

## КАПРИНОВАЯ КИСЛОТА КАК РЕАГЕНТ ДЛЯ АБСОЛЮТНОГО ГРУППОВОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ СЛЕДОВ МЕТАЛЛОВ

И. В. Пятницкий, В. В. Сухан, Т. А. Онищенко, Ю. К. Онищенко

При использовании энантовой кислоты и аминов возможно двадцати кратное концентрирование металлов [1]. С увеличением молекулярно массы монокарбоновой кислоты увеличивается число экстрагирующихся катионов металлов [2] и возрастают коэффициенты их распределения [3]. Естественно, что монокарбоновые кислоты с еще большими углеродным радикалом могут оказаться более эффективными реагентами для группового концентрирования металлов. В данной работе приведены некоторые результаты исследования возможности концентрирования металлов при помощи каприновой кислоты, использованной ранее в качестве реагента для отделения железа от титана [4].

Металл экстрагировали 1 М раствором каприновой кислоты в хлороформе, а также кислотой в присутствии некоторых аминов. Равновесное рН водной фазы определяли при помощи рН-метра рН-340 с стеклянным электродом. Экстракцию металлов проводили при постоянной ионной силе растворов 0,5 М  $\text{KNO}_3$ . Концентрацию металлов определяли фотометрическими методами в одной из фаз, в которой она была меньшей, концентрацию металла в другой фазе находили по разности. Для определения марганца использовали реакцию с формальдегидом оксимом [5], никель, кобальт, цинк, кадмий и ртуть (II) в водной фазе определяли при помощи ПАР [6—9], в органической фазе кобальт

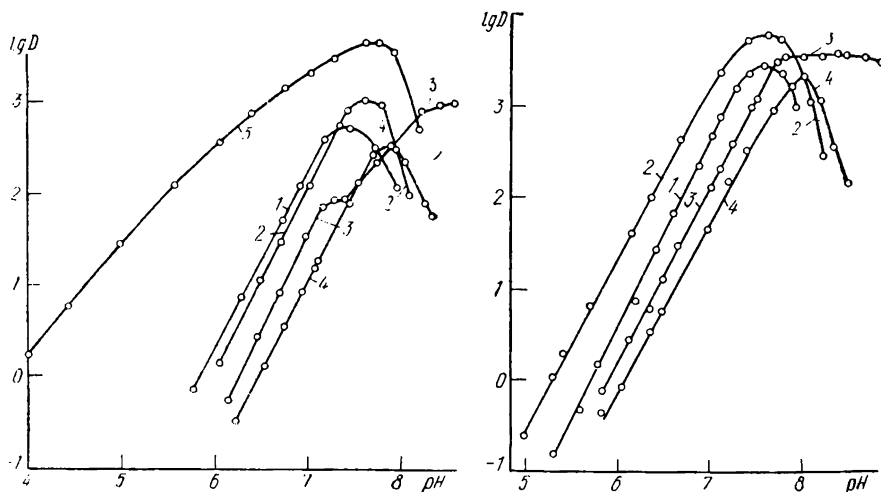


Рис. 1. Зависимость распределения марганца от рН при экстракции: 1—1 М раствором каприновой кислоты в  $\text{CHCl}_3$ ; 2, 3, 4, 5—то же в присутствии соответственно 0,5 М пиридина, бензиламина, 2-аминопиридина и 0,05 М *o*-фенантролина.  $V_{\text{в}} = V_{\text{о}} = 10$  мл;  $C_{\text{Mn}^{2+}} = 2 \cdot 10^{-2}$  М (1—4) и  $6 \cdot 10^{-2}$  (5) при рН 7—8,5.

Рис. 2. Зависимость распределения кобальта от рН при экстракции: 1—1 М раствором каприновой кислоты в  $\text{CHCl}_3$ ; 2, 3, 4—то же в присутствии соответственно 0,5 М пиридина, бензиламина, 2-аминопиридина.  $V_{\text{в}} = V_{\text{о}} = 10$  мл;  $C_{\text{Co}^{2+}} = 2 \cdot 10^{-2}$  М (1)  $4 \cdot 10^{-2}$  (2—4) при рН 7—8,5.

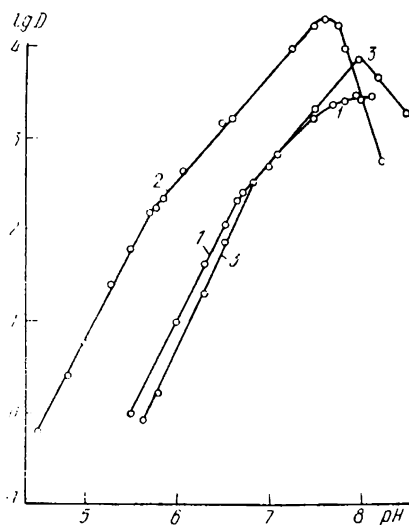
никель определяли с ПАН [10], вводя его непосредственно в экстракт. Железо определяли при помощи *o*-фенантролина [6, с. 297], а меди — диэтилдитиокарбамата [11].

Нами установлено, что 1 М хлороформным раствором каприновой кислоты  $\text{Mn}^{2+}$  экстрагируется количественно ( $R \geq 99\%$ ) при рН 6,9—8,0;  $\text{Co}^{2+}$  — при 6,65—8,0;  $\text{Ni}^{2+}$  — 6,5—8,0;  $\text{Cu}^{2+}$  — 5,4—8,0;  $\text{Zn}^{2+}$  — 5,9—8,0;  $\text{Cd}^{2+}$  — 6,4—8,0;  $\text{Hg}^{2+}$  — 5,5—8,0 и  $\text{Fe}^{3+}$  — при 3,5—8,0.

Таким образом, в ряду *d*-элементов первого ряда рН начала количественной экстракции металлов сдвигается в кислую область от марганца до меди и цинка. Так как взаимодействие металлов с каприновой кислотой можно описать уравнением



то, учитывая правило Вильямса — Ирвинга, можно принять, что прочность комплексов металлов с каприновой кислотой увеличивается симбатно изменению рН начала количественной их экстракции. Можно ожидать, что в таком же порядке от марганца к меди и цинку будет возрастать экстракция металлов при оптимальных значениях рН. В связи с этим при различных значениях рН определены коэффициенты распределения марганца, кобальта и никеля каприновой кислотой. Действительно, коэффициент распределения металла *D*



зависит от рН при экстракции: 1—1 М раствором каприновой кислоты в  $\text{CHCl}_3$ ; 2, 3—то же в присутствии соответственно 0,5 М пиридина и бензиламина.  $V_n = V_o = 10$  мл;  $C_{\text{Ni}^{2+}} = 2 \cdot 10^{-2}$  М (1) и  $5 \cdot 10^{-2}$  (2, 3) при рН 7—8,5.

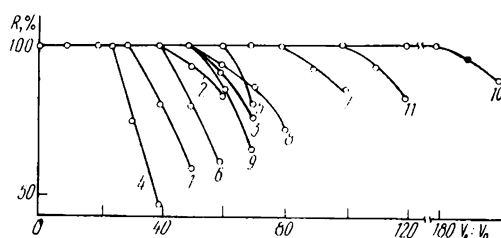


Рис. 3. Зависимость распределения никеля от рН при экстракции: 1—1 М раствором каприновой кислоты в  $\text{CHCl}_3$ ; 2, 3—то же в присутствии соответственно 0,5 М пиридина и бензиламина.  $V_n = V_o = 10$  мл;  $C_{\text{Ni}^{2+}} = 2 \cdot 10^{-2}$  М (1) и  $5 \cdot 10^{-2}$  (2, 3) при рН 7—8,5.

Рис. 4. Зависимость степени экстракции марганца (1—5), кобальта (6—8) и никеля (9—11) от соотношения объемов водной и органической фаз. Экстрагенты: 1 М раствор каприновой кислоты в  $\text{CHCl}_3$  (1, 6, 8), то же в присутствии 0,5 М пиридина (2, 7, 10), бензиламина (3, 8, 11), аминопиридина (4) и 0,05 М *o*-фенантролина (5).  $V_o = 10$  мл;  $\text{Mn}^{2+}$  27,5,  $\text{Co}^{2+}$  11,8,  $\text{Ni}^{2+}$  8,8 мкг.

растет от марганца (560) к кобальту (3500) и никелю (3550). Коэффициенты распределения металлов определяли при изменении общей концентрации металла от  $1 \cdot 10^{-5}$  М до  $8 \cdot 10^{-2}$  М, которую увеличивали с повышением рН по мере роста коэффициента распределения. Дополнительными исследованиями установлено, что в указанном интервале концентраций *D* не зависит от  $C_{\text{Me}^{2+}}$ .

В присутствии аминов экстракция металлов монокарбоновыми кислотами усиливается благодаря образованию смешанных комплексов. Нами исследовано влияние некоторых из них на экстракцию  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  каприновой кислотой. На рис. 1—3 показана зависимость логарифмов коэффициентов распределения металлов от рН водной фазы при экстракции раствором каприновой кислоты, а также в присутствии некоторых аминов. Максимальная экстракция металлов каприновой кислотой наблюдается в достаточно узком интервале рН, равном 7,3—8. Дальнейшее увеличение рН приводит к уменьшению *D*, что, вероятно, связано с потерей экстрагента. Из исследовавшихся аминов только 2-аминопиридин не увеличивает *D* металла. Вероятно, это связано с увеличением гидрофильности комплексов, так как 2-аминопиридин является монодентантным лигандом и один из атомов азота аминопиридина в комплексе металлов не блокируется (рис. 1, 2).

В присутствии пиридина во всех случаях увеличиваются коэффициенты распределения металлов. Для марганца, кобальта и никеля максимальные значения *D* соответственно равны 1200, 6200 и 30000.

При этом  $\Delta D$  растет в ряду  $Mn^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+}$ , что соответствует увеличению прочности комплексов металлов с пиридином.

Экстракцию марганца, кобальта и никеля улучшает также и бензиламин ( $D$  равно соответственно 1690, 4300 и 8400), в присутствии которого экстракционные кривые сдвигаются в щелочную область. Среди изученных аминов наиболее прочные комплексы исследуемые металлы образуют с *o*-фенантролином, поэтому самый высокий коэффициент распределения металла каприновой кислотой именно в присутствии фенантролина (см. рис. 1).

Изучено влияние соотношения объемов водной и органической фаз на степень извлечения металлов. С целью стабилизации объема органической фазы водную фазу предварительно насыщали хлороформом (рис. 4). Очевидно, что фактор концентрирования металлов растет по мере увеличения коэффициентов их распределения. Так, при оптимальных значениях рН водной фазы для каждого случая коэффициент распределения марганца каприновой кислотой, а также каприновой кислотой в присутствии пиридина, бензиламина и фенантролина составляет соответственно 560, 1200, 1690 и 4900. Фактор концентрирования за один прием (металл извлекается количественно) при этом достигает 30, 40, 50 и 60. В присутствии пиридина раствором каприновой кислоты возможно концентрирование кобальта в 80, а никеля в 180 раз. Можно ожидать, что каприновой кислотой в присутствии аминов значительно будут концентрироваться и другие переходные металлы.

1. Пятницкий И. В., Пилипюк Я. С., Симоненко В. И. Групповое концентрирование металлов экстракцией смесью энантовой кислоты и бензоилгидразина.— Укр. хим. журн., 1979, 45, № 10, с. 998—1002.
2. Сухан В. В. Экстракция и применение в анализе разнолигандных комплексов металлов с алифатическими монокарбоновыми кислотами и органическими азотсодержащими основаниями. Автореф. дисс. ... д-ра хим. наук.— Киев: Киев. ун-т, 1980.—33 с.
3. Schweitzer George K., Anderson M. M. The solvent extraction of indium(III) with carboxylic acids.— Anal. chim. acta, 1968, 41, N 1, p. 23—28.
4. Экстракционное отделение малых количеств железа от титана монокарбоновыми кислотами жирного ряда / И. В. Пятницкий, В. В. Сухан, С. В. Кузенко, Т. В. Маринич.— Укр. хим. журн., 1970, 36, № 7, с. 699—702.
5. Пешкова В. М., Громова М. И. Практическое руководство по спектрофотометрии и колориметрии.— М.: Изд-во МГУ, 1961.—119 с.
6. Комплексные соединения в аналитической химии / Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тирниг, Г. Вюнш.— М.: Мир, 1975.—321 с.
7. Нопова Д., Евтимова В. Spectrophotometric study of the reaction of nickel (II) with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol in alkaline media.— Anal. chim. acta, 1970, 49, N 1, p. 103—108.
8. Ahrland S., Herman R. G. Spectrophotometric determination of manganese (II) and zinc (II) with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol (PAR).— Anal. Chem., 1975, 47, N 14, p. 2422—2426.
9. Узда Д. Спектрофотометрическое определение двухвалентной ртути с помощью 4-(2-пиридилазо)-резорцина.— Нихон кагаку дзасси, 1971, 92, № 5, с. 418—421.— Цит. по РЖ Химия, 1971, 23Г89.
10. Методы анализа веществ высокой чистоты / Под ред. И. П. Алимарина.— М.: Наука, 1965.—407 с.
11. Марченко З. Фотометрическое определение элементов.— М.: Мир, 1971.—244 с.

Киевский государственный университет им. Т. Г. Шевченко  
Житомирский педагогический институт

Поступила  
27 октября 1982 г.