

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 жидких 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 магнием ИРЕА.— *Пермь*, 1980.—10 с.—Рукопись деп. в ВИНТИ, 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., Близняк В. М., Голобородько У. Ф. Исследование реакции борной кислоты с дисульфобензилфлуороном.— 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 дисульфобензилфлуороном и длинноцепочечными аминами.— *Журн. аналит. 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-, дибутил- и трибутиламина на экстракцию празеодима валериановой,  $\alpha$ -бромвалериановой, капроновой и энантовой кислотами, растворенными в хлороформе, выяснено маскирующее действие цитрат- и тартрат-ионов на извлечение карбоксилатов и аминокарбок-

силатов праеодима в органическую фазу, определено соотношение компонентов в экстрагирующихся в органическую фазу бинарных и разнотандных соединений. Приготовление растворов и методика эксперимента описаны в [3].

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

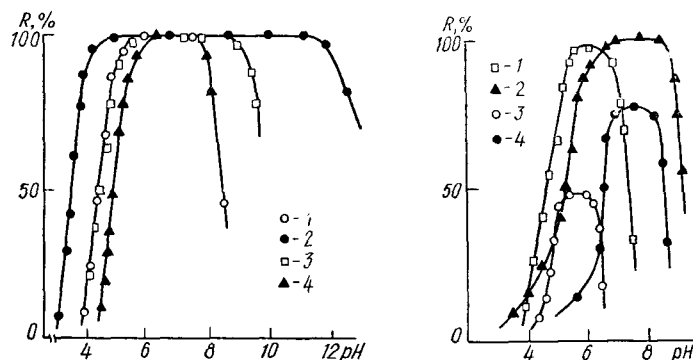


Рис. 1. Влияние аминов на экстракцию праеодима 1 М капроновой кислотой в хлороформе: 1 — без амина; 2 — бензиламин; 3 — дибутиламин; 4 — трибутиламин. (Здесь и на рис. 2—4 исходная концентрация праеодима —  $8,2 \cdot 10^{-3}$  г·ион/л, аминов — 0,5 моль/л; объемы фаз по 20 мл.)

Рис. 2. Экстракция праеодима 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 праеодима в органическую фазу оказывает бензиламин: пределы рН 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 праеодима капроновой кислотой незначительное. Причины такого влияния ди- и трибутиламина описаны в [4].

Таблица 1

Условия экстракции карбоксилатов и аминокарбоксилатов праеодима хлороформом \*

Система	Пределы рН 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
$\alpha$ -Бромвалериановая кислота	4,0—4,8	95—97
$\alpha$ -Бромвалериановая кислота+бензиламин	4,3—7,2	100
$\alpha$ -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 праеодима  $8,2 \cdot 10^{-3}$  г·ион/л, карбоновых кислот — 1 моль/л, аминов — 0,5 моль/л; объемы фаз по 20 мл.

Условия экстракции праеодима валериановой,  $\alpha$ -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 праеодима. В отсутствие органи-

ческих оснований в хлороформ извлекаются соединения состава  $\text{PrA}_3 \times \text{HNA}$  для капроновой и энантовой кислот,  $\text{PrA}_3 \times x\text{HNA}$ , где  $x > 3$  — для валериановой и  $\alpha$ -бромвалериановой кислот; в присутствии аминов состав комплексов выражается формулой  $\text{PrAm}_2\text{A}_3$ . Соотношение компонентов определяли на основании зависимостей  $\lg D - \text{pH}$ ,  $\lg D - \lg[\text{Am}]_0$  и  $\lg D - \lg[\text{HA}]_0$ . Экспериментальные данные по изучению

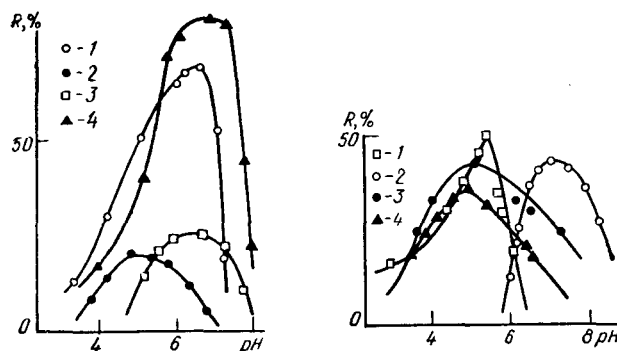


Рис. 3. Экстракция празеодима из тартратных растворов 1 М валериановой кислотой в хлороформе (1) и в присутствии аминов: 2 — трибутиламин; 3 — дибутиламин; 4 — бензиламин. (Исходная концентрация винной кислоты — 0,1 моль/л.)

Рис. 4. Экстракция празеодима из цитратных растворов 1 М валериановой кислотой в хлороформе (1) и в присутствии аминов: 2 — бензиламин; 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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -бромвалериановой кислот при переменных количествах бензиламина в органической фазе \*

Валериановая кислота ( $\text{pH}_{\text{ЭК}}=7,7-7,9$ )				$\alpha$ -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., Макаручук Т. Л., Пятницкий И. В. Экстракция редкоземельных элементов капроновой кислотой.— Укр. хим. журн., 1979, 45, № 11, с. 1106—1110.
2. Пятницкий И. В., Макаручук 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 смесями 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. Врещена, М. В. Никипанчук, Б. И. Черняк

В работе [1], посвященной исследованию кинетики и химизма жидкофазного окисления нонена-1 в присутствии цианок комплексов 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 цианок комплексов 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 цианок комплекса молибдена, ГПТБ, инертного растворителя  $CCl_4$ , при температуре  $60^\circ$  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  $I =$