

УДК 546.65.543.062

ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ РЗЭ ХЛОРОФОРМНЫМ РАСТВОРОМ ДИАНТИПИРИЛМЕТАНА В ПРИСУТСТВИИ ПЕРХЛОРАТ-ИОНОВ

И. В. Пятницкий, Э. Ф. Гаврилова, Т. Л. Макачук

Комплексные соединения ряда металлов с производными пиразолона, в частности, с диантипирилметаном (ДАМ) широко используются в аналитической практике [1, 2]. При изучении экстракции РЗЭ хлороформным раствором ДАМ из перхлоратных сред было замечено, что концентрация ДАМ влияет на полноту извлечения лантаноидов: при разной концентрации ДАМ степень извлечения РЗЭ неодинакова [3]. Такое экстракционное поведение РЗЭ требует дальнейшего изучения, так как, по-видимому, может быть использовано для разделения некоторых смесей лантаноидов.

Цель данной работы — выяснить возможности экстракционного разделения некоторых РЗЭ при их совместном присутствии, используя полученные ранее данные о различной экстрагируемости лантаноидов в системе РЗЭ—ДАМ— ClO_4^- . Объектом исследования были выбраны крайние члены ряда лантаноидов: лантан и празеодим-цериевая подгруппа, гольмий, иттербий и лютеций-иттриевая.

Для выбора оптимальных условий разделения была изучена зависимость степени экстракции лантана, празеодима, гольмия, иттербия и лютеция хлороформным раствором ДАМ в присутствии перхлорат-ионов от концентрации ДАМ при постоянном рН водной фазы. Методика работы заключалась в следующем. К водному раствору нитрата РЗЭ в интервале концентрации $1-5 \cdot 10^{-5}$ моль/л РЗЭ добавляли 2 М раствор перхлората натрия и необходимое количество дистиллированной воды, сохраняя объем водной фазы постоянным — 10 мл. Устанавливали рН водной фазы в пределах 4,5—5,0 на рН-метре рН-340. К содержимому делительной воронки добавляли 10 мл хлороформного раствора ДАМ определенной концентрации и встряхивали в течение 10 мин. Затем органическую фазу отделяли в мерную колбу на 25 мл, предварительно профильтровав через фильтр «красная лента», добавляли 2,5 мл 0,02 %-ного раствора арсеназо III и для гомогенизации фаз доводили объем колбы до метки ледяной уксусной кислотой. Фотометрировали полученный раствор на ФЭК-М-56 при длине волны 650 нм и длине кюветы — 2 см. По предварительно построенным в аналогичных условиях калибровочным графикам определяли концентрацию металла в органической фазе. Концентрацию РЗЭ в водной фазе определяли по разности и рассчитывали степень извлечения. Зависимость степени экстракции РЗЭ их перхлоратных растворов от концентрации ДАМ в органической фазе показана на рис. 1. Полученные данные показывают, что при концентрации ДАМ в органической фазе, равной 0,02 М, лютеций и иттербий экстрагируются на 98—100 %, в то время как лантан и празеодим практически не извлекаются. Таким образом, появляется возможность разделения некоторых смесей РЗЭ, например: лантан, празеодим, иттербий, лютеций при экстракции их хлороформным раствором ДАМ.

Для экспериментального подтверждения такой возможности мы провели серию опытов по экстракции смесей РЗЭ лантана и лютеция с соотношением компонентов 1:10; 1:1; 10:1. Методика эксперимента

была аналогична приведенной выше. Общая концентрация РЗЭ сохранялась в интервале $1-5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Оказалось, что во всех случаях наблюдается резкое увеличение значения оптической плотности по сравнению с ожидаемой, отвечающей оптической плотности экстракта одного лютеция. Причем, оптическая плотность полученных экстрактов при соотношении металлов 1 : 1 была близка к суммарной величине оптической плотности для двух металлов. Это является косвенным подтверждением того, что в данной системе имеет место соэкстракция. По-видимому, идет образование полиядерных комплексных катионов,

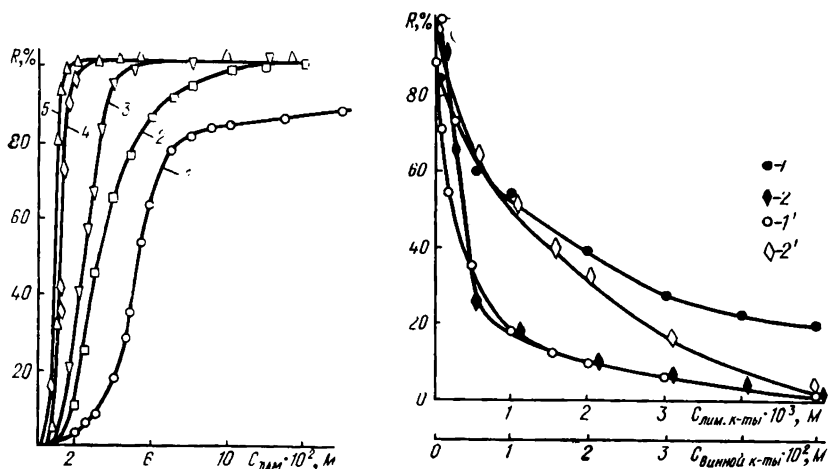


Рис. 1. Зависимость степени экстракции РЗЭ из перхлоратных сред от концентрации диантипирилметана: 1 — лантан; 2 — празеодим; 3 — гольмий; 4 — лютеций; 5 — иттербий.

Рис. 2. Влияние винной (1, 2) и лимонной (1', 2') кислот на экстракцию комплексов лантана (1, 1') и лютеция (2, 2') с диантипирилметаном в присутствии перхлорат-ионов.

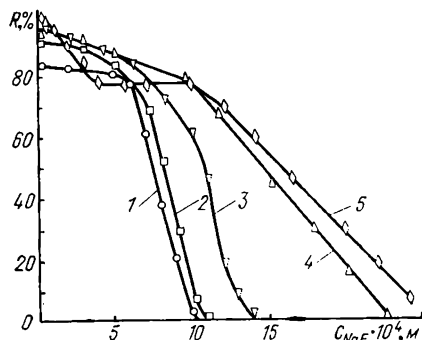
которые затем экстрагируются в органическую фазу. Присутствие лантана в экстракте было подтверждено методом распределительной нисходящей хроматографии на бумаге [4]. Полученные данные хроматографического анализа показали, что наблюдаемая при экстракции смесей лантана, празеодима с иттербием и лютецием хлороформным раствором ДАМ соэкстракция столь велика, что разделение этих смесей становится невозможным.

Известно, что введение в экстракционную систему конкурирующего лиганда может существенно повысить селективность извлечения. Поэтому представлялось интересным изучить влияние некоторых маскирующих лигандов на экстракцию РЗЭ хлороформным раствором ДАМ из перхлоратных растворов. Мы изучили влияние таких маскирующих агентов, как винная, лимонная кислоты и фторид-ион. Выбор названных лигандов был осуществлен по следующим причинам. Комплексы РЗЭ с ДАМ обладают средней устойчивостью [5], поэтому для подавления экстракции необходимо подобрать комплексанты, дающие с РЗЭ более устойчивые комплексы. Такие комплексанты, как сульфат-, карбонат-, ацетат-, триоксиглутарат- и другие ионы непригодны, так как их комплексы с РЗЭ менее устойчивы [6], чем комплексы лантаноидов с ДАМ. Введение в экстракционную систему таких сильных комплексантов, как ЭДТА и его производных, может полностью подавить экстракцию. Кроме того, при выборе маскирующего агента для разделения цериевой и иттриевой подгрупп желательнее, чтобы устойчивость комплексов заметно различалась внутри ряда лантаноидов.

Оценивая пригодность того или иного комплексанта для увеличения избирательности экстракции и сопоставляя литературные данные по устойчивости комплексов РЗЭ с различными лигандами, мы остановили свой выбор на винной, лимонной кислотах и фторид-ионе.

Маскирующее влияние винной и лимонной кислот на экстракцию лантана и лютеция хлороформным раствором ДАМ из перхлоратных растворов показано на рис. 2. Анализ кривых экстракции показывает, что данные комплексанты не могут быть использованы для увеличения селективности разделения РЗЭ, так как для лантана и лютеция (хотя они и неодинаково маскируются названными кислотами) подобрать такие концентрации кислот, при которых разделение лантана и лютеция было бы эффективным, невозможно. Далее мы изучили влияние фторид-иона на экстракцию РЗЭ хлороформным раствором ДАМ (рис. 3). Анализируя полученные кривые, можно отметить, что экстракция лантана, празеодима, гольмия, иттербия и лютеция подавляется фторид-ионом неодинаково. Это связано с разной устойчивостью комплексов РЗЭ как с фторид-ионом, так и с ДАМ. По данным [7], устойчивость комплексов лантаноидов с фторид-ионами уменьшается в ряду: лантан, празеодим, гольмий, иттербий, лютеций, что хорошо согласуется с порядком расположения кривых на рис. 3. На кривой экстракции для лютеция на-

Рис. 3. Влияние фторид-ионов на экстракцию комплексов РЗЭ с диантипирилметаном из перхлоратных сред: 1 — лантан; 2 — празеодим; 3 — гольмий; 4 — иттербий; 5 — лютеций.



блюдается площадка, и это позволяет высказать некоторые предположения. Устойчивость комплексов LuF_2^+ и LuF^{2+} отличается в значительно большей степени, чем устойчивость аналогичных комплексов других РЗЭ. Кроме того, возможно образование комплексов со смешанной координационной сферой, например, $Lp(DAM)_3(ClO_4)_2F$, обладающих худшей способностью к экстракции, чем $Lp(DAM)_3(ClO_4)_3$. Анализ полученных данных показывает, что использование в качестве маскирующего агента фторид-ионов для разделения крайних членов ряда лантаноидов экстракцией их хлороформным раствором ДАМ может дать положительные результаты. При концентрации фторид-ионов, равной $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, лютеций и иттербий экстрагируются приблизительно на 80 %, в то время как экстракция лантана и празеодима полностью подавляется. Для экспериментальной проверки этого предположения была проведена экстракция различных по составу смесей лантана, празеодима, иттербия и лютеция в условиях, оптимальных для разделения. Методика исследований была аналогичной, однако, как было установлено, для полного извлечения лютеция и иттербия требуется двукратная 10-минутная экстракция. Анализ смесей лантаноидов с соотношением компонентов $La : Lu = 1 : 10$; $1 : 1$ дает хорошие результаты. При соотношении $La : Lu = 10 : 1$ лютеций экстрагируется незначительно.

Полученные нами данные могут найти применение для разделения крайних членов ряда лантаноидов при их эквимольных соотношениях, а также при меньшем содержании элементов цериевой подгруппы по сравнению с иттриевой.

1. Живописцев В. П., Антова В. Х., Селезнева Е. А. Последовательное разделение и определение некоторых металлов с помощью диантипирилметана.— Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1963, № 6, с. 739—741.
2. Производные пиразолона как аналитические реагенты.— Учен. зап. Перм. ун-та, 1976, № 324, с. 279.
3. Макачук Т. Л., Гаврилова Э. Ф., Пятницкий И. В. Экстракция РЗЭ из перхлоратных растворов хлороформным раствором диантипирилметана.— Укр. хим. журн., 1978, 43, № 6, с. 651—653.
4. Геохимия и аналитическая химия РЗЭ / М. Н. Ивантишин, О. А. Кульская, Г. Я. Горный, Г. Д. Елисева.— Киев : Наук. думка, 1964.—145 с.

5. *Лятницкий И. В., Макачук Т. Л., Гаврилова Э. Ф.* Исследование устойчивости некоторых РЗЭ с диантипирилметаном.— Журн. неорган. химии, 1977, 22, № 7, с. 1767—1774.
6. *Комплексные соединения РЗЭ / К. Б. Яцимирский, Н. А. Костромина, З. А. Шека, Н. К. Давиденко, Е. Е. Крисс, В. И. Ермоленко.*— Киев: Наук. думка, 1966.—494 с.
7. *Взаимодействие ионов лантаноидов с фторид-ионами / Г. Н. Королева, С. А. Гава, Н. С. Полуэктов, А. И. Кириллов, М. Э. Корнелли.*— Докл. АН СССР, 1976, 228, с. 1384.

Киевский
государственный университет им. Т. Г. Шевченко

Поступила
18.04.83

УДК 535.379

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ РЕАКЦИИ ХЛОРОФИЛЛА

Н. М. Луковская, Н. Ф. Кущевская

Хемилюминесценция хлорофилла известна [1, 2], однако в аналитической химии не использовалась. Цель данной работы — поиск хемилюминесцентных реакций хлорофилла, установление оптимальных концентрационных условий возникновения хемилюминесценции и выяснение возможности использования хлорофилла как хемилюминесцентного реагента в аналитической химии.

Для опытов мы использовали очищенные индивидуальные формы хлорофилла, полученные в Институте физиологии растений АН УССР. Используя опыт возникновения хемилюминесценции с другими реагентами, мы изучили действие на растворы хлорофилла окислителей: KIO_4 , KIO_3 , $K_2S_2O_8$, H_2O_2 , $KMnO_4$, $K_3Fe(CN)_6$, $NaNO_2$, $KClO_3$, $KBrO_3$, Br_2 , Cl_2 , смеси $H_2O_2 + Cl_2$, $H_2O_2 + K_3Fe(CN)_6$. Хемилюминесценция возникает с периодатом калия, персульфатом калия и перекисью водорода, которые были использованы далее для поиска каталитических реакций хлорофилла в присутствии солей металлов. Хлорофилл растворяли в диметилформамиде, ацетоне, этиловом спирте, хлороформе, бензоле, эфире (в воде он не растворим). Опыты показали, что лучшей средой для проведения хемилюминесцентных реакций является 40 %-ный диметилформамид или 50 %-ный этиловый спирт. При использовании других растворителей интенсивность хемилюминесценции меньше или вообще хемилюминесценция не возникает.

Хемилюминесценция хлорофилла наблюдается только в щелочной среде. Активность форм хлорофилла *a*, *b* и смеси *a+b* в хемилюминесценции с периодатом различна (рис. 1). В дальнейшем изучали хемилюминесценцию с формой *a* и смесью *a+b*. Исходные растворы периодата, персульфата, ЭДТА готовили ежедневно по навескам перекристаллизованных препаратов. Растворы готовили на бидистилляте. Интенсивность хемилюминесценции измеряли на хемилюминесцентном фотометре [3].

Периодат, персульфат, перекись водорода без катализаторов вызывают слабое свечение хлорофилла. Введение 10^{-3} М раствора ЭДТА уменьшает свечение в полтора-два раза. Эта концентрация ЭДТА не оказывает влияния на активность катализаторов в изученных реакциях.

Изучено действие на свечение хлорофилла с указанными выше окислителями при pH 10—13 следующих солей металлов: Pt (IV), Pd (II), Ir (IV), Rh (III), Ru (IV, VI), Os (VIII), Ag (I), Au (III); Tl (III), Mn (II), Cr (III), Bi (III), V (IV), Ti (III, IV), Mo (VI), Re (VII), Ta (V), Nb (V), Zr (IV), Hf (IV), Pb (II), Ni (II), Co (II), Cu (II), Sb (III), Ce (III, IV), Sn (II, IV), Cd (II), Hg (II), Fe (III).

Хемилюминесценцию хлорофилла с периодатом усиливают соли платины, палладия, родия, ртути, таллия; с персульфатом — хрома, кобальта, меди; с перекисью водорода — осмия, марганца и свинца. Менее активными являются соли рутения, циркония, гафния, олова и висмута. Остальные указанные соединения неактивны. Наиболее яркое