

где  $\Delta A_x$  — разность оптических плотностей растворов чистого реагента и германия (IV) с ксантогенатом калия;  $\Delta A_{\text{макс}}$  — максимальная разность оптических плотностей растворов чистого реагента и германия (IV) с ксантогенатом;  $[\text{Ge}(\text{OH})_2^{2+}]_{\text{общ}}$  — общая концентрация германия (IV) в растворе.

Равновесные концентрации других реагирующих форм, необходимые для расчета константы устойчивости комплекса, легко выразить через общие концентрации германия (IV), лиганда и полученную концентрацию комплекса. Значение  $n$ , уточненное ограничено-логарифмическим методом [4], как и при первом приближении, равно двум. Были рассчитаны значения концентрационных констант:  $(6,8 \pm 0,8) \cdot 10^8$  ( $\mu = 0,1$ );  $(7,0 \pm 0,7) \cdot 10^8$  ( $\mu = 0,5$ );  $(6,6 \pm 0,8) \cdot 10^8$  ( $\mu = 1,0$ ). Таким образом, можно считать, что концентрационные константы практически не зависят от ионной силы раствора.

Исходя из высказанных ранее соображений [1] о характере координации лигандов в ксантогенатных комплексах германия (IV) и о преимущественном влиянии индукционного  $I$ -эффекта алкильной группы на устойчивость образующихся комплексов, можно сделать вывод, что рассматриваемый изопропилксантогенат германия должен быть несколько прочнее, чем этил-, бутил- и амил-ксантогенаты германия. Действительно, наличие вторичного углеродного атома в молекуле изопропилксантогената приводит к значительному увеличению  $I$ -эффекта по сравнению с неразветвленным ксантогенатом, что в свою очередь сказывается на прочности образующихся комплексов. В итоге был получен ряд по устойчивости исследованных ксантогенатов германия (IV): амил- < бутил- < этил- < изопропил-.

1. Сейфуллина И. И., Гужавина Е. Л., Назарова И. Н. Комплексообразование германия (IV) с производными ксантогенатов (этил-, бутил-, амил-) в водных растворах.— Координац. химия, 1982, 8, № 8, с. 1095—1098.
2. Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах.— М.: Атомиздат, 1979.— 192 с.
3. Назаренко В. А. Аналитическая химия германия.— М.: Наука, 1973.— 263 с.
4. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа.— Л.: Химия, 1972.— 408 с.

Одесский  
государственный университет

Поступила 23.03.83

УДК 541.183.2:513.71

## ИСТОЧНИКИ ОШИБОК ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СОСТАВА И УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ МЕТОДОМ АНИОННОГО ОБМЕНА

В. В. Лукачина, Л. Н. Спасенова

Ионный обмен широко применяется для определения состава и устойчивости комплексов в растворе. О присоединении к иону металла анионных лигандов при увеличении их равновесной концентрации судят по понижению сорбции иона металла на катионитах и повышению его поглощения на анионитах. При использовании хроматографических методов исследования процессов комплексообразования исходят из предпосылки, что ионный обмен отображает процессы, происходящие в водном растворе. Чтобы это условие соблюдалось при изучении образования ацидокомплексов, рекомендуют применять сильноосновные аниониты [1]. К последним, в частности, относятся АВ-17, АДВ-1, Дауэкс-1. При изучении состава и устойчивости комплексов используются также растворы солей высокомолекулярных третичных аминов,

например триоктиламина (ТОА) в индифферентном разбавителе. Ионообменные свойства сильноосновных анионитов, содержащих группировку

$\geq \text{N}^+ \dots \text{A}^-$ , выражены наиболее отчетливо [2]. Тем не менее, изучение экстракции три-*n*-октиламином некоторых бинарных [3] и разнолигандных [4] комплексов показало, что переход иона металла в органическую фазу в значительной мере зависит от донорно-акцепторного взаимодействия лиганда с экстрагентом. Эти сведения требуют критической оценки правильности большинства результатов, полученных при использовании анионитов для изучения состава и устойчивости комплексов в растворе.

Цель настоящей работы — выявить возможные ошибки в трактовке результатов по изучению состава и устойчивости комплексов в растворе, полученных при помощи анионного обмена. Решить поставленную задачу можно, сопоставляя зависимости образования каких-нибудь анионных комплексов в растворе и ионообменного извлечения этих комплексов от концентрации лигандов. Объектами исследования были выбраны сульфатные, оксалатные и сульфатно-оксалатные комплексы титанила, поскольку для них известны константы устойчивости в водном растворе [5].

В работе использовали анионит АВ-17 в сульфатной, биоксалатной, перхлоратной или хлоридной формах с размером зерен 0,3—0,5 мм, 0,02 М раствор ТОА в хлороформе, 0,05 М раствор Ti (IV) в 1 М HClO<sub>4</sub> (ч. д. а), 0,1 М раствор Ti (IV) в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (х. ч.), 0,05 М раствор Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в 0,1 М HNO<sub>3</sub> (х. ч.). Опыты с анионитом проводили в статических условиях. Встряхивали 10 мл исследуемого раствора ( $C_{\text{Ti}} = 4 \cdot 10^{-4}$  моль/л) с 0,4 г воздушно-сухого анионита. Коэффициент распределения рассчитывали по формуле:  $E = aV / (1 - a)m$ , где  $a$  — доля поглощения Ti (IV) навеской ионита  $m$  (г) из объема  $V$  (мл). Аналогично рассчитывали коэффициент распределения ряда лигандов между фазами анионита и водной. Концентрацию фенола и пирокатехина в водных растворах определяли спектрофотометрически при 270 и 280 нм соответственно; концентрацию винной кислоты определяли алкалометрическим титрованием. Экстракцию Ti (IV) триоктиламином проводили при равных объемах фаз. Концентрацию Ti (IV) в растворах при экстракции определяли в виде оксалатно-пирокатехинатного комплекса [6], измеряя светопоглощение при 385 нм. Величину экстракции щавелевой и серной кислот контролировали радиометриче-

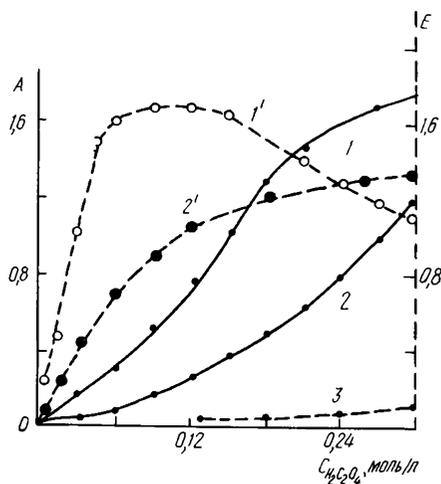


Рис. 1. Влияние концентрации щавелевой кислоты на оптическую плотность  $A$  комплекса  $\text{TiO}(\text{SO}_4)_2\text{HC}_2\text{O}_4\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4^{3-}$  в водной фазе ( $1, 2, \lambda = 318$  нм) и его коэффициент распределения  $E$  между водной фазой и ТОА в формах  $\text{HSO}_4^-$  ( $1', 2'$ ) и  $\text{ClO}_4^-$  ( $3, C_{\text{HClO}_4} = 0,1$  М).  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,5$  ( $1, 1', 3$ ) и  $1,0$  М ( $2, 2'$ ),  $C_{\text{Ti}} = 4 \cdot 10^{-3}$  ( $1, 2$ ) и  $4 \cdot 10^{-4}$  М ( $1', 2', 3$ ).

ски, измеряя  $\beta$ -поглощение индикаторов H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (изотопы C-14 и S-35) на установке ПП-8.

Исследования показали, что поглощение на анионитах не соответствует равновесиям в водных растворах по следующим трем причинам: из-за участия анионитных противоионов в комплексообразовании; участия в комплексообразовании донорно-акцепторных комплексов амин (соль амина, солевая форма анионита) — комплексант; низкой степени обмена анионитного противоиона жидкого и твердого анионита на

анионный комплекс, образующийся в растворе. Рассмотрим эти причины подробнее.

**Искажения, обусловленные участием анионитных противоионов в комплексообразовании.** На рис. 1 сопоставлены зависимости оптической плотности оксалатно-сульфатного комплекса титанила  $TiO(HC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4)(SO_4)_2^{3-}$  в 0,5 и 1,0 М водном растворе  $H_2SO_4$  (кривые 1 и 2, левая ось ординат, построенные по данным работы [5]) и экстракции Ti (IV) в этих же условиях 0,02 М раствором TOA в

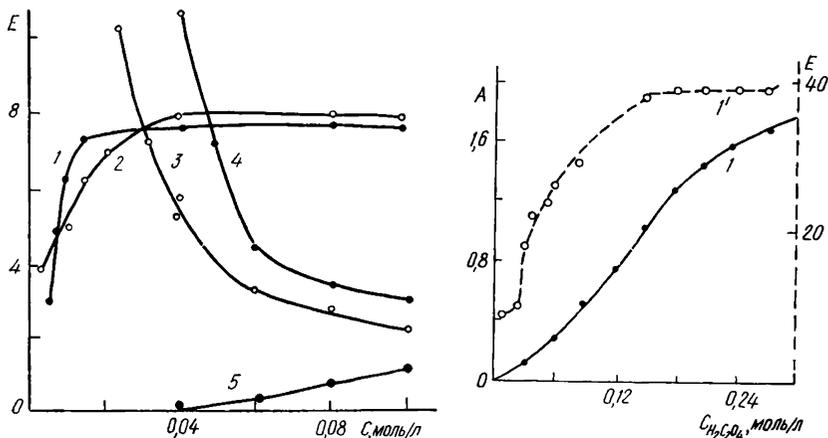


Рис. 2. Влияние концентрации фенола (3, 4), щавелевой (1, 2) и винной (5) кислот на коэффициент распределения  $E$  между АВ-17 и водной фазой.  $C_{H_2SO_4} = 0,1$  (5), 0,5 (1, 4) и 1,0 М (2, 3).

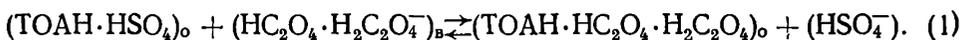
Рис. 3. Влияние концентрации щавелевой кислоты на оптическую плотность комплекса А  $TiO(SO_4)_2 \cdot HC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4^{3-}$  в водной фазе (1) и его коэффициент распределения  $E$  между анионитом АВ-17 в формах  $HSO_4^-$  (1') и водной фазой.  $C_{Ti} = 4 \cdot 10^{-3}$  (1),  $4 \cdot 10^{-4}$  М (1', 2);  $C_{H_2SO_4} = 0,5$  М.

хлороформе (кривые 1' и 2' соответственно, правая ось ординат) от концентрации щавелевой кислоты. Известно [5], что в отсутствие щавелевой кислоты при  $[H_2SO_4] = 0,5-1,0$  моль/л Ti (IV) находится в виде комплекса  $TiO(SO_4)_2^{2-}$ . Несмотря на значительный отрицательный заряд последнего, Ti (IV) почти не экстрагируется триоктиламином из-за плохого обмена ионов  $SO_4^{2-}$  и  $HSO_4^-$ , входящих в солевую форму TOA (см. ниже). Данные рис. 1 показывают, что поглощение титана анионитом обусловлено главным образом взаимодействием сульфатного комплекса титанила со щавелевой кислотой. Однако переход титана в органическую фазу наблюдается при значительно меньших концентрациях щавелевой кислоты, чем это необходимо для образования комплекса  $TiO(HC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4)(SO_4)_2^{3-}$  в водной фазе. Поэтому можно сделать вывод, что образование оксалатно-сульфатного комплекса титана в условиях ионообменного извлечения происходит не в водной, а в фазе ионообменника.

Для обоснования такого вывода необходимо иметь сведения о том, что анионы щавелевой кислоты действительно поглощаются ионообменником при ее концентрациях, меньших чем те, которые необходимы для образования комплекса  $TiO(HC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4)(SO_4)_2^{3-}$ . Для сернокислого раствора TOA такие сведения отчасти есть в работе [4], поэтому здесь целесообразнее привести результаты, полученные для твердого анионита АВ-17 (рис. 2). Они показывают, что щавелевая кислота сорбируется на анионитах в сильноокислой среде с высоким коэффициентом распределения. Рост коэффициента распределения с увеличением концентрации щавелевой (а также винной) кислоты однозначно указывает на то, что ее поглощение сопровождается полимеризацией. Учитывая, что оксалатно-сульфатный комплекс Ti (IV) приведенного выше состава устойчив в широком интервале кислотности, можно предположить, что фактор полимеризации равен двум. При поглощении лигандов в мономерной форме (фенол, пирокатехин) значения  $E$  уменьша-

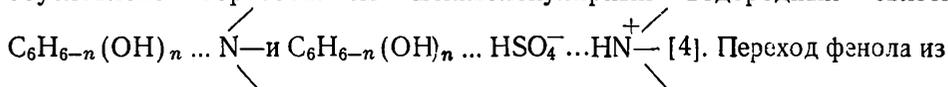
ются, так как по мере поглощения уменьшается количество свободных активных центров. Фенол и пирокатехин анионитом в кислой среде поглощаются в молекулярной форме без выделения эквивалентного количества ионов  $\text{HSO}_4^-$  или  $\text{SO}_4^{2-}$  из солевой формы анионита [7]. Полимеризация щавелевой и винной кислот в фазе ионита, продемонстрированная на рис. 2, аналогична результатам работы [8], в которой показано, что щавелевая кислота раствором ТОА может поглощаться не только по ионообменному, но и по механизму присоединения. Энергия водородной связи между двумя различными  $-\text{COOH}$ -группами при димеризации довольно большая и составляет 27 кДж/моль. Образование полимерных блоков щавелевой кислоты способствует также ее поглощению и на катионитах [5].

Радиометрические измерения показали, что из бисульфатной формы  $(\text{TOA} \cdot \text{H} \cdot \text{HSO}_4)_0$  при ее контакте с раствором, содержащем 0,2 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0,1 моль/л  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 73,7 % ионов  $\text{HSO}_4^-$ , связанных ТОА, переходят в водную фазу, а часть сульфат-ионов замещается на биоксалат-ион в соответствии с уравнением



Следствием реакции (1) и участием противоиона  $\text{HC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$  в комплексобразовании является наблюдаемое различие в составе комплексов извлеченного и находящегося в водной фазе. Сопоставление кривых 1 и 1' (см. рис. 1) показывает, что при  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] > 0,12$  и  $[\text{H}^+] = 0,5$  моль/л поглощение титана анионитом уменьшается, несмотря на то, что концентрация комплекса  $\text{TiO}(\text{HC}_2\text{O}_4\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)_2^{3-}$  в водном растворе увеличивается. Этот парадокс объясняется переходом комплекса  $\text{TiO}(\text{HC}_2\text{O}_4\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)_2^{3-}$  в органической фазе в оксалатный комплекс, не содержащий сульфат-ионов. По-видимому, последним является комплекс  $\text{TiO}(\text{HC}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , обнаруженный в хлорнокислых растворах в отсутствие серной кислоты [5]. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что состав комплекса, поглощающегося жидким анионитом — солевой формой ТОА, — ничего общего не имеет с составом комплексов в водной фазе и зависит исключительно от наличия соответствующего лиганда в органической фазе. Замена жидкого анионита на АВ-17 приводит практически к тем же результатам (рис. 3). Влияние концентрации щавелевой кислоты на превращение бисульфатной формы АВ-17 и ТОА в биоксалатные (см. рис. 2) практически совпадает с восходящими ветвями кривых 1' на рис. 1 и 3. Поэтому следует предположить, что анионы обычно применяемых в практике анионного обмена хлоридных, сульфатных и других форм анионитов также должны принимать участие в комплексобразовании. В результате этого будет создаваться видимость, что в растворе анионные формы комплексов образуются при меньших концентрациях лигандов, чем это имеет место на самом деле.

**Искажения, обусловленные участием в комплексобразовании асоциата, содержащего солевую форму анионита и молекулу органического вещества.** Данные рис. 2 показывают, что фенол и пирокатехин сорбируются анионитом АВ-17 с высоким значением коэффициента распределения. Такие же результаты получены для анионитов ЭДЭ-10п, АРА-5 и Дауэкс 1×2. Аналогично ведут себя солевые формы высокомолекулярных аминов, например сульфат триоктиламина. При этом образуются тройные ассоциаты  $\text{TOA} \cdot \text{H} \cdot \text{HSO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_n$  ( $n=1-3$ ) [4]. Во всех описываемых системах фенолы поглощаются анионитами в кислой среде в молекулярной, а не ионной форме. Поглощение фенолов обусловлено образованием межмолекулярных водородных связей



Переход фенола из водной фазы в ТОА-содержащую органическую или в твердую фазу ионита приводит к тому, что Ti (IV) и Ta (V) из оксалатсодержащих водных растворов количественно сорбируются в виде разнолигандных

оксалатно-фенолятных комплексов, хотя в водной фазе такие комплексы образуются при концентрациях фенолов, больших приблизительно в 50 раз. Аналогично ведут себя хлоридные растворы ТОА.

Пирокатехин-, пирогаллол- и фенолсодержащие растворы ТОА количественно сорбируют ионы ряда металлов из водных растворов, в которых анионные формы фенолятных комплексов отсутствуют. Например, Fe (III) количественно переходит в хлороформный раствор ТОА из 0,01 М HCl, содержащего также 0,2 моль/л пирокатехина, хотя в этих условиях Fe (III) образует катионный комплекс пирокатехината железа  $FeR^+$ . Поглощение на анионите может привести к ошибочному выводу о наличии в растворе анионной формы  $FeR_2^-$ .

Вероятно, анионитами будут сорбироваться молекулы большинства комплексантов, содержащих карбоксильные и гидроксильные группы, способные образовывать донорно-акцепторные комплексы за счет во-

дородных связей  $\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{—N} \cdots \text{H—O—} \\ \diagup \end{array}$  и  $\text{N—H} \cdots \text{O=}$ .

**Искажения, обусловленные отсутствием обмена между анионитным противоионом и анионным комплексом, образующимся в водной фазе.** Известно [9], что анионное сродство анионитов, то есть способность сорбировать различные анионы, колеблется в широких пределах. Оно зависит от величины заряда, характера его распределения, степени гидратации и молекулярной массы аниона. Для большинства анионитов, растворов высокомолекулярных аминов и четвертичных аммониевых оснований ряд анионного сродства имеет вид:  $ClO_4^- > I^- > SO_4^{2-} > Br^- > > Cl^- > HSO_4^- > NO_3^- > F^-$ . Порядок расположения анионов в рядах анионного сродства может меняться в зависимости от кислотно-основных характеристик анионита. Различия в анионном сродстве широко используются в химии, химической технологии и атомной промышленности для извлечения ценных компонентов.

Перхлоратные формы высокомолекулярных аминов не экстрагируют анионы других кислот из водных растворов. Данные рис. 1 (кривая 3) показывают, что перхлоратная форма ТОА практически не экстрагирует оксалатно-сульфатный комплекс титанила  $TiO(HC_2O_4 \times H_2C_2O_4)(SO_4)_2^{3-}$ , несмотря на его анионный заряд и экстракцию последнего биоксалатной формой ТОА. Аналогично ведет себя перхлоратная форма анионита АВ-17 сопоставление полученных нами результатов показывает характерные отклонения сорбции анионного комплекса анионитом (в ту и другую сторону) от зависимости его образования в водной фазе (кривая 1). Из рисунка видно, что отсутствие поглощения какого-нибудь комплекса анионитом может быть обусловлено не отсутствием анионных форм данного элемента, а отсутствием способности к обмену противоиона анионитов.

Приведенный выше ряд анионитных противоионов, а также данные рис. 1 показывают, что аниониты в перхлоратной, иодидной, сульфатной и других формах будут плохо сорбировать анионные комплексы металлов из растворов, если только эти противоионы не будут принимать участия в комплексеобразовании в фазе ионита. Таким образом, из изложенного следует, что данные по составу и устойчивости комплексов, полученные при помощи анионного обмена, достоверными быть не могут.

1. *Набиванец Б. И.* Применение ионообменной хроматографии для изучения состояния высокозарядных ионов в растворах.— *Успехи химии*, 1965, 34, № 5, с. 949—967.
2. *Шмидт В. С.* Экстракция аминами.— М.: Атомиздат, 1970.— 312 с.
3. *Пятницкий И. И., Пинаева С. Г., Поспелова Н. В.* Экстракция соединений магния с эриохромом черным-Т хлороформным раствором три-*n*-октиламина.— *Журн. аналит. химии*, 1975, 30, № 12, с. 2316—2321.
4. *Лукачина В. В.* Экстракция триоктиламиноом разнолигандных комплексов в условиях образования ассоциатов лиганд — экстрагент.— *Журн. неорганической химии*, 1979, 24, № 10, с. 2748—2751.
5. *Лукачина В. В.* Комплексы, содержащие полимерные и сополимерные лиганды.— Там же, 1982, 27, № 7, с. 1707—1712.

6. Пилипенко А. Т., Лукачина В. В. Изучение оксалатно-пирокатехинатных комплексов титана в растворе.— Журн. аналит. химии, 1970, 25, № 11, с. 2125—2131.
7. Лукачина В. В. Экстракция фенолов триоктиламинол.— Химия и технология воды, 1981, 3, № 5, с. 424—426.
8. Шмидт В. С., Рыбаков К. А. Экстракция щавелевой кислоты хлоридом три-*n*-октил-аммония из солянокислых растворов.— Журн. аналит. химии, 1977, 32, № 2, с. 357—361.
9. Межов Э. А. Экстракция аминами, солями аминов и четвертичных аммониевых оснований.— М.: Атомиздат, 1977.— Т. 2. 304 с.

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

Поступила 08.07.83

УДК 543+535.379

## ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СИЛОКСЕНА

Ф. Ф. Григоренко, Л. И. Дубовенко, В. В. Трачевский, Л. А. Стецкович

В литературе почти нет данных о механизме хемилюминесцентного превращения силоксена. Есть лишь несколько сообщений, относящихся к первой половине XX века, в которых рассматриваются свойства силоксена, связанные с его способностью излучать свет. Обзор этих сообщений приведен в монографии [1].

Одним из наиболее сильных окислителей, вызывающих хемилюминесценцию силоксена в кислой среде, является перманганат калия [2, 3]. Ранее [4] были найдены оптимальные условия реакции силоксена с перманганатом калия и разработана методика хемилюминесцентного определения марганца с пределом обнаружения 0,2—0,4 мкг в 0,5 мл раствора. Химизм реакции не был изучен.

Известно, что многие хемилюминесцентные реакции протекают с участием радикалов. В данной работе предпринята попытка обнаружения радикалов в исследуемой системе методом ЭПР. Испытывали три образца: твердый свежеприготовленный силоксен; твердый силоксен, предварительно обработанный смесью серной кислоты с перманганатом калия, отфильтрованный, промытый и высушенный на воздухе; взвесь силоксена в растворе перманганата, подкисленного серной кислотой, то есть непосредственно светящийся раствор.

Спектры ЭПР измеряли на спектрометрах РЭ-1301 с рабочей частотой 9320 мГц и фирмы «Varian» с частотой 9127 мГц. Температуру контролировали с помощью термистора. Стандартом служил радикал дифенилпикрилгидрозил (ДФПГ) с  $g=2,0023$ . Калибровку поля проводили со стандартным образцом, содержащим  $Mn^{2+}$ . Значение  $g$ -фактора измеряли с точностью  $\pm 0,005$ . Растворы при температуре 200—300 К измеряли в кварцевой ячейке или в калиброванных капиллярах из молибденового стекла. Для измерения замороженных растворов (77 К) использовали кварцевые трубки диаметром 5 мм.

В спектре ЭПР первого образца — свежеприготовленного силоксена при комнатной температуре (295 К) наблюдается сигнал, свидетельствующий о том, что образец содержит центры, на которых происходит локализация неспаренных электронов. Сигнал представляет собой изотропную линию с  $g=2,056$ . Сравнение интенсивностей сигналов в спектрах ЭПР силоксена и стандартных образцов, содержащих известное количество стабильных радикалов, показывает, что доля радикальных фрагментов в общей массе силоксена, по-видимому, невелика. При прогревании образца выделяются газообразные продукты, после чего сигнал ЭПР уже не наблюдается. Исчезновение его может быть связано с комбинацией радикалов при нагревании.

В спектрах ЭПР второго и третьего образцов сигналы радикалов не обнаружены. Но проведение хемилюминесцентной реакции силоксена с подкисленным раствором  $KMnO_4$  непосредственно в резонаторе