

**МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ  
ГИДРОКСИМОНОТИОФЕНОЛЯТОВ ВИСМУТА  
В ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ****Э.Ф.ТЕЙМУРОВ***Гипроморнефть**tehmir78@mail.ru*

*Исследовано экстракционное равновесие в системе  $Bi^{3+}$  - ОТФ - S (ОТФ- 2-гидрокси-5-алкилтиофенолы; S- органический растворитель) и изучены общие закономерности образования экстрагируемых комплексов и распределения их между органической и водной фазами. Установлен состав продукта взаимодействия ОТФ с ионами висмута, предложены механизмы комплексообразования и экстракции, рассчитаны константы равновесия при образовании и распределении ортооксидалкил-моноотиофенолятов висмута в экстракционных системах.*

В более ранних исследованиях изучено качественное взаимодействие гомологов гидроксидалкилмоноотиофенолов с ионами металлов, в том числе и висмутом [1]. Исследовано также комплексообразование висмута 2-гидрокси-5-алкилтиофенолами [2, 3] и другими реагентами [4, 5] в экстракционных системах. Известно сравнительно мало структур кристаллических соединений висмута [6,7] и строение образуемых комплексов в экстракционной системе зависит не только от свойств металла, но и от состава и строения экстракционного реагента [8, 9,10].

Для выяснения основных закономерностей взаимодействия и распределения в двухфазных системах из большого числа элементов, образующих с ОТФ соединения, более подробно изучены несколько, в том числе и висмут.

Установлено, что при взаимодействии ОТФ в кислых средах с ионами висмута образуются окрашенные соединения, способные распределяться между водной и органическими фазами.

Результаты изучения скорости распределения висмута 2-гидрокси-5-алкилтиофенолами в различных экстракционных системах показали, что время, необходимое для образования и распределения соединения висмута с ОТФ довольно мало и дальнейшее увеличение времени контактирования фаз не приводит к изменениям величины коэффициента распределения висмута.

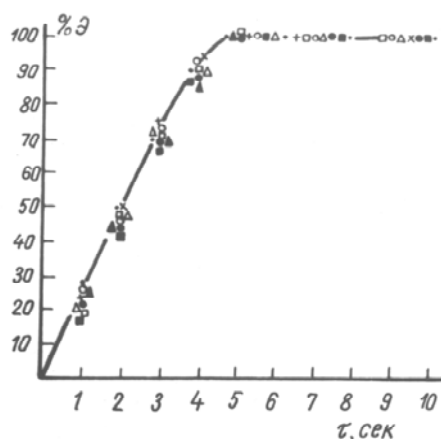
С увеличением длины алкильного радикала в молекулах гидроксидалкилмоноотиофенолов скорость образования и экстракция комплексов постепенно уменьшаются: так, для полного извлечения висмута в органическую фазу 2-гидрокси-5-метилтиофенолом требуется 15 секунд, а 2-гидрокси-5-трет-октилтиофенолом около 30 секунд. Причины влияния природы ОТФ на скорость экстракции висмута выяснить нетрудно, если допустить, что процесс экстракции в данном случае состоит из следующих последовательных стадий:

- переход экстракционного реагента в водную фазу;
- диссоциация экстракционного реагента в водной фазе;
- образование комплекса в водной фазе;
- переход образуемого комплекса в органическую фазу.

Поскольку вторая и третья стадии являются быстротечными, то скорость реакции комплексообразования зависит преимущественно от скорости перехода экстракционного реагента в водную фазу, а скорость экстракции висмута зависит как от скорости перехода образуемого комплекса в органическую фазу, так и от скорости перехода экстракционного реагента в водную. А скорость перехода ОТФ в водную фазу зависит от длины гидрофобного радикала молекулы.

Все вышеуказанное подтверждается данными по распределению ОТФ между водой и органическими растворителями, так как логарифмы констант распределения оксикалмонотиофенолов между водой и бензолом в ряду ОМТФ, ОБТФ, ОАТФ, ООТФ составляют 2,17; 2,85; 3,24; 3,72.

Установление равновесия в изученных двухфазных системах практически не зависит от природы применяемых органических растворителей. Это дает основание предполагать, что при взаимодействии ОТФ с ионами висмута образуются преимущественно координационно-насыщенные соединения. При больших концентрациях ОТФ скорость экстракции довольно высока, так как при соотношении  $C_{\text{ОТФ}} : C_{\text{Вi}}$  больше, чем 20 для полного перехода висмута в органическую фазу необходимо около 5-ти секунд (рис. 1).



**Рис. 1.** Зависимость процента экстракции висмута 0,1 М растворами 2-гидрокси-5-трет-бутилтиофенола в органических растворителях от времени контактирования фаз (о- бензол; • - толуол; □ - четыреххлористый углерод; Δ - хлороформ; ×- гептан; ■ -дихлорэтан; ▲ - изооктан; ● - октиловый спирт).

При использовании в качестве органических растворителей ароматических и хлорпроизводных алифатических углеводородов висмут 2-гидрокси-5-метилтиофенолом экстрагируется полностью, а при использовании в качестве органических растворителей алифатических углеводородов – частично; образующий комплекс, в основном, остается в водной фазе в виде осадка. Исходя из того, что в условиях проводимых экспериментов все изученные экс-

тракты являлись насыщенными растворами 2-гидрокси-5-метилтиофенолята висмута, рассчитана растворимость указанного комплекса в применяемых органических растворителях (табл. 1).

Таблица 1

**Растворимость экстрагируемого комплекса висмута с 2-гидрокси-5-метилтиофенолом в органических растворителях**

Растворители	Растворимость, г/л	Растворители	Растворимость, г/л
Изооктан	0,0058	Толуол	0,0265
Гексан	0,0063	Хлороформ	0,0273
Гептан	0,0082	CCl <sub>4</sub>	0,0296
Дихлорэтан	0,0244	Бензол	0,0312

При использовании более концентрированных растворов ОТФ и ОТФ с большой молекулярной массой образуемые комплексы висмута почти неограниченно растворяются в различных органических растворителях.

Таблица 2

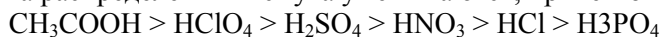
**Экстракция висмута  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствором 2-гидрокси-5-метилтиофенола в бензоле в зависимости от концентрации и природы минеральных кислот (конц. висмута  $9,57 \cdot 10^{-5}$  М;  $V_o = V_v = 5$  мл; время контакт. фаз 30-сек.)**

Минеральная кислота и ее нормальность	Равновесная концентрация висмута, г/л		Коэффициент распределения, E	lg E	Процент экстракции
	Водная фаза	Органическая фаза			
1	2	3	4	5	6
Соляная					
0,06	0,0022	0,0178	8,091	0,908	89,00
0,15	0,0054	0,0146	2,704	0,432	73,00
0,25	0,0124	0,0076	0,613	-0,213	38,00
0,30	0,0154	0,0046	0,299	-0,524	23,02
0,50	0,0194	0,0006	0,031	-1,509	3,01
Серная					
0,55	0,0006	0,0194	32,33	1,510	97,00
1,28	0,0092	0,0108	1,174	0,068	54,00
1,60	0,0140	0,0060	0,429	-0,368	30,02
2,40	0,0169	0,0031	0,183	-0,738	15,47
3,20	0,0182	0,0018	0,099	-1,004	9,01
Фосфорная					
0,01	0,0009	0,0191	21,22	1,327	96,50
0,05	0,0092	0,0108	1,174	0,70	54,00
1	2	3	4	5	6
0,09	0,0134	0,0066	0,492	-0,308	32,98
0,18	0,0194	0,0006	0,031	-1,509	3,01
Хлорная					
0,01	0,0006	0,0194	32,33	1,510	97,00
1,10	0,0099	0,0101	1,020	0,009	50,50
3,31	0,0169	0,0031	0,183	-0,738	15,47
4,42	0,0172	0,0028	0,163	-0,788	14,02
Азотная					

0,01	0,0009	0,0191	21,22	1,327	95,50
0,50	0,0076	0,0124	1,631	0,213	61,99
1,00	0,0130	0,0070	0,538	-0,269	34,98
2,00	0,0192	0,0008	0,042	-1,377	4,03
Уксусная					
0,07	0,0009	0,0191	21,22	1,327	95,50
7,00	0,0089	0,0111	1,247	0,096	55,50
10,50	0,0188	0,0012	0,064	-1,194	6,02
Борная					
0,01	0,0001	0,0199	199	2,299	99,50
2,40	0,0001	0,0199	199	2,299	99,50

Как видно из табл.2 при экстракции висмута 0,001 М раствором 2-гидрокси-5-метилтиофенола в бензоле, 0,50 н соляная, 3,20 н серная, 0,18 н фосфорная, 4,42 н хлорная, 2,0 н азотная, 10,50 н уксусная кислоты почти полностью подавляют его извлечение. Борная кислота, независимо от концентрации, не подавляет экстракцию, а при ее участии в экстракционной системе фазы расслаиваются гораздо быстрее, четче. Следует отметить, что интервал концентрации кислоты, в котором возможно проведение экстракции в случае использования в качестве органического растворителя  $CCl_4$ , более узкий, чем в случае бензола.

0,001 М раствором ОМТФ висмут количественно извлекается из среды ацетатно-аммиачного буферного раствора и смеси  $CH_3COOH/NaOH$  в интервале значений рН 3,64 – 5,97 и 3,52 – 7,48, соответственно. Далее с увеличением рН среды висмут переходит в органическую фазу с низкими коэффициентами распределения, а при значении рН 8,28 экстракция не наблюдается. Полученные данные показывают, что висмут при низких концентрациях кислот независимо от ионного состава водного раствора всеми 2-гидрокси-5-алкилтиофенолами экстрагируется с высоким коэффициентом распределения. При относительно высоких концентрациях ионов водорода величины коэффициента распределения висмута уменьшаются, причем они убывают в ряду:



Заметное расширение области экстракции висмута наблюдается при извлечении его более концентрированными растворами 2-гидрокси-5-алкилтиофенолов. Следует отметить, что при изучении влияния различных факторов необходимо учитывать, что изменение в экстракционных системах наблюдается не при любых концентрациях присутствующих компонентов, а только при удачно выбранных.

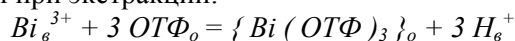
Независимо от природы использованных минеральных кислот, зависимость  $lgE - lg[H^+]$  выражается прямой с тангенсом угла наклона равным трем.

Представленные данные показывают, что независимо от состава водной фазы, висмут переходит в органическую фазу в результате образования экстрагируемого соединения по катионообменному механизму с вытеснением из молекул реагента трех молей водорода на каждый моль иона висмута, т.е. висмут вступает в реакцию в виде  $Bi^{3+}$ .

Для всех изученных 2-гидрокси-5-алкилтиофенолов билогарифмическая зависимость коэффициента распределения висмута от концентрации

ОТФ выражается прямой с наклоном  $n = 3$  (рис. 2).

Таким образом, определение состава экстрагируемых соединений в изученных системах, а также установление ионообменного характера взаимодействия 2-гидрокси-5-алкилтиофенолов с ионами висмута с вытеснением стехиометрического количества ионов водорода из молекул экстракционного реагента дает основания предложить следующее уравнение реакции, протекающей при экстракции:



с константой равновесия

$$K_{ex} = \frac{[Bi(OT\Phi)_3]_o \cdot [H^+]_e^3}{[OT\Phi]_o^3 \cdot [Bi^{3+}]_e}$$

или в логарифмическом виде

$$\lg K_{ex} = \lg E - 3 pH - 3 \lg [OT\Phi]$$

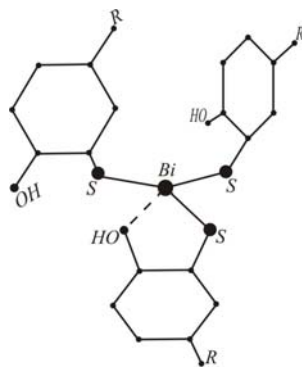
ИК-спектры 2-гидрокси-5-алкилтиофенолов и их комплексов с висмутом показывают, что характерные полосы поглощения сульфгидрильной группы в ОТФ при 2600-2400  $\text{см}^{-1}$  полностью отсутствуют в соответствующих спектрах комплексов, а полосы поглощения, характерные для валентных колебаний гидроксильной группы при 3600-3200  $\text{см}^{-1}$  полностью остаются, изменяя свою интенсивность. Эти данные свидетельствуют о том, что в экстрагируемом соединении атомы висмута связаны основными валентными связями с серой, а между висмутом и гидроксильным кислородом имеет место образование координационной связи.

Для подтверждения роли гидроксильной группы в молекулах 2-окси-5-алкилтиофенолов при взаимодействии их с ионами висмута в экстракционных системах были выделены монокристаллы комплекса 2-окси-5-метилтиофенола с висмутом и получен экспериментальный материал для расшифровки и уточнения кристаллической структуры комплекса. В координацию металла входят три атома серы трех молекул лиганда и один кислород гидроксильной группы. Один лиганд бидентатный, остальные два лиганда монодентатны.



**Рис.2.** Билогарифмическая зависимость коэффициента распределения висмута от концентрации ОМТФ(1), ОБТФ(2), ОАТФ(3), ООТФ(4) в четыреххлористом углероде (конц. висмута  $9,57 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ; 2 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и ОМТФ(5) в бензоле (конц. висмута  $7,66 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ; pH 4,60).

Исследование показывает, что висмут с 2-гидрокси-5-метилтиофенолом образует комплекс циклического строения:



Возможность образования пятичленного цикла приводит к весьма устойчивым внутрикомплексным соединениям висмута с 2-гидрокси-5-алкилтиофенолами, экстрагируемыми многими органическими растворителями.

### ВЫВОДЫ

Впервые систематически исследовано экстракционное равновесие в системе  $\text{Bi}^{3+}$  - ОТФ - S (ОТФ- 2-гидрокси-5-алкилтиофенолы; S- органический растворитель) и общие закономерности образования экстрагируемых комплексов и распределения их между органической и водной фазами. Установлен состав продукта взаимодействия ОТФ с ионами висмута, предложен механизм экстракции висмута 2-гидрокси-5-алкилтиофенолами, рассчитаны константы равновесия экстракции в различных системах. Выявлена роль гидроксильной и сульфгидрильной групп при образовании экстрагируемого комплекса.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Gagliardi E., Reiterer H.D.// Mikrochim. Acta.1975. 2. № 3. p.297-309.
2. Теймуров Э.Ф., Мамедов М.М., Алекперов Р.А. Экстракция висмута 2-окси-5-метилтиофенолом //Тез.докл.VII Всесоюз. конф. по химии экстракции. – М.: Наука, 1984.– С. 160.
- 3.Теймуров Э.Ф. Комплексообразование висмута с 2-окси-5-алкилтиофенолами в экстракционных системах // Сборник статей I Республ. научн. конф. «Химия комплексных соединений». – Баку: 1999. –С. 70- 73.
4. Удалова Т.А. Экстракция висмута некоторыми катионообменными экстрагентами : Дис. ... канд. хим. наук: Новосибирск, 1997.
5. Медков М.А. Экстракция висмута(III) диаминами из хлоридных растворов. //Ж.неорг. химии. - 1997.- т.42, N.8. - с.1405-1408.
6. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. – М.: Мир, 1969. ч.2. – 495 с.
7. Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А. Влияние строения экстрагентов на их экстракционную способность. – Журнал неорганической химии, 1979, Т. 24, вып. 6, с.1642 – 1651.
8. Магеррамов А.М., Алиева Р.А., Гамбаров Д.Г. и др. Синтез новых шиффовых оснований и изучение их комплексообразующей способности с рядом металлов// Сборник статей II Республ. научн. конф. «Химия комплексных соединений». – Баку: 2002. –С. 3 - 9.
9. V.M.Sargar, M.M.Rajmane and M.A.Anuse. Selective liquid-liquid extraction of antimony(III) from hydrochloric acid media by *N-n*-octylaniline in xylene.

*J.Serb.Chem.Soc.* 69(4)283–298(2004) (*maanuse@rediffmail.com*)

10. Теймуров Э.Ф. Изучение распределения ортооксиалкилмонотиофенолов в экстракционных системах // Каталог докладов III Международн. конф. «Экстракция органических соединений». – Воронеж: 2005. – С. 109.

**BİSMUTUN HİDROKSİALKİLMONOTİOFENOLYATLARININ  
İKİFAZALI SİSTEMLƏRDƏ  
ƏMƏLƏGƏLMƏ VƏ PAYLANMA MEXANİZMLƏRİ**

**E.F.TEYMUROV**

**XÜLASƏ**

İlk dəfə olaraq  $\text{Bi}^{3+}$  - OTF – S ( OTF - 2-hidroksi-5-alkiltiofenol; S – üzvi həlledici) sistemində ekstraksiya tarazlığı sistematik tədqiq edilmiş və ekstraksiya olunan komplekslərin əmələgəlmə və onların su və üzvi fazalar arasında paylanmasının ümumi qanunauyğunluqları öyrənilmişdir. Bismut ionlarının OTF ilə qarşılıqlı təsiri məhsulunun tərkibi müəyyən edilmiş, əmələgəlmə və ekstraksiyası mexanizmləri təklif edilmiş, bismut hidroksialkilmonotiofenolyatlarının ekstraksiya sistemlərində əmələgəlmə və paylanma zamanı tarazlıq sabitləri hesablanmışdır.

**MECHANISMS OF FORMATION AND DISTRIBUTION OF BISMUTH  
HIDROXYMONOTHIOPHENOL IN TWO-PHASE SYSTEMS**

**E.F.TEYMUROV**

**SUMMARY**

Extraction equilibrium in  $\text{Bi}^{3+}$ -OTF-S ( OTF – 2-hydroxy-5-alkylthiophenols; S – organic solvent) is investigated and general correlations of extractable complexes formation and their distribution between organic and aqueous phases is examined. Composition of product OTF interaction with bismuth ions is set up, mechanisms of complex formation and extraction are suggested, constants of equilibrium at formation and distribution of bismuth oxymonothiophenol in extraction systems are calculated.