

**УКРАИНСКИЙ
ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ**

ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК

КИЕВ — 198

Изучено влияние посторонних ионов на оптическую плотность экстрактов ИА железа (III). Определению железа не мешают щелочные, щелочноземельные элементы Al, Ni, Co, Cd; Sn (II), Zn, In, Cu и равные количества Bi, Pb, Hg, Sb (III), мешают Tl (III), Au (III), Ag и Ga.

На основании полученных данных разработана методика экстракционно-фотометрического определения железа в магнезии и алюминии. Навеску (0,1—0,5 г) магнезии и алюминия растворяли в концентрированной соляной кислоте «ос. ч.» с добавлением 2—3 капель H_2O_2 (30 %). Раствор упаривали до влажных солей. Остаток растворяли в 3,2 мл 12,5 М H_2SO_4 , затем добавляли 0,5 мл 10 М раствора LiCl и 0,7 мл 10^{-3} М раствора КЗЖК и разбавляли бидистиллятом до 5 мл. Смесь экстрагировали 5 мл толуола в течение 15—30 с. Органическую фазу отделяли, центрифугировали и измеряли оптическую плотность на ФЭК-56 со светофильтром № 3. Количество железа находили по градуировочному графику, построенному в аналогичных условиях. При содержании $(1-8) \cdot 10^{-3}$ % железа относительное стандартное отклонение при $n=6$ ($P=0,95$) составляет 0,021—0,035.

1. Блюм И. А. Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей.— М.: Наука, 1970.—219 с.
2. Пилипенко А. Т., Тананайко М. М. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии.— М.: Химия, 1983.—224 с.
3. Киш П. П. Исследование комплексообразования и экстракция в системе ион металла — галогенид — основной краситель и аналитическое применение образующихся ионных ассоциатов: Автореф. дис. ... докт. хим. наук.— М., 1977.—46 с.
4. Котелянская Л. И., Киш П. П., Погойда И. И. Изучение комплексообразования железа с хлорид-ионами и 4-(6-метокси-3-метилбензотиазолилазо)-N-метилдифениламино и экстракции комплекса // Журн. аналит. химии.— 1972.—27, № 6.— С. 1128—1133.
5. Imai Hiromi. Photometric determination of iron (III) with rhodamine B // Technol Repts Kansai Univ.— 1962.— N 4.— P. 59—66.
6. Багбанлы И. Л., Мирзаева Т. Р. Экспресс-метод определения железа в нефтепромысловых водах // Азерб. нефт. хоз-во.— 1967.— № 3.— С. 43—44.
7. Likussar W., Wanshinek O., Beyer W. Über die Möglichkeit einer extraktionsphotometrischen Eisenbestimmung mit Kristallviolett // Analyt. Chim. Acta.— 1968.—40, N 3.— S. 538—539.
8. Арстамян Ж. М. Экстракционно-абсорбциометрическое определение железа кристаллическим фиолетовым и малахитовым зеленым в силикатных материалах // Уч. зап. Ереван. ун-та.— 1983.— № 3.— С. 99—103.
9. Арстамян Ж. М. Экстракционно-абсорбциометрическое определение железа (III) метиленовым голубым в силикатных материалах // Там же.— 1984.— № 1.— С. 104—107.
10. Балог Й. С., Киш П. П. Спектрофотометрическое изучение стироловых красителей в водных растворах // Журн. аналит. химии.— 1980.—35, № 12.— С. 2405—2412.
11. Ионов В. П., Чичерина Н. Ю. Влияние высаливателей на концентрирование и разделение элементов при экстракции внутрикомплексных соединений // Там же.— 1981.—36, № 2.— С. 236—241.

Ужгород. ун-т

Поступила 01.12.86

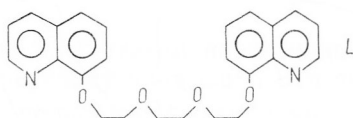
УДК 546.815

ЭКСТРАКЦИЯ СВИНЦА, НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА И МЕДИ В ВИДЕ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ С 1,10-ДИХИНОЛИЛ-1,4,7,10-ТЕТРАОКСАДЕКАНОМ И ТРИХЛОРАЦЕТАТ-ИОНОМ

В. В. Сухан, А. И. Монастырский, А. Ю. Назаренко, О. И. Крониковский

В ряду широко изучаемых в настоящее время краун-соединений значительный интерес представляют ациклические длинноцепочечные соединения с большим числом донорных атомов — так называемые подан-

ды [1—3]. По селективности они обычно уступают макроциклическим и макробизициклическим лигандам, однако в ряде случаев проявляют себя как эффективные экстракционные реагенты. В частности, ациклические полиэфиры с концевыми гидроксильными группами и большим числом донорных атомов кислорода оказались эффективными экстрагентами для ионов таллия [4], свинца [5] и стронция [6]. Лиганды с функциональными группами на концах полиоксиэтиленовой цепи образуют более прочные комплексы [7]. Так, редкоземельные элементы экстрагируются в присутствии Кристофикса-5 — полиэфира с концевыми хинолильными группами [2, 8]. В настоящей работе мы исследовали экстракционную способность аналога Кристофикса-5 с более короткой цепью — 1,10-дихинолил-1,4,7,10-тетраоксадекана (L). В качестве противоиона был выбран трихлорацетат (А), так как трихлорацетатные комплексы исследуемых металлов не экстрагируются хлороформом в отсутствие добавок.



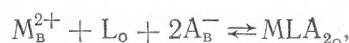
Лиганд L синтезировали из 8-оксихинолина и 1,8-дибром-3,6-диоксаоктана аналогично Кристофиксу-5 [3]. Исходный 1,8-дибром-3,6-диоксаоктан синтезировали и очищали по [9]. Для получения L смесь 5,6 г (0,1 моля) КОН и 14,5 г (0,1 моля) оксихинолина и 200 мл этанола помещали в трехгорлый реактор, снабженный мешалкой и обратным холодильником, и нагревали до кипения на водяной бане. К темнокрасному раствору приливали по каплям раствор 13,8 г (0,05 моля) 1,8-дибром-3,6-диоксаоктана в 50 мл этанола в течение 30 мин. Смесь кипятили 3 ч, охлаждали до комнатной температуры, отфильтровывали выпавший КВг и отгоняли в вакууме растворитель. Остаток (темнокрасное масло) растворяли в CHCl_3 , промывали несколько раз раствором КОН для удаления избытка оксихинолина, а затем водой. Хлороформный слой высушивали Na_2SO_4 , отгоняли хлороформ и выделяли конечный продукт колоночной хроматографией на Al_2O_3 (подвижная фаза — CHCl_3). Чистоту контролировали методом тонкослойной хроматографии на силуфол. Продукт — желтое масло, выход 13 г. Образует пикрат, $t_{\text{пл}} = 101^\circ\text{C}$.

В спектре ПМР соединения L (100 МГц, «Bruker P-100») в CDCl_3 наблюдаются сигналы метиленовых протонов: 5,6 с (3,80 м. д., 4H), 3,8 т с соотношением 1 : 2 : 1 (4,06 м. д., 4H) и 2,9 т с соотношением 1 : 2 : 1 (4,40 м. д., 4H), а также сигналы протонов хинолиновой группировки: 2 д. д (8,92 м. д., 2H, $J_{23} = 5$, $J_{24} = 2$ Гц), 4 д. д (8,10 м. д., 2H, $J_{34} = 8$ Гц), 5, 6, 7 — система АВС, наложенная на сигнал протона 3 (7,05—7,50 м. д., 8H). В электронном спектре поглощения (СФ-26, растворитель CHCl_3) имеется широкая полоса при 290 нм.

Стандартный раствор L в хлороформе готовили по навеске, водный раствор CCl_3COOH стандартизовали рН-метрическим титрованием, стандартные растворы нитратов свинца, меди, кобальта и никеля — комплексонометрическим титрованием. Равновесную концентрацию металлов в водной и органической фазах после разделения определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре С-302 (пламя пропан-бутан — воздух), величину рН устанавливали прибавлением LiOH и контролировали на рН-метре ЭВ-74.

Обнаружено, что в присутствии L и трихлорацетат-иона (А) Со, Ni, Си и Рb переходят в органическую фазу в широком интервале рН (рис. 1). Состав экстрагирующихся соединений устанавливали методом сдвига равновесия (рис. 2). Видно, что в исследуемой области концентраций доминируют комплексы состава MLA_2 . Реакцию их

образования можно записать



откуда

$$K_{\text{экс}} = \frac{[MLA_2]_o}{[M^{2+}]_B [L]_o [A^-]_B^2},$$

где

$$\frac{[MLA_2]_o}{C_M} \cdot 100 = R(\%), \quad [L] = C_L - [MLA_2], \quad [A^-] = C_A - 2[MLA_2].$$

Следует отметить, что в нейтральной и щелочной среде ($\text{pH} > 4$) реагент L полностью распределяется в органическую фазу в нейтраль-

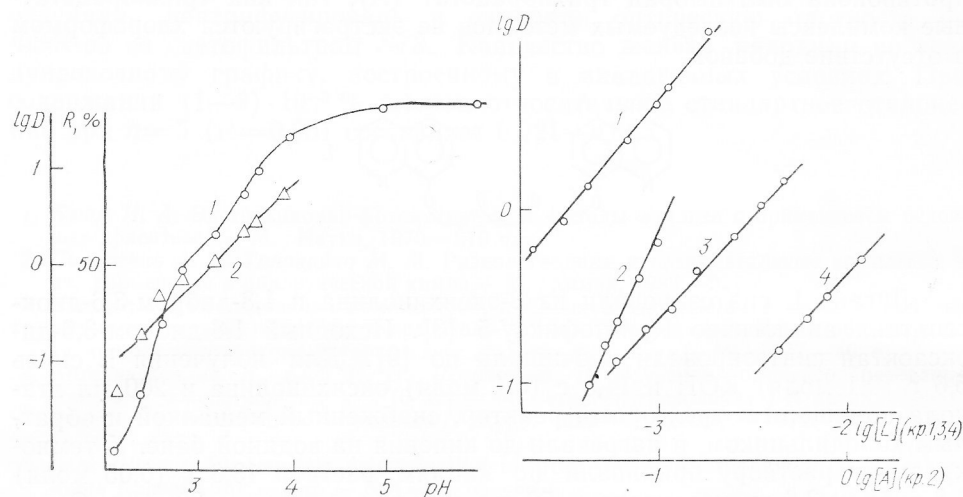


Рис. 1. Зависимость степени экстракции (1) и $\lg D$ (2) от pH для комплекса PbLA_2 при $C_L = 6 \cdot 10^{-3}$, $C_A = 0,522$ моль/л.

Рис. 2. Определение состава экстрагирующихся комплексов свинца (1, 2), меди (3) и никеля (4) методом сдвига равновесия при $C_A = 0,522$ (1, 3, 4), $C_L = 6 \cdot 10^{-3}$ моль/л (2).

ной форме; в более кислых растворах в хлороформ переходит ассоциат LH^+A^- .

Исходя из экспериментально полученных значений концентраций металлов в водной и органической фазах при различных концентрациях компонентов, мы рассчитали значения $K_{\text{экс}}$ комплексов (см. таблицу). Видно, что в ряду $3d$ -переходных элементов экстракция увеличивается $\text{Co} < \text{Ni} < \text{Cu}$, т. е. выполняется ряд устойчивости Ирвинга — Вильямса. Еще более высокое значение $\lg K_{\text{экс}}$ наблюдается для свинца. Сравнимая величина ($4,2 \pm 0,1$) была получена для $\lg K_{\text{экс}}$ трихлорацетата свинца длинноцепочечным полиэфиром ПЭГ-1500, содержащим 35 полиоксиэтиленовых группировок. Константы экстракции короткоцепочечными полиэтиленгликолями с длиной цепи 3—5 полиоксиэтиленовых звеньев на несколько порядков ниже. В то же время $3d$ -переходные элементы в системе полиэтиленгликоль — трихлорацетат в заметной мере не экстрагируются. Таким образом, введение в молекулу реагента двух концевых хинолильных групп привело к существенному улучшению экстракции, хотя и снизило избирательность извлечения свинца.

Электронные спектры поглощения комплексов MLA_2 в CHCl_3 (измерены в присутствии избытка металла в водной фазе) лишь незначительно отличаются от спектра L: $\lambda_{\text{макс}} = 295$ нм (Cu) и $\lambda_{\text{макс}} = 305$ нм (Co, Pb). Этим они существенно отличаются от спектров оксихинолинов металлов, у которых из-за ионизации оксигруппы полоса поглощения смещается приблизительно до 400 нм. В спектре комплекса меди

Расчет констант экстракции комплексов MLA_2
($C_M=1,0 \cdot 10^{-3}$, $C_A=0,522$ моль/л; pH 6,3)

Металл	$C_L \cdot 10^3$, моль/л	R, %	lg $K_{\text{экс}}$	Металл	$C_L \cdot 10^3$, моль/л	R, %	lg $K_{\text{экс}}$
Pb	1,0	57	4,06	Ni	4,0	15	2,22
	1,4	70	4,09		6,0	20	2,19
	1,8	78	4,11		8,0	25	2,18
	0,6	39	4,05		12	34	2,21
			Ср. $4,07 \pm 0,03$				Ср. $2,20 \pm 0,02$
Cu	0,6	12	3,02	Co	4,0	7	1,84
	1,0	17	2,96		8,0	13	1,84
	1,8	30	3,03		12	19	1,87
	3,0	42	3,02		16	24	1,86
	4,0	50	3,02		Ср. $1,85 \pm 0,02$		
	5,6	58	3,01		Ср. $3,01 \pm 0,02$		

наблюдается полоса низкой интенсивности ($\lambda_{\text{макс}}=660$ нм), соответствующая $d-d$ -переходу иона Cu^{2+} . Эта полоса расположена практически там же, где и полоса поглощения комплекса $Cu(NH_3)_2^{2+}$ (660 нм), но существенно отличается от полос поглощения $Cu(NH_3)_2^{2+}$ (750 нм) и $Cu(H_2O)_6^{2+}$ (800 нм) [10]. Такое сравнение позволяет сделать вывод о координации обоих атомов азота и в комплексе $CuLA_2$. Полосы $d-d$ -переходов $NiLA_2$ и $CoLA_2$ не наблюдаются из-за малой интенсивности.

- Хираока М. Краун-соединения.— М.: Мир, 1986.—363 с.
- Маркович И. С., Дзиомко В. М. Раскрытоцепные аналоги краун-эфиров и родственных макрогетероциклических соединений // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева.— 1985.—30, № 5.— С. 562—570.
- Noncyclic crown-type polyethers / B. Tümmler, G. Maass, W. Weber, F. Vögtle // J. Amer. Chem. Soc.— 1977.—99, N 14.— P. 4683—4690.
- Назаренко А. Ю., Монастырский А. И., Ястрембович П. Б. Экстракция хлороформом ионных ассоциатов катион металла — полиэтиленгликоль — анион метанилового желтого // Укр. хим. журн.— 1984.—50, № 7.— С. 738—742.
- Пятницкий И. В., Назаренко А. Ю. Экстракция комплексов щелочноземельных металлов и свинца полиэтиленгликолями // Журн. неорган. химии.— 1987.—32, № 4.— С. 1006—1010.
- Makrlik E., Vaňura P. Extraction separation of strontium from calcium // J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.— 1985.—96, N 4.— P. 451—455.
- Buschmann H.-J. Complex formation between lead and noncyclic, monocyclic and bicyclic ligands // Inorg. Chim. Acta // — 1985.—98, N 1.— P. 43—46.
- Ensor D. D., Shah A. H. The synergistic extraction by mixtures of thenoyltrifluoroacetone and a linear polyether // Solv. Extraction and Ion Exch.— 1983.—1, N 2.— P. 241—250.
- Dawn J. R., Chiesa P. P., Gates J. W. Sulfurcontaining large — ring compounds // J. Org. Chem.— 1961.—26, N 6.— P. 1991.
- Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия.— М.: Мир, 1969.— Т. 3.—325 с.

Киев. ун-т

Поступила 01.12.86