

ты меди и железа, полученные с использованием описанных ранее [6, 7] трехфазных экстракционных систем, в которых происходит 100 %-ное извлечение меди в среднюю равновесную органическую фазу и железа в верхнюю.

Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 3, из которой следует, что предлагаемая методика может быть с успехом использована для определения микрограммовых количеств меди и железа в водных растворах.

1. Живописцев В. П., Поносов И. Н., Селезнева Е. А. О возможности концентрирования и разделения элементов с использованием трехфазных экстракционных систем.— Журн. аналит. химии, 1963, **18**, № 12, с. 1432—1435.
2. Использование трехфазных экстракционных систем в аналитической химии / В. П. Живописцев, Б. И. Петров, Ю. А. Махнев, И. Н. Поносов.— Уч. зап. Перм. ун-та, 1974, № 324, с. 230—244.
3. Расслоение в системе $\text{HClO}_4\text{—H}_2\text{O}$ — три-*n*-бутилфосфат-разбавитель / Э. М. Индико, В. И. Ионов, А. С. Соловкин и др.— Журн. неорган. химии, 1965, **10**, с. 2569—2571.
4. Kertes A. S. Solvent extraction chemistry of metals.— London : Macmillan, 1965.— 377 p.
5. Good M. L., Bryan S. E. Extraction of group VIII metals by long chain alkyl amines. A tracer study of iron(III) — chloride systems.— J. Amer. Chem. Soc., 1960, **82**, N 21, p. 5636—5639.
6. Пятницкий И. В., Франковский В. А., Юрченко В. В. Экстракция металлов монокарбоновыми кислотами и органическими основаниями в трехфазных системах: вода — полярный и неполярный растворители.— Журн. аналит. химии, 1983, **38**, № 10, с. 1778—1781.
7. Пятницкий И. В., Франковский В. А. Экстракция металлов монокарбоновыми кислотами и органическими основаниями в трехфазных системах: вода — полярный и неполярный растворители.— В кн.: V Всесоюз. конф. «Органические реагенты в аналитической химии»: Тез. докл. Киев : Наук. думка, 1983, с. 138.

Киев. ун-т

Поступила 16.07.84

УДК 547.6

КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ АЛИЗАРИНОВОГО КРАСНОГО S В ВОДЕ И ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

В. Г. Сафонова

Ализариновый красный S широко применяется в аналитической химии для определения многих элементов [1]. Он является слабой двухосновной кислотой, константы ионизации которой определены в воде и имеют следующие значения: pK_1 5,59 [2]; 5,5; 5,49; 6,10 [3]; 6,07; 5,6; 5,49 [4]; pK_2 9,5 [2]; 11,00; 10,85; 10,80 [3]; 11,10; 11,03; 10,85 [4] (первая константа ионизации относится к диссоциации сульфогруппы). Поскольку применение водно-органической среды при комплексообразовании с ализариновым красным S повышает контрастность реакции и увеличивает молярный коэффициент светопоглощения, что позволяет понизить предел обнаружения катионов металлов [5], необходимо определить константы ионизации реагента в водно-органической среде. Такие данные в литературе отсутствуют, а данные, касающиеся констант ионизации в воде, противоречивы.

Ализариновый красный S (АК) перекристаллизовывали из этилового спирта, сушили в пистолете Фишера, чистоту препарата контролировали хроматографически. Для работы использовали растворы АК в воде, приготовленные по навескам. Растворителями служили этиловый спирт (Э), ацетон (А), диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО) марок «х. ч.» и «ч. д. а.», очищенные по известным методикам. Кислотность раствора контролировали на ионометре универсальном ЭВ-74. Для измерений в неводных средах иономер настраивали

Таблица 1
Значения констант ионизации АК после второго приближения

Эквивалент NaOH	pH	pK_2	Эквивалент NaOH	pH	pK_3
0	4,31	6,16	0,8	7,40	—
0,1	5,00	5,89	0,9	9,42	—
0,2	5,46	6,00	1,0	10,11	10,93
0,3	5,69	5,99	1,1	10,36	11,01
0,4	5,86	5,96	1,2	10,62	10,81
0,5	6,02	5,93	1,3	10,78	10,89
0,6	6,42	6,12	1,4	10,81	11,16
		6,01±0,02	1,5	11,01	10,93
			1,6	11,1	—
			1,7	11,2	—
					10,955±0,02

Таблица 2
Константы ионизации АК в воде в зависимости от концентрации, определенные спектрофотометрическим методом ($\lambda=540$ нм, $I=0,5$)

AK, M	pK_2^T	pK_3^T	AK, M	pK_2^T	pK_3^T
$8 \cdot 10^{-6}$	5,80	9,35	10^{-4}	5,82	9,61
$1,6 \cdot 10^{-5}$	5,93	9,33	10^{-3}	5,99	11,01
$3,2 \cdot 10^{-5}$	5,82	9,34	$1,5 \cdot 10^{-3}$	6,01	11,00

Таблица 3
Константы ионизации АК в воде, определенные спектрофотометрическим методом

pH	A	pK_2^M	pH	A	pK_3^M
$[AK]=2 \cdot 10^{-5} M, \lambda=540$ нм, $l=2$ см, $I=0,1$					
4,20	0,02	—	8,00	0,20	—
4,90	0,055	5,71	8,54	0,22	9,25
5,20	0,065	5,68	8,80	0,235	9,26
5,40	0,080	5,70	9,00	0,250	9,29
5,70	0,11	5,70	9,40	0,280	9,24
5,95	0,135	5,70	9,78	0,300	9,28
6,15	0,150	5,74	11,00	0,335	—
6,25	0,160	5,70			
7,50	0,20	—			
$pK_2^M=5,70; pK_2^T=5,80$			$pK_3^M=9,26; pK_3^T=9,36$		
$[AK]=10^{-3} M, \lambda=540$ нм, $l=0,1$ см, $I=0,5$					
4,00	0	—	9,00	0,31	—
5,82	0,06	5,84	10,20	0,45	10,83
5,66	0,125	5,83	10,35	0,53	10,86
5,82	0,160	5,80	10,48	0,62	10,88
6,00	0,180	5,86	10,70	0,65	10,82
6,42	0,250	5,80	11,10	0,80	10,81
7,00	0,30	—	11,70	0,96	10,84
			12,80	1,05	—
$pK_2^M=5,83; pK_2^T=5,99$			$pK_3^T=11,01; pK_3^M=10,84$		

ивали, как и для измерений в воде, по водным стандартным буферным растворам. Индикаторный электрод выдерживали в течение трех суток в исследуемом растворителе. Измерив кислотность в водно-органической среде, учитывали поправку на изменение диффузионных и фазовых потенциалов [6, 7]. Для спектрофотометрических измерений использовали спектрофотометры «Specord UV-VIS», СФ-5, фотоэлектроколориметр ФЭК-56 М.

Таблица 4

Константы ионизации АК в водно-органической среде ($[AK]=2 \cdot 10^{-5} M$, $\lambda=540 nm$, $l=2 cm$, $I=0,1$)

Концентрация органического растворителя, об. %	Ацетон		ДМФА		ДМСО		Этанол	
	pK ₂	pK ₃						
10	5,86	9,32	5,83	9,27	5,86	9,32	5,86	9,32
20	5,84	9,47	5,83	9,32	5,91	9,16	5,86	9,35
30	5,84	9,47	5,83	9,29	5,91	9,16	5,86	9,32
40	5,84	9,47	5,83	9,29	5,91	9,16	5,86	9,32
50	6,10	9,44	6,06	9,25	5,94	9,27	5,98	9,35
60	6,28	9,24	6,13	9,42	6,00	9,25	6,02	9,29
70	6,43	9,12	6,48	9,34	6,13	9,34	6,23	9,14
80	6,45	9,21	6,71	9,34	6,35	9,27	6,37	9,20

Константы ионизации АК в воде определяли pH-потенциометрическим и спектрофотометрическими методами [8, 9]. Для определения потенциометрическим методом в термостатируемой ячейке ионометра при $20 \pm 1^\circ$ титровали 20 мл смеси $5 \cdot 10^{-3} M$ АК и 0,1 M растворы LiCl и NaOH. Вначале находили приближенные значения констант ионизации АК: $pK_2=5,9$, $pK_3=10,85$. Точные значения после второго приближения представлены в табл. 1.

Полученные данные были подтверждены спектрофотометрическим методом: в термостатируемую ячейку ионометра помещали 25 мл смеси растворов АК и хлористого лития для создания постоянной ионной силы раствора. Небольшими порциями добавляли 0,1—1 M раствор NaOH. После добавления каждой порции изучаемым раствором промывали ячейку иономера и кювету спектрофотометра до получения стабильных показаний приборов. Снимали спектры поглощения растворов, выбирали аналитическую длину волн и измеряли оптическую плотность растворов. Расчет смешанных констант ионизации проводили по формуле

$$pK^m = pH + \frac{A - A_m}{A_1 - A},$$

где A_1 , A_m , A — оптическая плотность ионной формы, молекулярной и смеси соответственно.

С учетом ионной силы раствора I записывали термодинамические константы ионизации:

$$pK^t = pK^m + \frac{0,505 \sqrt{I}}{1 + 1,6 \sqrt{I}}.$$

Исследования показали, что в зависимости от концентрации АК получаются различные константы ионизации (табл. 2). Это, очевидно, связано с ассоциацией реагента. Можно выделить две пары констант ионизации, которые уже не зависят от концентрации АК: при $AK < 3 \cdot 10^{-5} M$, $pK_2=5,80$, $pK_3=9,35$ — для мономерной формы; при $AK > 10^{-3} M$, $pK_2=5,99$, $pK_3=11,01$ — для ассоциата. Результаты пред-

ставлены в табл. 3, они хорошо согласуются с данными, полученными потенциометрически.

Было изучено влияние органических растворителей — этанола, ацетона, ДМФА и ДМСО — на константы ионизации мономерной формы АК. Спектрофотометрическим методом определяли константы ионизации АК при концентрации органических растворителей 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 и 80 об. % и постоянной ионной силе (табл. 4). Каждая константа ионизации является средней из 6—10 измерений, максимальная ошибка в определении составляет $\pm 0,05$ единиц рК. При переходе от водной среды к водно-органической незначительно изменяется только pK_2 при концентрации органического растворителя >50 об. %, что, очевидно, связано с сольватацией АК; pK_3 практически не изменяется.

1. Булатов М. И., Калинкин И. П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа.—М.: Химия, 1968.—304 с.
2. Бабко А. К. Вивчення внутрішньокомплексних забарвлених сполук.—Наук. зап. Київ. держ. ун-ту, 1937, 3, с. 49—51.
3. Бишон Э. Индикаторы.—М.: Мир, 1976.—423 с.
4. IUPAC chemical data, Ser. 23. Ionisation constants of organic acids in aqueous solution.—Oxford; New York etc.: Pergamon Press, 1979.—989 с.
5. Пилипенко А. Т., Сафонова В. Г. Комплексообразование меди (II) и церия (III) с ализариновым красным S в водно-органической среде.—Укр. хим. журн., 1983, 49, № 6, с. 566—569.
6. Александров В. В., Бурахович А. А. Об измерении pH неводных растворов.—М.: Наука, 1972.—307 с.
7. Александров В. В. Кислотность неводных растворов.—Харьков: Вищ. шк., 1981.—150 с.
8. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований.—М.: Химия, 1964.—625 с.
9. Калинченко И. Е. Некоторые рациональные методы определения констант ионизации.—Журн. общ. химии, 1984, 54, № 5, с. 998—1000.

Ин-т коллоид. химии и химии воды АН УССР,
Киев

Поступила 05.07.84

УДК 541.123.4

ВЛИЯНИЕ ИОННОГО ФОНА НА ЭКСТРАКЦИЮ 18-КРАУН-6 И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С КАЛИЕМ И СВИНЦОМ

А. Ю. Назаренко, Н. И. Гуриненко

Экстракция катионов металлов в виде ионных ассоциатов с макроциклическими полиэфирами и различными анионами была исследована ранее [1—5]. С целью более детального описания происходящих при этом процессов в ряде работ определены константы распределения макроциклических полиэфиров между водой и соответствующим органическим растворителем [1—5]. Однако лишь для одной системы — экстракции дихлорметаном пикрата калия в присутствии 18-краун-6 — изучено влияние ионной силы [5]. В данной статье рассмотрено влияние ионного фона на константу распределения 18-краун-6 между хлороформом и водой и на константы экстракции однозарядного катиона калия и двухзарядного катиона свинца в виде ионных ассоциатов с 18-краун-6 и однозарядным анионом красителя метанилового желтого. Ассоциаты эти имеют прикладное значение для определения калия и свинца [4].

В работе применяли препарат 18-краун-6 производства ИОХ СО АН СССР. Водные растворы солей натрия, калия, лития («ос. ч.») и хлороформный раствор 18-краун-6 готовили по навескам, растворы нитратов свинца, магния и алюминия стандартизовали комплексонометрическим методом. Хлороформ «фарм» очищали по методике, приведенной в работе [6], пятикратной промывкой равным объемом воды. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ-26.