

Разработана методика прямого фотометрического определения ЭТ в водных (0,1 и 0,5 %) растворах, применяемых для лечения различных заболеваний [9].

Ход анализа: 1,0 мл анализируемого раствора (0,1 или 0,5 %) разбавляли дистиллированной водой в мерной колбе на 25 мл. В мерную колбу емкостью 25 мл помещали 5,0 (или 1,0 мл) полученного раствора ЭТ, прибавляли 0,5 мл раствора ДСФФ (10^{-3} моль/л), 3 мл ЭТ, 2,5 мл ацетатного буферного раствора (рН 6,0) и дистиллированной водой доводили объем колбы до метки. Аналогично готовили растворы для построения градуировочного графика с содержанием 1—20 мкг/мл ЭТ (рис. 2). Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре ($\lambda=530$ нм) или на фотоэлектроколориметре, например ФЭК-56 (светофильтр № 6), относительно раствора сравнения, не содержащего ЭТ. Концентрацию ЭТ в анализируемом растворе находили по градуировочному графику с учетом произведенного разбавления. Фотометрическое определение ЭТ по приведенной методике возможно также и в изотонических растворах, содержащих 0,9 % хлорида натрия. Для примера в таблице представлены результаты фотометрического определения ЭТ и статистическая обработка полученных данных. Метрологическая характеристика указывает на хорошую воспроизводимость результатов анализа.

1. Погодина Л. И. Бихроматометрическое определение этония в лекарственных формах.— Фармация, 1979, 28, № 5, с. 50—51.
2. Ковтун П. С., Макаров О. О., Багрий О. К. Количественное определение этония в жидкых лекарственных формах.— Фармац. журн., 1980, № 5, с. 71—72.
3. Рункова В. А., Киселева А. А., Кудымов Г. И. Изучение экстракционно-фотометрической реакции этония с магнезионом ИРЕА.— Пермь, 1980.—10 с.— Рукопись деп. в ВИНИТИ, 16.05.80, № 1872-80 Деп.
4. Экстракционно-флуориметрическое определение катионных поверхностно-активных веществ в воде / А. Т. Пилипенко, Г. И. Пшинко, А. И. Жебентяев и др.— Химия и технология воды, 1980, 2, № 2, с. 130—133.
5. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии — М. : Химия, 1967.— 230 с.
6. Сердюк Л. С., Близнюк В. М., Голубородько У. Ф. Исследование реакции борной кислоты с дисульфофенилфлуороном.— В кн.: Комплексообразование, межмолекулярное взаимодействие и соосаждение в некоторых системах. Днепропетровск, 1970, с. 86—92.
7. Белоусова В. В., Чернова Р. К. Поверхностно-активные вещества в спектрофотометрическом анализе. Комплекс титана с дисульфофенилфлуороном и длинноцепочечными аминами.— Журн. анализ. химии, 1977, 32, № 9, с. 1669—1673.
8. Эндрюс Л., Кифер Р. Молекулярные комплексы в органической химии.— М. : Мир, 1967.— 206 с.
9. Машковский М. Д. Лекарственные средства: В 2-х т.— М. : Медицина, 1977.— Т. 2. 366 с.

Киевский государственный университет им. Т. Г. Шевченко
Витебский медицинский институт

Поступила
19 января 1982 г.

УДК 542.61

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ И МАСКИРУЮЩИХ АГЕНТОВ НА ЭКСТРАКЦИЮ КАРБОКСИЛАТОВ ПРАЗЕОДИМА

И. В. Пятницкий, В. А. Франковский

Образование комплексов редкоземельных элементов с пропионовой и капроновой кислотами и их экстракция хлороформом рассматривались в [1, 2]. В настоящей статье изложены экспериментальные данные о влиянии бензил-, дигидро- и трибензиламина на экстракцию празеодима валериановой, α -бромвалериановой, капроновой и энантовой кислотами, растворенными в хлороформе, выяснено маскирующее действие цитрат- и тартрат-ионов на извлечение карбоксилатов и аминокарбок-

силатов празеодима в органическую фазу, определено соотношение компонентов в экстрагирующихся в органическую фазу бинарных и разнолигандных соединениях. Приготовление растворов и методика эксперимента описаны в [3].

Экстракция празеодима хлороформными растворами капроновой кислоты в присутствии аминов и без них представлена на рис. 1.

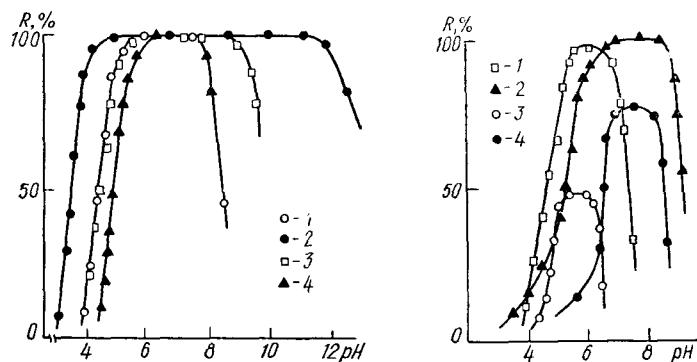


Рис. 1. Влияние аминов на экстракцию празеодима 1 М капроновой кислотой в хлороформе: 1 — без амина; 2 — бензиламин; 3 — дибутиламин; 4 — трибутиламин. (Здесь и на рис. 2—4 исходная концентрация празеодима — $8.2 \cdot 10^{-3}$ г·ион/л, аминов — 0,5 моль/л; объемы фаз по 20 мл.)

Рис. 2. Экстракция празеодима из тартратных растворов 1 М капроновой кислотой в хлороформе (1) и в присутствии аминов: 2 — бензиламин; 3 — трибутиламин; 4 — дибутиламин. (Исходная концентрация винной кислоты — 0,1 моль/л.)

Видно, что наиболее благоприятное влияние на извлечение карбоксилатов празеодима в органическую фазу оказывает бензиламин: пределы pH оптимальной экстракции резко расширяются по сравнению с экстракцией в отсутствие амина. Если же в экстракционный реагент ввести добавки дибутил- и трибутиламина (кривые 3 и 4), то их влияние на экстракцию празеодима капроновой кислотой незначительное. Причины такого влияния ди- и трибутиламина описаны в [4].

Таблица 1

Условия экстракции карбоксилатов и аминокарбоксилатов празеодима хлороформом *

Система	Пределы pH оптимальной экстракции	R, %
Валериановая кислота	5,4—6,4	97—98
Валериановая кислота+бензиламин	6,8—8,0	100
Валериановая кислота+дибутиламин	7,3—8,2	100
Валериановая кислота+трибутиламин	7,3—7,9	68—70
α-Бромвалериановая кислота	4,0—4,8	95—97
α-Бромвалериановая кислота+бензиламин	4,3—7,2	100
α-Бромвалериановая кислота+трибутиламин	5,3—6,0	85—87
Энантовая кислота	5,5—8,5	100
Энантовая кислота+бензиламин	5,2—10,0	100
Энантовая кислота+трибутиламин	6,0—7,5	100

* Исходная концентрация празеодима $8.2 \cdot 10^{-3}$ г·ион/л, карбоновых кислот — 1 моль/л, аминов — 0,5 моль/л; объемы фаз по 20 мл.

Условия экстракции празеодима валериановой, α -бромвалериановой и энантовой кислотами в присутствии органических оснований приведены в табл. 1, из которой также следует, что наиболее эффективной донорной добавкой в экстракционный реагент является бензиламин.

Нами определено соотношение компонентов в экстрагирующихся карбоксилатах и аминокарбоксилатах празеодима. В отсутствие органи-

ческих оснований в хлороформ извлекаются соединения состава $\text{PrA}_3 \times x\text{HA}$ для капроновой и энантовой кислот, $\text{PrA}_3 \times x\text{HA}$, где $x > 3$ — для валериановой и α -бромвалериановой кислот; в присутствии аминов состав комплексов выражается формулой PrAm_2A_3 . Соотношение компонентов определяли на основании зависимостей $\lg D - \text{pH}$, $\lg D - \lg[\text{HA}]_0$ и $\lg D - \lg[\text{Am}]_0$. Экспериментальные данные по изучению

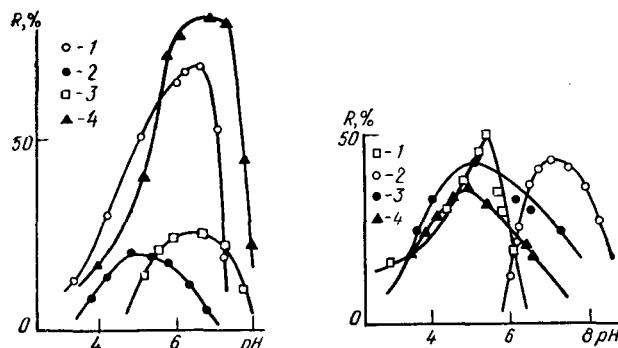


Рис. 3. Экстракция празеодима из тартратных растворов 1 М валериановой кислотой в хлороформе (1) и в присутствии аминов: 2 — трибутиламин; 3 — дибутиламин; 4 —ベンзиламин. (Исходная концентрация винной кислоты — 0,1 моль/л.)

Рис. 4. Экстракция празеодима из цитратных растворов 1 М валериановой кислотой в хлороформе (1) и в присутствии аминов: 2 —ベンзиламин; 3 —дибутиламин; 4 — трибутиламин. (Исходная концентрация лимонной кислоты — 0,1 моль/л.)

зависимости $\lg D$ от $\lg[\text{Am}]_0$ при экстракции празеодима 1 М растворами валериановой и α -бромвалериановой кислот при переменных количествах бензиламина в органической фазе приведены в табл. 2. Угловой коэффициент графической зависимости $\lg D$ от $\lg[\text{Am}]_0$ равен 2, то есть в экстрагирующихся аминокарбоксилатах празеодима содержатся две молекулы бензиламина. Аналогичные данные получены и для других изученных нами систем.

Таблица 2

Зависимость $\lg D$ от $\lg[\text{Am}]_0$ при экстракции празеодима 1 М растворами валериановой и α -бромвалериановой кислот при переменных количествах бензиламина в органической фазе *

Валериановая кислота ($\text{pH}_{\text{эк}} = 7,7 - 7,9$)				α -Бромвалериановая кислота ($\text{pH}_{\text{эк}} = 6,7 - 6,9$)			
$-\lg[\text{Am}]_0$	Содержание металла, мг		$\lg D$	$-\lg[\text{Am}]_0$	Содержание металла, мг		$\lg D$
	Органическая фаза	Водная фаза			Органическая фаза	Водная фаза	
1,30	6,76	16,44	-0,40	1,40	4,57	18,63	-0,61
1,00	13,20	10,0	0,12	1,30	6,02	17,18	-0,45
0,82	16,60	6,60	0,40	1,00	13,63	9,57	0,15
0,70	19,07	4,13	0,66	0,82	17,11	6,09	0,45
0,61	20,32	2,88	0,86	0,70	19,14	4,06	0,67

* Исходная концентрация празеодима $8,2 \cdot 10^{-3}$ г·ион/л; объемы фаз по 20 мл.

При изучении экстракции празеодима валериановой, бромвалериановой, капроновой и энантовой кислотами в отсутствие органических оснований при различных исходных концентрациях празеодима $8,2 \cdot 10^{-4}$, $8,2 \cdot 10^{-3}$ и $8,2 \cdot 10^{-2}$ г·ион/л оказалось, что валериаты и бромвалериаты празеодима при увеличении исходной концентрации металла склонны к ассоциации. Поэтому нами выбраны условия, при которых заметной ассоциации карбоксилатов в органической фазе не происходит.

Экстракция празеодима из тартратных растворов капроновой кислотой в присутствии аминов представлена на рис. 2. Видно, что винная кислота частично маскирует катионы празеодима и экстракция понижается по сравнению с экстракцией в отсутствие тартрат-ионов. Аналогичные данные о влиянии винной и лимонной кислот на экстракцию валериатов и аминовалериатов празеодима представлены на рис. 3, 4, из которых следует, что цитрат-ионы оказывают более заметное маскирующее действие, чем тартрат-ионы.

На основании полученных данных о влиянии маскирующих агентов на экстракцию карбоксилатов и аминокарбоксилатов празеодима оказалось возможным разделить сопоставимые количества празеодима и железа (III). Как видно из рис. 2, празеодим количественно извлекается в органическую фазу при pH 7,3–8,2, если водная фаза содержит 0,1 моля винной кислоты, а в качестве экстракционного реагента использовать смесь 1 моль капроновой кислоты с 0,5 моля бензиламина. Экстракция железа (III) в этих условиях практически подавлена. Так, если водная фаза (20 мл) содержит 23,1 мг празеодима и 23,3 мг железа, то в указанных условиях после экстракции в органической фазе удается обнаружить $23,0 \pm 0,2$ мг празеодима.

1. Гаврилова Э. Ф., Макарчук Т. Л., Пятницкий И. В. Экстракция редкоземельных элементов капроновой кислотой.—Укр. хим. журн., 1979, 45, № 11, с. 1106–1110.
2. Пятницкий И. В., Макарчук Т. Л., Гаврилова Э. Ф. Исследование устойчивости комплексных соединений пропионовой и капроновой кислот с катионами редкоземельных элементов в водных растворах.—Там же, 1976, 42, № 1, с. 1191–1194.
3. Влияние аминов на экстракцию лантана и скандия капроновой и бромкапроновой кислотами / В. В. Сухан, И. В. Пятницкий, В. А. Франковский, Н. А. Липковская.—Там же, 1979, 45, № 9, с. 883–886.
4. Сухан В. В., Пятницкий И. В., Франковский В. А. Экстракция цинка и кадмия смесью карбоновых кислот с аминами.—Там же, 1975, 41, № 12, с. 1308–1312.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила
15 апреля 1982 г.

УДК 541.49:547.31

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОПЕРОКСИДА ТРЕТИЧНОГО БУТИЛА С ЦИАНОКОМПЛЕКСАМИ МОЛИБДЕНА (0, II, IV)

Н. Б. Врецена, М. В. Никипанчук, Б. И. Черняк

В работе [1], посвященной исследованию кинетики и химизма жидкокристаллического окисления нонена-1 в присутствии цианокомплексов молибдена (0, II, IV) установлено, что инициирующей реакцией процесса окисления является взаимодействие между гидропероксидом, третичного бутила (ГПТБ) и молибденовыми комплексами. В связи с этим необходимо было подробнее изучить химизм распада гидропероксида в присутствии цианокомплексов молибдена (0, II, IV). В работе [2] проведено исследование взаимодействия ГПТБ и указанных комплексных соединений спектрофотометрическим и иодометрическим методами.

В данной работе для описания кинетических закономерностей распада гидропероксида применен хемилюминесцентный метод. Изучалась система, состоящая из навески цианокомплекса молибдена, ГПТБ, инертного растворителя CCl_4 , при температуре 60° на хемилюминесцентной установке, аналогичной описанной в работе [3].

Предварительно изучено влияние концентрации ГПТБ и количества катализатора на интенсивность свечения. Зависимость интенсивности свечения от количества катализатора представлена на рис. 1 (кривые 4–6). Видно, что для всех комплексных соединений функции $I =$