

ISSN 0201-7601  
ISSN 0207-5288

ВЕСТНИК

Киевского университета

**ХИМИЯ**

1989

30

УДК 54

В вестнике публикуются научные статьи преподавателей, аспирантов, сотрудников и студентов химического факультета Киевского университета, освещающие вопросы применения комплексных соединений в анализе, проблемы неорганического и органического синтеза, изучения термодинамических свойств многокомпонентных систем, новых полимерных и композиционных материалов, аэрозолей и др.

Для научных сотрудников, преподавателей, аспирантов и студентов старших курсов соответствующих специальностей.

*Редакционная коллегия:* А. Т. Пилипенко, д-р хим. наук, акад. АН УССР (отв. ред.), С. А. Куличенко, канд. хим. наук, ассист. (отв. секр.), Ф. С. Бабичев, д-р хим. наук, акад. АН УССР, И. В. Пятницкий, д-р хим. наук, проф.

*Адрес редакционной коллегии:* 252601 ГСП-1, Киев, ул. Владимирская, 64, Киевский университет, химический факультет, тел. 224-51-85, 221-02-58

Издано по заказу Киевского государственного университета

Зав. редакцией *П. П. Влас*  
Редактор *Н. А. Витвицкая*  
Художественный редактор *Т. О. Щур*  
Технический редактор *Т. М. Пихота*  
Корректор *В. А. Омельченко*

ОИБ № 13753

Сдано в набор 20.05.88. Подп. в печать 05.10.88. БФ 03651. Формат 60×90/16. Бумага типогр. № 2. Лит. гарн. Выс. печать. Усл. печ. л. 5,0. Усл. кр.-отт. 5,25. Уч.-изд. л. 5,14. Тираж 500 экз. Изд. № 2723-к. Зак. № 8-390. Цена 60 к. Заказное.

Издательство при Киевском государственном университете, 252001 Киев, Крещатик, 10  
Киевская книжная типография научной книги, 252004 Киев, Репина, 4

1703000000-006  
В \_\_\_\_\_ Заказное  
M224(04)-89

© Киевский  
государственный  
университет, 1989

(1 моль/л), 1,1 мл тридистиллята и 0,3 мл раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $2 \times 10^{-4}$  моль/л). Далее содержимое первой кюветы вводили во вторую и через 5 с измеряли максимальную интенсивность ХЛ. Содержание аналгина находили по градуировочному графику, построенному в координатах  $J$  (отн. ед.) — концентрация аналгина (нг/мл). Для оценки правильности и воспроизводимости методики выполнен анализ трех растворов с содержанием аналгина 0,5; 4,0 и 20,0 нг/мл. Найдено соответственно  $0,52 \pm \pm 0,06$ ;  $4,2 \pm 0,3$  и  $20,3 \pm 0,5$  нг/мл ( $n=6$ ;  $P=0,95$ ). Продолжительность полного цикла анализа 20 мин.

Таким образом, применение 4-диэтиламинофталгидразида, наряду с фотоэлектрическим способом регистрации света, позволило на два порядка снизить предел обнаружения аналгина и в несколько раз сократить время анализа.

1. Байерман К. Определение следовых количеств органических веществ. М., 1987. 462 с. 2. Сривастава М. И., Синч Д., Ахиад С., Шукла И. С. Определение малых количеств аналгина и парацетола с помощью железисто-синеродистого калия(III) в кислой среде // Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57, № 4. С. 901—904. 3. Васильева-Александрова П., Александров А. А. Спектрофотометрично определение на аналгин с моноиазолилтетразолов бромид (МТТ) // Науч. тр. Пловдив. ун-та. Химия. 1975 (1976). Т. 13, № 3. С. 135—142. 4. Луковская Н. М., Митрополитска Е. В. Хемилюминесцентное определение микроколичеств органических восстановителей с использованием ванадатометрических реакций // Журн. аналит. химии. 1975. Т. 30, № 5. С. 985—988. 5. Дубовенко Л. И., Запорожец О. А., Степанюк С. Ф. Хемилюминесцентное определение меди 4-диэтиламинофталгидразидом // Там же. 1985. Т. 40, № 6. С. 1016—1018. 6. Калинин И. Е., Игольников В. С. Прибор для хемилюминесцентного анализа // Укр. хим. журн. 1973. Т. 39, № 6. С. 614—616.

Поступила в редколлегию 12.03.87

УДК 542.61

В. Ф. ГОРЛАЧ, канд. хим. наук,

В. В. СУХАН, д-р хим. наук, О. И. КРОНИКОВСКИЙ, инж.,

Е. В. КОБЗАРЕНКО, Л. Г. ГАСЮК, студенты

#### ЭКСТРАКЦИЯ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА С АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

Экстракция аминами применяется для извлечения и очистки различных веществ. Экстракция аминных комплексов металлов типа аммонийных солей из кислых растворов изучена достаточно подробно [1]. Ионы металлов, имеющие сродство к атомам азота, образуют комплексные соединения типа аммиакатов, которые хорошо экстрагируются монокарбоновыми кислотами [2].

В настоящей работе изучена экстракция хлороформом бензиламинатных комплексов кобальта с анионами неорганических и органических кислот: галогенид-ионами, тиоцианатом, нитратом, перхлоратом, трихлорацетатом. На рис. 1 изображена зависимость экстракции бензиламинатов кобальта с названными анионами от рН. Максимальное извлечение металла с неорганическими противоионами имеет место в узком интервале рН

(9,5... 10,0). В присутствии тиоцианата и трихлорацетата (кривые 1 и 2) интервал рН для практически полной экстракции кобальта несколько шире, чем в присутствии других анионов (8... 10). Методом сдвига равновесия определено стехиометрическое соотношение компонентов в экстрагирующихся соединениях, состав которых можно представить общей формулой  $\text{CoBm}_4\text{A}_2$ , где Bm — молекула бензиламина; A —  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{CCl}_3\text{COO}^-$ .

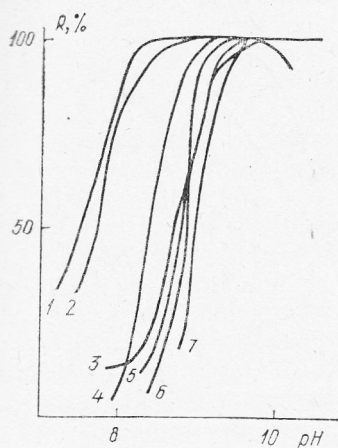


Рис. 1. Экстракция кобальта хлороформным раствором бензиламина (1,2 моль/л) из тиоцианатных (1), трихлорацетатных (2), нитратных (3), иодидных (4), хлоридных (5), перхлоратных (6) и бромидных (7) растворов.  $C_{\text{Co}^{2+}} = 1,0 \times 10^{-3}$  моль/л, анионов — 0,1 моль/л

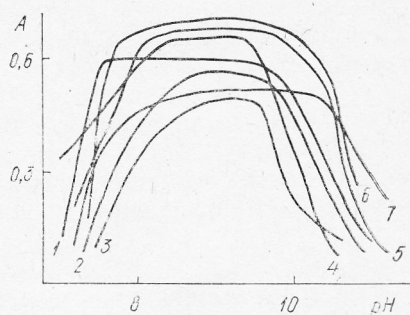


Рис. 2. Экстракция кобальта раствором смеси *o*-фенилендиамина (0,1 моль/л) и бензиламина (1,2 моль/л) в хлороформе из иодидных (1), хлоридных (2), бромидных (3), нитратных (4), трихлорацетатных (5), перхлоратных (6) и тиоцианатных (7) растворов.  $C_{\text{Co}^{2+}} = 3,4 \times 10^{-5}$  моль/л, анионов — 0,1 моль/л

Известно, что введение в экстракционную систему двух аминов приводит к расширению пределов рН для максимального извлечения металлов монокарбоновыми кислотами [3]. Мы изучили экстракцию кобальта из различных по анионному составу растворов в присутствии двух аминов — бензиламина (Bm) и *o*-фенилендиамина (Ph). При введении последнего кобальт экстрагируется хлороформным раствором бензиламина в виде интенсивно окрашенных соединений. На рис. 2 приведена зависимость оптической плотности экстрактов от рН. Максимальное значение оптическая плотность экстрактов с двумя аминами имеет при более широком интервале рН, чем при извлечении одним лишь бензиламином. Так, из нитратных растворов оптимальная экстракция происходит при рН 8,2... 9,1, из растворов иодида — 7,5... 9,3, трихлорацетата — 8,0... 9,8 и перхлората — 8,2... 10,0. С помощью атомно-абсорбционного метода опреде-

лено, что в указанных интервалах рН кобальт практически полностью извлекается в органическую фазу. Предварительно было установлено, что без бензиламина кобальт с одним лишь *o*-фенилендиамином и указанными анионами не экстрагируется хлороформом. Можно предположить, что экстракция окрашенных соединений кобальта обусловлена образованием в неводной фазе комплексов, в состав которых входят два амина. Методом сдвига равновесия установлено, что при экстракции кобальта из нитратных растворов в органическую фазу переходят соеди-

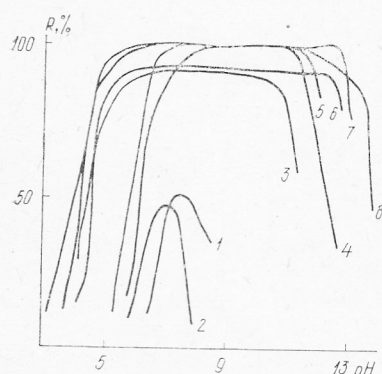


Рис. 3. Экстракция капроновой кислотой (1 моль/л) в хлороформе:

кобальта (1); никеля (2); то же в присутствии *o*-фенилендиамины (0,5 моль/л) (3); кобальта в присутствии бензиламина 0,5 моль/л концентрации (4); то же для никеля (5); кобальта в присутствии *o*-фенилендиамины (0,5 моль/л) (6); никеля в присутствии смеси аминов (0,5 моль/л) (7); то же для кобальта (8).  $C_M = 1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л

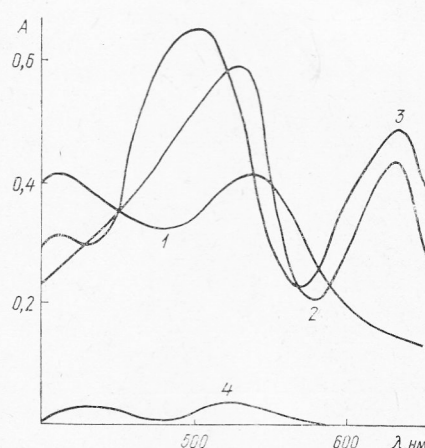


Рис. 4. Спектры поглощения хлороформных экстрактов кобальта и никеля:

1 — кобальт—смесь аминов—нитрат; 2 — кобальт—*o*-фенилендиамин—капроновая кислота; 3 — кобальт—смесь аминов—капроновая кислота; 4 — никель—смесь аминов—капроновая кислота:  $C_{Co^{2+}} = 1,2 \times 10^{-4}$  моль/л,  $C_{Ni^{2+}} = 1,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $l = 1$  см, СФ-18

нения с соотношением  $Co : Ph : Vm : A = 1 : 1 : 2 : 2$ . Ионы железа, меди и никеля в этих условиях также извлекаются в виде окрашенных соединений смесью двух аминов. Однако экстракция железа и меди может быть замаскирована фторидом натрия и тиомочевинной соответственно, а комплекс никеля окрашен менее интенсивно, чем соответствующий комплекс кобальта.

Для экстракции окрашенных комплексов кобальта с двумя аминами применяли также раствор капроновой кислоты в хлороформе. На рис. 3 видно, что капроновая кислота в смеси с одним бензиламином количественно экстрагирует кобальт в интервале рН 7,5... 11,0, а с добавками *o*-фенилендиамины степень извлечения составляет 92 % в интервале рН 6,0... 11,9. При экстракции смесью кислоты с бензиламином и *o*-фенилендиамином кобальт также переходит в неводную фазу практи-

чески полностью в виде интенсивно окрашенного соединения в широком интервале рН 5,9 ... 11,7. Это подтверждает целесообразность использования для экстракционно-фотометрического определения кобальта смеси капроновой кислоты, бензиламина и *o*-фенилендиамина. Методом сдвига равновесия установлено, что в органическую фазу в этом случае переходит соединение с соотношением  $Co : Ph : Bm : R = 1:1:2:2$ , где R — анион капроновой кислоты. Капронат никеля также экстрагируется практически полностью в присутствии бензиламина и *o*-фенилендиамина в широком интервале рН (см. рис. 3), однако интенсивность окраски экстракта значительно слабее, чем кобальта. Из рис. 4 видно, что наиболее интенсивно поглощает экстракт капроната кобальта с двумя аминами (молярный коэффициент светопоглощения составляет  $1,6 \cdot 10^4$  при 500 нм). Интенсивность поглощения экстрактов капроната кобальта с *o*-фенилендиаминном ( $\epsilon = 1,4 \cdot 10^4$  при 525 нм) и комплекса с двумя аминами и нитратом ( $\epsilon = 1,1 \cdot 10^4$  при 535 нм) несколько меньше.

На основании проведенных исследований нами была разработана экстракционно-фотометрическая методика определения кобальта при 300-кратном избытке никеля, опробованная на растворах чистых солей металлов, а также при определении кобальта в рудах и ферритах.

**Определение в растворах чистых солей.** В делительную воронку помещают 2 мл раствора  $KNO_3$  концентрацией 2,5 моль/л (для создания постоянной ионной силы), доводят объем фазы водой до 9 мл, добавляют 10 мл раствора капроновой кислоты (1 моль/л) с бензиламином (0,5 моль/л) и *o*-фенилендиаминном (0,5 моль/л) в хлороформе и экстрагируют в течение 3 мин при рН 8 ... 10. Затем вводят в воронку 1 мл раствора, содержащего 0,06 ... 0,3 мг кобальта и 20 мг никеля, и снова экстрагируют в течение 3 мин. Через 10 мин измеряют оптическую плотность на ФЭК-56 при светофильтре № 4. Содержание кобальта определяют по градуировочному графику, построенному в аналогичных условиях с введением 300-кратного избытка никеля. Результаты приведены в табл. 1. Предел обнаружения кобальта составляет 0,3 мкг/мл.

**Определение в рудах и ферритах.** Навеску образца 0,1 г растворяют в 10 мл  $HNO_3$  (1:1) при нагревании. В случае неполного растворения феррита добавляют 5 мл  $HCl$  (1:1). Полученный раствор помещают в мерную колбу на 50 мл, доводят водой до метки и перемешивают. Аликвотную часть раствора 2 мл переносят в мерную колбу на 25 мл, вводят 5 мл чистого бензиламина, 2,5 мл раствора *o*-фенилендиамина концентрацией 1 моль/л и 1 г сухого фторида натрия (для связывания железа), разбавляют водой до метки и перемешивают. Значение рН полученного раствора должно быть в пределах 8 ... 10. Аликвотную часть раствора 10 мл переносят в делительную воронку и взбалтывают с равным объемом хлороформа в течение 3 мин. Через 10 мин измеряют оптическую плотность органической фа-

зы на ФЭК-56, светофильтр № 4. Содержание кобальта определяют по градуировочному графику, построенному для растворов, содержащих никель. Предел обнаружения кобальта 0,4 мкг/мл. Результаты определения приведены в табл. 2.

**Таблица 1.** Экстракционно-фотометрическое определение кобальта с о-фенилендиамином, бензиламином и капроновой кислотой (введено 20 мг Ni)

Введено Co, мг	Найдено Co, мг	Относительная ошибка, %
0,088	0,094	6,8
0,147	0,153	4,1
0,206	0,212	2,9
0,265	0,271	2,3
0,295	0,300	1,7
0,236	0,241	2,2
0,177	0,182	2,8
0,118	0,122	3,4
0,059	0,059	0,0

Среднее 2,6

**Таблица 2.** Экстракционно-фотометрическое определение кобальта с о-фенилендиамином, бензиламином и нитратом

Образец	Содержание кобальта по паспорту, %	Найдено кобальта, %
Кобальтовая руда 294	7,50	7,49±0,03
Феррит 5 ВИП № 6	2,09	2,08±0,02

Разработанные методики просты в выполнении, достаточно чувствительны и позволяют определять кобальт в промышленных образцах в присутствии кальция и железа.

1. Шмидт В. С. Экстракция аминами. М., 1970. 262 с. 2. Сухан В. В., Горлач В. Ф., Коломиец Л. Л. Аналитическое применение экстракции разнолигандных комплексов с монокарбоновыми кислотами // Вестн. Киев. ун-та. Химия. 1983. Вып. 24. С. 34—42. 3. Сухан В. В. Экстракция и применение в анализе разнолигандных комплексов металлов с алифатическими монокарбоновыми кислотами и органическими азотсодержащими основаниями: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. К., 1980. 40 с.

Поступила в редколлегию 10.10.87

УДК 546.65:542.61

И. В. ПЯТНИЦКИЙ, д-р хим. наук, Т. Л. МАКАРЧУК,  
Э. Ф. ГАВРИЛОВА, кандидаты хим. наук

#### ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ МЕДИ, КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И СУММЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Определение суммы редкоземельных элементов с помощью арсеназо III — один из лучших методов анализа довольно широкого круга объектов. Однако при высокой чувствительности метода требуется устранение мешающего влияния многих элементов [1]. Так, для отделения железа, титана, циркония, меди, галлия, олова применяют многократную экстракцию купфером [2], в ряде случаев — маскирование, например сульфосалициловой кислотой [3]. При анализе магниевых сплавов [4]