

не эффективны. Тем самым расширяется диапазон рН и увеличивается число центральных ионов, участвующих в таких реакциях. Применение экстракции упрощает стехиометрию извлекающихся ассоциатов реагентов, что способствует повышению контрастности реакции.

Хлорид ЦП в водных растворах проявляет свойства поверхностно-активного вещества. Это обуславливает, в частности, его высокую степень ассоциации с анионами кислотных реагентов, связанную с проявлением электростатических и гидрофобных взаимодействий [14]. В условиях экстракции эти ассоциаты остаются основной реакционной формой, хорошо извлекаемой в органическую фазу. Совместное воздействие на молекулу кислотного красителя катионов ЦП и металла приводит к максимальному проявлению хромофорных свойств реагента, что повышает практическую значимость реакций.

1. Тананайко М. М., Пилипенко А. Т. Применение разнолигандных (смешанных) комплексов в аналитической химии.— Журн. аналит. химии, 1973, 28, № 4, с. 745—778.
2. Чернова Р. К. Влияние некоторых коллоидных поверхностно-активных веществ на спектрофотометрические характеристики хелатов с хромофорными органическими реагентами.— Там же, 1977, 32, № 8, с. 1477—1486.
3. Лукин А. М., Петрова Г. С. О новом реагенте на свинец.— Там же, 1960, 15, № 3, с. 295—298.
4. Лукин А. М., Петрова Г. С. О взаимодействии сульфарсазена со свинцом.— Журн. общ. химии, 1961, 31, № 4, с. 1254—1259.
5. Исследование взаимодействия сульфарсазена с ионами свинца / А. М. Лукин, Ю. Н. Вайпштейн, Н. М. Дятлова, Г. С. Петрова.— Журн. аналит. химии, 1962, 17, № 2, с. 212—217.
6. Петрова Г. С., Ягодницын М. А., Лукина А. М. Сульфарсазен и его применение в анализе.— Завод. лаб., 1970, 36, № 7, с. 776—778.
7. Ягодницын М. А. Фотометрическое и комплексометрическое определение кобальта с сульфарсазеном.— Там же, 1969, 35, № 7, с. 788.
8. Баширов Э. А., Любова А. М. Исследование взаимодействия кобальта с сульфарсазеном.— Азерб. хим. журн., 1970, № 4, с. 144.
9. Баширов Э. А., Любова А. М. Определение кобальта с сульфарсазеном дифференциальным методом.— Уч. зап. Азерб. ун-та. Сер. хим. наук, 1971, № 4, с. 28.
10. Справочник химика-аналитика.— М.: Металлургия, 1976.—184 с.
11. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии.— М.: Химия, 1979.—480 с.
12. Адамович Л. П., Олейкин А. А. Определение некоторых констант аналитического реагента — сульфарсазена.— Завод. лаб., 1966, 32, № 4, с. 387—391.
13. Бабко А. К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах.— К.: Изд-во АН УССР, 1955.—328 с.
14. Электростатические и гидрофобные эффекты при образовании ассоциатов органических реагентов с катионными поверхностно-активными веществами / С. Б. Саввин, И. Н. Маров, Р. К. Чернова и др.— Журн. аналит. химии, 1981, 34, № 5, с. 850—859.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила 02.11.82

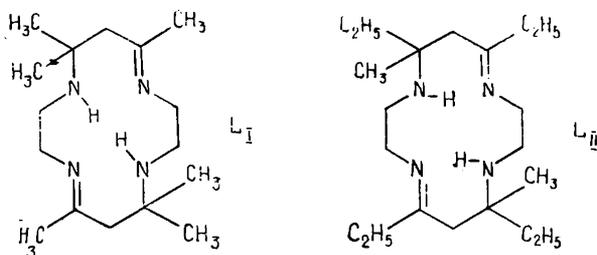
УДК 542.61

ЭКСТРАКЦИЯ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ, НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА С НЕНАСЫЩЕННЫМИ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ТЕТРААМИНАМИ И КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

В. В. Сухан, В. Ф. Горлач, А. Ю. Назаренко, Л. Е. Пилипенко, Н. В. Кладь

Макроциклические полиамины, координационная химия которых развивается весьма интенсивно [1], применяются и для экстракции ионов некоторых металлов. Комплексы последних с различными макроциклическими аминами экстрагируются в виде ионных ассоциатов с анионами многих кислот — пикриновой [2], роданистоводородной, хлорной, трихлоруксусной [3], салициловой [4] и др. Интересно было изучить экстракцию комплексов меди, никеля, кобальта с макроциклическими

аминами хлороформными растворами капроновой и бромкапроновой кислот, которые были применены [5] для извлечения многих металлов в присутствии азотсодержащих оснований:



Препараты 5,7,7,12,14,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазациклотетрадека-4,11-диена (L_I) и 7,14-диметил-5,7,12,14-тетраэтил-1,4,8,11-тетрааза-пиклотетрадека-4,11-диена (L_{II}) — в виде диперхлоратов получены аналогично [6]. Комплексы меди $CuL(ClO_4)_2$, никеля $NiL(ClO_4)_2$ и $Co(III)[CoLCl_2](ClO_4)$ получены и очищены по [6, 7]. Водные растворы комплексов макроциклических аминов с ионами металлов готовили растворением навесок в воде. Высокая устойчивость катионных комплексов

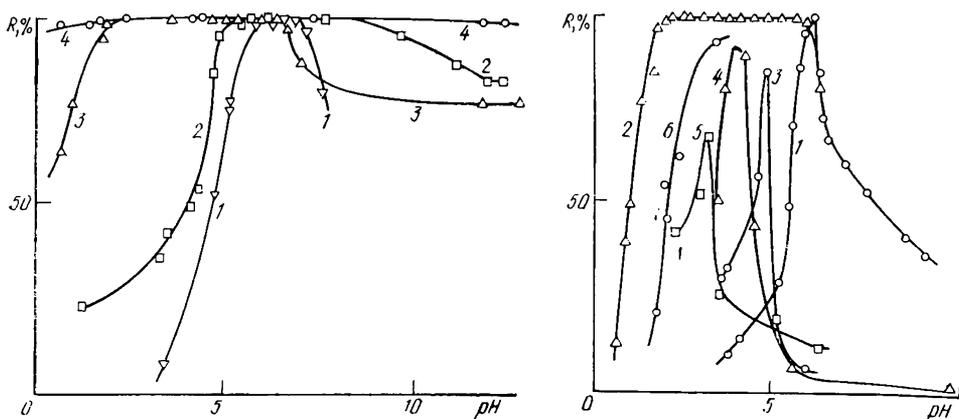


Рис. 1. Экстракция комплексов меди с L_I (1, 3) и L_{II} (2, 4) капроновой (1, 2) и бромкапроновой (3, 4) кислотами. $C_{HCl} = 1$ моль/л; $C_{CuL} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $V_{H_2O} = V_0 = 10$ мл.

Рис. 2. Экстракция комплексов никеля (1, 2) и кобальта (3—6) с L_I (1—3, 5) и L_{II} (4, 6) капроновой (1, 3, 4) и бромкапроновой (2, 5, 6) кислотами. $C_{HCl} = 1$ моль/л; $V_{H_2O} = V_0 = 10$ мл.

ML^{2+} в водном растворе позволяет пренебречь их диссоциацией. В качестве органической фазы применяли 1 М раствор капроновой или α -бромкапроновой кислоты в хлороформе. Содержание меди определяли по реакции с диэтилдитиокарбаминатом натрия, кобальта — по реакции с роданид-ионом, никеля — по собственному спектру поглощения комплексного катиона NiL^{2+} . Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре СФ-26, величину рН контролировали на рН-метре ЭВ-74.

Комплексы меди с L_I и L_{II} эффективно экстрагируются монокарбоновыми кислотами (рис. 1). Спектры поглощения экстрактов (табл. 1) лишь незначительно отличаются от спектров соответствующих катионных комплексов меди в водных растворах. Следовательно, структура квадрата, свойственная катионному комплексу медь — тетраамин, искажается лишь незначительно: карбоксилат-ионы находятся в аксиальных положениях на значительном расстоянии от иона меди, что приводит лишь к незначительному (на 15—20 нм) смещению положения поглощения.

Катионные комплексы никеля NiL^{2+} экстрагируются несколько хуже, чем комплексы меди (рис. 2). В их спектрах сохраня-

ется полоса поглощения с $\lambda_{\text{макс}} = 440$ нм и $\epsilon \sim 10^2$, свойственная квадратным диамагнитным комплексам никеля (в отличие от комплексов с β -дикетонами, в которых проявляются слабые, $\epsilon < 10$, полосы поглощения, свойственные октаэдрическим комплексам никеля). Следовательно, как и для меди, карбоксилат-ион лишь незначительно влияет на электронное строение комплекса с макроциклическим амином.

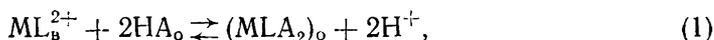
Таблица 1

Свойства экстрагирующихся комплексов

Катион	$\lambda_{\text{макс}}$	Капроновая кислота		α -Бромкапроновая кислота	
		$\lambda_{\text{макс}}$	$-\lg K_{\text{экс}}$	$\lambda_{\text{макс}}$	$-\lg K_{\text{экс}}$
CuL_I	508	526	$10,0 \pm 0,1$	518	1,5
CuL_{II}	510	530	$8,5 \pm 0,2$	520	<0
NiL_I	436	440	$11,0 \pm 0,1$	440	$2,82 \pm 0,15$

Комплексы Со (III) вследствие более высокого заряда экстрагируются значительно хуже, чем комплексы меди и никеля. Комплексы меди, никеля и кобальта с L_I и L_{II} экстрагируются карбоновыми кислотами существенно лучше, чем не связанные в комплекс ионы этих металлов [5]. Так, 1 М бромкапроновая кислота экстрагирует никель и кобальт не более чем на 50 %, экстракция меди (99 %) наблюдается в более узком интервале рН (4—7).

Зависимость логарифма коэффициента распределения $\lg D$ от рН имеет в кислой области вид прямой с тангенсом наклона, близким к 2 (рис. 3). Это подтверждает предположение о наличии в составе комплекса двух карбоксилат-ионов. Следовательно, экстракцию комплексов можно представить следующей схемой:



где M —Cu или Ni; HA — капроновая или α -бромкапроновая кислота; органическая фаза — 1 М раствор HA в хлороформе.

Роль карбоновой кислоты не ограничивается образованием нейтрального комплекса MLA_2 , экстрагируемого хлороформом. В области

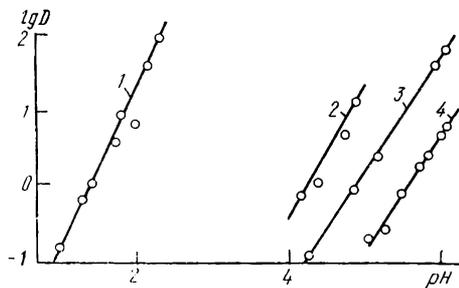


Рис. 3. Определение числа присоединяющихся протонов билогарифмическим методом в NiL_I с помощью капроновой и бромкапроновой кислот (4, 1 соответственно) и в CuL и CuL_I (2, 3) с помощью капроновой. $C_{\text{HA}} = 1$ моль/л.

Таблица 2

Вычисление константы экстракции комплекса NiL_I (α -бромкапроонат) $_2$

pH	$\lg D$	$-\lg K_{\text{экс}}$
1,00	-0,83	2,83
1,25	-0,18	2,68
1,35	0,00	2,70
1,70	0,53	2,87
2,00	0,96	3,04
		Среднее = $-2,82 \pm 0,15$

$\text{pH} > 7$, где карбоновая кислота полностью переходит в водную фазу и концентрация карбоксилат-иона максимальна, экстракция существенно снижается, а в некоторых случаях падает почти до нуля (см. рис. 1, 2). Следовательно, необходимым компонентом экстракционной системы является карбоновая кислота, сольватирующая нейтральный комплекс в органической фазе. Такое явление наблюдалось нами ранее при экстракции комплексов меди с L_I и салициловой кислотой [4]. Гидро-

лиз катионов ML^{2+} с образованием $MLON^+$ становится существенным только при $pH > 12-13$ и поэтому не может быть причиной падения экстракции в нейтральной среде.

Таким образом, в органическую фазу переходят комплексы $MLA_2 \cdot xHA$. Тем не менее, считая стандартной органической фазой не хлороформ, а 1 М раствор HA в хлороформе, можно записать, исходя из (1), уравнение для константы экстракции:

$$K_{\text{экс}} = \frac{[MLA_2]_o [H^+]_в^2}{[ML^{2+}]_в [HA]_o^2} \quad (2)$$

Учитывая, что $C_{HA} \gg C_M$ и $[HA]_в \ll C_{HA}$, можно с точностью до $\sim 1\%$ заменить $[HA]_o$ на C_{HA} . Тогда при $C_{HA} = 1$ моль/л

$$K_{\text{экс}} = D [H^+]^2 \text{ или } \lg K_{\text{экс}} = \lg D - 2pH \quad (3)$$

Равенство (3) дает возможность определить $K_{\text{экс}}$ по данным рис. 1, 2 (см. табл. 1, 2).

Из рис. 1, 2 и табл. 1 видно, что α -бромкапроновая кислота — наиболее эффективный экстрагент. Во всех случаях реализуется ряд экстракции по иону металла: медь > никель > кобальт. Комплексы с L_{II} экстрагируются существенно лучше, чем с L_I . Причиной этого, очевидно, является увеличение гидрофобности катиона при введении в него четырех метиленовых группировок.

Ранее было показано [8], что в определенных условиях в водном растворе с L_I реагирует только медь; никель и кобальт реагируют лишь в незначительной степени, совершенно не реагируют железо, алюминий и ряд других катионов. На основании этого и приведенных в настоящей работе данных по экстракции меди, никеля и кобальта α -бромкапроновой кислотой разработана методика экстракционного отделения меди от ряда элементов с последующим ее фотометрическим определением. Дополнительное увеличение избирательности достигается применением лимонной кислоты и ЭДТА как маскирующих веществ, практически не влияющих на экстракцию катионных комплексов меди с различными противоионами.

В качестве примера приводим методику определения меди в стали. Навеску стали (0,5 г) растворяли в 20 мл HCl (1 : 1), в конце растворения прибавляли 2 мл азотной кислоты (1 : 1) и раствор упаривали до влажных солей. Соли растворяли в воде, переносили в колбу на 50 мл и доводили водой до метки. Аликвотную часть (20 мл) этого раствора переносили в мерную колбу на 50 мл, прибавляли туда 3—4 г лимонной кислоты и с помощью аммиака доводили pH до 7—8 по индикаторной бумаге. К полученному раствору прибавляли 0,1—0,2 г L_I и нагревали на водяной бане 1—2 мин, затем доводили водой до метки. 10 мл такого раствора переносили в делительную воронку и экстрагировали 10 мл 1 М раствора α -бромкапроновой кислоты в хлороформе (равновесное pH водной фазы при этом равно 3—4). Полученный экстракт встряхивали с равным объемом раствора диэтилдитиокарбамината натрия 1—2 мин, затем измеряли оптическую плотность органической фазы ($\lambda = 440$ нм). Содержание меди определяли по градуировочному графику, построенному по стандартному раствору соли $Cu(II)$. Калибровка линейна при содержании меди 5—300 мкг в конечном объеме.

Определению меди по данной методике не мешают 1000-кратные избытки железа и никеля. Методика проверена на стандартном образце стали № 43, содержавшем 0,128 % меди и 11,18 % никеля. Найдено ($N = 10, P = 0,95$) $0,128 \pm 0,005\%$ меди.

Таким образом, комбинация монокарбоновых кислот и макроциклических полиаминов оказалась весьма эффективной для экстракции меди и никеля. В сочетании с подходящими маскирующими агентами эти системы могут послужить основой для высокоизбирательных методов определения этих элементов.

1. Яцимирский К. Б., Лампека Я. Д. Спектры и строение комплексов переходных металлов с тетраденататными макроциклическими лигандами.— Успехи химии, 1980, 49, № 10, с. 2032—2063.
2. Азотсодержащие макроциклические соединения как экстрагенты для избирательно-го извлечения меди / Ю. А. Золотов, Г. А. Ларикова, В. А. Бодня и др.— Докл. АН СССР, 1981, 258, № 4, с. 889—892.
3. Назаренко А. Ю., Пятницкий И. В. О возможности применения азотсодержащих макроциклов в качестве экстракционных реагентов.— Орган. реагенты в аналит. химии, 1981, вып. 4, с. 66—68.
4. Назаренко А. Ю. Экстракция разнолигандных комплексов меди с некоторыми макроциклическими аминами и хелатообразующими анионами.— Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1982, 25, № 5, с. 598—600.
5. 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.—54 с.
6. Douglas B. E. Inorganic synthesis, v. 18. New York: F. Willey, 1978, p. 2—15.
7. Sadasivan N., Kernohan J. A., Endicott J. F. Cobalt (III) complexes containing Schiff base amine ligand.— Inorg. Chem., 1967, 6, N 4, p. 770—780.
8. Назаренко А. Ю. Фотометрическое определение меди в виде комплекса с макроциклическим полиаминном.— Укр. хим. журн., 1982, 48, № 3, с. 306—309.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила 06.12.82

УДК 542.61

ЭКСТРАКЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ

В. Б. Ищенко, Я. С. Пилипюк, И. В. Пятницкий, В. В. Сухан

Одна из проблем атомно-абсорбционного анализа — устранение влияния макрокомпонента на определение микропримесей. Этого влияния можно избежать введением в пробу различных спектроскопических буферов или использованием высокотемпературного пламени. Однако буферирование часто приводит к межэлементному влиянию и, следовательно, усложнению методики анализа. В таких случаях широко применяются комбинированные приемы анализа, заключающиеся, например, в предварительном отделении микропримесей от элемента-основы экстракцией с последующим их определением в экстрактах [1].

Для экстракционного выделения элементов в широком интервале рН можно использовать монокарбоновые кислоты с добавками органических азотсодержащих оснований [2]. Последующее атомно-абсорбционное определение элементов в экстрактах позволяет значительно упростить и ускорить анализ [3].

Цель нашей работы — разработать методики экстракционного отделения от макроколичеств меди малых количеств свинца, железа, цинка, никеля, кобальта и марганца для их последующего атомно-абсорбционного определения. В качестве экстрагента мы использовали смесь 1 М капроновой кислоты и 0,5 М бензиламина в хлороформе. Концентрацию металлов в равновесных фазах измеряли атомно-абсорбционным методом по методике, описанной в работе [4].

Влияние бензиламина на экстракцию малого количества названных элементов капроновой кислотой показано на рис. 1. Все металлы извлекаются практически количественно и в достаточно широких пределах рН. Однако из-за перекрытия экстракционных кривых выделить медь от остальных катионов металлов не удается. Поэтому мы изучили влияние на экстракцию металлов тиомочевинны как маскирующего лиганда. Введение 1 М раствора тиомочевинны полностью маскирует извлечение большого количества меди. Из рис. 2 видно, что в этих условиях количественно извлекаются только свинец, железо и цинк в интервале рН 4,5—7.