipulo E. V., Kostitsyna M. V., Dunaeva A. A., Vladimirova E. V.**

From extraction to ionometry. Rus. chem. Journal. 2008. T. 52. № 2. P. 52-59. (in Russian).

3. **Gulevich A. L., Gorbatshevich G. I., Trofimenko E. E.** Anion-exchange extraction of thiocyanate metal complexes of the zinc subgroup by higher QAS. Messenger of the Belarusian state. University. Ser. 2. Chemistry. Biology. Geography. 2013. № 3. P. 8-11. (in Russian).

4. **Gulevich A. L., Trofimenko E. E.** Calculation of equilibria in extraction anion-exchange systems involving metal complex anions. Messenger of the Belarusian state. University. Ser. 2. Chemistry. Biology. Geography. 2013. No. 1. P. 40-43. (in Russian).

5. **Rakhmanko E. M., Markovskaya M. S., Stanishevsky L. S., Zubenko Yu. S., Tsyganov A. R.** Anion-exchange extraction of nitrate anions by higher quaternary ammonium salts of various structures. Messenger of the Belarusian state. University. Ser. 2. Chemistry. Biology. Geography. 2008. № 3. P. 18-23. (in Russian).

6. **Korostelev P. P.** Preparation of solutions for chemical analytical work. M.: Science. 1964. 399 p.

7. Complexometry. Theoretical properties and practical application. M.: The State Council. scientific and technical. ed. chem. letter. 1958. 248 p.

8. **Rusyaeva Yu. I., Shabarin A. A., Lazareva O. P.** The ionometric determination of molybdenum (VI). Izv. universities. Chemistry and Chem. technology. T. 53. Issue. 12. P. 20-23. (in Russian).

9. **Guriev I. A., Zyuzina L. F., Shabarin A. A.** Flow-injection determination of some nitrogen-containing medicines. Jour. analyt. chemistry. 1998. P. 53. No. 10. P. 1098-1102. (in Russian).

10. Lurie Yu. Yu. Handbook of Analytical Chemistry. M.: "Alliance". 2007. 448 p.

Поступила в редакцию