

231. *Hernandis V., Louvrier J., Voinovitch I. A.* Dosage de la silice des silicates, apres distillation, par gravimetrie du molybdosilicate de quinoleine.—*Anal. chim. acta*, 1981, 129, N 2, p. 213—220.
232. *Волков В. Е., Волкова Г. В., Роголева В. Г.* Гравиметрическое определение палладия и платины 2,4,6-трибромфенолом.—*Журн. аналит. химии*, 1981, 36, № 9, с. 1853—1856.
233. *Hogarth A. J., Stutts J. D.* Thermometric titrimetry: principles and instrumentation.—*Amer. Lab.*, 1981, 13, N 1, p. 18—29.
234. *Neiva* determinación de Ca(II) en presencia de Mg(II) y de Ca(II) + Mg(II) con AEGT utilizando paladiazó como indicador metalocrómico y de adsorción/M. D. Alvarez Iimenez, E. Maroto, A. R. Gallego, J. A. Perez-Bustamante.—*Afinidad*, 1981, 38, N 373, p. 257—259.
235. *Kragton J., Parczewski A.* Photometric complex-formation titration of submicro-molar amount of zirconium.—*Talanta*, 1981, 28, N 3, p. 149—155.
236. *Тихонов В. Н.* Индикаторы для прямого комплексонометрического титрования железа при низких значениях pH.—*Журн. аналит. химии*, 1981, 36, № 3, с. 504—512.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского АН УССР

Поступила
23 декабря 1982 г.

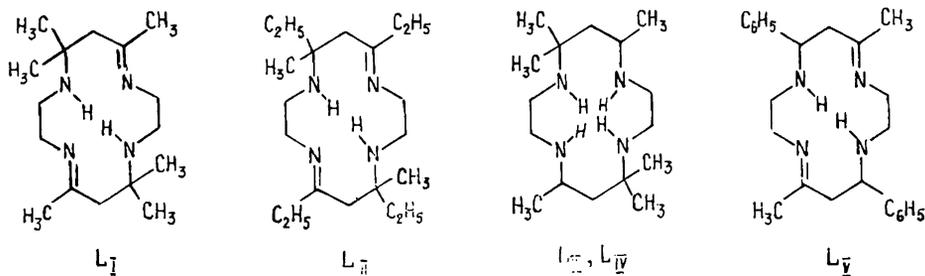
УДК 546.56

ЭКСТРАКЦИЯ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ С 14-ЧЛЕННЫМИ ТЕТРААЗАМАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ И РОДАНИДОМ (ПЕРХЛОРАТОМ)

А. Ю. Назаренко, Т. А. Титаренко

Тетраазамакроциклические лиганды образуют весьма прочные соединения с катионами 3d-переходных металлов [1, 2]. Фотометрическое определение меди в виде комплекса с макроциклическим полиамином L_I — 5,7,7,12,14, 14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазациклотетрадека-4,11-диеном описано в работе [3]. Некоторые азотсодержащие макроциклы были применены для экстракции меди в присутствии пикрата [4], β-дикетонов [5]; показана возможность экстракции комплексов меди с L_I и рядом анионов [6]. Необходимо было более детально исследовать возможность экстракции комплексов меди с различными 14-членными макроциклическими полиаминами и неорганическими анионами — роданидом и перхлоратом.

Препараты 5,7,7,12,14,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазациклотетрадека-4,11-диена (L_I), 7,14-диметил-5,7,12,14-тетраэтил-1,4,8,11-тетраазациклотетрадека-4,11-диена (L_{II}) в виде диперхлоратов, 5,7,7,12,14,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазациклотетрадекана (*рац*-форма L_{III} и *мезо*-форма L_{IV}) получены по методикам [2]. 5,12-Диметил-7,14-дифенил-1,4,8,11-тетраазациклотетрадека-4,11-диен (L_V) синтезирован по [7].



Комплексы меди со всеми этими лигандами легко образуются в водных (с L_I, L_{III}, L_{IV}) либо спиртовых (с L_{II} и L_V) растворах и могут быть выделены в виде перхлоратов [2]. Полученные таким способом препараты очищали перекристаллизацией из воды; исходные водные растворы ($\approx 10^{-3}$ моль/л) готовили растворением навесок. Ввиду высо-

кой прочности ($K_{уст} > 10^{20}$ [3]) диссоциацией комплексных катионов можно пренебречь. Комплексные катионы меди с L_I-L_V не разлагаются и в растворах, содержащих ЭДТА, цитрат, оксалат, тартрат, однако взаимодействуют с диэтилдитиокарбаминатом натрия (взаимодействие диэтилдитиокарбамината с CuL_{IV} протекает весьма слабо, полный переход меди в диэтилдитиокарбаминатный комплекс не наблюдается даже в течение нескольких часов).

Экстракцию меди проводили встряхиванием водного раствора, содержащего катионный комплекс и перхлорат либо роданид, с хлороформом в течение 3 мин. Концентрацию меди в водной и органической

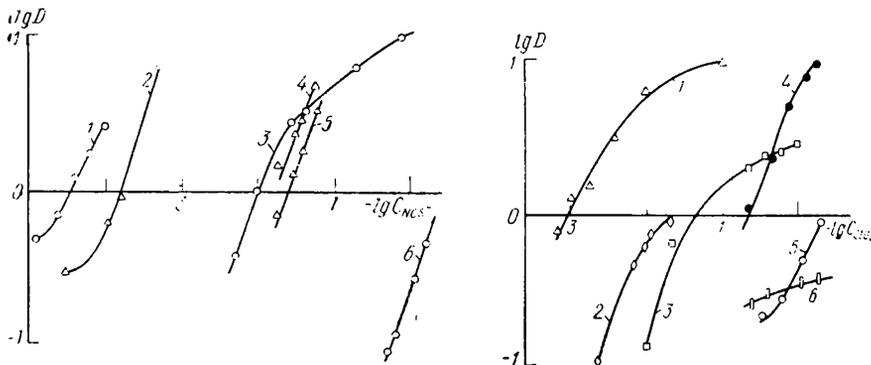


Рис. 1. Экстракция комплексов $CuL(SCN)_2$ с различными лигандами L : 1—V; 2—IV; 3—II; 4—III; 5—III, $C_{NaNO_3} = 0,1$ моль/л; 6—I. $C_{Cu} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Рис. 2. Экстракция комплексов $CuL(ClO_4)_2$ с различными лигандами L : 1—V; 2—IV; 3—II; 4—III, $C_{NaOH} = 1$ моль/л; 5—III (без NaOH); 6—I, органическая фаза — бутанол. $C_{Cu} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

фазах контролировали по реакции с диэтилдитиокарбаминатом натрия; в ряде случаев концентрацию комплекса определяли также по его собственному спектру поглощения.

Хлороформ в различной степени экстрагирует комплексы меди с аминами L_I-L_V и роданид- или перхлорат-ионом. Достаточно эффективно экстрагируются роданидные комплексы с $L_{II}-L_V$ (рис. 1), перхлоратные — с L_{II} , L_{IV} , L_V (рис. 2). Реакцию образования комплекса можно записать следующим образом:



где A^- — ClO_4^- или SCN^- .

Константа экстракции в этом случае имеет вид

$$K_{экстр} = \frac{[CuLA_2]_o}{[CuL^{2+}]_B [A^-]_B^2}, \quad (2)$$

ее можно связать с коэффициентом распределения меди D : $K_{экстр} = D[A^-]^{-2}$, причем при $D = 1$

$$K_{экстр} = [A^-]_B^{-2}. \quad (3)$$

Уравнение (3) позволяет легко оценить константы экстракции (табл. 1). Более детальный расчет $K_{экстр}$ комплекса $CuL_{III}(SCN)_2$ приведен в табл. 2.

Тангенс угла наклона экспериментальной зависимости $lg D$ от $lg[A^-]$ несколько ниже 2 (см. рис. 1, 2). Это объясняется образованием в водной фазе устойчивых ионных ассоциатов $CuLA^+$ и $CuLA_2$, плохо экстрагирующихся в органическую фазу. Косвенным подтверждением такого объяснения может быть эффект добавки раствора нитрата натрия при экстракции комплекса $CuL_{III}(SCN)_2$: при увеличении концентрации в водной фазе экстракция существенно снижается (см. табл. 2). Такое же явление наблюдается при экстракции других комплексов.

При исследовании поведения системы CuL_{III} — перхлорат в присутствии щелочи установлено, что в отличие от других комплексов экстракция перхлората CuL_{III} из раствора NaOH (1 моль/л) протекает лучше (см. рис. 2).

И для перхлоратов, и для роданидов соблюдается ряд увеличения экстракционной способности при замене макроциклического полиамина: $L_I \ll L_{\text{III}} < L_{\text{II}} < L_{\text{IV}} < L_V$. Улучшение экстракции при переходе от L_I

Таблица 1
Константы экстракции разнолигандных комплексов меди ($\lg K_{\text{экстр}}$)

Лиганд L	SCN^-	ClO_4^-
I	—1	—
II	4,0	3,2
III	3,4	—0,5
IV	7,6	3,8
V	<10	6,0

Таблица 2
Константы экстракции комплекса $\text{CuL}_{\text{III}}(\text{SCN})_2$ ($C_{\text{Cu}} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $V_{\text{в}} = V_0 = 10$ мл)

C_{SCN^-}	D	$K_{\text{экстр}} \cdot 10^{-3}$	D	$K_{\text{экстр}} \cdot 10^{-3}$
	без NaNO_3		$C_{\text{NaNO}_3} = 0,10$ моль/л	
0,05	4,95	2,0	3,0	1,20
0,04	2,85	1,8	1,70	1,06
0,032	2,33	2,3	1,27	1,25
0,016	1,56	2,4	0,72	1,10
		$2,1 \pm 0,3$		$1,15 \pm 0,10$

к L_{II} объясняется тем, что в экстрагирующемся соединении прибавляются четыре гидрофобные метиленовые группы. Необходимо отметить резкое увеличение экстракционной способности при устранении двух двойных связей в молекуле L_I (переход от L_I к L_{III} и L_{IV}). Изменение пространственного расположения метильных групп в молекулах L_{III} и L_{IV} приводит к изменению констант экстракции на 4 порядка (см. табл. 1). Этот результат имеет определенное теоретическое значение, так как показывает, насколько существенно влияет изменение конформации лиганда на экстракционную способность. Введение в молекулу реагента фенильных групп (лиганд L_V) также приводит к существенному росту экстракционной способности. В случае комплексов с L_I и L_{II} улучшение экстракции наблюдается при замене хлороформа бутанолом. Экстракция комплексов с L_{III} и L_{IV} бутанолом протекает несколько хуже, чем хлороформом.

Роданидные комплексы меди с макроциклическими полиаминами могут быть применены для 10—20-кратного концентрирования меди. В случае комплекса $\text{CuL}_{\text{III}}(\text{SCN})_2$ медь легко определяется в органической фазе по реакции с диэтилдитиокарбаминатом натрия. Это позволяет предложить способ экстракционного отделения меди от ряда катионов с последующим фотометрическим определением. Комплекс $\text{CuL}_{\text{IV}}(\text{SCN})_2$ экстрагируется заметно лучше, но практически не взаимодействует с диэтилдитиокарбаминатом натрия.

Методика определения меди была следующей. Аликвотную часть исследуемого раствора, содержащую 10—60 мкг меди, переносили в мерную колбу емкостью 50 мл, прибавляли 5 мл 0,01 М раствора L_{III} и 10 мл 1 М ацетата натрия, затем нагревали 10 мин на водяной бане и доводили до метки водой. Полученный раствор переносили в делительную воронку, прибавляли 5 мл 0,1 М раствора ЭДТА, 5 мл 4 М роданида натрия и 10 мл хлороформа и встряхивали 3 мин, отделяли органическую фазу и прибавляли в нее 0,01—0,05 сухого диэтилдитиокарбамината натрия. Через 40 мин отфильтровывали избыток реагента и измеряли оптическую плотность при длине волны 440 нм. Раствор сравнения — холостая проба. Калибровочный график строили для стандартного раствора соли Cu(II) по этой же методике (рис. 3).

Медь можно экстрагировать из растворов, концентрация которых составляет 0,2—1 мкг/мл (при концентрации 1—30 мкг/мл медь в экстракте определяется по собственному поглощению света комплексов

$\text{CuL}_{III}(\text{SCN})_2$ при $\lambda=600$ нм). Методика дает удовлетворительную воспроизводимость результатов (табл. 3), определение можно проводить в присутствии значительных количеств кобальта, никеля, железа, цинка, марганца. Особый интерес представляет определение меди в присутствии висмута, поскольку оно затруднено при обычной методике с диэтилдитиокарбаминатом натрия.

Таблица 3
Определение меди в виде комплекса
 $\text{CuL}_{III}(\text{SCN})_2$ ($V_B=60$, $V_0=10$ мл)

Посторонние ионы (мкг)	Cu, мкг	
	Введено	Найдено
—	25	25,1; 24,5; 24,0; 23,5
—	15	16,0; 15,5; 14,7; 14,5
Co(70)	25	25
Ni(700)	25	22
Zn(4000)	25	32
Bi(120)	25	24
Mn(330)	25	31

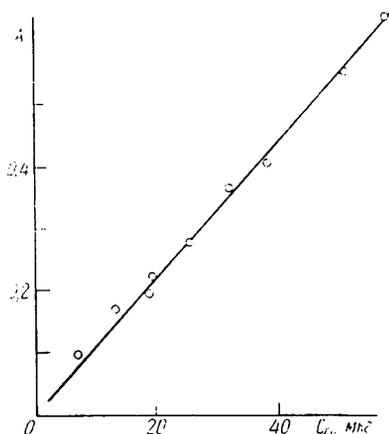


Рис. 3. Калибровочный график для определения меди. $\lambda=440$ нм; $l=1$ см; $V_0=10$, $V_B=60$ мл.

Методика проверена при анализе стандартного образца стали 127-15а. Навеску стали растворяли в HCl , окисляли железо прибавлением 1 мл концентрированной HNO_3 и упаривали раствор до влажных солей. Соли растворяли в воде, полученный раствор доводили до метки в мерной колбе емкостью 100 мл. Аликвотную часть такого раствора анализировали по приведенной методике. Найдено меди $0,54 \pm 0,03$ %, содержание по паспорту — 0,55 %.

Таким образом, экстракционные системы с тетраазамакроциклическими лигандами оказались весьма эффективными для экстракции меди. На основании полученных данных можно сделать вывод о влиянии строения молекулы реагента на экстракционную способность: устранение двойных связей и введение фенильных либо этильных групп существенно улучшает экстракцию. Следует отметить перспективность физических методов определения меди после ее экстракционного концентрирования.

1. Яцимирский К. Б., Лампека Я. Д. Спектры и строение комплексов переходных металлов с тетрадентатными макроциклическими лигандами. — Успехи химии, 1980, 49, № 10, с. 2032—2063.
2. *Inorganic synthesis* / Ed. B. E. Douglas. — New York: J. Wiley & son, 1978, vol. 18, p. 10—15.
3. Назаренко А. Ю. Фотометрическое определение меди в виде комплекса с макроциклическим полиамином. — Укр. хим. журн., 1982, 48, № 3, с. 306—309.
4. *Макроциклические экстрагенты* / Ю. А. Золотов, В. П. Ионов, В. А. Бодня и др. — В кн.: XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Реф. докл. и сообщ. М., 1981, № 1, с. 268—269.
5. Назаренко А. Ю. Экстракция разнолигандных комплексов меди с некоторыми макроциклическими аминами и хелатообразующими анионами. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1982, 25, № 5, с. 598—600.
6. Назаренко А. Ю., Пятницкий И. В. О возможности применения азотсодержащих макроциклов в качестве экстракционных реагентов. — Орган. реагенты в аналит. химии, 1981, 4, с. 66—68.
7. Hideg K., Lloyd D. Reaction products from α,β -unsaturated ketones and aliphatic diamines. — J. Chem. Soc. C, 1971, p. 3441—3444.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила
11 октября 1982 г.