

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 аминвалериатов 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., Макаруч Т. Л., Пятницкий И. В. Экстракция редкоземельных элементов капроновой кислотой.— Укр. хим. журн., 1979, 45, № 11, с. 1106—1110.
2. Пятницкий И. В., Макаруч 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 смеси 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 цианокомплексов молибдена (0, II, IV) установлено, что иницирующей 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 $I =$

$=f$ [кат] носит идентичный характер. С увеличением количества катализатора наблюдается возрастание интенсивности свечения до определенного максимального значения, которое остается практически неизменным при содержании катализатора 10 г/л и выше. Зависимость интенсивности свечения от концентрации гидропероксида имеет более сложный характер (рис. 1, кривые 1—3). Видно, что в присутствии $K_4[MoO_2(CN)_4]$ увеличение содержания в реакционной системе гидропероксида приблизительно до $100 \cdot 10^{-3}$ моль/л приводит к возрастанию

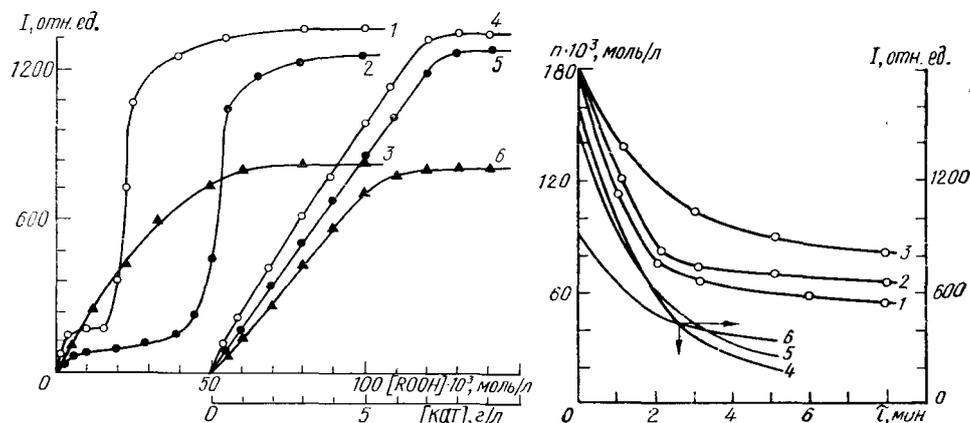


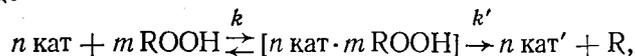
Рис. 1. Зависимость интенсивности свечения от концентрации ГПТБ при [кат] · 10 г/л (1—3) и от содержания катализатора при [ГПТБ] — $180 \cdot 10^{-3}$ моль/л (4—6), $t = 60^\circ$ в CCl_4 : 1, 4 — $K_4[Mo(CN)_4]$; 2, 5 — $K_4[MoO(CN)_4]$; 3, 6 — $K_4[MoO_2(CN)_4]$.

Рис. 2. Кинетика хемилюминесценции (1—3) и кинетика распада ГПТБ (4—6): 1, 4 — $K_4[Mo(CN)_4]$; 2, 5 — $K_4[MoO(CN)_4]$; 3, 6 — $K_4[MoO_2(CN)_4]$. ([ROOH] = $180 \cdot 10^{-3}$ моль/л, количество катализатора — 10 г/л при 60° в растворе CCl_4).

интенсивности свечения, которое с дальнейшим увеличением концентрации ГПТБ остается практически неизменным. В случае $K_4[MoO(CN)_4]$ и $K_4[Mo(CN)_4]$ увеличение концентрации ГПТБ приблизительно до $30 \cdot 10^{-3}$ моль/л приводит к возрастанию интенсивности свечения, затем наблюдается небольшая область «насыщения» и резкое увеличение интенсивности свечения при дальнейшем увеличении концентрации ГПТБ. По результатам спектрофотометрических исследований взаимодействия ГПТБ с координационными цианидами молибдена [2] установлено, что область концентраций ГПТБ выше $\sim 30 \times 10^{-3}$ моль/л характеризуется окислительно-восстановительным взаимодействием гидропероксид — катализатор. Это приводит к увеличению скорости образования свободных радикалов в реакционной системе, которое фиксируется резким возрастанием интенсивности хемилюминесцентного свечения. Кинетический порядок реакции, определенный по тангенсу угла наклона логарифмических анаморфоз кривых зависимости интенсивности свечения от концентрации гидропероксида и содержания катализатора для всех изучаемых комплексов, равен ~ 1 . Кривые зависимости скорости окисления от концентрации гидропероксида и содержания катализатора [1] и q^2 -суждаемые кривые интенсивности свечения симбатны.

Химический анализ содержания гидропероксида в реакционной системе позволяет получить количественную информацию о процессе ее разложения. Интересно было рассчитать эти же параметры по результатам хемилюминесцентного анализа, который, безусловно, относится к экспресс-методу. Известно [3], что интенсивность свечения при распаде различных гидропероксидов убывает по экспоненциальному закону, что дает возможность рассчитать константу скорости реакции их распада. Однако такой подход оказался в данном случае неприемлемым, так как полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых хемилюминесценций, угловой коэффициент которых должен определять значения

эффективных констант скорости реакции распада гидропероксидов, не линейны. По-видимому, в данном случае для расчета констант скорости реакции распада гидропероксида нельзя пользоваться уравнением первого порядка, а следует учитывать процесс комплексообразования. Схему распада гидропероксида в присутствии цианокомплексов молибдена с учетом акта промежуточного комплексообразования можно записать в виде



где k — константа равновесия образования промежуточного комплекса $[n \text{ кат} \cdot m \text{ ROOH}]$; k' — эффективная константа скорости распада промежуточного комплекса.

Таблица 1

Относительное содержание непрореагировавшего гидропероксида в присутствии цианокомплексов молибдена

τ , мин	$K_4[\text{Mo}(\text{CN})_4]$		$K_4[\text{MoO}(\text{CN})_4]$		$K_4[\text{MoO}_2(\text{CN})_4]$	
	Z_x	Z_I	Z_x	Z_I	Z_x	Z_I
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
0,5	0,81	0,86	0,82	0,86	0,88	0,90
1	0,67	0,70	0,70	0,76	0,78	0,75
1,5	0,56	0,60	0,52	0,57	0,70	0,65
2	0,44	0,47	0,45	0,50	0,64	0,59
2,5	0,42	0,40	0,44	0,48	0,60	0,55
3	0,39	0,35	0,43	0,40	0,56	0,49
4	0,36	0,20	0,42	0,25	0,54	0,40
5	0,35	0,12	0,40	0,17	0,52	0,27

Суммарная скорость распада гидропероксида такого процесса описывается уравнением [4]

$$W_{\text{ROOH}} = \frac{kk' [\text{ROOH}]_0^m [\text{кат}]^n}{1 + k [\text{ROOH}]_0^m}. \quad (1)$$

Графическая интерпретация этого выражения позволяет определить кинетические параметры процесса распада гидропероксида. В работе [2] на основании результатов химических анализов содержания гидропероксида определены константы равновесия образования промежуточных комплексов гидропероксид — цианид молибдена и константы скорости их распада. Представляло интерес с этих позиций трактовать результаты и хемилюминесцентного исследования.

Сопоставляя область спада интенсивности свечения (рис. 2, кривые 1—3) и расход гидропероксида, определенный химическим методом (рис. 2, кривые 4—6), можно сделать вывод, что скорость спада интенсивности свечения и скорость распада гидропероксида сопоставимы. Детально исследована область спада интенсивности свечения при начальной концентрации ГПТБ — $180 \cdot 10^{-3}$ моль/л, количестве катализатора 10 г/л и температуре 60° (рис. 2, кривая 1). Для подтверждения того, что скорость спада интенсивности свечения отвечает скорости распада гидропероксида через равные промежутки времени, рассчитано относительное содержание непрореагировавшего гидропероксида по результатам химического анализа ($Z_x = \frac{C_\tau}{C_0}$) и по хемилюминесцентным данным ($Z_I = \frac{I_\tau}{I_0}$), где C_τ и I_τ — концентрация гидропероксида и интенсивность свечения в данный момент времени τ ; C_0 и I_0 — начальная концентрация гидропероксида и интенсивность свечения соответственно (табл. 1).

Видно, что до степени превращения гидропероксида от 100 — Z до 50—60 % значения Z_x и Z_I практически совпадают. Скорость распада гидропероксида, определенная химическим методом, равна:

$$W_{\text{ROOH}} = \frac{dC_\tau}{d\tau} \quad (2)$$

или

$$\frac{C_0 \frac{dC_\tau}{C_0}}{d\tau} = C_0 \frac{dZ_x}{d\tau}. \quad (3)$$

Учитывая равенство значений Z_x и Z_I , уравнение (3) можно записать в виде

$$W_{\text{ROOH}} = \frac{C_0 dZ_I}{d\tau} \text{ или } W_{\text{ROOH}} = C_0 W_{Z_I}, \quad (4)$$

где W_{Z_I} — скорость изменения относительного содержания непрореагированного гидропероксида, определенного хемилюминесцентным методом.

Т а б л и ц а 2

Кинетические параметры распада ГПТБ на цианомолибденовых комплексах

Комплекс	$k' \cdot 10^4$, моль/с·м ²		$k \cdot 10^3$, моль/л	
	1	2	1	2
$K_4[\text{Mo}(\text{CN})_4]$	2,23	2,10	15,5	16,6
$K_4[\text{MoO}(\text{CN})_4]$	0,81	0,84	5,00	6,00
$K_4[\text{MoO}_2(\text{CN})_4]$	0,80	0,82	0,14	0,3

Примечание. 1 — по хемилюминесцентным данным; 2 — по данным химического анализа [2].

Подставляя выражение (4) в уравнение (1) и рассчитывая концентрацию гидропероксида как $[\text{ROOH}] = C_0 Z_I$, по описанной методике [4] определяем кинетические параметры распада гидропероксида. Предварительно определенный «временной» порядок реакции, рассчитанный по величине $C_0 Z_I$ в различные моменты времени, для $K_4[\text{Mo}(\text{CN})_4]$ равен 4, $K_4[\text{MoO}(\text{CN})_4]$ — 4 и $K_4[\text{MoO}_2(\text{CN})_4]$ — 3. Отклонение временного порядка реакции по гидропероксиду от истинного, определенного по начальным интенсивностям свечения, свидетельствует о влиянии продуктов разложения гидропероксида на процесс комплексообразования [кат. ROOH]. Подобное явление, называемое явлением конкурентного ингибирования, наблюдалось в реакции эпоксидирования олефинов органическими гидропероксидами в присутствии резината молибдена [5]. Концентрацию катализатора рассчитывали как произведение его удельной поверхности [2] на содержание в реакционной системе.

Константы равновесия образования промежуточных комплексов k и константы скорости их распада k' приведены в табл. 2. Видно, что значение констант равновесия образования промежуточного комплекса катализатор — гидропероксид последовательно убывает по мере увеличения координационной насыщенности комплекса. Константа скорости распада гидропероксида максимальна при наличии в системе тетрацианомолибдата (0) калия — $K_4[\text{Mo}(\text{CN})_4]$, катализатора с низкой степенью окисления молибдена. Это свидетельствует об определяющей роли в распаде гидропероксида его окислительно-восстановительного взаимодействия с катализатором. Величины кинетических пара-

метров распада ГПТБ, определенные химическим и хемилюминесцентным методами, сопоставимы.

Таким образом, полученные данные позволяют заключить, что хемилюминесцентный метод может использоваться для расчета кинетических характеристик разложения гидропероксидов в присутствии координационных соединений с учетом промежуточного комплексообразования.

1. Врещена Н. Б., Никипанчук М. В., Черняк Б. И. Закономерности жидкофазного окисления нонена-1 в присутствии координационных цианидов молибдена (0, II, IV).— Укр. хим. журн., 1981, 47, № 3, с. 282—285.
2. Врещена Н. Б., Никипанчук М. В., Черняк Б. И. О взаимодействии цианистых комплексов молибдена с гидроперекисью третичного бутила.— Координац. химия, 1979, 5, № 2, с. 202—206.
3. Шляпихто В. Я. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов.— М.: Наука, 1966.— 300 с.
4. Эмануэль Н. М., Майзус Э. К., Скибида И. П. Гомогенный катализ.— Фрунзе: Илим, 1971.— 131 с.
5. Фарберов М. И., Бондаренко А. В., Стожков Г. А. Эпоксидирование олефинов органическими гидроперекисями.— В кн.: Теория и практика жидкофазного окисления. М.: Наука, 1974, с. 273.

Львовский
политехнический институт

Поступила
9 февраля 1982 г.

УДК 542.61.3/5

ЭКСТРАКЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В МОРСКОЙ ВОДЕ С ПОМОЩЬЮ АТОМИЗАТОРА ПЕЧЬ — ПЛАМЯ

А. Н. Захария, Л. Е. Долгушина, Н. Л. Оленович

Для создания научно-обоснованных критериев выбора района дампинга и изучения поведения материалов сбросов в морской среде необходимо располагать высоконадежными методами определения элементов-токсикантов, в частности свинца. Часто для этих целей используют не-пламенный вариант атомно-абсорбционного метода после предварительного концентрирования и отделения определяемых элементов от макрокомпонентов основы [1—4]. Известно, что наиболее существенное влияние на величину абсорбционности А атомов свинца оказывает присутствие в анализируемых растворах сульфат- и хлорид-ионов [5, 6]. Практический интерес в данном случае представляет атомизатор печь—пламя, обладающий рядом преимуществ перед не всегда доступными коммерческими вариантами печей типа HGA и CRA. К ним относят его универсальность, простоту изготовления и эксплуатации, низкие пределы обнаружения, а также меньшую подверженность результатов анализа отмеченным выше помехам.

Цель исследования состояла в обосновании условий и разработке высоконадежного и экспрессного экстракционно-атомно-абсорбционного метода определения свинца в морской воде, основанного на применении атомизатора печь—пламя. Работу проводили на спектрометре «Сатурн», источником первичного излучения служила спектральная лампа с полым катодом ЛСП-1, аналитическая линия свинца 283,3 нм, ширина щели монохроматора 0,2 мм, постоянная времени 0,5 с, поддиапазон измерений 1:1. Абсорбционность атомов свинца (интегральные значения Q_A) регистрировали на самопишущем приборе КСП-4 с дополнительным реохордом; время пробега шкалы 0,5 с. Конструкция атомизатора печь—пламя аналогична предложенной в работе [7]. Печи