

3. Назаренко В. А., Антонович В. П. Триоксифлуорены. — М.: Наука, 1973.—179 с.
4. Etsuro Itamoto, Manabu Yamamoto, Yooyuki, Yamamoto. Salting-in of nitrobenzene and toluene by metal chelate electrolytes. — J. Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 1974, 10, p. 1069—1076.
5. Coniay B. E., Novar D. M., Laliberte L. Salting-out and ionic volume behavior of some. Tetraalkylammonium salts. — J. Solut. Chem., 1974, 3, N 8, p. 683—711.
6. Roberts Noel K. Proton diffusion and activity in the presence of electrolytes. — J. Phys. Chem., 1976, 80, N 10, p. 1117—1120.
7. Пилипенко А. Т., Патратий Ю. В., Зульфигаров О. С. Комплексообразование ионов ниобия (V) с N-бензоилфенилгидроксиламином в солянокислой среде. — Журн. аналит. химии, 1981, 36, № 5, с. 908—913.

Черновицкий  
государственный университет

Поступила 04.05.83

УДК 543.062:546.8:547.632.415.1

## ВЛИЯНИЕ БИСЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ С ПИРОКАТЕХИНОВЫМ ФИОЛЕТОВЫМ

М. М. Тананайко, Н. К. Кофанова

Многие из широко используемых в фотометрических методах анализа металлохромных реагентов образуют с металлами нерастворимые твердофазные продукты. Экстракция таких соединений затруднена, часто наблюдается ступенчатое взаимодействие в узких интервалах рН. Перечисленные недостатки можно устранить введением органических катионов или анионов, что приводит к образованию тройных или четверных соединений. Переход от комплексов с однородной координационной сферой к разнолигандным соединениям является одним из путей повышения селективности, чувствительности, контрастности реакции и способности к экстракции.

Целью данной работы являлось изучение условий улучшения реакций высокозарядных ионов металлов с пирокатехиновым фиолетовым (ПФ), широко используемым в качестве металлохромного реагента. Известно [1, 2], что использование четвертичных аммониевых оснований в реакциях с металлами и металлохромными реагентами может повысить контрастность и чувствительность реакций. Для этого мы апробировали ряд бисчетвертичных аммониевых солей (БЧАС).

Было исследовано влияние в качестве третьего компонента в реакциях комплексообразования следующих бисчетвертичных аммониевых солей:  $[C_{22}H_{46}N_2O_4S]Cl_2$  — дихлорид бис-(N, N'-диметил, -N-карбопентоксиметил-N-этиленаммоний) сульфида — А-1;  $[C_{32}H_{66}N_2O_4S]Br_2$  — дибромид бис-(N, N'-диметил, -N-карбодецоксиметил-N-этиленаммоний) сульфида — или бромтиония — БТ;  $[C_{32}H_{66}N_2O_4S]Cl_2$  — дихлорид бис-(N, N'-диметил-N-этиленаммоний) сульфида или тиония — Т;  $[C_{30}H_{62} \cdot N_2O_4]Cl_2$  — этония — Эт;  $[C_{30}H_{62}N_2O_4]Br_2$  — бромэтония — БЭт;  $[C_{20} \cdot H_{38}N_2O_4]Cl_2$  — триэтилендиамино-бис-(N, N'-карбопентоксиметиламмония) хлорида — А-6;  $[C_{30}H_{58}N_2O_4]Cl_2$  — триэтилендиамино-бис-(N, N'-карбодецоксиметиламмония) хлорида — А-7;  $[C_{30}H_{58}N_2O_4]Br_2$  — триэтилендиамино-бис-(N, N'-карбодецоксиметиламмония) бромид — А-8;  $[C_{30}H_{58}N_2O_4]I_2$  — триэтилендиамино-бис-(N, N'-карбодецоксиметиламмония) иодида — А-9;  $[C_9H_{17}N_2O_2]Cl$  — триэтилендиамино, -N-карбометоксиметиламмония хлорида — А-10;  $[C_{36}H_{70}N_2O_4]Br_2$  — дибромид этилен-1,2-бис-(пиперидиноил-N-карбодецоксиметиламмония) — А-11;  $[C_{22} \cdot H_{43}N_2O_4]Cl$  — этилен-1,2-бис-морфолинил-N-карбодецоксиметиламмония хлорида — А-12. Эти БЧАС отличаются от ранее описанных [3, 4] более сложной структурой, большей гидрофобностью и наличием других заместителей. Предварительные данные показали, что в исследуемых си-

Влияние БЧАС на комплексообразование ионов металлов с ПФ

Реагент	Формула	Ионы металлов	Наблюдаемый эффект
A-1	$\left[ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2=\overset{+}{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}_5\text{H}_{11} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{S} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ (\text{CH}_3)_2=\overset{+}{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}_5\text{H}_{11} \end{array} \right] \cdot 2\text{Cl}^-$	Pb, Bi, $\overline{\text{Sn, Ti}}$ , Ge, Mo, W Zr, Bi, Cu, Th, Mo, $\overline{\text{Ge, W}}$	BC Э Ф
T	$\left[ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2=\overset{+}{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{COOC}_{10}\text{H}_{21} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{S} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ (\text{CH}_3)_2=\overset{+}{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{COOC}_{10}\text{H}_{21} \end{array} \right] \cdot 2\text{Cl}^-$	Cd, Bi, $\overline{\text{Al, Zr, Sn, Ti, Ge, W, Mo, La, Pb}}$ $\overline{\text{Bi, Zr, La, Sn}}$ , Ge	BC Э Ф
BT	$\left[ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2=\overset{+}{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{COOC}_{10}\text{H}_{21} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{S} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ (\text{CH}_3)_2=\overset{+}{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{COOC}_{10}\text{H}_{21} \end{array} \right] \cdot 2\text{Br}^-$	Pb, Zr, Ti, Mo, $\overline{\text{Bi, Sn, Ge}}$ $\overline{\text{Zr, Ge, Bi}}$ $\overline{\text{Sn}}$	BC Э Ф
Эт	$\left[ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2=\overset{+}{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{COOC}_{10}\text{H}_{21} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ (\text{CH}_3)_2=\overset{+}{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{COOC}_{10}\text{H}_{21} \end{array} \right] \cdot 2\text{Cl}^-$	$\overline{\text{Mo, W}}$ Pb, Al, Th, Zr, Ti, Sn, Ge Zr, $\overline{\text{Sn}}$	BC Э Ф
БЭт	$\left[ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2=\overset{+}{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{COOC}_{10}\text{H}_{21} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ (\text{CH}_3)_2=\overset{+}{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{COOC}_{10}\text{H}_{21} \end{array} \right] \cdot 2\text{Br}^-$	$\overline{\text{Bi, Mo}}$ , Sn, Ti, Nb, Ge Cu, Cd, Sn, $\overline{\text{Zr, Bi}}$ Cu	BC Э Ф
A-6	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\overset{+}{\text{N}} \quad \text{C}_6\text{H}_{10} \quad \overset{+}{\text{N}}-\text{CH}_2 \\   \quad \quad \quad   \\ \text{C}=\text{O} \quad \quad \quad \text{C}=\text{O} \\   \quad \quad \quad   \\ \text{O}-\text{C}_5\text{H}_{11} \quad \quad \quad \text{O}-\text{C}_5\text{H}_{11} \end{array} \right] \cdot 2\text{Cl}^-$	$\overline{\text{Cu, Sn}}$ , Ti, Ge, Nb, Mo Zr, Th, $\overline{\text{Ge, W, Mo}}$	BC Э Ф
A-7	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\overset{+}{\text{N}} \quad \text{C}_6\text{H}_{10} \quad \overset{+}{\text{N}}-\text{CH}_2 \\   \quad \quad \quad   \\ \text{C}=\text{O} \quad \quad \quad \text{C}=\text{O} \\   \quad \quad \quad   \\ \text{O}-\text{C}_{10}\text{H}_{21} \quad \quad \quad \text{O}-\text{C}_{10}\text{H}_{21} \end{array} \right] \cdot 2\text{Cl}^-$	Pb, Bi, $\overline{\text{Al}}$ , Sn, Ti, Mo $\overline{\text{Cu, Cd}}$ , Bi	BC Э Ф

Реагент	Формула	Ионы металлов	Наблюдаемый эффект
A-8		Cu, Pb, Bi, Ti, $\underline{\text{Bi}}$	BC Э Ф
A-9		$\underline{\text{Sn}}$ , Cu, Al, Bi, Ti, Mo $\underline{\text{Zr, Sn, Ti, Mo}}$ , W, La $\underline{\text{Ge}}$	BC Э Ф
A-10		Bi, Ge $\underline{\text{Sn, Mo}}$	BC Э Ф
A-11		Nb, Pb, $\underline{\text{Al, Bi, Zr, Sn}}$ , $\underline{\text{Ti, Mo}}$ , Ge Cu, W, $\underline{\text{Zr, Sn}}$ $\underline{\text{Ge}}$ , Bi	BC Э Ф
A-12		$\underline{\text{Sn, Ge}}$ , Ti, Nb, W, Mo $\underline{\text{Pb, Zr, Cu, Cd, La, Nb}}$ $\underline{\text{Ge, W}}$ , Mo	BC Э Ф

Примечание. В таблице квадратами обведены ионы металлов, образующие разнолигандные комплексы и дающие наибольшее батохромное смещение по сравнению с двойной системой Me—ПФ; BC—батохромное смещение полосы поглощения бинарного комплекса в водной фазе; Э—экстракция разнолигандного комплекса хлороформом; Ф—флотация на границе водного и хлороформного растворов.

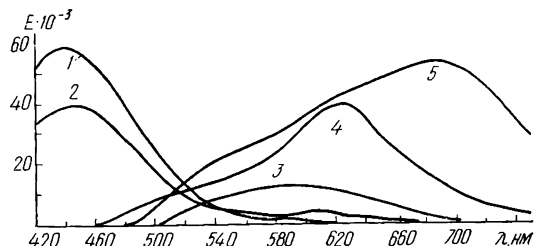
стемах рассмотренные БЧАС выступают в качестве «сдвигающих» реагентов, батохромно смещая полосы поглощения комплексов по сравнению с полосами поглощения бинарных комплексов Me—ПФ (рисунок).

Было исследовано влияние БЧАС на комплексообразование с ПФ двух-, трех- и более высоко зарядных ионов металлов в водной и органической фазах, а также изучена возможность флотации соединений на границе раздела фаз. Для проведения опытов готовили  $1 \cdot 10^{-3}$  М растворы солей металлов и ПФ. Использовали хлороформные или водные  $1 \cdot 10^{-2}$  М растворы БЧАС. Плохо растворимые в воде БЧАС готовили на 50 %-ном этиловом спирте. Порядок сливания был следующим: к раствору соли металла приливали раствор ПФ, а затем БЧАС. Разнолигандные комплексы образовались сразу после сливания реактивов; окраска водных растворов и экстрактов была устойчива во времени. Опыты показали, что в условиях экспериментов реагенты А-8 и А-10 не оказывают заметного влияния. По полученным данным для других

БЧАС можно заключить, что введение этих БЧАС целесообразно использовать для увеличения контрастности и чувствительности реакций ионов металлов с ПФ (таблица).

Для ионов Zr (IV), Hf (IV), Sn (IV), W (VI) эффективно использование экстракции хлороформом в сочетании с ПФ и реагентами БТ, Т, БЭт, А-9, А-11, А-12. При этом наблюдается увеличение чувствительности реакций по сравнению с взаимодействием Ме—ПФ в водных растворах, а также высокая контрастность ( $\Delta\lambda=180$  нм), так как экстракты реагентов поглощают свет при  $\lambda=430$  нм. Для реагентов А-1,

Спектры поглощения реагентов и комплексов циркония: 1 — пирокатехиновый фиолетовый в водном растворе; 2 — ПФ и БЧАС в хлороформных экстрактах; 3 — Ме(Zr)—ПФ в водных растворах; 4 — Zr—ПФ—БЧАС в хлороформных экстрактах; 5 — Zr—ПФ—БЧАС в водных растворах. Для водных растворов концентрация ПФ, БЧАС и Zr соответственно равна  $4 \cdot 10^{-5}$ ,  $4 \cdot 10^{-4}$  и  $1 \cdot 10^{-5}$  М; рН 3,6. Для хлороформных экстрактов концентрация ПФ, БЧАС и Zr соответственно равна  $2 \cdot 10^{-5}$ ,  $2 \cdot 10^{-3}$  и  $1,8 \cdot 10^{-5}$  М; рН 2,0.



А-6, А-10, А-11, А-12 характерно образование хорошо флотирующихся соединений с бинарными комплексами Ме—ПФ, где Ме—Bi (III), Zr (IV), Hf (IV), Ge (IV), Th (IV), W (VI), Sn (IV), Mo (VI).

В рассмотренных БЧАС следует отметить высокие экстракционные свойства иодидных или бромидных солей БЧАС в сочетании с комплексами Zr (IV), Hf (IV), Sn (IV), Ge (IV) с ПФ. Для реакций в водных растворах высокоэффективными являются соли А-1, Т, БТ, Эт, А-11 ( $\Delta\lambda \sim 230$  нм). Особенностью реакций является то, что они мало характерны для двух- и трехзарядных ионов металлов и наиболее перспективны при использовании в качестве центральных ионов высокозарядных металлов. Следует также отметить хорошую экстрагируемость соединений с сохранением достаточно высокой контрастности реакций, что обычно не наблюдается при использовании экстракции соединений металлокомплексов с четвертичными аммониевыми основаниями, где контрастность и чувствительность реакций меньше по сравнению с взаимодействием в водных растворах [4, 5]. Кроме того, в ряде случаев БЧАС являются эффективными реагентами в водной фазе и хлороформных экстрактах, что позволяет сделать сравнительное сопоставление на примере одной реакционной системы.

1. Чернова Р. К. Влияние некоторых коллоидных ПАВ на спектрофотометрические характеристики хелатов металлов с хромофорными органическими реагентами. — Журн. аналит. химии, 1977, 32, № 8, с. 1477—1485.
2. Тананайко М. М., Вдовенко О. П. Комплекс алюминия с пирокатехиновым фиолетовым и цетилпиридинием. — Там же, 1975, 30, № 6, с. 1095—1097.
3. Физико-химические свойства растворов некоторых двуцетвертичных аммониевых солей / В. П. Руди, В. П. Денисенко, З. С. Сидоренко, В. М. Дзиомко. — Журн. общ. химии, 1970, 40, № 1, с. 212—215.
4. Реакции РЗЭ с борнопирокатехиновым комплексом в присутствии некоторых ПАВ / Л. С. Сердюк, Л. Б. Карасева, Л. А. Альбота, В. П. Денисенко. — Журн. аналит. химии, 1977, 32, № 12, с. 2361—2367.
5. Тихонов В. Н. Разнолигандные комплексы металлов с трифенилметановыми красителями и четвертичными аммониевыми солями. — Там же, № 7, с. 1435—1447.

Киевский государственный университет  
им. Т. Г. Шевченко

Поступила 14.06.83