

ЭКСТРАКЦИЯ ТРОЙНЫХ ИОННО-АССОЦИИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ НИОБИЯ (V), ОБРАЗОВАВШИХСЯ С ПОЛИФЕНОЛАМИ И ХЛОРИДОМ 2-(4'-ИОДФЕНИЛ)-3-(4''-НИТРОФЕНИЛ)-5-ФЕНИЛ-ТЕТРАЗОЛИЯ

Александр Александров^a, Стефка Костова^a и Олдржих Навратил^b

^a Кафедра неогранической химии,

Университет им. Хилендарского, 4000 Пловдив, Болгария и

^b Кафедра неогранической химии, Университет Я. Е. Пуркине, 61137 Брно, ЧССР

Поступило в редакцию 7. февраля 1985

Спектрофотометрическим и радиометрическим методом исследовано распределение ниобия(V) между водной фазой, содержащей хлорид 2-(4'-иодфенил)-3-(4''-нитрофенил)-5-фенил-тетразолия (ИНТ), пирокатехин или 2,3-дигидроксиафталин в присутствии серной кислоты и ограниченной фазой, содержащей хлороформ. Установлено, что в ограниченную фазу входит ионно-ассоциированный комплекс типа (ИНТ) NbO (полифенол)₂ и определены соответствующие константы экстракции, распределения и устойчивости данных комплексов.

Из комплексных соединений ниобия особое место занимают те с ортодифенолами¹⁻³. Установлены условия комплексообразования с пирокатехином или пирогаллолом в присутствии пирролидинтиокарбамата, N-бензоилфенилгидроксиламина, купферрона⁴, диантипирилпропилметана⁵, α,α'-дипиридила⁶, четвертичных аммониевых и фосфониевых солей⁷, β-дикетонных и ацилпирозолонов⁸.

В других наших экстракционных исследованиях была указана возможность характеризовать экстракции и устойчивости тройных ионно-ассоциированных комплексов ниобия с некоторыми орто-дифенолами и 2,3,5-трифенилтетразолиевым хлоридом⁹⁻¹¹.

Цель настоящей работы спектрофотометрически и радиометрически определить оптимальные условия экстракции ниобия (V) в присутствии пирокатехина и 2,3-дигидроксиафталина, хлорида 2-(4'-иодфенил)-3-(4''-нитрофенил)-5-фенил-тетразолия (ИНТ) из сернокислой среды и характеризовать соответствующие равновесия константами экстракции, распределения и ассоциации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и аппаратура

Сернокислые растворы с концентрацией $1,82 \cdot 10^{-3}$ мол/л по Nb готовили следующим обра-

зом: Nb_2O_5 (Флука, Швейцария) нагревали в платиновом тигле с конц. HF и 9 мол/л H_2SO_4 (1 : 1), выпаривали до белого дыма, охлаждали и растворяли в 9 мол/л H_2SO_4 .

Раствор ^{95}Nb в 0,9% щавелевой кислоте (СССР) удельной активности 410 МВq/см³ вносили в индикаторных количествах к вышеуказанному раствору Nb, нагревали до разрушения оксалатного комплекса ниобия и доливали до определенного объема с 9 мол/л серной кислотой.

Пирокатехин (ПК), 2,3-дигидрокси-нафталин (ДГН), 2-(4'-иодфенил)-3-(4'-нитрофенил)-5-фелин-тетразолиум хлорид (ИНТ⁺, Cl⁻), (все Флука, Швейцария), серная кислота и хлороформ были „ч.д.а.“.

В работе использованы спектрофотометр СФ-16 (СССР), аппарат для встраивания This 2 (ГДР) и радиометрическая аппаратура LB-2040 (Berthold, ГФР) с колодезным сцинтиляционным детектором SZ 50N 8SF/2E.

Способ работы

В экстракционные пробирки вносят растворы ниобия, полифенола и ИНТ и с помощью серной кислоты доводят до оптимальной кислотности. Доливают дистиллированной водой до 10 мл, прибавляют равный объем органического растворителя и экстрагируют 15 мин на аппарате для встраивания. Предварительные исследования показали, что это время экстракции вполне достаточно, чтобы достигнуть экстракционного равновесия. После расслаивания фаз органический слой отделяли от водного и измеряли оптическую плотность на СФ-16 в кювете с $v = 10$ мм. Когда использовали радиоактивные растворы ниобия, после установления равновесия отбирали из каждой фазы равные объемы в ампулах для измерения радиоактивности и определяли коэффициент распределения ниобия. Из-за небольшой растворимости ДГН, его вносили в системе с органическим растворителем.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

При взаимодействии ниобия с ПК или ДГН и ИНТ образуются ионно-ассоциированные комплексы — органические экстракты, которые окрашены в желтый цвет. Установлено, что они хорошо экстрагируются в хлороформ или дихлорэтан: степень экстракции Nb-ДГН-ИНТ 98,9% с хлороформом и 93,2% с дихлорэтаном; для Nb-ПК-ИНТ 98,0% с хлороформом и 98,5% с дихлорэтаном. В наших дальнейших исследованиях экстрагировали хлороформом — он удобен и по спектральным причинам (небольшой холостой опыт).

В спектре поглощения хлороформного экстракта нионно-ассоциированных комплексов имеется одна полоса с $\lambda_{max} = 400$ нм для Nb-ПК-ИНТ и $\lambda_{max} = 390$ нм для Nb-ДГН-ИНТ; данные волновые длины были использованы тоже на рис. 1–3.

Кислотность водной фазы имеет существенную роль для полного извлечения ниобия(V). На рис. 1 представлено ее влияние на экстракцию; она максимальна в сравнительно широком интервале начальных концентраций H_2SO_4 : 0,09–1,4 мол/л для Nb-ПК-ИНТ и 0,09–1,2 мол/л для Nb-ДГН-ИНТ.

На рис. 2 и 3 представлены воздействия концентраций полифенолов и реагента ИНТ на оптическую плотность хлороформных экстрактов ионных ассоциатов

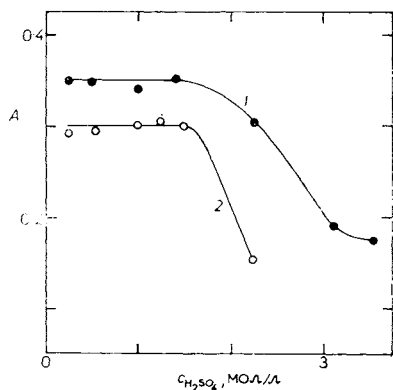


Рис. 1

Зависимость оптической плотности органической фазы от кислотности водной фазы. 1 $4 \cdot 10^{-1}$ мол/л ПК, $3,6 \cdot 10^{-5}$ мол/л Nb, $6 \cdot 10^{-4}$ мол/л ИНТ, $\lambda = 400$ нм; 2 $5 \cdot 10^{-3}$ мол/л ДГН, $1,8 \cdot 10^{-5}$ мол/л Nb, $5 \cdot 10^{-4}$ мол/л ИНТ, $\lambda = 390$ нм

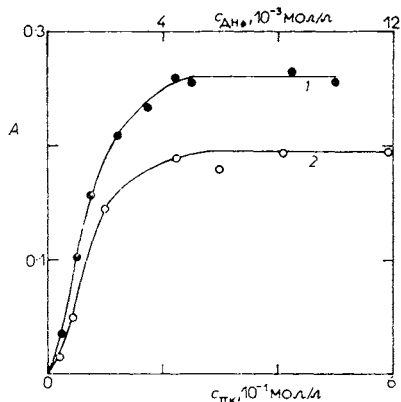


Рис. 2

Зависимость оптической плотности органической фазы от концентрации полифенолов. 1 ДГН: $9,1 \cdot 10^{-6}$ мол/л Nb, $5 \cdot 10^{-4}$ мол/л ИНТ, $0,9$ мол/л H_2SO_4 , $\lambda = 390$ нм; 2 ПК: $1,8 \cdot 10^{-5}$ мол/л Nb, $6 \cdot 10^{-4}$ мол/л ИНТ, $0,9$ мол/л H_2SO_4 , $\lambda = 400$ нм

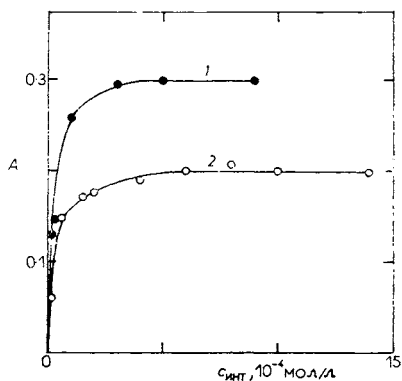


Рис. 3

Зависимость оптической плотности органической фазы от концентрации реагента ИНТ. 1 $5 \cdot 10^{-3}$ мол/л ДГН, $9,1 \cdot 10^{-6}$ мол/л Nb, $0,9$ мол/л H_2SO_4 , $\lambda = 390$ нм; 2 $4 \cdot 10^{-1}$ мол/л ПК, $1,8 \cdot 10^{-5}$ мол/л Nb, $0,9$ мол/л H_2SO_4 , $\lambda = 400$ нм

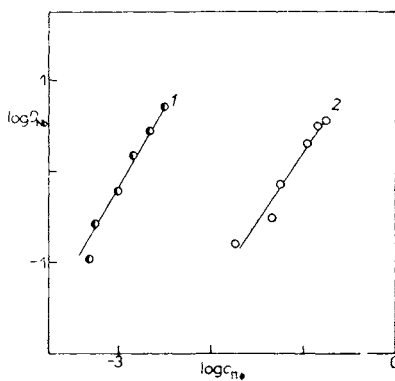


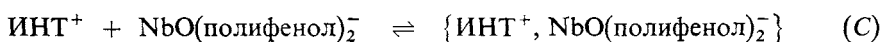
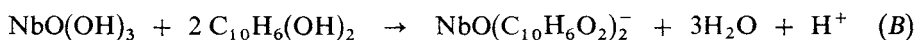
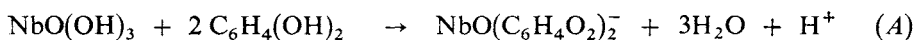
Рис. 4

Зависимость коэффициента распределения ниобия от начальной концентрации полифенолов. 1 ДГН, 2 ПК; $c_{Nb} = 7,2 \cdot 10^{-6}$ мол/л, $c_{H_2SO_4} = 0,9$ мол/л, $c_{ИНТ} = 5 \cdot 10^{-4}$ мол/л

№-ПК-ИНТ и №-ДГН-ИНТ. Видно, что они находятся в довольно большом избытке в исследованных системах.

Соотношение отдельных компонентов, определенное с помощью метода сдвига равновесия (рис. 4, 5), оказалось равным № : ПК(ДГН) : ИНТ = 1 : 2 : 1. Это подтвердилось методом изомолярных серий, методом Бента-Френча и Асмуса¹².

Имея в виду сделанные исследования, установленные молярные отношения между частицами и литературные данные о состоянии ниобия в сернокислых растворах^{13,14}, экстракцию комплексов можно выразить следующим образом:



Равновесие (C) можем написать при помощи константы ассоциации

$$\beta = \frac{[\{\text{ИНТ}^+, \text{NbO}(\text{полифенол})_2^-\}]}{[\text{ИНТ}^+][\text{NbO}(\text{полифенол})_2^-]} \quad (1)$$

и распределение ионных ассоциатов

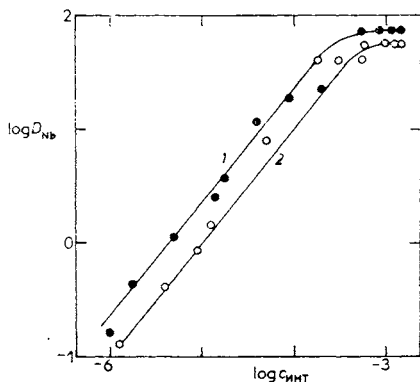
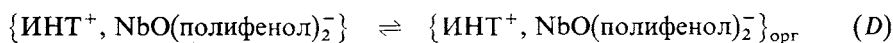


Рис. 5

Зависимость коэффициентов распределения ниобия от начальной концентрации реагента ИНТ. 1 ДГН, 2 ПК; $c_{\text{Nb}} = 7,2 \cdot 10^{-6}$ мол/л, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,9$ мол/л, $c_{\text{ПК}} = 4 \cdot 10^{-1}$ мол/л, $c_{\text{ДГН}} = 5 \cdot 10^{-3}$ мол/л

при помощи константы распределения

$$K_D = \frac{[\{\text{ИНТ}^+, \text{NbO}(\text{полифенол})_2^-\}_{\text{орг}}]}{[\{\text{ИНТ}^+, \text{NbO}(\text{полифенол})_2^-\}]}, \quad (2)$$

где индекс орг значит органическую фазу.

Уравнения (1) и (2) позволяют формулировать константы экстракции

$$K_{\text{ex}} = K_D \cdot \beta, \quad (3)$$

их значение возможно определить из зависимости $\log D_{\text{Nb}} = f(c_{\text{ИНТ}})$ графическим путем (рис. 5).

Таким образом, если выразить значение D_{Nb} соотношением

$$D_{\text{Nb}} = \frac{[\{\text{ИНТ}^+, \text{NbO}(\text{полифенол})_2^-\}_{\text{орг}}]}{[\text{NbO}(\text{полифенол})_2^-] + [\{\text{ИНТ}^+, \text{NbO}(\text{полифенол})_2^-\}]} = \frac{K_D \beta [\text{ИНТ}^+]}{1 + \beta [\text{ИНТ}^+]}, \quad (4)$$

то получаем на кривой зависимости $D = f(c_{\text{ИНТ}})$ две асимптоты:

$$\begin{aligned} \text{для } \beta [\text{ИНТ}^+] \ll 1 &\rightarrow K_D \beta [\text{ИНТ}^+], \\ \text{для } \beta [\text{ИНТ}^+] \gg 1 &\rightarrow K_D. \end{aligned}$$

Отсюда вычислены соответствующие значения ассоциированных и распределительных констант β и K_D , которые дают информацию об устойчивости ионно-ассоциированных комплексов в водной и органической фазах.

После подстановки этих констант в соотношение (4) обратно были построены теоретические кривые указанных выше зависимостей. Они практически совпадают с экспериментальными значениями.

Полученные константы K_{ex} , K_D и β были обработаны статистически (с коэффициентом надежности 0,95) и имеют значение (с доверительным интервалом) для:

$$\text{ПК: } \log K_{\text{ex}} = 5,15 \pm 0,18, \quad \log K_D = 1,74 \pm 0,10, \quad \log \beta = 3,41 \pm 0,16$$

$$\text{ДГН: } \log K_{\text{ex}} = 5,33 \pm 0,13, \quad \log K_D = 1,86 \pm 0,06, \quad \log \beta = 3,50 \pm 0,14.$$

Из них можно сделать заключение, что ионные ассоциаты комплексов Nb(V) с ИНТ достаточно устойчивы в водной фазе и переходят при экстракционном процессе преимущественно в хлороформ.

Литература

1. Гибало И. М.: *Аналитическая химия ниобия и тантала*, с. 26. Наука, Москва 1967.
2. Savrova O. D., Gibalo I. M., Lobanov F. I.: *Anal. Lett.* 5, 669 (1972).
3. Catoggio J. A., Rogers L. B.: *Talanta* 9, 377 (1962).
4. Гибало И. М., Алимарин И. П., Еремина Г. В., Становова Л. А.: *Ж. анал. хим.* 23, 1821 (1968).
5. Гибало И. М., Еремина Г. В.: *Ж. анал. хим.* 26, 1531 (1971).
6. Асамов К. А., Джиянбаева Р. Х., Талинов С.: *Докл. А. Н. Узб. ССР* 8, 29 (1963).
7. Vrchlábský M., Sommer L.: *Talanta* 15, 887 (1968).
8. Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М.: *Экстракция металлов ацилпиразолонами*. Наука, Москва 1977.
9. Александров А., Костова С.: *Научн. тр. пловдив. университета, химия* 18, 11 (1980).
10. Александров А., Костова С.: *Научн. тр. пловдив. университета, химия* 21, 27 (1983).
11. Alexandrov A., Kostova S.: *J. Radioanal. Chem.* 83, 247 (1984).
12. Булатов М. И., Калинин И. П.: *Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа*, с. 211, 219, 220. Химия, Ленинград 1976.
13. Гридчина Г. И.: *Ж. неорг. химии* 11, 299 (1966).
14. Мазуренко Е. А., Набиванец Б. И.: *Ж. неорг. химии* 14, 3286 (1969).