

смещение его полосы поглощения и рост величины $\epsilon_{\text{макс}}$. С дифенилгуанидином реакция проходит в более кислой среде. Выполнение реакции при $\text{pH} > 9$ ограничено тем, что в этих условиях в заметной степени образуется молекулярная форма ДФГ. В соответствии со сказанным ЦП извлекает СА в виде ассоциата более сложной стехиометрии САЦП₃ в сравнении с ассоциатом САДФГ. Как более реакционноспособный, ЦП оптимально взаимодействует при пятикратном избытке, а для ДФГ требуется $5 \cdot 10^2$ -кратный избыток.

В то же время комплекс с использованием ДФГ имеет ряд положительных сторон. Реакция позволяет расширить диапазон подчинения окраски экстрактов закону Бера (см. таблицу). Кроме того, при этом значительно уменьшается мешающее действие ряда анионов. Так, определению не мешают большие избытки ацетат-, нитрат-ионов (20000); карбонат-, хлорид-, иодид-ионов (10000); сульфат-, роданид-ионов (5000), что позволяет использовать реакцию для определения кобальта в сложных анионных системах. Как было установлено ранее [4], в реакции с ЦП влияние анионного фона сказывается значительно больше.

Таким образом, реакция кобальта с СА и ЦП является более контрастной и чувствительной, в то время как использование ДФГ позволяет расширить диапазон определяемых количеств кобальта, а также использовать реакцию для анализа объектов со сложным анионным фоном.

1. Пилипенко А. Т., Тананайко М. М. Применение разнолигандных (смешанных) комплексов в аналитической химии.—Журн. аналит. химии, 1973, 28, № 4, с. 745—778.
2. Тананайко М. М., Пилипенко А. Т. Разнолигандные комплексы в системе ион металла — органическое основание — электроотрицательный реагент.—Журн. аналит. химии, 1977, 32, № 3, с. 430—436.
3. Справочник химика-аналитика.—М.: Металлургия, 1976.—184 с.
4. Влияние катионных и неионных поверхностно-активных веществ на взаимодействие ионов металлов с хлороформными кислотными реагентами/М. М. Тананайко, Н. Л. Озерова, Т. И. Высоцкая, Г. А. Тодрадзе.—В кн.: Украинская республиканская конференция по неорганической химии: Тез. докл. Симферополь, 1981, с. 288.
5. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа.—Л.: Химия, 1972.—408 с.
6. Бабко А. К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах.—Киев: Изд-во АН УССР, 1955.—327 с.
7. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии.—М.: Химия, 1979.—480 с.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила
3 февраля 1982 г.

УДК 542.61

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ЭКСТРАКЦИЮ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6 И СУЛЬФОФТАЛЕИНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

И. В. Пятницкий, Н. П. Алексюк, А. Ю. Назаренко

Экстракции комплексов металлов с макроциклическими полиэфирами посвящено значительное число исследований [1—3]. В большинстве из них в качестве противоиона применяли пикрат-ион, растворителем служил бензол. Нами обнаружено, что применение в качестве противоионов анионов красителей позволяет существенно повысить эффективность экстракции. Другим путем повышения эффективности может быть рациональный подбор растворителя.

В настоящей работе изучено влияние растворителя на экстракцию разнолигандных комплексов некоторых металлов с дибензо-18-краун-6

и сульфоталеиновыми красителями. Наиболее детально были исследованы комплексы калия, для определения которого было предложено применить дибензо-18-краун-6. В работе применяли нитраты калия, натрия, свинца и хлорид стронция квалификации «х. ч.». Дибензо-18-краун-6 очищали перекристаллизацией из гептана. Растворители (толуол для спектроскопии, гексан «эталонный», бензол «ч. д. а.», четыреххлористый углерод «х. ч.», хлорбензол «ч.») применяли без дополнительной очистки. Хлороформ «фарм» очищали шестикратной промывкой

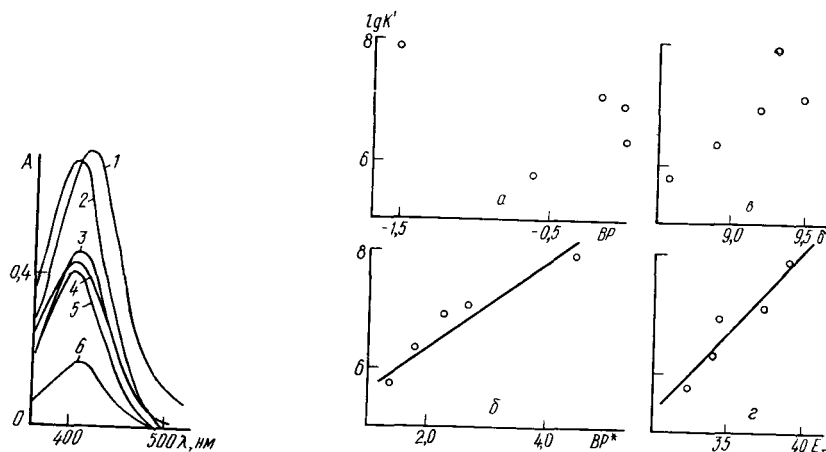


Рис. 1. Спектры поглощения комплексов К(ДВ18С6)БТС в хлороформе (1), в бензоле (2), в хлорбензоле (3), в четыреххлористом углероде (5), Na (ДВ18С6)БТС в толуоле (4) и Pb (ДВ18С6) (БКЗ)₂ в толуоле (6). $C_M = 4 \cdot 10^{-3}$ М (6), $5 \cdot 10^{-3}$ (1), 1×10^{-2} (2, 3), $5 \cdot 10^{-2}$ (5), $4 \cdot 10^{-1}$ (4); $C_{БТС} = 4 \cdot 10^{-5}$, $C_{БКЗ} = 5 \cdot 10^{-5}$; $C_L = 1 \cdot 10^{-3}$ (1), $5 \cdot 10^{-4}$ (2, 4, 6), $5,9 \cdot 10^{-4}$ (3), $2,2 \cdot 10^{-4}$ М (5).

Рис. 2. Зависимость $\lg K'$ от различных параметров, характеризующих влияние растворителя: а — ВР; б — ВР*; в — δ ; з — E_T .

дистиллированной водой по [4]. Растворы солей металлов в воде и дибензо-18-краун-6 в органических растворителях готовили по навеске. Величину рН устанавливали прибавлением азотной кислоты либо гидроксида лития и измеряли на рН-метре рН-340. Оптическую плотность растворов определяли спектрофотометром СФ-4А.

Растворы краун-эфиров в органических растворителях экстрагируют смешаннолигандные комплексы из водных растворов, содержащих катион металла и анион красителя. Спектры поглощения (рис. 1) имеют одну полосу поглощения в видимой области при $\lambda_{\max} = 402\text{--}412$ нм (табл. 1). Область максимальной экстракции совпадает с областью существования однозарядного аниона красителя (для бромкрезолового зеленого (БКЗ) рН 2—5, для бромтимолового синего (БТС) рН 5—8).

Таблица 1

λ_{\max} и K' комплексов металлов с дибензо-18-краун-6 и анионами БТС (K^+ , Na^+ , Sr^{2+}) или БКЗ (Pb^{2+}) в различных растворителях

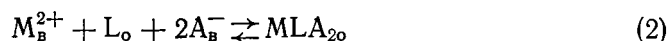
Катион	Растворитель	λ_{\max}	$\lg K'_{\text{экстр}}$	Катион	Растворитель	λ_{\max}	$\lg K'_{\text{экстр}}$
K^+	$CHCl_3$	412	$7,92 \pm 0,12$	Na^+	$CHCl_3$	410	$4,90 \pm 0,05$
	$CHCl_3 + 5\% C_4H_9OH$	412	$7,93 \pm 0,14$		C_6H_6	402	$4,46 \pm 0,11$
	C_6H_5Cl	405	$7,07 \pm 0,09$		$C_6H_5CH_3$	400	$3,81 \pm 0,02$
	C_6H_6	402	$6,92 \pm 0,13$	Sr^{2+}	$CHCl_3$	410	$10,6 \pm 0,20$
	$C_6H_5CH_3$	400	$6,31 \pm 0,18$		$C_6H_5CH_3$	402	$9,05 \pm 0,16$
	CCl_4	400	$5,74 \pm 0,13$	Pb^{2+}	$CHCl_3$	416	$11,72 \pm 0,08$
	C_7H_{16}	—	$\ll 3$		$C_6H_5CH_3$	410	$9,56 \pm 0,25$

Состав экстрагирующихся комплексов был изучен нами методом сдвига равновесия. В случае однозарядного катиона в органическую фазу переходит комплексное соединение состава MLA , где M — K^+ , Na^+ ; L — дибензо-18-краун-6; A^- — анион БТС. Для двухзарядных катионов металлов состав экстрагирующегося комплекса выражается формулой: MLA_2 , где M — Pb^{2+} или Sr^{2+} ; A^- — анион БТС или БКЗ.

Реакцию образования окрашенного комплекса в органической фазе можно представить в виде уравнений:



для комплексов однозарядных катионов и



для комплексов двухзарядных катионов.

Константы равновесий этих реакций равны:

$$K'_{\text{экстр}} = \frac{[MLA]_o}{[M^+]_B [L]_o [A^-]_B} ; K'_{\text{экстр}} = \frac{[MLA_2]_o}{[M^{2+}]_B [L]_o [A^-]_o^2} \quad (3)$$

На основании зависимости оптической плотности экстрактов от pH раствора, молярных коэффициентов поглощения и общих концентраций исходных реагентов мы рассчитали константы экстракции $K'_{\text{экстр}}$. Эксперимент проводили в условиях большого избытка макроцикла и металла, поэтому их равновесные концентрации были заменены на общие. При вычислении равновесной концентрации красителя необходимо учитывать его распределение между водой и органическим растворителем, а также их константы диссоциации с учетом ионной силы раствора [5]. Полученные нами величины констант экстракции K' для различных растворителей приведены в табл. 1. Зная величину K' , можно рассчитать значение константы K'' реакции



которая равна

$$K'' = K' \cdot P(L) / K_{ML+}, \quad (5)$$

где $P(L) = \frac{[L]_o}{[L]_B}$ — константа распределения краун-эфира между водой и

органическим растворителем, $K_{ML+} = \frac{[ML^+]_B}{[M^+]_B [L]_B}$ — константа устойчивости

комплекса в воде. Результаты расчета констант равновесия реакции K'' приведены в табл. 2.

Таблица 2

Константы устойчивости в воде, константы экстракции K'' комплексов K^+ и Na^+ с дибензо-18-краун-6 и БТС и константы распределения краун-эфира между водой и органическими растворителями

Катион	Растворитель	$\lg P(L)$ [3]	$\lg K_{ML+}$ [3]	$\lg K''$
K^+	$CHCl_3$	3,9	1,7	10,12
Na^+			1,2	7,60
K^+	C_6H_6	2,9	1,7	8,12
Na^+			1,2	6,16

Из табл. 1, 2 видно, что комплексы металлов наиболее эффективно извлекаются хлороформными растворами краун-эфиров, в хлороформе также наблюдается наибольшее различие констант экстракции. Так, для пары $K-Na$ $\Delta \lg K'' = 2$ (бензол) и $\Delta \lg K'' = 2,5$ (хлороформ). Таким образом, в хлороформе наблюдается наиболее высокая селектив-

ность комплексообразования. Такое же положение наблюдается и для экстракции двухзарядных катионов (см. табл. 1).

Анализ результатов о влиянии растворителя на экстракцию комплексов калия показывает, что величины констант экстракции уменьшаются в ряду $\text{CHCl}_3 > \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} > \text{C}_6\text{H}_6 > \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 > \text{CCl}_4 \gg \text{C}_7\text{H}_{16}$. Константы экстракции в хлороформе на порядок выше, чем в бензоле. Добавки бутилового спирта до 5 % практически не влияют на экстракцию комплекса калия (чистый бутанол экстрагирует краситель в широком интервале pH, поэтому изучение комплексообразования в бутаноле невозможно). Такое изменение констант экстракции, вероятно, можно объяснить различием сольватирующих свойств растворителя. Для количественного описания экстракции различными растворителями предложен целый ряд параметров.

В работе [6] обобщены результаты исследования влияния природы растворителя на экстракцию аминами. Константы экстракции линейно связаны с эмпирическими параметрами ВР и ВР*, которые зависят только от природы растворителя. Влияние растворителя ВР рассчитывали эмпирически, в основу расчета положено предположение о соблюдении линейных соотношений между свободными энергиями серий реакций экстракции при использовании различных разбавителей. В качестве эталонной реакции для построения шкалы ВР выбрана экстракция индикаторных концентраций ZnCl_2 раствором хлористого три-*n*-октиламмония из соляной кислоты. В качестве эталонного разбавителя выбран бензол, для которого ВР принято равным 0. Для построения шкалы параметров ВР* использованы данные об экстракции HCl растворами трилауриламины в различных разбавителях, в качестве эталонного разбавителя выбран циклогексан ($\text{ВР}^* = 0,5$).

Параметр ВР хорошо описывает процесс экстракции, если он идет по механизму присоединения или образования двойных солей, при этом растворитель сольватирует только электронодонорную часть экстрагента. При экстракции по реакциям нейтрализации или ионного обмена, где определяющей является способность растворителя стабилизировать ионные пары, вместо шкалы ВР применяют шкалу ВР*.

В изучаемых нами системах наблюдается хорошая корреляция констант экстракции $K'_{\text{экстр}}$ с параметром ВР* (коэффициент корреляции $r = 0,96$), с параметром ВР корреляция не наблюдается ($r = -0,1$) (рис. 2). Такая корреляция служит подтверждением механизма образования ионных ассоциатов при экстракции.

Сольватирующие свойства растворителя описываются также спектральным параметром E_T (энергия перехода полосы переноса заряда стандартного соединения 1-этил-4-метоксикарбонилпиридинийиодида в различных растворителях). Величины логарифмов констант экстракции хорошо коррелируются с параметром E_T ($r = 0,94$) (см. рис. 2). С увеличением значения E_T наблюдается сдвиг максимума поглощения комплексов в длинноволновую область (см. табл. 1).

Экстракция зависит от растворимости комплексов в органической фазе, и поэтому мы попытались проследить зависимость константы экстракции от параметра растворимости δ (см. рис. 2). В общем случае при увеличении δ возрастают также константы экстракции, корреляция констант экстракции от δ слабая ($r = 0,44$). Комплексы металлов с дибензо-18-краун-6 и анионами сульфоталениновых красителей в разной степени экстрагируются органическими растворителями, которые обладают различной способностью сольватировать образующийся комплекс. Полученные данные по расчету констант экстракции в различных растворителях лучше всего описываются параметрами ВР* и E_T .

Следовательно, экстракционная эффективность краун-эфиров зависит от многих факторов: устойчивости комплексов в водной фазе, характера противоиона, природы растворителя. Оптимальное сочетание этих факторов позволяет повысить эффективность экстракции и избирательность комплексообразования.

1. Takeda Y., Kato H. The solvent extraction of bivalent metal picrales by 15-crown-5, 18-crown-6 and dibenzo-18-crown-6.—Bull. Chem. Soc. Jap., 1979, 52, N 4, p. 1027—1030.
2. On the extractability of univalent cation as dibenzo-18-crown-6 complexes with picrate ion / Hasegawa Yuko, Wakabayashi Hiroji, Sakuma Manabu, Sekine Tatsuya.—Bull. Chem. Soc. Jap., 1981, 54, N 8, p. 2427—2429.
3. Iwashido T., Sadakane A., Tōei K. The extraction of alkali metal picrates into benzene by means of 18-crown-6.—Bull. Chem. Soc. Jap., 1978, 51, N 2, p. 629—630.
4. Гордон А., Форд Р. Спутник химика: Физико-химические свойства, методики, библиография.—М.: Мир, 1976.—543 с.
5. Индикаторы / Под ред. Э. Бишоп.—М.: Мир, 1976.—496 с.
6. Шмидт В. С. Экстракция аминами.—М.: Атомиздат, 1980.—262 с.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила
22 июня 1982 г.

УДК 542.61

ЭКСТРАКЦИЯ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С ДИБРОМДИБЕНЗО-18-КРАУН-6 И АНИОНАМИ КРАСИТЕЛЕЙ

А. Ю. Назаренко

Макроциклические полиэфиры — перспективный класс экстракционных реагентов и поэтому являются объектом многочисленных исследований. Дибензо-18-краун-6 — один из наиболее эффективных реагентов этого класса, экстракция его комплексов изучена относительно детально [1—3]. Представляет интерес изучение влияния заместителей на экстракцию комплексов с макроциклическими лигандами. Исследована [4] экстракция металлов ацил- и винилзамещенными дибензо-18-краун-6. Несмотря на то, что дибромпроизводное дибензо-18-краун-6 известно уже давно [5], комплексобразование и экстракцию с этим реагентом не изучали.

Цель настоящей работы — исследовать экстракцию разнолигандных комплексов некоторых одно- и двухзарядных катионов с 4,4-дибромдибензо-18-краун-6 и анионами красителей различного строения. В работе применяли нитраты натрия, калия, таллия, свинца «ч. д. а.», тропеолин 00 (Тр00) «Сметарол», бромкрезоловый зеленый (БКЗ) и бромтимоловый синий (БТС) «ч. д. а.». Дибромдибензо-18-краун-6 получали по [5] бромированием раствора дибензо-18-краун-6 в хлороформе хлороформным раствором брома. Полученный продукт промывали ацетоном и перекристаллизовывали. По данным элементного анализа, препарат содержал 31,4 % брома (для $C_{20}H_{22}O_6Br_2$ вычислено 30,9 %). Исходный раствор макроциклического лиганда в хлороформе (0,001—0,003 моль/л) готовили растворением навески. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ-16, величину рН контролировали на рН-метре рН-262.

Для определения состава комплексов в трехкомпонентных системах широко применяется метод треугольной диаграммы. Обычный способ ее построения требует проведения не менее 50—60 экспериментов, что делает метод трудоемким и сопряжено с большим расходом реактивов. Для ускоренного поиска максимума на треугольной диаграмме в настоящей работе применен метод симплекс-планирования: в произвольной области треугольной диаграммы строим равносторонний треугольник, сторону которого выбираем равной 1/10—1/12 стороны всей диаграммы (рис. 1, 2). Первые три эксперимента проводим в точках, соответствующих вершинам этого треугольника. К двум вершинам, в которых получены большие значения оптической плотности, достраиваем третью — в этой точке и проводим следующий эксперимент. Затем рассматриваем новый треугольник. После достижения точки максимума система треугольников начинает вращаться вокруг нее, что и доказы-