

Ученые записки

**ОРГАНИЧЕСКИЕ
АНАЛИТИЧЕСКИЕ
РЕАГЕНТЫ**

Министерство высшего и среднего специального образования
Латвийской ССР
Латвийский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет имени Петра Стучки
Кафедра аналитической химии

Ученые записки
Латвийского государственного университета
имени Петра Стучки
том 187

ОРГАНИЧЕСКИЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ

Дитиокарбонные кислоты, тиолгликолевая кислота,
8-оксихинолин-5-сульфокислота

Редакционно-издательский отдел ЛГУ им. Петра Стучки
Рига 1973

Данный сборник содержит результаты научных исследований преподавателей кафедры аналитической химии химического факультета Латвийского государственного университета им. П.Стучки, законченных в 1971 и 1972 годах. Представленные в сборнике статьи посвящены изучению органических аналитических реагентов, образующих с ионами металлов внутрикомплексные соединения. Среди изученных реагентов основное место занимают дитиокарбоновые кислоты. Они обладают ценными аналитическими свойствами, однако в мировой литературе еще очень мало работ по их детальному изучению и применению в химическом анализе. Поэтому включенные в сборник статьи о дитиобензойной кислоте и ее производных, о β -дитионафтойной кислоте, о β -дитиокарбоновых кислотах пиррола и индола и о их взаимодействии с ионами металлов представляют несомненный интерес.

Одна статья в сборнике посвящена изучению взаимодействия с тиогликолевой кислотой. Подробно описаны условия образования двух комплексных соединений, установлен их состав и валентность рения в этих соединениях.

В двух статьях отражено детальное изучение экстракции анионных внутрикомплексных соединений цинка и железа с 8-оксихинолин-5-сульфо кислотой. Исследовано влияние на экстракцию природы органического катиона и растворителя.

В отдельной статье излагаются результаты изучения внутрикомплексных соединений железа (III) с некоторыми 2-ацилиндандионами-I,3.

Сборник представляет интерес для научных работников, занимающихся изучением органических аналитических реагентов и для студентов, специализирующихся по аналитической химии.

Редакционная коллегия:

- канд.хим.наук, доц. Т.Думшис (отв.ред.),
- канд. хим. наук, доц. Г.Годе,
- канд. техн. наук, доц. Э.Нейманис.

LVI ZINATNISKĀ
BIBLIOTĒKA
~~1360-25-73~~

2000 23581
0 0-2-5-5-061y 73
M 812(II)-73

ЛАТВИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. П. СТУЧКИ

Ученые записки, том 187. 1973.

УДК 543.70

Г. П. РУДЗИТ, С. Я. ПАСТАРЕ, Э. Ю. ЯНСОН

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-ОКСИДИТИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

2-Оксидитибензойная кислота образует со многими ионами металлов внутрикомплексные соединения, экстрагирующиеся органическими растворителями. Фотометрически и при помощи радиоактивных изотопов изучена экстракция и реэкстракция соединений, а также определены составы соединений меди, железа, кадмия, цинка, никеля, кобальта и молибдена.

Недавно [1] 2-оксидитибензойная кислота была предложена в качестве реагента для определения никеля. Нами ранее [2] была определена константа ионизации тиолтионовой группы 2-оксидитибензойной кислоты. Нам представлялось целесообразным изучить другие физико-химические свойства указанной кислоты, чтобы выяснить возможности её аналитического использования.

В работе были использованы следующие приборы: спектрофотометр СФ-4А, фотоэлектроколориметр ФЭК-Н-57, рН-метр ЛПМ-60 М. В работе применялись следующие радиоактивные

изотопы: ^{59}Fe , ^{65}Zn , ^{64}Cu , ^{63}Ni , ^{60}Co , ^{115}Cd , ^{203}Hg .
Интенсивность радиоактивного излучения измерялась на счётных установках типа "ПП-12" и "Б-2".

Результаты и их обсуждение

2-Оксидитиобензойная кислота синтезирована по известной методике [3]. В связи с тем, что свободная кислота является малоустойчивой на воздухе, в работе мы использовали её тетраэтиламмониевую соль [2].

Тетраэтиламмониевая соль 2-оксидитиобензойной кислоты взаимодействует со многими ионами металлов с образованием внутрикомплексных соединений, хорошо экстрагирующихся кислородсодержащими органическими растворителями.

Экстрагируемость соединений. Для исследования экстракции и реэкстракции соединений, в качестве органического растворителя мы использовали изоамиловый спирт.

К раствору соли соответствующего металла, содержащему радиоактивный изотоп (концентрация металла около 10^{-4} г-ион/л) прибавляли буферный раствор и водно-этанольный раствор тетраэтиламмониевой соли 2-оксидитиобензойной кислоты. Последний добавляли в избытке, необходимым для обеспечения максимальной экстракции образующихся соединений. Потом экстрагировали изоамиловым спиртом в течение двух минут, после чего измеряли интенсивность радиоактивного излучения органической и водной фаз. Для определения интервала реэкстракции сначала проводили экстракцию при наиболее благоприятном значении pH и полученные экстракты встряхивали с равным объёмом соответствующего буферного раствора или раствора соляной кислоты, или раствора NaOH. Измеряли интенсивность радиоактивного излучения органической и водной фаз. Полученные результаты представлены на рис. 1. Характерно, что реэкстракция соединений в щелочной среде уменьшается и интервалы pH экстракции и реэкстракции совпадают только в случаях соединений кадмия и цинка.

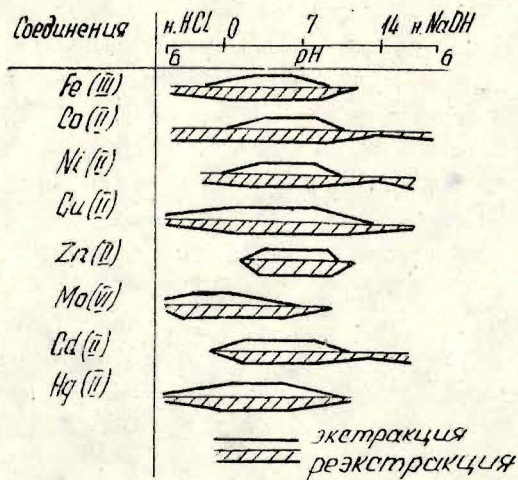


Рис. I Экстракция изоамиловым спиртом и реэкстракция соединений ионов металлов с 2-оксидитиобензойной кислотой. Me : R = I : IO, в случае соединения никеля Ni : R = I : 2O.

Составы соединений. Для выяснения составов экстрагирующихся соединений 2-оксидитиобензойной кислоты мы использовали метод сдвига равновесия и функцию образования \bar{n} [4].

Результаты определения составов соединений методом сдвига равновесия следующие (рис.2): CdR_2 , FeR_3 , CoR_3 , MoR_2 , CuR_2 , ZnR_2 , NiR_2 , где R - кислотный остаток 2-оксидитиобензойной кислоты. Соединение никеля имеет состав NiR_2 только в интервале pH 3 - 6. Для выяснения состава соединения никеля в щелочной среде мы определили функцию образования, как это подробнее описано нами в работе [5]. Функция \bar{n} при pH 8 стремится к 4, однако результаты имеют большой разброс.

Функции образования были определены также для соединений остальных ионов, за исключением молибдена. Результаты (рис.3) совпадают с результатами, полученными методом сдвига равновесия. Следует отметить, что ионы никеля образуют различные соединения также в зависимости от избытка 2-оксидитиобензойной кислоты. Так в интервале pH 3 - 6 при избытке ионов никеля и при небольшом (3 - 4-кратном) избытке 2-оксидитиобензойной кислоты экстрагируется соединение зеленого цвета, а при большем избытке кислоты - соединение красного цвета.

Рис. 2.

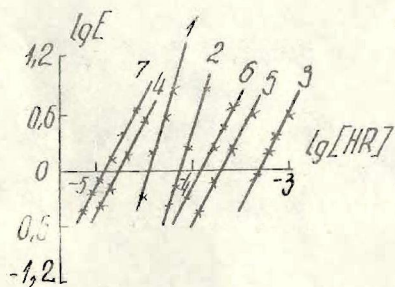


Рис. 3

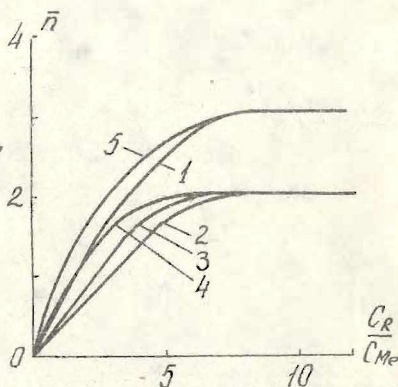


Рис.2. Определение составов экстрагирующихся соединений методом сдвига равновесия. 1 - $C_{Fe} = 10^{-4}$ г-ион/л, 610 нм, pH 4,2; 2 - $C_{Co} = 4 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л, 480 нм, pH 5,2; 3 - $C_{Ni} = 7 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л, 540 нм, pH 5; 4 - $C_{Cu} = 6 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л, 440 нм, pH 3; 5 - $C_{Zn} = 6 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л, 400 нм, pH 8; 6 - $C_{Mo} = 5 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л, 420 нм, 2 МНС1, 7 - $C_{Cd} = 5 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л, 370 нм, pH 5.

Рис.3. Функции образования \bar{n} в зависимости от избытка реагента. 1 - $C_{Fe} = 10^{-4}$ г-ион/л, pH 4, экстракт обработан буферным раствором с pH 9; 2 - $C_{Zn} = 10^{-4}$ г-ион/л, pH 9; 3 - $C_{Cu} = 10^{-4}$ г-ион/л, pH 8,04; 4 - $C_{Cd} = 10^{-4}$ г-ион/л, pH 8,04; 5 - $C_{Co} = 10^{-4}$ г-ион/л, pH 8,02.

Спектры поглощения экстрактов соединений в изоамиловом спирте представлены на рис. 4. Значения максимумов поглощения и кажущихся молярных коэффициентов поглощения представлены в таблице.

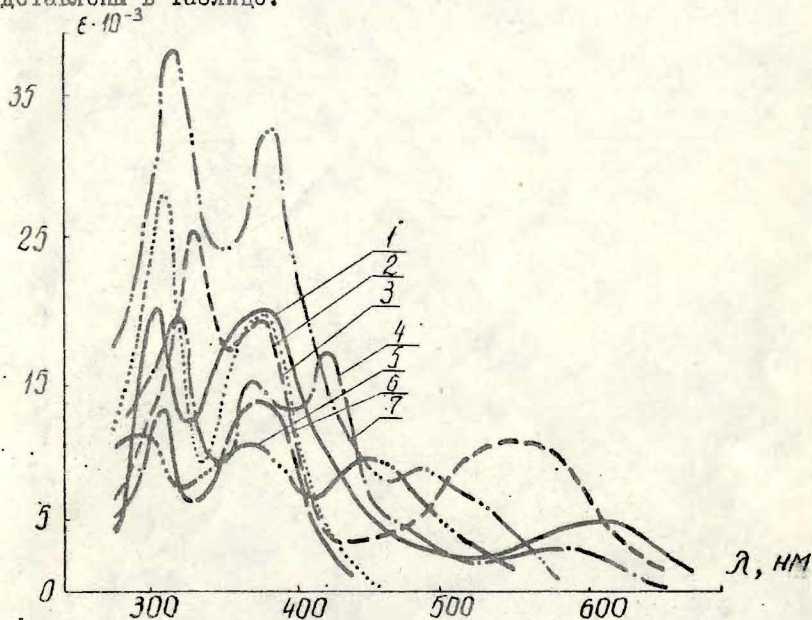


Рис. 4. Спектры поглощения экстрактов соединений в изоамиловом спирте.

1 - $C_{Fe} = 5 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л, 2 - $C_{Cd} = 4 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л,
 3 - $C_{Ni} = 4 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л, 4 - $C_{Mo} = 5 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л,
 5 - $C_{Cu} = 8 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л, 6 - $C_{Zn} = 8 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л,
 7 - $C_{Co} = 3 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л.

Таблица

Максимумы поглощения и кажущиеся молярные коэффициенты погашения внутрикомплексных соединений 2-оксидитиобензойной кислоты

Соединение	λ макс, в нм	ϵ
Co^{2+}	308	$(3,8 \pm 0,2) \cdot 10^4$
	378	$(3,25 \pm 0,15) \cdot 10^4$
Ca^{2+}	482	$(0,90 \pm 0,03) \cdot 10^4$
	304	$(2,8 \pm 0,1) \cdot 10^4$
	370	$(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^4$
Ni^{2+} (рН 3-6, Ni:R=1:20)	325	$(2,5 \pm 0,1) \cdot 10^4$
	370	$(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^4$
	540	$(1,00 \pm 0,06) \cdot 10^4$
Fe^{3+}	298	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^4$
	370	$(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^4$
	610	$(0,50 \pm 0,06) \cdot 10^4$
Mo (VI)	315	$(1,95 \pm 0,05) \cdot 10^4$
	365	$(1,50 \pm 0,05) \cdot 10^4$
Zn^{2+}	420	$(1,70 \pm 0,05) \cdot 10^4$
	302	$(1,30 \pm 0,05) \cdot 10^4$
Cu^{2+} (рН 3-7)	370	$(1,40 \pm 0,05) \cdot 10^4$
	290	$(1,20 \pm 0,04) \cdot 10^4$
	360	$(1,10 \pm 0,05) \cdot 10^4$
	440	$(0,95 \pm 0,05) \cdot 10^4$

Л и т е р а т у р а

1. J. Weyers, T. Gancarczyk. *Z. Analyt. Chem.*, 1968, 235, 418.
2. Г.П. Рудзит, С.Я. Пастаре, И.В. Зуйка, Э.Ю. Янсон. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1971, 5, 556.
3. G. Bruni, T.G. Levi. *Atti Linc.*, 1923, 32, 5. С., 1923, 2, 1962.
4. Г.Л. Шлефер. Комплексообразование в растворах. "Химия", М.-Л., 1964, 89.
5. С.Я. Пастаре, Г.П. Рудзит, Э.Ю. Янсон. Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1970, 117, 115.

ЛАТВИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. П. СТУЧКИ

Ученые записки, том 187. 1973.

УДК 543.70

Г. П. РУДЗИТ, С. Я. ПАСТАРЕ, Э. Ю. ЯНСОН

ДВУХФАЗНЫЕ КОНСТАНТЫ НЕСТОЙКОСТИ ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ 2-ОКСИ-, 4-ОКСИ-, 2,4-ДИОКСИ- И 2,3,4-ТРИОКСИДИТИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТ

Спектрофотометрическим и радиохимическим методами определены двухфазные константы нестойкости некоторых внутрикомплексных соединений 2-окси-, 4-окси-, 2,4-диокси- и 2,3,4-триоксидитиобензойной кислот. По полученным значениям констант составлены ряды экстрагируемости. Соединения 2-окси- и 4-оксидитиобензойной кислот составляют следующий ряд экстрагируемости: $Zn < Ni < Fe < (Cd, Co) < Cu$. Ряд экстрагируемости соединений 2,4-диокси- и 2,3,4-триоксидитиобензойной кислот имеет вид: $Ni < Co < Cd < Fe < Cu$.

Влияние оксигрупп на константы ионизации тиолтионовой группы оксипроизводных дитиобензойной кислоты было изучено нами ранее [1,2]. Настоящая работа посвящена определению двухфазных констант нестойкости внутрикомплексных соединений оксипроизводных дитиобензойной кислоты, которые характеризуют устойчивость экстрагирующихся соединений, находящихся в равновесии с водной фазой. Двухфазная константа нестойкости выражается [3]:

$$K'_{MeR_n} = \frac{[Me^{n+}] [R^-]^n}{[MeR_n]}, \quad /1/$$

где $[MeR_n]_{орг}$ - равновесная концентрация соединения в органической фазе;

$[Me^{n+}]$ и $[R^-]$ - равновесные концентрации ионов металла и реагента в водной фазе.

Двухфазную константу нестойкости с истинной K_{MeR_n} связывает отношение:

$$K'_{MeR_n} = \frac{K_{MeR_n}}{K_{распр.}}, \quad /2/$$

где $K_{распр.}$ - константа распределения внутрикомплексного соединения между органической фазой и водой.

Для определения радиохимическим методом двухфазных констант нестойкости определяют равновесную концентрацию ионов металла в водной фазе. В таком случае концентрация соединения в органической фазе вычисляется по формуле:

$$[MeR_n]_{орг} = C_{Me} - [Me^{n+}], \quad /3/$$

где C_{Me} - общая концентрация металла.

Концентрацию реагента в водной фазе $[R^-]$ вычисляют по формуле

$$K_{CSSH} = \frac{[H^+] [R^-]}{[HR]}, \quad /4/$$

где K_{CSSH} - константа ионизации тиолтионовой группы кислоты, $[HR]$ вычисляют по формуле

$$P = \frac{[HR]_{орг}}{[HR]}, \quad /5/$$

где P — константа распределения реагента между органической фазой и водой. Концентрация реагента в органической фазе $[HR]_{\text{орг}}$ выражается как разность между общей концентрацией реагента и концентрацией реагента, связанного в комплексное соединение

$$[HR]_{\text{орг}} = C_R - n[MeR_n]_{\text{орг}} \quad /6/$$

Подставляя выражения /3, 4, 5, 6/ в уравнение /1/, получают следующую расчетную формулу двухфазной константы нестойкости:

$$K'_{MeR_n} = \frac{[Me^{n+}] \{ C_R - n(C_{Me} - [Me^{n+}]) \}^n (K'_{CSSH})^n}{[H^+]^n (C_{Me} - [Me^{n+}])} \quad /7/$$

где K'_{CSSH} — двухфазная константа ионизации реагента, которая с константой ионизации реагента $/K_{CSSH}/$ и константой распределения $/P/$ связана отношением

$$K'_{CSSH} = \frac{K_{CSSH}}{P} \quad /8/$$

При определении двухфазной константы нестойкости спектрофотометрическим методом применяют следующую расчетную формулу [4]:

$$K'_{MeR_n} = \frac{(C_{Me} - \frac{D}{\epsilon}) (C_R - n \frac{D}{\epsilon})^n (K'_{CSSH})^n}{\frac{D}{\epsilon} [H^+]^n} \quad /9/$$

где D — оптическая плотность экстракта соединения при максимуме светопоглощения;

ϵ — молярный коэффициент погашения соединения в органическом растворителе.

Как видно из выражений /7/ и /9/, двухфазную константу нестойкости следует определить при значении pH, близком к pH 50%-ной экстракции.

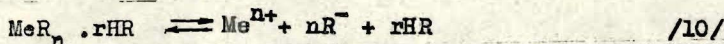
Экспериментальная часть

Спектрофотометрические измерения выполнялись на спектрофотометре СФ-4А. Измерения рН водных растворов производились на рН-метре ЛПМ-60М. В работе применялись следующие радиоактивные изотопы: ^{59}Fe , ^{65}Zn , ^{64}Cu , ^{63}Ni , ^{60}Co , ^{115}Cd . Интенсивность радиоактивного излучения измерялась на счетных установках типа "ПП-12" и "Б-2".

Двухфазные константы нестойкости были определены в системе вода-изоамиловый спирт, так как координационно-неактивные растворители плохо экстрагируют соединения. При расчетах констант применялись значения K'_{CSSH} , соответствующие ионной силе водного раствора в условиях эксперимента. K'_{CSSH} определили при различных значениях ионной силы водной фазы по ранее описанной методике [5].

Зависимость $\text{p}K'_{\text{CSSH}}$ от ионной силы водной фазы представлены на рис. 1 и 2. Состав и молярные коэффициенты погашения соединений 2-окси-, 4-окси-, 2,4-диокси- и 2,3,4-триоксидитиобензойной кислот в изоамиловом спирте описаны в [6-8].

Соединения кобальта со всеми изучаемыми кислотами содержат дополнительные молекулы реагента, а также соединение кадмия с 4-оксидитиобензойной кислотой. Такие соединения типа $\text{MeR}_n \cdot r\text{HR}$, диссоциируют по схеме [4]:



Двухфазные константы нестойкости в этих случаях вычисляют по формулам:

$$K'_{\text{MeR}_n \cdot r\text{HR}} = \frac{[\text{Me}^{n+}] \{C_{\text{R}} - (n+r) [C_{\text{Me}} - [\text{Me}^{n+}]]\}^{n+r} (K'_{\text{CSSH}})^n}{[\text{H}^+]^n \cdot P^r (C_{\text{Me}} - [\text{Me}^{n+}])} \quad /11/$$

или

$$K'_{\text{MeR}_n \cdot r\text{HR}} = \frac{(C_{\text{Me}} - \frac{D}{\varepsilon}) \{C_{\text{R}} - (n+r) \frac{D}{\varepsilon}\}^{n+r} (K'_{\text{CSSH}})^n}{[\text{H}^+]^n \cdot \frac{D}{\varepsilon} \cdot P^r} \quad /12/$$

Рис. 1

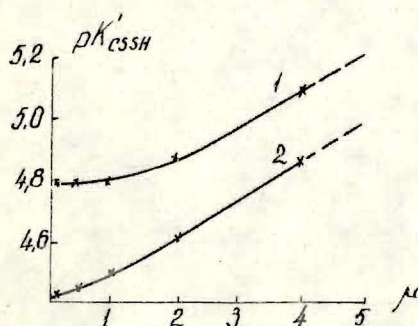


Рис. 2

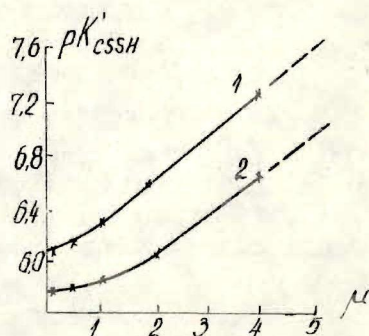


Рис. 1. Зависимость двухфазной константы ионизации 2-оксидитиобензойной /1/ и 2,3,4-триоксидитиобензойной /2/ кислот от ионной силы водной фазы в системе вода - изоамиловый спирт.

Рис. 2. Зависимость двухфазной константы ионизации 4-оксидитиобензойной /1/ и 2,4-диоксидитиобензойной /2/ кислот от ионной силы водной фазы в системе вода - изоамиловый спирт.

Ионная сила поддерживалась постоянной и была равна 0,1, кроме растворов соединений меди, у которых 50%-ная экстракция осуществляется в сильноокислой среде /2,7 - 6,8 н HCl/.

Двухфазные константы нестойкости соединений цинка с 2-окси- и 4-оксидитиобензойной кислотами определены только радиохимическим методом, так как эти соединения имеют низкие значения молярных коэффициентов погашения. Константы для всех остальных соединений определены как радиометрическим, так и спектрофотометрическим методами.

Спектрофотометрический метод

К 9 мл буферного раствора прибавляли 1 мл раствора соли металла и встряхивали с 10 мл раствора реагента в изоамиловом спирте. После отделения фаз измеряли рН водной фазы. Оптическую плотность органической фазы измеряли при максимумах поглощения. K_{MeR} вычисляли по формулам /9/ или /12/. Соединения кадмия со всеми кислотами и соединения трехвалентного железа и меди с 2,4-диокси- и 2,3,4-триоксидитиобензойной кислотами в изоамиловом спирте имеют максимумы поглощения сравнительно близкие максимумам соответствующих реагентов, поэтому определить значения K_{MeR} по вышеизложенной методике оказалось невозможным. В этих случаях поступили следующим образом. К 14 мл буферного раствора с определенным значением рН прибавили 1 мл раствора соли металла и встряхивали с 15 мл раствора реагента в изоамиловом спирте. К 5 мл водной фазы прибавляли 10 мл буферного раствора с таким значением рН, при котором происходит максимальная экстракция соединений, встряхивали с раствором реагента в изоамиловом спирте и измеряли оптическую плотность экстракта. По заранее построенному калибровочному графику находили концентрацию ионов металла, оставшихся в водной фазе после первой экстракции и вычисляли двухфазные константы нестойкости по формулам /7/ или /11/.

Радиохимический метод

К 4,5 мл буферного раствора прибавляли 0,5 мл раствора соли металла с меченым атомом и встряхивали с 5 мл раствора реагента в изоамиловом спирте. После отделения фаз измеряли интенсивность радиоактивного излучения водной фазы и по ней вычисляли концентрацию ионов металлов в водной фазе.

Значения двухфазных констант нестойкости были использованы для вычисления равновесных концентраций ионов металлов под одномолярным раствором соединений в изоамиловом спирте при равных объемах органической и водной фаз [4]:

Таблица I

Показатели двухфазных констант нестойкости внутрикомплексных соединений оксипроизводных дитиобензойной кислоты в системе вода - изоамиловый спирт.

MeR _n	Ионная сила водной фазы	2-Оксидитиобензойная кислота		4-Оксидитиобензойная кислота		2,4-Диоксидитиобензойная кислота		2,3,4-Триоксидитиобензойная кислота	
		pK MeR _n спектрофотометрич. мет.	pK MeR _n радиохимическим методом	pK MeR _n спектрофотометрич. методом	pK MeR _n радиохимическим методом	pK MeR _n спектрофотометрич. методом	pK MeR _n радиохимическим методом	pK MeR _n спектрофотометрич. методом	pK MeR _n радиохимическим методом
ZnR ₂	0,1	-	8,92	-	10,47	-	-	-	-
NiR ₂	0,1	10,15	10,85	11,82	11,29	11,34	11,54	9,55	9,32
x CdR ₂	0,1	13,64	12,64	20,28	21,08	13,74	13,38	11,74	10,96
FeR ₃	0,1	15,70	15,58	15,96	16,51	21,68	22,46	17,38	17,36
CoR ₂ .HR	0,1	21,22	19,54	19,77	19,41	18,51	17,48	16,06	13,89
CuR ₂	2,7-6,8	18,03	19,48	21,89	20,37	23,22	21,30	18,41	18,40
	N HCl								

x В случае соединения кадмия с 4-оксидитиобензойной кислоты образуется соединение типа CdR₂.HR.

$$[Me^{n+}] = \sqrt[n+1]{\frac{K_1}{MeR_n}} \quad /13/$$

Эти данные позволяют сравнить устойчивость соединений независимо от их состава и составить ряд экстрагируемости металлов с оксипроизводными дитиобензойной кислоты. В таблице 1 представлены значения отрицательных логарифмов /показателей/ двухфазных констант нестойкости соединений, полученные спектрофотометрическим и радиохимическим методами. В таблице 2 представлены отрицательные логарифмы/показатели/ концентрации ионов металлов в водной фазе под одномолярными растворами соединений в изоамиловом спирте, которые вычислены из двухфазных констант нестойкости, полученных радиохимическим методом.

Т а б л и ц а 2

Показатели ионов металлов в водной фазе под одномолярными растворами внутрикомплексных соединений в изоамиловом спирте

Соединения	pZn	pNi	pCd	pFe	pCo	pCu
2-Оксидитиобензойной кислоты	3,0	3,6	4,2	3,9	4,9	6,5
4-Оксидитиобензойной кислоты	3,5	3,8	5,3	4,1	4,9	6,8
2,4-Диоксидитиобензойной кислоты	-	3,8	4,5	5,6	4,4	7,1
2,3,4-Триоксидитиобензойной кислоты	-	3,1	3,7	4,3	3,5	6,1



Л и т е р а т у р а

1. Г.П. Рудзит, С.Я. Пастаре, Э.Ю. Янсон, Дз.Р. Андрик-
соне. Изв. АН Латв.ССР, сер.хим., 1971, I, 28.
2. Г.П. Рудзит, С.Я. Пастаре, И.В. Зуйка, Э.Ю. Янсон.
Изв. АН Латв.ССР, сер.хим., 1971, 5, 556.
3. Ф. Россоти, Х. Россоти. Определение констант устой-
чивости и других констант равновесия в растворах.
"Мир", М., 1965, стр. 20.
4. Ю.А. Банковский, Л.М. Чера, А.Ф. Иевиньш. ЖАХ, 1968,
23, 1284.
5. Я.П. Скривелис, Э.В. Янсон, Р.С. Лаэдынъ. Уч.зап.ЛГУ
им. П. Стучки /Химия/, 1967, 88, 63.
6. Г.П. Рудзит, С.Я. Пастаре, Э.Ю. Янсон. Уч.зап. ЛГУ
им. П. Стучки /Химия/, 1971, -, 56.
7. С.Я. Пастаре, Г.П. Рудзит, Э.Ю. Янсон. Уч.зап. ЛГУ
им. П. Стучки /Химия/, 1970, 117, 115.
8. Г.П. Рудзит, С.Я.Пастаре, А.В. Орупе, Э.Ю. Янсон.
Изв. АН Латв.ССР, сер.хим., 1971, 5, 568.

ЛАТВИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. П. СТУЧКИ

Ученые записки, том 187. 1973.

УДК 543.70 + 541.49

Я. П. СКРИВЕЛИС, Р. С. ЛАЗДЫНЬ, Э. Ю. ЯНСОН

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИТИОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЁ ПРОИЗВОДНЫХ.

IX. ДИТИОБЕНЗОАТЫ, п-МЕТИЛДИТИОБЕНЗОАТЫ И п-ХЛОРДИТИОБЕНЗОАТЫ СУРЬМЫ (Ш) И ВИСМУТА (Ш)

Исследованы реакции взаимодействия сурьмы (Ш) и висмута (Ш) с дитиобензойной, п-метилдитиобензойной и п-хлордитиобензойной кислотами. Определены области существования и составы образующихся внутрикомплексных соединений, сняты их спектры поглощения и определены молярные коэффициенты погашения. Установлено, что механизм комплексообразования зависит от рН водной фазы и молярных отношений реагирующих веществ.

Ранее нами было установлено [1], что реакции дитиобензойной кислоты с сурьмой (Ш) и висмутом (Ш) являются весьма чувствительными. В случае сурьмы (Ш) образуется оранжево-желтый осадок, а в случае висмута (Ш) - красно-бурый осадок. Полученные внутрикомплексные соединения растворимы в органических растворителях. Аналогичные реакции с сурьмой (Ш) и висмутом (Ш) дают также производные дитиобензойной кислоты - п-метилдитиобензойная и п-

хлордितिобензойная кислоты. В данной работе описаны результаты, полученные при более подробном изучении этих реакций, проведенном с целью выяснения возможностей их применения в аналитической химии.

В качестве реагентов нами были использованы тетраэтиламмониевые соли дितिобензойной, п-метилдितिобензойной и п-хлордितिобензойной кислот, синтезированные и очищенные по ранее разработанной методике [2].

Проведены исследования зависимости экстинкции хлороформенных экстрактов образовавшихся внутрикомплексных соединений от pH водной фазы по методике, приведенной в одной из предыдущих наших статей [3]. Полученные результаты представлены на рис. 1 и 2. Как соединения сурьмы, так и соединения висмута экстрагируются хлороформом в широких интервалах pH. Соединения сурьмы весьма устойчивы и легко экстрагируются хлороформом из солянокислой среды, но в щелочной среде интервал экстракции ограничивается, по-видимому, сильно выраженным гидролизом сурьмы (III). Гидролиз ионов висмута (III) протекает в меньшей мере, однако солянокислой среде в этом случае образуются весьма прочные хлорокомплексы. Вследствие этого интервалы экстракции соединений висмута, по сравнению с интервалами экстракции соединений сурьмы, сдвинуты в сторону больших значений pH. Замечено также, что в некоторой области pH (pH 2 - 8) наблюдаются затруднения экстракции соединений висмута, особенно дितिобензоата висмута (рис. 2). Характер кривых зависимости экстинкции экстрактов соединений сурьмы от pH водной фазы довольно ясно указывает на возможность существования двух различных соединений, которые переходят друг в друга в области pH 2-4 (рис. 1).

Проведены также исследования реэкстракции сурьмы и висмута щелочными и сильнокислыми водными растворами. Установлено, что образование соединений этих элементов полностью обратимо - интервалы устойчивости при реак-

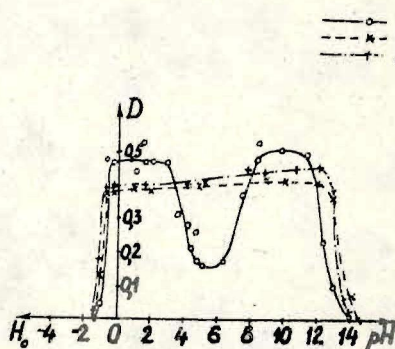
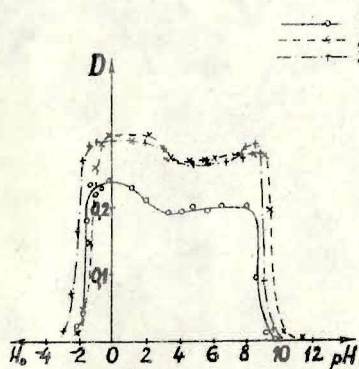


Рис.1. Зависимость экстинкции хлороформенных экстрактов внутрикмплексных соединений ($c = 10^{-4}$ М, $l=0,5$ см, $\lambda_{\text{макс}} = 400 - 413$ нм) сурьмы (Ш) от pH водной фазы. 1 - Дитиобензоат; 2 - п-метилдитиобензоат; 3 - п-хлордитиобензоат.

Рис.2. Зависимость экстинкции хлороформенных экстрактов внутрикмплексных соединений ($c = 10^{-4}$ М, $l = 0,5$ см, $\lambda_{\text{макс}} = 400 - 413$ нм) висмута (Ш) от pH водной фазы. 1 - Дитиобензоат; 2 - п-метилдитиобензоат; 3 - п-хлордитиобензоат.

стракции совпадают с интервалами экстракции.

Для определения составов образующихся внутрикмплексных соединений применены методы, показывающие эквивалентные отношения реагирующих веществ (металла и лиганда) в сочетании с исследованием спектров поглощения соединений, образующихся при различных значениях pH и различных избытках лиганда или металла. Такой метод исследования хорошо зарекомендовал себя при изучении взаимодействия дитиобензойной кислоты и её производных с ионами железа (Ш), кобальта (II) [3], цин-

ка, кадмия и ртути (П) [4].

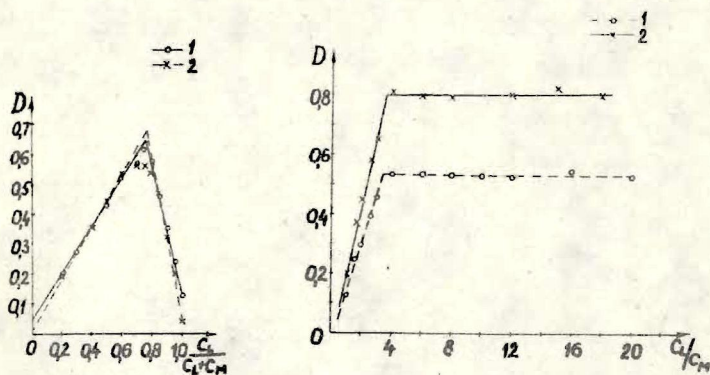


Рис. 3. Изомольярные серии п-метилдитиобензоата сурьмы (Ш) ($c_L + c_M = 5 \cdot 10^{-3}$ М, $l = 0,5$ см, $\lambda_{\text{макс}} = 413$ нм). 1 - pH 2,0; 2 - pH 8,5.

Рис. 4. Серии молярных отношений внутрикмоплексных соединений сурьмы (Ш) в кислой среде (pH 2,0, $\lambda_{\text{макс}} = 360$ нм, $c_M = 10^{-4}$ г-ион/л, $l = 0,5$ см). 1 - Дитиобензоат; 2 - п-метилдитиобензоат.

Как показывают данные, полученные при исследовании изомольярных серий п-метилдитиобензоата сурьмы, как в кислой, так и в слабощелочной среде образуются соединения состава SbL_3 (рис.3). Результаты исследования серий молярных отношений (рис.4) показывают несколько завышенные цифры (1:3,5), что, вероятно, можно объяснить невысокой устойчивостью образующихся соединений. Полученные значения функции образования \bar{n} (по методике, изложенной в статье [5]) в случае дитиобензоата и п-метилдитиобензоата сурьмы в слабощелочной среде (pH 7,5 - 8,5) колеблются в пределах $\bar{n} = 2,6 - 3,5$, что тоже указывает

на существование соединения SbL_3 . Определение функции образования в кислой среде оказалось невозможным, потому что избыток лиганда в присутствии сурьмы в кислой среде претерпевает определенные химические превращения, на что указывают существенные различия между УФ-спектром поглощения щелочного раствора реагента и УФ-спектром поглощения щелочного экстракта избытка реагента.



Рис. 5. УФ-спектры поглощения хлороформных экстрактов внутрикомплексных соединений сурьмы (Ш) ($c=10^{-5}M$, $l = 1$ см, $c_L / c_M = 30$). 1 - Дитиобензоат (pH 7,5); 2 - дитиобензоат (pH 2,0); 3 - п-метилдитиобензоат (pH 8,5); 4 - п-метилдитиобензоат (pH 2,0); 5- п - хлордитиобензоат (pH 8,5).

УФ-спектры поглощения хлороформных экстрактов

внутрикомплексных соединений сурьмы показаны на рис.5. Спектры экстрактов, полученных из слабощелочных водных растворов при разных отношениях металла и лиганда тождественны, что указывает на существование в этих условиях только одного соединения SbL_3 . В кислой среде (рН 2) при увеличении избытка лиганда наблюдаются хорошо заметные изменения в спектрах поглощения (в случае дитиобензоата - батохромный сдвиг минимума, а в случаях п-метилдитиобензоата и п-хлордитиобензоата - небольшой гипсохромный сдвиг максимума поглощения). По мнению авторов, это связано с присоединением четвертой молекулы лиганда к молекуле SbL_3 с образованием $SbL_3 \cdot nL$.

Изомолярные серии п-метилдитиобензоата и п-хлордитиобензоата висмута при рН 2,0 (рис.6) указывают на существование соединений типа BiL_3 . Серия молярных отношений п-метилдитиобензоата висмута при рН 2,0 (рис.7), как и в случае сурьмы, показывает несколько завышенные результаты (1:3,5). В случае п-метилдитиобензоата висмута в слабощелочной среде (рН 9,2) кривая молярных отношений сильно закруглена, но ясно показывает отношения 1:3 (рис.7). Ввиду плохой экстрагируемости дитиобензоата висмута хлороформом для снятия кривой молярных отношений при рН 8,5 использован 1,2-дихлорэтан. Полученная таким образом кривая заметно сдвинута в сторону больших избытков лиганда (рис.7). Непосредственно по этой кривой определять состав невозможно, но полученные данные использованы для определения состава по методу сдвига равновесия. Результаты, полученные с помощью последнего метода, указывают на состав BiL_3 (рис.8).

Значения функции образования для п-метилдитиобензоата висмута в диапазоне молярных отношений C_L/C_M от 6 до 20 при рН 2,0 колеблются около $\bar{n} = 3$, а при рН 9,2 имеют тенденцию расти с увеличением C_L/C_M , достигая при $C_L/C_M = 16 - 20$ $\bar{n} = 4$. Это является прямым

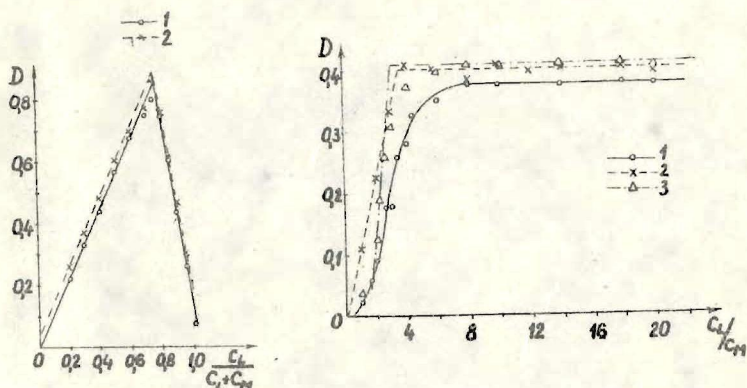


Рис.6. Изомольярные серии внутрикомплексных соединений висмута (Ш) ($c_L + c_M = 5 \cdot 10^{-3}$ М, $l = 0,5$ см, $\lambda_{\text{макс}} = 413$ нм, pH 2,0). 1 - п-метилдитиобензоат; 2 - п-хлордитиобензоат.

Рис.7. Серии молярных отношений внутрикомплексных соединений висмута (Ш) ($\lambda_{\text{макс}} = 413$ нм, $l = 0,5$ см, $c_M = 10^{-4}$ г-ион/л). 1 - Дитиобензоат (pH 8,5, экстракт в дихлорэтано); 2 - п-метилдитиобензоат (pH 2,0); 3 - п-метилдитиобензоат (pH 9,2).

доказательством того, что образующееся при небольшом избытке лиганда соединение BiL_3 в щелочной среде с увеличением избытка лиганда присоединяет четвертую группу лиганда. Строение образовавшегося при этом соединения остаётся неясным.

УФ-спектры поглощения экстрактов внутрикомплексных соединений висмута, полученные в кислой среде (pH 2,0)

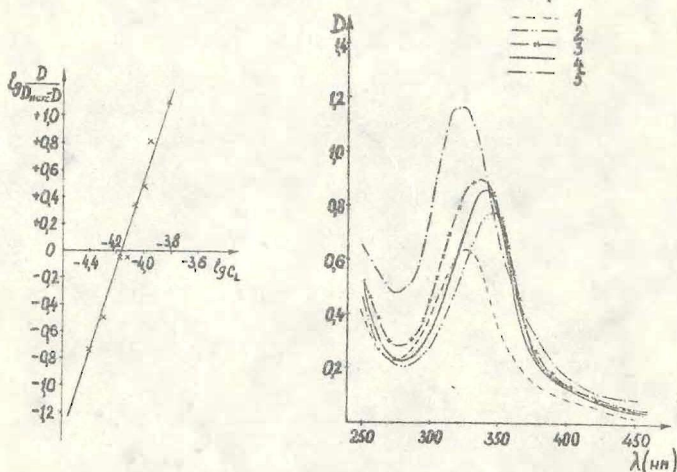


Рис.8. Определение состава дитиобензоата висмута методом сдвига равновесия (экстракт в дихлорэтано, $\lambda_{\text{макс}} = 413 \text{ нм}$, $l = 0,5 \text{ см}$, $c_M = 10^{-4} \text{ г-ион/л}$, $\text{pH } 8,5$).

Рис.9. УФ-спектры поглощения хлороформных экстрактов внутрикисплексных соединений висмута (III) ($c = 10^{-5} \text{ М}$, $l = 1 \text{ см}$, $c_L / c_M = 30$). 1 - Дитиобензоат ($\text{pH } 2,0$); 2 - п-метилдитиобензоат ($\text{pH } 2,0$); 3 - п-метилдитиобензоат ($\text{pH } 9,2$); 4 - п-хлордитиобензоат ($\text{pH } 2,0$); 5 - п-хлордитиобензоат ($\text{pH } 9,2$).

при разных отношениях металла и лиганда, тождественны, что подтверждает существование в этих условиях только одного соединения BiL_3 . При $\text{pH } 9,2$ с увеличением избытка лиганда наблюдаются гипсохромные сдвиги максимумов поглощения, что характерно для присоединения чет-

вертой группы лиганда и таким образом хорошо согласуется с данными, полученными при определении функции образования.

Определены значения молярных коэффициентов погашения образующихся внутрикомплексных соединений в условиях, когда существуют только соединения типа ML_3 . Методика определения молярных коэффициентов погашения аналогична приведенной в статье [3]. Полученные результаты показаны в таблице I.

Т а б л и ц а I

Средние значения молярных коэффициентов погашения дитиобензоатов, п-метилдитиобензоатов и п-хлордитиобензоатов сурьмы (Ш) и висмута (Ш)

Внутрикомплексное соединение	$\lambda_{\text{макс}}$ (нм)	$\epsilon_{\text{макс}}$
В и с м у т а		
дитиобензоат	328	76400 \pm 600
п-метилдитиобензоат	346	86500 \pm 1900
п-хлордитиобензоат	339	93500 \pm 2000
С у р ь м ы		
п-метилдитиобензоат	339	72700 \pm 1600
дитиобензоат	321	62600 \pm 1400
п-хлордитиобензоат	334	72800 \pm 2500

Л и т е р а т у р а

1. Э.Ю. Янсон, Я.П. Скривелис, Ю.А. Банковский. Уч.зап. ЛГУим. П.Стучки (химия), 1964, 57, 59.
2. Я.П. Скривелис, Э.Ю. Янсон, Ю.А. Банковский. Уч.зап. ЛГУ им. П.Стучки (химия), 1967, 88, 107.
3. Я.П. Скривелис, Э.Ю. Янсон, С.В. Скривеле, И.А.Ауце. Уч. зап. ЛГУ им. П.Стучки (химия), 1970, 117, 76.

4. Я.П. Скriverелис, Э.Ю. Янсон, Л.В. Гуськова, А.О.Абел-
тынъ. Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1970, 117,
88.
5. Я.П. Скriverелис, Э.Ю. Янсон, А.О. Абелтынъ, Р.С. Лав-
дынъ. Уч.зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1967, 88,
69.

ЛАТВИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. П. СТУЧКИ

Ученые записки, том 187. 1973.

УДК 546.05 :541.49:542.61

М.Д. ГЕРТНЕР, Э.Ю. ЯНСОН, В.Р. ЕКАБСОН

β -ДИТИОНАФТОЙНАЯ КИСЛОТА, ЕЁ СОЛИ И ИНТЕРВАЛЫ
рН ЭКСТРАКЦИИ β -ДИТИОНАФТОАТОВ МЕТАЛЛОВ

Разработан способ получения β -дитионафтоата тетраэтиламмония и β -дитионафтойной кислоты. Изучена зависимость экстракции β -дитионафтоатов металлов хлороформом от рН водной фазы. Установлено, что большинство β -дитионафтоатов экстрагируются из I-2 нормальных растворов соляной кислоты до рН 10-11.

В продолжение исследований органических аналитических реагентов, содержащих тиол-тионную группу - $C \leq \overset{S}{SH}$, нами синтезирована β -дитионафтойная кислота и изучены её свойства.

В литературе имеются только некоторые неполные данные по синтезу β -дитионафтойной кислоты [1]. Сведения о более подробных исследованиях этой кислоты и её внутрикомплексных соединений до сих пор в литературе отсутствуют.

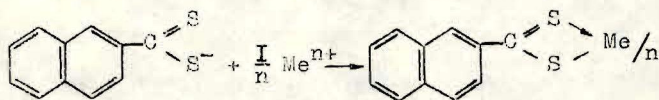
Полученная нами β -дитионафтойная кислота представляет собой темно-красное, маслообразное вещество с

температурой плавления $-6 \div -7^{\circ}\text{C}$, а не кристаллическое вещество, как это указано в литературе [1].

Соли щелочных и щелочно-земельных металлов β -дитионафтойной кислоты как в водных растворах, так и в кристаллическом состоянии быстро окисляются кислородом воздуха в дисульфид $\text{H}_7\text{C}_{10}\text{-CSS-SSC-C}_{10}\text{H}_7$. В качестве аналитических реагентов они не пригодны.

Нами найдено, что в качестве аналитического реагента можно использовать β -дитионафтоат тетраэтиламмония, способ получения которого аналогичен способу получения α -дитионафтоата тетраэтиламмония [3].

β -Дитионафтойная кислота в водных растворах образует яркоокрашенные внутримолекулярные соединения с теми ионами металлов, которые способны к образованию нерастворимых в воде сульфидов:



Большинство β -дитионафтоатов металлов трудно растворимы в воде, но хорошо растворимы в органических растворителях: в хлороформе, четыреххлористом углероде, бензоле, 1,2-дихлорэтаноле и др. Значительно хуже β -дитионафтоаты растворяются в изоамиловом спирте, диэтиловом эфире и плохо растворяются в предельных ациклических углеводородах: гексане, гептане и др.

Экспериментальная часть.

I. Получение β -дитионафтойной кислоты

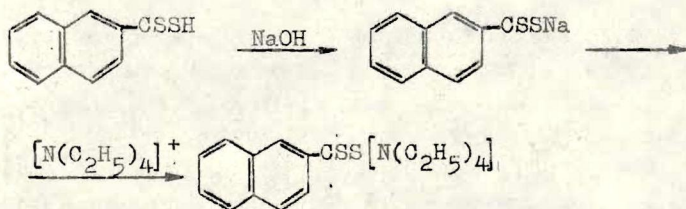
Синтез β -дитионафтойной кислоты основан на взаимодействии β -бромистого нафтилмагния с сероуглеродом

и выполнен по методике, разработанной для получения α -дителинафтойной кислоты [2]. Получение β -дителинафтойной кислоты производилось следующим образом.

Навеска β -дителинафтоата тетраэтиламмония, метод получения которого приводится ниже, рассчитанная для приготовления насыщенного при 20°C раствора, растворялась в дистиллированной воде. Раствор фильтровался через вату и к нему добавлялась соляная кислота до 2 н. концентрации её. Потом производилось экстрагирование диэтиловым эфиром ($V_B : V_O = 10 : 1$). Эфирный экстракт в течение 2-3 часов сушился безводным сульфатом натрия, фильтровался через вату и потом эфир отгонялся под уменьшенным давлением.

2. Получение β -дителинафтоата тетраэтиламмония

Экспериментально найдено, что в щелочной среде при взаимодействии β -дителинафтоата натрия с галогенидами органических оснований образуются органические соли β -дителинафтойной кислоты. Общую схему получения β -дителинафтоата тетраэтиламмония можно представить следующим образом:



К 30 мл водного раствора (т 45°C), содержащего 2 г хлористого тетраэтиламмония прибавляют 25 мл приблизительно-

V_O - объем органического растворителя,

V_B - объем водной фазы

но 0,05 М щелочного водного раствора β - дитионафтоата натрия или калия и охлаждают. При этом выпадает темно - фиолетовые игольчатые кристаллы β - дитионафтоата тетраэтиламмония. Для очистки от примесей β - дитионафтоат тетраэтиламмония перекристаллизовывают из горячего этанола. Выход - 2,29г. (57% от теоретического). Температура плавления 110°C (с разложением).

Найдено %: С - 68,70; Н - 7,98; N - 3,92; S - 18,56; $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{C SS}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$. Вычислено %: С - 68,42; Н - 8,15; N - 4,20; S - 19,23. Растворимость β - дитионафтоата тетраметиламмония в воде и этаноле была определена спектрофотометрическим методом. Растворимость при 21°C в воде 1,1 $\cdot 10^{-4}$ моль/л, в этаноле - 3,4 $\cdot 10^{-2}$ моль/л. При хранении в закрытых сосудах окисление β - дитионафтоата тетраэтиламмония по истечении 2-3 месяцев не обнаруживалось.

3. Интервалы pH экстракции внутрикомплексных соединений β - дитионафтойной кислоты

Интервалы pH экстракции хлороформом β - дитионафтоатов металлов из водной среды определены по следующей методике .

В делительной воронке к 20 мл буферного раствора с необходимым pH или раствора соляной кислоты с определенной нормальностью добавляют 0,5 мл 0,01 М 10%-ного водно-этанольного раствора β - дитионафтоата тетраэтиламмония, 0,5 мл 0,001 М водного раствора соли металла и перемешивают. Через 2-3 минуты прибавляют 10 мл хлороформа и экстрагируют в течение 3 мин. После расслоения хлороформный экстракт отделяют, фильтруют через вату и измеряют его оптическую плотность на максимуме поглощения внутрикомплексного соединения металла по отношению к оптической плотности раствора реагента, соответствующей концентрации. pH водной фазы измеряют, применяя стеклянный электрод. Полученные результаты пред-

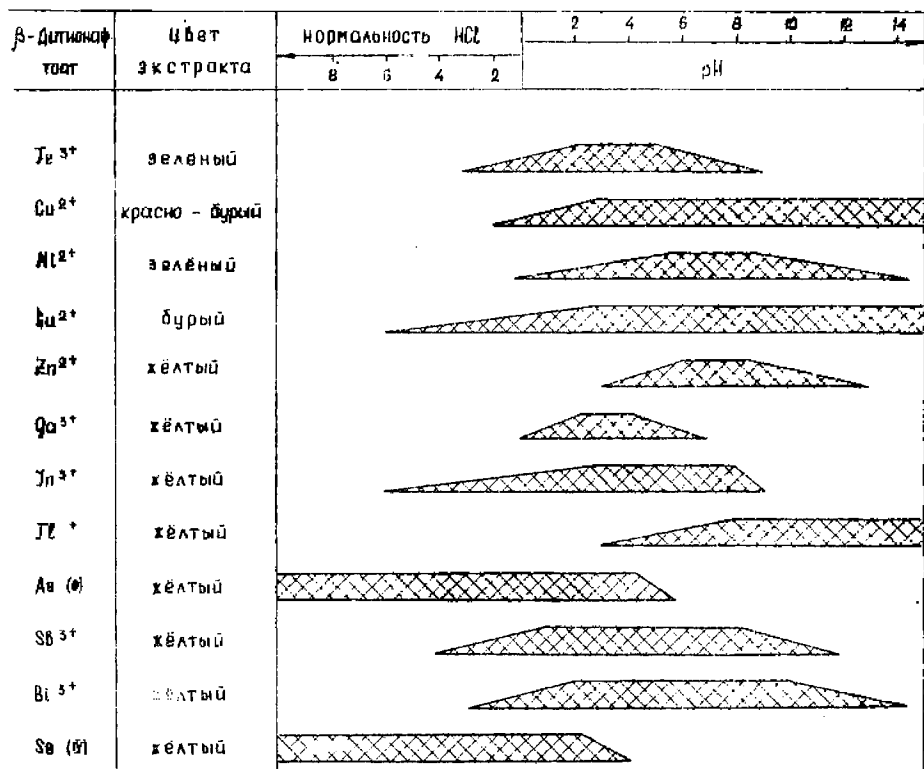


Рис. I. Интервалы pH экстракции β - дитионафтоатов металлов

ставлены на рис. I. Как видно из рис. I, большинство β - дитионафтоатов экстрагируются хлороформом в весьма широких пределах: из 1-2 нормальных растворов соляной кислоты до pH 10-11.

Полученные данные показывают, что в полном согласии с теоретическими представлениями β - дитионафтоиновая кислота реагирует только с ионами металлов, способными к образованию нерастворимых в воде сульфидов. Ионы алюминия, хрома, лантана и циркония в реакциях с β - дитионафтоиновой кислотой не вступают. Ион уранила, несмотря на существование в водных растворах устойчивого его сульфида, очень слабо реагирует с β - дитионафтоиновой кислотой.

β -Дитионафтоаты металлов экстрагируются из более щелочной среды, чем соответствующие α - дитионафтоаты металлов [4]. Это может быть объяснено тем, что β -дитионафтоиновая кислота является более слабой кислотой по сравнению с α - дитионафтоиновой кислотой [5].

Л и т е р а т у р а

1. M.N. Wuyts, L. Vermaer, A. Lacort. Bull. Belg., 1931, 40, 665.
2. Ю.А. Банковский, М.Д. Гертнер, Э.Ю. Янсон. Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1967, 88, 57.
3. Э.Ю. Янсон, М.Д. Гертнер, Ю.А. Банковский. Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1964, 57, 51.
4. М.Д. Гертнер, Э.Ю. Янсон, В.Р. Поммере. Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1967, 88, 59.
5. М.Д. Гертнер, Э.Ю. Янсон, В.Р. Екабсон. Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1970, 117, 113.

ЛАТВИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. П. СТУЧКИ

Ученые записки, том 187. 1973.

УДК 541.8

С.О. БЕРЗИНЯ, Э.Ю. ЯНСОН, И.К. СОВЕРЕ

ДВУХФАЗНЫЕ КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ β -ДИТИОКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ ПИРРОЛА И β -ДИТИОКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ ИНДОЛА В НЕКОТОРЫХ СИСТЕМАХ "ВОДА - ОРГАНИЧЕСКИЙ РАСТВОРИТЕЛЬ"

Спектрофотометрическим методом определены значения двухфазных констант ионизации β -дитиокарбонической кислоты пиррола и β -дитиокарбонической кислоты индола в системах "вода - органический растворитель". Сняты спектры поглощения в данных органических растворителях и вычислены молярные коэффициенты погашения.

Процессы, протекающие при экстракции β -дитиокарбонических кислот пиррола и индола несмешивающимися с водой органическими растворителями, можно представить в виде следующей схемы:



Процесс экстракции можно охарактеризовать двухфазной константой ионизации [I]:

$$K'_{\text{CSSH}} = \frac{[\text{H}^+]_{\text{водн}} [\text{R}^-]_{\text{водн}}}{[\text{RH}]_{\text{орг}}} \quad (I)$$

Равновесную концентрацию нейтральных молекул кислот в органической фазе находят по формуле Бера:

$$[\text{RH}]_{\text{орг}} = \frac{D}{\epsilon} \quad (l = 1 \text{ см})$$

где ϵ - максимальный молярный коэффициент погашения
 β - дитиокарбонной кислоты пиррола или
 β - дитиокарбонной кислоты индола;
 D - оптическая плотность органической фазы на максимуме поглощения реагента.

Если начальная концентрация реагента C_R в водной фазе известна, можно вычислить равновесную концентрацию ионизированных молекул реагента $[\text{R}^-]$ воды и затем двухфазную константу ионизации.

Пример определения двухфазной константы ионизации β -дитиокарбонной кислоты индола в хлороформе представлен в таблице I. Расчет константы проводился в интервале pH, соответствующем около 30 - 70 % экстракции β -дитиокарбонной кислоты индола (т.е. на спаде кривой экстракции реагента).

Двухфазные константы ионизации β -дитиокарбонной кислоты пиррола и индола определены для систем вода - хлороформ, вода - бензол, вода - изоамиловый спирт и вода - бутилацетат. Полученные данные представлены в таблице 2.

Спектральные кривые для β -дитиокарбонной кислоты пиррола и индола в различных органических растворителях (рис. 1 и 2) напоминают таковые для водно - этанольных растворов. Определены молярные коэффициенты погашения, соответствующие максимумам поглощения.

Таблица I

Определение pK'_{CSSH} β - дитиокарбоновой кислоты индола в системе вода - хлороформ

($\mu = 0,1$; $t = 20^0 \pm 0,5^0C$; $C_R = 50 \cdot 10^{-5} M$;
 $\epsilon_{max} = 17900$; $v_{орг}/v_{водн} = 1$)

pH	D	$[RH]_{орг}$ M/л	$[R^-]_{водн}$ M/л	$lg \frac{[RH]_{орг}}{[R^-]_{водн}}$	pK'_{CSSH}
5,50	0,750	$4,19 \cdot 10^{-5}$	$0,81 \cdot 10^{-5}$	0,71	6,21
5,84	0,665	$3,65 \cdot 10^{-5}$	$1,35 \cdot 10^{-5}$	0,43	6,27
5,90	0,595	$3,32 \cdot 10^{-5}$	$1,68 \cdot 10^{-5}$	0,29	6,19
5,97	0,585	$3,27 \cdot 10^{-5}$	$1,73 \cdot 10^{-5}$	0,28	6,25
6,00	0,575	$3,21 \cdot 10^{-5}$	$1,79 \cdot 10^{-5}$	0,25	6,25
6,06	0,590	$3,29 \cdot 10^{-5}$	$1,71 \cdot 10^{-5}$	0,28	6,34
6,08	0,600	$3,35 \cdot 10^{-5}$	$1,65 \cdot 10^{-5}$	0,30	6,38
6,32	0,465	$2,59 \cdot 10^{-5}$	$2,41 \cdot 10^{-5}$	0,03	6,35

среднее $pK'_{CSSH} = 6,28 \pm 0,07$

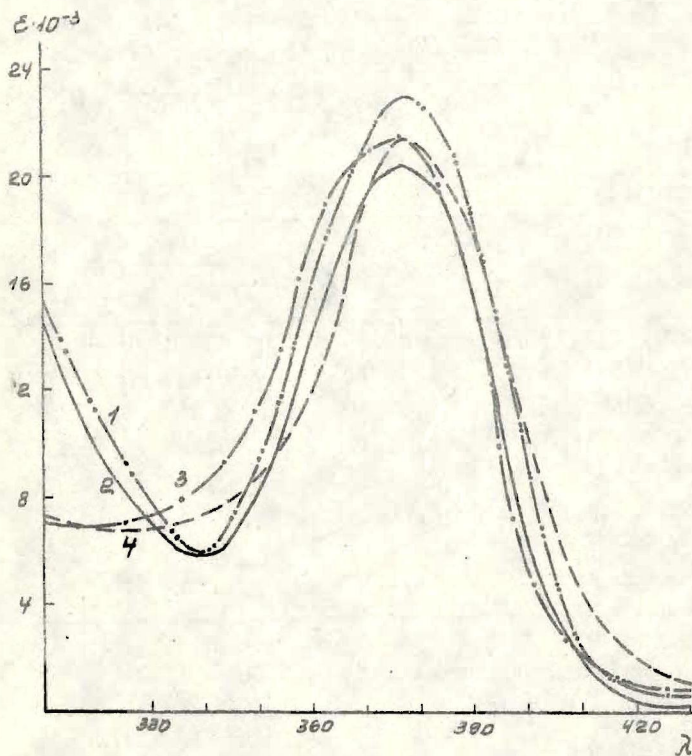


Рис. I. Спектры поглощения $5 \cdot 10^{-5}$ M раствора β -дигидрокарбоновой кислоты пиррола в органических растворителях: 1 - в хлороформе; 2 - в бензоле; 3 - в бутилацетате; 4 - в изоамиловом спирте.

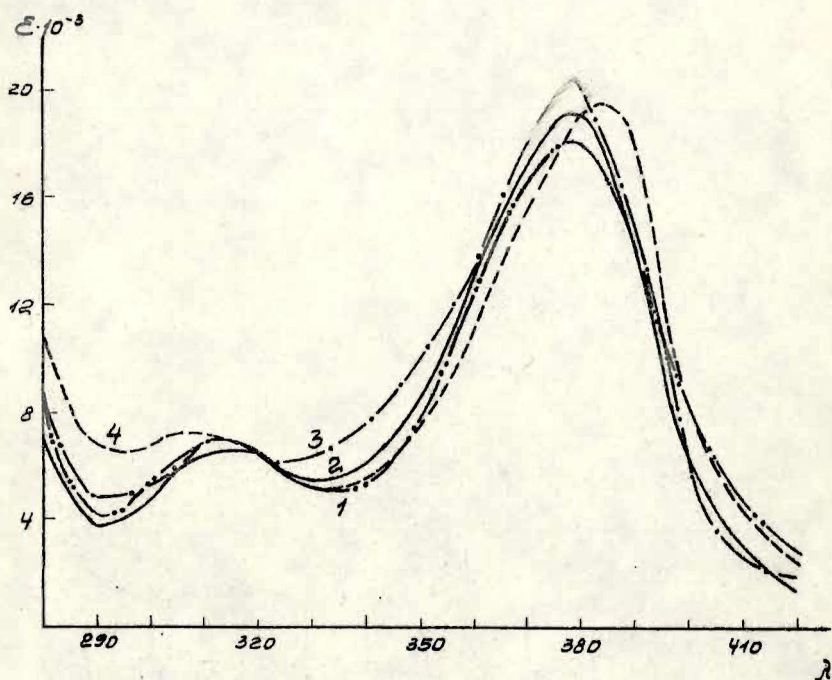


Рис.2. Спектры поглощения $5 \cdot 10^{-5}$ М раствора β -ди-
тиокарбонной кислоты индола в органических
растворителях: 1 - в хлороформе; 2 - в бен-
золе; 3 - в бутилацетате; 4 - в изоамило-
вом спирте.

Таблица 2

Молярные коэффициенты погашения и двухфазные константы ионизации β - дитиокарбоневой кислоты пиррола и индола

№№ пп	Кислота	Органический растворитель	λ_{\max}	ϵ_{\max}	pK'_{CSSH}
I.	β -дитиокарбоневая кислота пиррола	бензол	377	20400 ± 100	$5,59 \pm 0,08$
2.	"	хлороформ	377	22900 ± 600	$7,77 \pm 0,06$
3.	"	изоамиловый спирт	377	21300 ± 400	$5,32 \pm 0,05$
4.	"	бутилацетат	376	21500 ± 400	$5,53 \pm 0,06$
5.	β дитиокарбоневая кислота индола	бензол	379	18900 ± 400	$6,89 \pm 0,06$
6.	"	хлороформ	379	17900 ± 200	$6,28 \pm 0,07$
7.	"	изоамиловый спирт	385	18900 ± 500	$7,67 \pm 0,05$
8.	"	бутилацетат	379	20500 ± 300	$6,88 \pm 0,06$

Экспериментальная часть

Аппаратура и реактивы. Спектрофотометрические измерения выполнены на спектрофотометре СФ - 4А в 1 см кварцевой кювете. Для измерения рН водных растворов использован рН-метр марки ЛПМ - 60М.

В качестве исходных веществ использовались тетрафенилфосфониевая соль β -дитиокарбонной кислоты пиррола и тетраэтиламмониевая соль β -дитиокарбонной кислоты индола, полученные по ранее описанной методике [2]. Все реагенты очищались двукратной перекристаллизацией. В работе применялись ацетатные и фосфатные буферные растворы, соляная кислота различной концентрации,

Органические растворители очищались по методам, применяемым для получения спектрально чистых растворителей [3].

Ход эксперимента. В делительную воронку вливают 9,5 мл буферного раствора с соответствующим значением pH, 0,5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М этанольного раствора реагента и 10 мл органического растворителя. Интенсивно встряхивая, экстрагируют в течение 3 минут, затем фазы разделяют, фильтруют через комочек ваты и измеряют оптическую плотность органической фазы при длине волны, соответствующей максимуму поглощения реагента. После экстракции контролируют pH водной фазы. По формуле (I) вычисляют pK'_{CSSH} .

Л и т е р а т у р а

1. А.К. Бабко, А.Т. Пилипенко. ЖАХ, 1946, I, 275.
2. Э.Ю. Янсон, С.О. Берзиня. Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (Химия), 1970, II7, 107 - 110.
3. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. Органические растворители. Изд-во ИЛ, М., 1958.

ЛАТВИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. П. СТУЧКИ

Ученые записки, том 187. 1973.

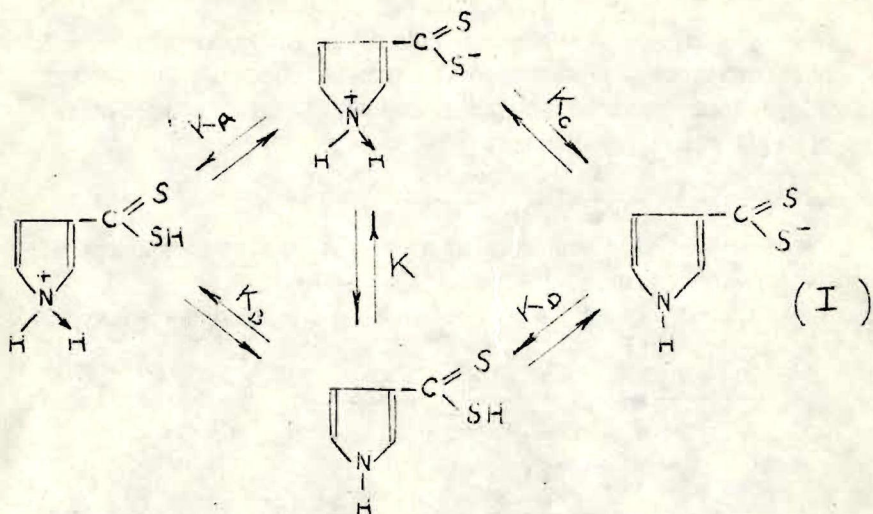
УДК 543.422

Э.Ю. ЯНСОН, С.О. БЕРЗИНЯ

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ β -ДИТИОКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ ПИРРОЛА И β -ДИТИОКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ ИНДОЛА.

Спектрофотометрическим путем определены две константы равновесия, существующие в водных растворах β -дитиокарбонновых кислот пиррола и индола. В качестве исходных веществ использовались тетрафенилфосфониевая соль β -дитиокарбонновой кислоты пиррола и тетраэтил-аммониевая соль β -дитиокарбонновой кислоты индола, полученные по ранее описанной методике [1].

β -Дитиокарбонновые кислоты пиррола и индола являются амфотерными: группы $-CSSH$ могут отщеплять протоны, а азот - присоединять их. Поэтому равновесия, имеющие место в водных растворах этих кислот, можно рассматривать по схеме, предложенной ранее для 8-меркаптохинолина и его производных [2]:



Константы K_A , K_B , K_C , K_D характеризуют отдельные кислотно-основные равновесия. Константа K характеризует равновесие внутримолекулярной перегруппировки нейтральных молекул в биполярную форму (цвиттерион).

$$K_A = \frac{[H^+][RH]}{[RH_2^+]} \quad (1) \quad K_B = \frac{[H^+][RH]}{[RH_2^+]} \quad (2)$$

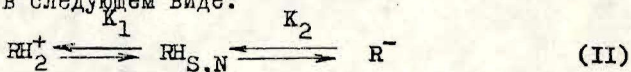
$$K_C = \frac{[H^+][R^-]}{[RH]} \quad (3) \quad K_D = \frac{[H^+][R^-]}{[RH]} \quad (3)$$

$$K = \frac{[RH]}{[RH]} \quad (5)$$

Здесь применены следующие обозначения:

- RH_2^+ - протонизированная форма кислот;
- RH - нейтральные молекулы кислот;
- RH - биполярные формы (цвиттерионы);
- R^- - анионы кислот.

Как видно из выражения константы K , изменение кислотности раствора не влияет на это равновесие. Поэтому общую схему равновесия диссоциации (I) можно представить также и в следующем виде:



здесь через $\text{RH}_{S,N}$ обозначена сумма нейтральных молекул и биполярной формы.

В этом случае для констант K_1 и K_2 получаем следующие выражения:

$$K_1 = \frac{[\text{RH}_{S,N}][\text{H}^+]}{[\text{RH}_2^+]} = \frac{([\text{RH}] + [\text{RH}^-])[\text{H}^+]}{[\text{RH}_2^+]} = \frac{[\text{RH}][\text{H}^+](1+K)}{[\text{RH}_2^+]} \quad (6)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{R}^-]}{[\text{RH}_{S,N}]} = \frac{[\text{H}^+][\text{R}^-]}{[\text{RH}] + [\text{RH}^-]} = \frac{[\text{H}^+][\text{R}^-]}{[\text{RH}](1+K)} \quad (7)$$

Отсюда легко получить следующие математические взаимосвязи:

$$K_1 = K_A + K_B \quad (8)$$

$$\frac{I}{K_2} = \frac{I}{K_C} + \frac{I}{K_D} \quad (9)$$

Если общая концентрация β - дитиокарбоновой кислоты пиррола (индола) в растворе обозначается через C_R и оптическая плотность раствора через D , то можно писать:

$$C_R = [\text{RH}_2^+] + [\text{RH}_{S,N}] + [\text{R}^-] \quad (10)$$

$$D = \epsilon_{\text{RH}_2^+} \cdot [\text{RH}_2^+] + \epsilon_{\text{RH}_{S,N}} \cdot [\text{RH}_{S,N}] + \epsilon_{\text{R}^-} \cdot [\text{R}^-] \quad (11)$$

Используя взаимосвязи 6 - II, получаем:

$$\frac{D}{C_R} = \frac{\epsilon_{\text{RH}_2^+} \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 \cdot K_2} + \epsilon_{\text{RH}_{S,N}} \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + \epsilon_{\text{R}^-}}{\frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 \cdot K_2} + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + 1} \quad (12)$$

Введение обозначения $\frac{D}{c_R} = \xi$ и преобразование выражения (12) дает:

$$\varepsilon K_1 [H^+] + \varepsilon_{RH_{S,N}} \cdot K_1 [H^+] + \varepsilon K_1 K_2 - \varepsilon_{R^-} \cdot K_1 K_2 = \varepsilon_{NH_2^+} [H^+]^2 - \varepsilon [H^+]^2 \quad (13)$$

Если теперь ввести обозначения $x = K_1$, $y = K_1 \cdot \varepsilon_{RH_{S,N}}$, $z = K_1 K_2$, то уравнение (13) можно записать в виде:

$$\varepsilon [H^+] x - [H^+] y + (\varepsilon - \varepsilon_{R^-}) z = \varepsilon_{NH_2^+} [H^+]^2 - \varepsilon [H^+]^2 \quad (14)$$

Для определения констант K_1 и K_2 достаточно измерить оптическую плотность растворов кислоты при трех различных значениях pH (при постоянной ионной силе) и решить систему трех уравнений типа (14). При этом принимается, что в сильнонокислом растворе (6 M HCl) содержится только протонированная форма кислоты NH_2^+ , а в 0,1 M NaOH - только ионизированная форма кислоты R^- .

Способ определения близких по значению констант равновесия решением такой системы уравнений был предложен ранее Т. Аяно и А. Садо [3].

На рис. 1 представлены спектры поглощения $5 \cdot 10^{-5}$ M раствора тетрафенилфосфониевой соли β - дитиокарбоновой кислоты пиррола при различных величинах pH.

В области спектра, где наблюдается наибольшая разница в светопоглощении между протонированной формой кислоты NH_2^+ и ионизированной формой кислоты R^- , и проводилось определение констант равновесий. Значения pH при этом были выбраны от pH 1 до pH 5. В качестве примера в таблице 1 приведены определения констант равновесия β - дитиокарбоновой кислоты пиррола.

На рис. 2 представлены спектры поглощения $5 \cdot 10^{-5}$ M раствора тетраэтиламмониевой соли β - дитиокарбоновой кислоты индола. В таблице 2 представлены некоторые результаты определений констант равновесия β - дитиокарбоновой кислоты индола.

Для каждого вычисления констант равновесий взято более 10 результатов, которые потом подвергались статистической обработке с выбранной надёжностью 0,95.

Таблица I

Примеры определения констант равновесий в водном растворе β - дитиокарбонической кислоты пиррола при температуре $20^{\circ} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ ($\mu = 0,1$)

λ нм	pH	$\epsilon \cdot 10^4$	$\epsilon_{\text{pH}_1} \cdot 10^4$	$\epsilon_{\text{pH}_2} \cdot 10^4$	pK _I	pK ₂
1	2	3	4	5	6	7
320	2,04	0,570	0,73	0,31	2,31	4,52
	3,13	0,330				
	4,08	0,260				
345	2,04	0,82	0,53	1,44	2,25	4,44
	3,13	1,14				
	4,08	1,26				
360	1,98	1,36	1,06	1,96	2,29	4,41
	2,56	1,67				
	4,66	2,05				
	1,12	1,20	1,06	1,96	2,24	4,47
	2,10	1,50				
	4,10	2,07				
	2,04	1,38	1,06	1,96	2,26	4,49
	3,13	1,60				
	4,08	1,71				
385	2,04	1,80	2,00	1,57	2,30	4,42
	3,13	1,46				
	4,08	1,44				

среднее pK_I = 2,28 ± 0,03;
pK₂ = 4,47 ± 0,05

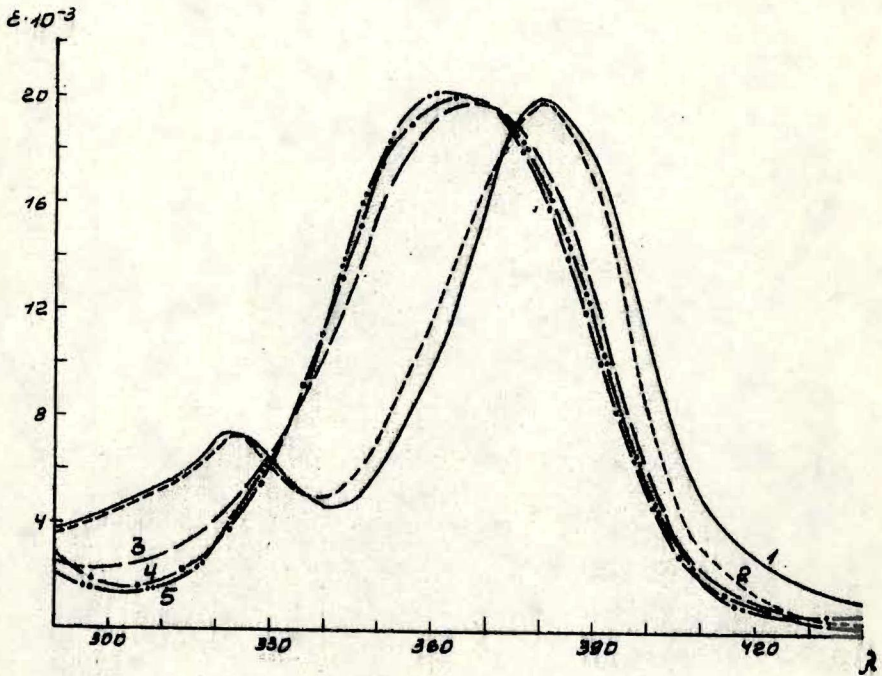


Рис. I. Спектры поглощения $5 \cdot 10^{-5}$ М водного раствора тетрафенилфосфониевой соли β - дитиокарбонной кислоты пиррола: 1 - 6 М HCl; 2 - pH 1,1; 3 - 0,1 М NaOH ; 4 - pH 5,1; 5 - pH 3,1.

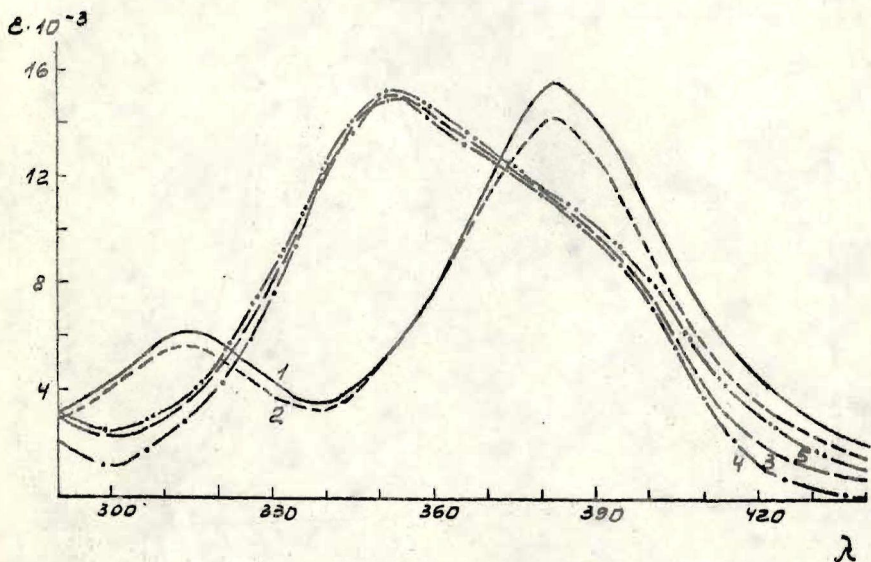


Рис.2. Спектры поглощения $5 \cdot 10^{-5}$ М водного раствора тетраэтиламмониевой соли β - дитиокарбонной кислоты индола: 1 - 6 М НСІ; 2 - рН 1,1; 3 - 0,1 М NaOH ; 4 - рН 5,2; 5 - рН 7,3.

Таблица 2

Примеры определения констант равновесий в водном растворе β - дитиокарбонной кислоты индола при температуре $20^{\circ} \pm 0,5^{\circ} \text{C}$ ($\mu = 0,1$)

λ нм	pH	$\epsilon \cdot 10^4$	$\epsilon_{\text{NH}_2^+} \cdot 10^4$	$\epsilon_{\text{R}^-} \cdot 10^4$	pK ₁	pK ₂
345	2,13	0,57				
	4,04	1,17	0,42	1,45	2,84	4,28
	5,12	1,42				
350	2,24	0,71				
	3,65	1,30	0,51	1,50	3,01	4,29
	4,77	1,58				
360	2,04	0,92				
	2,88	1,14	0,78	1,48	2,96	4,37
	4,14	1,40				
	2,30	0,98				
	3,12	1,22	0,78	1,48	2,89	4,29
	4,32	1,45				
385	2,30	1,54				
	3,12	1,45	1,58	1,15	2,98	4,33
	4,32	1,23				
	2,04	1,62				
	2,88	1,56	1,58	1,15	3,05	4,27
	4,13	1,10				

среднее pK₁ = 2,96 ± 0,07

pK₂ = 4,30 ± 0,06

Экспериментальная часть

Спектрофотометрические измерения проводились на спектрофотометре СФ - 4А в кварцевых кюветках (толщина

слоя 1 см). рН водных растворов измерялся на рН-метре марки ЛПМ - 60М. Для снятия спектров поглощения готовились исходные этанольные растворы тетрафенилфосфониевой соли β - дитиокарбоновой кислоты пиррола и β - дитиокарбоновой кислоты индола с концентрациями $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. После разбавления соответствующими буферными растворами конечное содержание этанола не превышало 0,5 %. В работе использовали ацетатные буферные растворы, соляную кислоту различной концентрации и 0,1 М Na OH. Все измерения проводились при температуре $20^{\circ} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Ионная сила растворов 0,1.

Л и т е р а т у р а

1. Э.Ю. Янсон, С.О. Берзина. Уч.Зап. ЛГУ им. П.Стучки (Химия), 1970, Т.117, 107-110.
2. Я.В. Ашакс, А.П. Стурис, Ю.А. Банковский, А.Ф. Иевиньш. Изв. АН Латв.ССР, сер.хим., 1967, 427.
3. T.Anno, A.Sado. Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, 620.

ЛАТВИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. П. СТУЧКИ

Ученые записки, том 187. 1973.

УДК 543.70

А.И. БУСЕВ, М.Е. ДЗИНТАРНИЕКС, Г.П. РУДЗИТ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РЕНИЯ С ТИОГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТОЙ В
СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Перренат-ион с тиогликолевой кислотой в солянокислой среде в присутствии хлорида олова (II) образует два соединения. Молярное отношение тиогликолевой кислоты и рения в обоих случаях равно 2 : 1. Соединения устойчивы в интервале концентраций HCl от 1,5 до 7 N и от 3 до 7 N, соответственно. Определены оптимальные условия образования соединений. Оба соединения хорошо экстрагируются спиртами.

Использование органических реагентов для фотометрического определения рения началось сравнительно недавно. Наиболее подробно исследованы реакции рения с серосодержащими органическими реагентами, такими как тиомочевина, дифенилкарбазид [1,2], 8-меркаптохинолин [3], тиокрезол [4], тиосалициловая кислота [5] и унитиол [6]. Ионы перрената с указанными реагентами взаимодействуют в присутствии восстановителей (обычно SnCl_2), однако часто сами реагенты являются достаточно сильными восстановителями, чтобы перевести рений в низшие валентные состояния.

Значительный интерес представляет изучение реакции рения с тиогликолевой кислотой. Недавно был разра-

ботан фотометрический метод определения рения при помощи этого реагента в серноокислых растворах [7]. Однако более подробно взаимодействие ионов перрената с тиогликолевой кислотой не исследовано.

Мы ставили своей задачей изучить взаимодействие ионов перрената с тиогликолевой кислотой в присутствии хлорида олова (II) как восстановителя в солянокислых растворах.

Экспериментальная часть

I. Реагенты и приборы

Перренат калия (х.ч.) растворяли в воде. Исходный раствор содержал 10 мг Re в 1 мл. Концентрацию раствора устанавливали гравиметрически при помощи нитрона [1]. Соответствующим разбавлением получали рабочие растворы. Концентрацию растворов тиогликолевой кислоты (х.ч.) устанавливали потенциометрическим титрованием раствором ацетата свинца в ледяной уксусной кислоте [8]. Растворы хлорида олова (II) готовили в 5N HCl, концентрацию растворов определяли потенциометрическим титрованием с дихроматом калия.

Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ-4А в кювете с толщиной слоя 10 мм. рН растворов измеряли рН-метром ЛПУ-01. Этот же прибор использовали при потенциометрическом титровании.

2. Фотометрическая характеристика соединений

Ионы перрената взаимодействуют с тиогликолевой кислотой в кислой среде в отсутствие восстановителя, но реакция протекает довольно медленно, особенно при малых концентрациях реагента. На рис. I приведены спектры поглощения образующихся при этом соединений. В

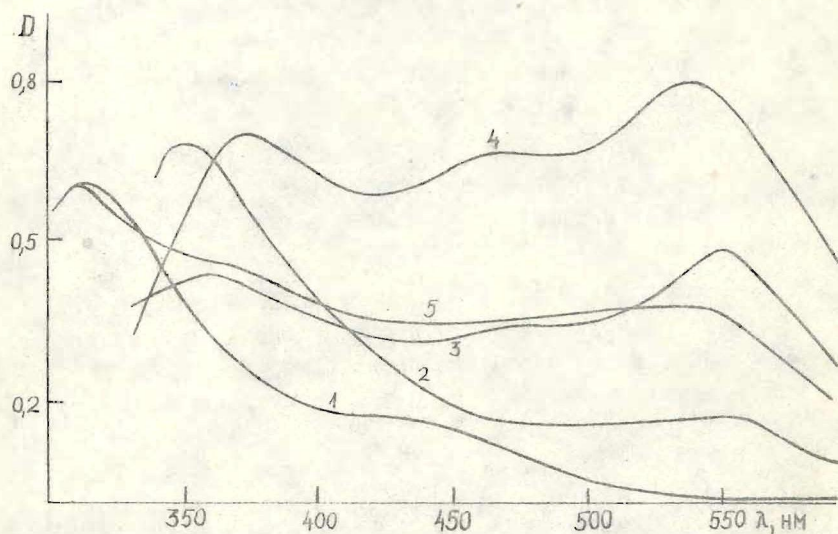


Рис. I. Спектры поглощения соединений рения с тиогликолевой кислотой.

- 1 - 10^{-4} М $KReO_4$, 0,7 М тиогликолевая кислота, 5 N HCl, через 300 мин;
 2 - 10^{-4} М $KReO_4$, $2,0 \cdot 10^{-2}$ М $SnCl_2$, 0,5 М тиогликолевая кислота, 5 N HCl, через 60 мин;
 3 - 10^{-4} М $KReO_4$, 0,5 М $SnCl_2$, 0,5 М тиогликолевая кислота, 5 N HCl, через 60 мин.
 4 - экстракт в $i - C_5H_{11}OH + C_6H_6$ (1 : 1) из раствора, содержащего $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л $KReO_4$, 1 моль/л $SnCl_2$, 0,1 моль/л тиогликолевую кислоту, 5 моль/л HCl.
 5 - 10^{-4} М $KReO_4$, $5 \cdot 10^{-2}$ М $SnCl_2$, 0,1 М тиогликолевая кислота, 5 М H_2SO_4 .

спектре имеются несколько максимумов (при 315, 330-350 и 400-450 нм). Реакция протекает гораздо быстрее в 11,0 N HCl, и характерный спектр наблюдается уже через 10 мин., однако через 30 мин. соединение начинает разлагаться, вероятно, с образованием $[\text{ReCl}_6]^{2-}$.

В присутствии хлорида олова (II) образуется еще одно соединение с максимумом поглощения при 530 - 550 нм. Спектры поглощения растворов в различных условиях приведены на рис. 1.

Скорость образования соединений зависит от нескольких факторов - кислотности, концентраций тиогликолевой кислоты и хлорида олова (II). Исследования проводили следующим образом. В сосуде - смесителе с тремя отрезками помещали 2,5 мл $2 \cdot 10^{-3}$ M раствора KReO_4 , растворы тиогликолевой кислоты и хлорида олова (II). Для создания необходимой кислотности добавляли 10N HCl и воду до объема 25 мл. Сосуд термостатировали при $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ в течение 30 минут. После этого перемешивали содержимое и одновременно отсчитывали время по секундомеру. Измерения оптической плотности проводили при 370, 470 и 540 нм. Кривые, выражающие зависимости оптической плотности от времени при двух различных концентрациях SnCl_2 , приведены на рис. 2. Установлено, что влияние концентрации тиогликолевой кислоты на скорость реакции гораздо меньше, чем концентрации SnCl_2 . Соединение с максимумом поглощения при 540 нм образуется медленнее. Кривые, соответствующие 370 и 470 нм, параллельны и, как можно предполагать, относятся к одному соединению.

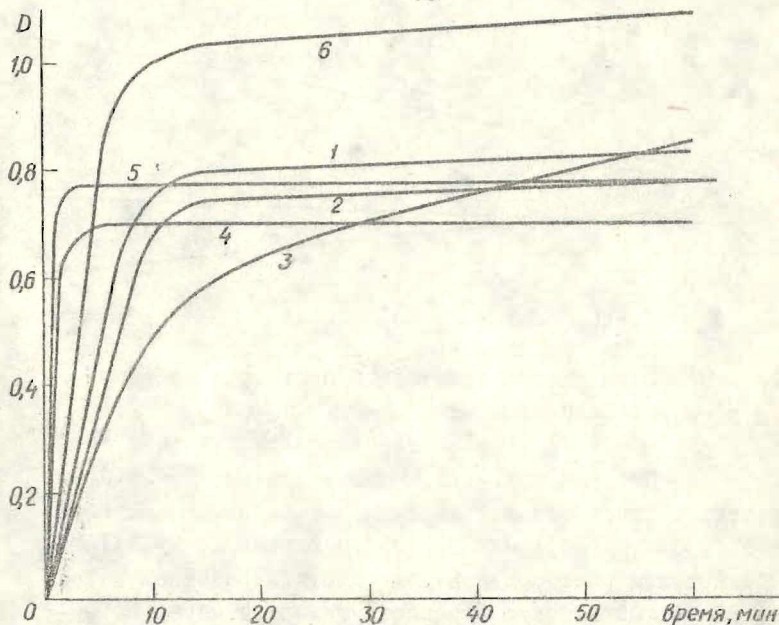


Рис. 2. Зависимость оптической плотности раствора от времени. $2 \cdot 10^{-4}$ М $KReO_4$, 0,1 М тиогликолевая кислота; 1-3 - 0,1 М $SnCl_2$, 4-6 - 1 М $SnCl_2$; 1,4 - 370 нм, 2,5 - 470 нм, 3,6 - 540 нм.

Зависимость оптической плотности от концентрации хлорида олова (II) в растворе при 370 и 470 нм имеет несколько своеобразный характер. Эти кривые приведены на рис. 3. При содержании хлорида олова (II) в растворе от 0,02 до 0,1 моль/л на кривой I ($\lambda = 370$ нм), появляется максимум.

3. Влияние кислотности

Кислотность раствора сильно влияет на скорость образования соединений. При достаточно большом избытке тиогликолевой кислоты и хлорида олова (II) равновесие достигается довольно быстро. При исследовании влияния кислотности раствора поступили следующим образом. К 2,5 мл 5 М раствора $SnCl_2$ прибавляли 5,0 мл 2,5 М

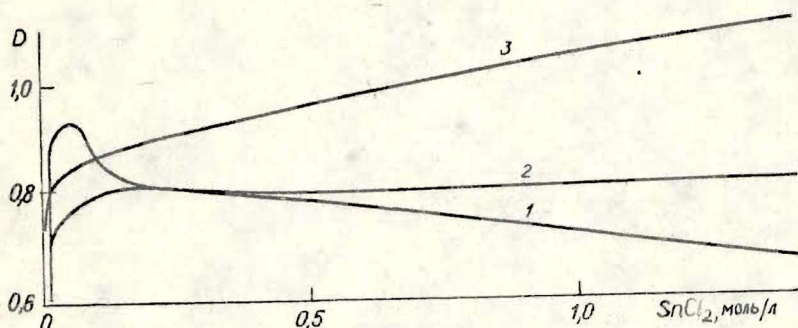


Рис. 3. Зависимость оптической плотности раствора от концентрации хлорида олова (II); $2 \cdot 10^{-4}$ М $KReO_4$, 0,1 М тиогликолевая кислота, 5N HCl ; 1-370 нм, 2 - 470 нм, 3 - 540 нм. раствора тиогликолевой кислоты, необходимое количество 12,0 N HCl и 1 мл $2,5 \cdot 10^{-3}$ М раствора $KReO_4$. Общий объем раствора доводили дистиллированной водой до 25 мл. Оптическую плотность измеряли через 60 минут при 370, 470 и 540 нм относительно такого же раствора, не содержащего рений. Результаты приведены на рис. 4.

Соединение с максимумом поглощения при 540 нм образуется в более кислой среде. По крайней мере при данной концентрации реагентов равновесие, по нашим исследованиям, достигается уже через 20 минут даже в 2 N HCl. Соединение с максимумами при 370 и 470 нм образуется быстрее.

В умеренно кислой среде ($< 1,5$ N HCl), особенно при большом избытке $SnCl_2$, образуется бурая муть, вероятно, $ReO_2 \cdot nH_2O$. В очень кислом растворе (> 7 N HCl) соединения быстро разлагаются или вообще не образуются.

Таким образом, можно считать, что оптимальный интервал образования соединения с максимумом поглощения при 540 нм является 3 - 7 N HCl, для второго соединения 1,5 - 7 N HCl.

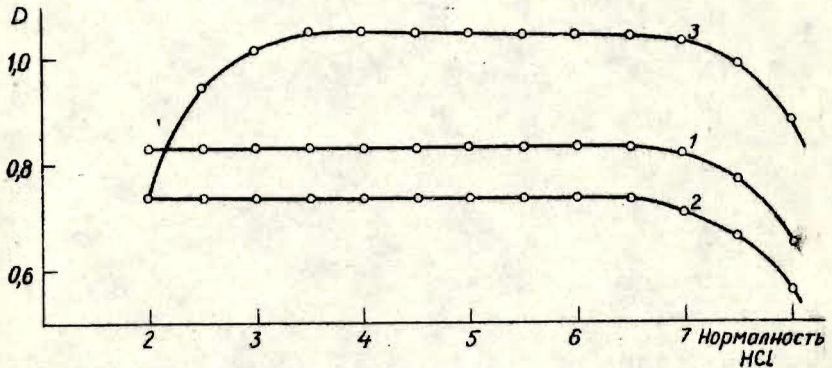


Рис. 4. Влияние кислотности раствора на образование соединений рения с тиогликолевой кислотой; $2 \cdot 10^{-4}$ М $KReO_4$, 0,5 М $SnCl_2$, 0,25 М тиогликолевая кислота. I - 370 нм, 2 - 470 нм, 3 - 540 нм.

4. Влияние концентраций $SnCl_2$ и тиогликолевой кислоты

Исследование влияния концентраций $SnCl_2$ и тиогликолевой кислоты на образование соединений проводили в 5 N HCl. В этих условиях скорость образования соединений достаточно велика и они устойчивы. Готовили серию растворов с переменными концентрациями $SnCl_2$ (0-1,5 моль/л) и тиогликолевой кислоты (0-0,5 моль/л) в 5 N HCl с постоянной концентрацией $KReO_4$, равной $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Оптическую плотность измеряли через 60 мин. при 370 и 540 нм относительно растворов, не содержащих перрената. Результаты представлены на рис. 5. Соединение с максимумом поглощения при 540 нм образуется при более высокой концентрации хлорида олова (II). Надо отметить, что при достаточно высоких концентрациях реагентов оптическая плотность соединений подчиняется закону Ламберта-Бера как при 370 и 470 нм, так и при 540 нм для концентраций рения от 2 до 50 мкг/мл, что можно использовать для фотометрического определения рения.

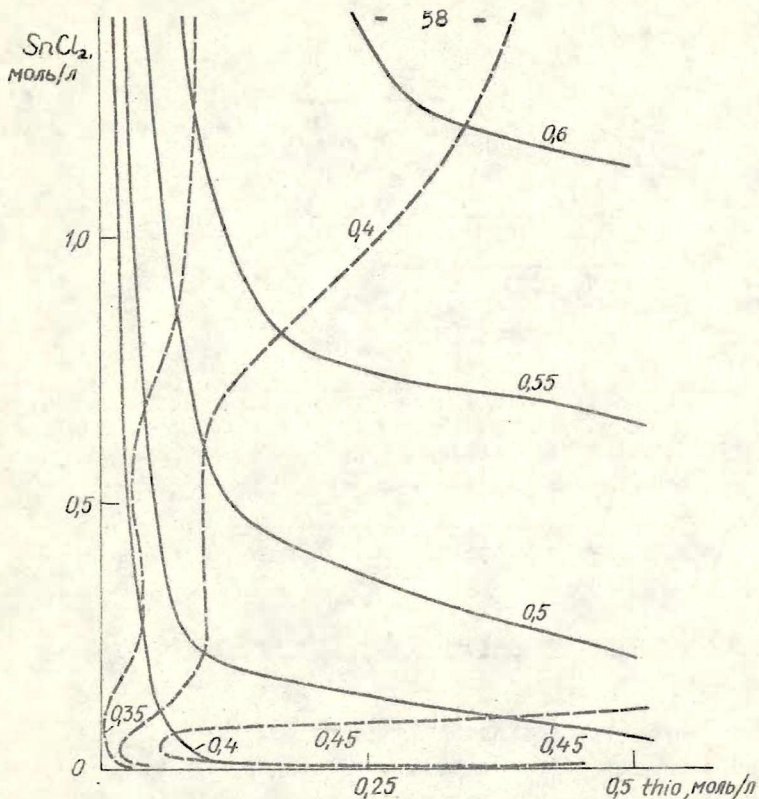


Рис. 5. Изоабсорбционные кривые для системы KReO_4 - тиогликолевая кислота - SnCl_2 ; 5N HCl , 10^{-4} M KReO_4 , время 60 мин. ---- 370 нм; — 540 нм

5. Экстракция соединений

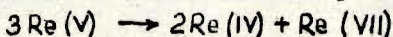
Методом электрофореза было доказано, что оба соединения являются анионами. Из нейтральных и слабодиссоциирующих сред они не экстрагируются. Кислородосодержащими растворителями (спиртами) можно из сильноокислой среды экстрагировать оба соединения. Интересно отметить, что изоамиловым спиртом лучше экстрагируется соединение с $\lambda_{\text{max}} = 370\text{ нм}$. При большой концентрации SnCl_2 экстрагируются оба соединения, но через 24 часа в экстракте можно обнаружить только соединение с $\lambda_{\text{max}} = 370\text{ нм}$.

Вероятно, это связано с тем, что тиогликолевая кислота экстрагируется лучше, чем SnCl_2 и в органической фазе происходит распад одного комплекса.

В присутствии катионов дифенилгуанидиния экстракция улучшается.

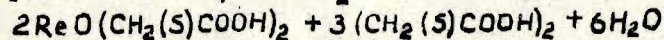
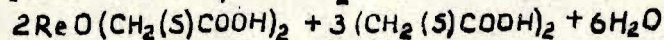
6. Природа продуктов реакции

Значительный интерес представляет установление валентности рения в этих комплексных соединениях. Хлорокомплекс Re(V) был получен при $\text{C}_{\text{KReO}_4} = \text{C}_{\text{SnCl}_2} = 5 \cdot 10^{-3}$ М. Чистоту соединения контролировали по спектру поглощения [9]. Было установлено, что тиогликолевая кислота с Re(V) не взаимодействует. Через 24 часа наблюдается появление максимумов при 320, 370 и 450 нм, вероятно, реакция происходит, благодаря диспропорционированию хлорокомплекса пятивалентного рения:



Re(IV) далее взаимодействует с тиогликолевой кислотой. Спектр соединения аналогичен со спектром соединения, образующегося в отсутствие SnCl_2 .

Методом молярных отношений была исследована реакция перрената с тиогликолевой кислотой в среде $5N \text{HCl}$ в отсутствие SnCl_2 , время 24 часа. Перелом кривой наблюдается при соотношении рения к тиогликолевой кислоте, равном $\text{Re(VII)} : \text{thio} = 1 : 5$, что соответствует реакции:



В присутствии избытка SnCl_2 в солянокислой среде образуются хлорокомплексы Re(IV) , но в комплексообразовании участвует только активная форма [I0-I2] в виде $[\text{ReOCl}_4]^{2-}$. Спектры этого соединения приведены в [II,

I2]. Нами было получено это соединение при двадцатикратном избытке хлорида олова (II) при разных кислотностях. Оптимальной является концентрация HCl в пределах 2,5 - 4,5 N. Сразу после прибавления тиогликолевой кислоты к такому раствору наблюдается образование тех же соединений, которые образуются при взаимодействии перрената с тиогликолевой кислотой в присутствии большого избытка SnCl_2 . Со временем оптическая плотность увеличивается, но сильнее при 370 и 470 нм. При большом избытке SnCl_2 более выраженным становится максимум поглощения при 540 нм. В обоих случаях тиогликолевая кислота реагирует в интервале кислотности 2,5 - 4,5 N HCl, но при быстром сливании всех компонентов интервал кислотности расширяется.

Максимум поглощения при 540 нм, вероятно, можно приписать смешанному Re-thio и Sn-thio-комплексу, аналогичному комплексам рения и олова с роданидом или тиомочевинной [10-12]. В пользу этого предположения свидетельствует и более полное образование этого соединения при высоких концентрациях SnCl_2 (рис. 5). Состав обоих соединений, установленный методами молярных отношений и изомолярных серий, соответствует отношению $\text{Re} : \text{thio} = 1 : 2$.

В сернокислой среде при относительно небольшом избытке SnCl_2 образуются оба соединения (рис. 1).

Л и т е р а т у р а

1. В.М. Тараян. Аналитическая химия рения. Изд-во "Митк", Ереван, 1966.
2. D.I. Ryabchikow, L.V. Borisova. *Talanta*, 1963, 10, 13.
3. Ю.А. Банковский, А.Ф. Иевиньш, Э.А. Лукша. *ЖАХ*, 1959, 14, 714.
4. M.A1-Kayssi, R.J. Magee. *Talanta*, 1963, 10, 1047.
5. В.М. Тараян, А.Г. Гайбабян. *Арм.хим.ж.*, 1966, 19, 924.
6. Л.Л. Талипова, Э.Л. Абрамова, Н.А. Парпиев. *Узб.хим.ж.*, 1969, № 3, 19.
7. Э.Л. Абрамова, Л.Л. Талипова, Н.А. Парпиев. *Узб.хим.ж.*, 1968, № 2, 19.
8. L. Suchomilova, J. Zyka. *J. Electroanal.chem.*, 1963, 5, 57.
9. E.K. Mann, N. Davidson. *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72, 2254.
10. Н. Йорданов, М. Павлова. *ЖАХ*, 1965, 20, 591.
11. М. Павлова. *ЖАХ*, 1970, 25, 123.
12. П.В. Борисова, В.И. Жамнова. *ЖАХ*, 1970, 25, 586.

ЛАТВИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. П. СТУЧКИ

Ученые записки, том 187. 1973.

УДК 543.70

Г. П. РУДЗИТ, А. К. КАУКЕ

ЭКСТРАКЦИЯ ЦИНКА В ВИДЕ СОЕДИНЕНИЯ С 8-ОКСИХИНОЛИН-
5-СУЛЬФОКИСЛОТОЙ

Цинк экстрагируется в виде соединения с 8-оксихинолин-5-сульфокислотой в присутствии катионов тетрафенилфосфония, тетрафениларсония, дифенилгуанидиния, бензилтиурония различными органическими растворителями. В присутствии катионов тетрафенилфосфония и тетрафениларсония экстракция практически не зависит от природы растворителя. В присутствии катионов дифенилгуанидиния, бензилтиурония и хинина соединение цинка с 8-оксихинолин-5-сульфокислотой не экстрагируется хлороформом. Наиболее подходящим растворителем для экстракции является смесь изобутилового спирта и нитрометана. Прибавление амина не повышает степень извлечения цинка.

Ранее исследована экстракция 8-оксихинолината цинка хлороформом [1]. Поскольку цинк часто имеет координацион-

ное число 6, он может образовать с бидентатными органическими лигандами координационно-ненасыщенные соединения. Действительно, с 8-оксихинолином цинк образует дигидрат оксихинолината цинка $ZnOx_2 \cdot 2H_2O$, который плохо экстрагируется хлороформом. Количественную экстракцию можно обеспечить прибавлением первичных или вторичных алкиламинов, а также алифатических спиртов. В органическую фазу переходят соединения состава $ZnOx_2 \cdot 2ROH$, $ZnOx_2 \cdot H_2O \cdot RNH_2$ или $ZnOx_2 \cdot ROH \cdot RNH_2$.

Известно, что внутрикислотные соединения, содержащие сульфогруппы, экстрагируются в виде ионных ассоциатов в присутствии гидрофобных органических катионов. Мы ставили перед собой задачу изучить в присутствии различных органических катионов экстракцию соединения цинка с 8-оксихинолин-5-сульфо кислотой, которое, по всей вероятности, также является координационно-ненасыщенным.

Приборы и реагенты

В работе мы использовали рН-метр ЛПУ-01 и пересчетный прибор типа ПСТ-100 "Волна".

Для изучения экстракции цинка был применен $1,5 \cdot 10^{-3}$ М раствор $^{65}ZnCl_2$ со скоростью счета 50000 имп./сек.мл. Используемые органические растворители имели квалификацию "чда" или были очищены по общеизвестным методикам [2]. 8-Оксихинолин-5-сульфо кислоту получили по ранее описанной методике [3] и использовали 10^{-2} М раствор реагента в 0,05 М NaOH. Применяли 5%-ные водные растворы хлоридов тетрафениларсония, тетрафенилфосфония, бензилтиурония и сульфата кинина, а также 10%-ный водный раствор ацетата дифенилгуанидиния, 1%-ный раствор хлорида трифенилгуанидиния. Необходимые значения рН водной фазы создавали при помощи ацетатных и боратных буферных растворов.

Методика работы

В делительную воронку вносили 2,4 мл буферного раствора, 0,5 мл раствора 8-оксихинолин-5-сульфокислоты, 0,1 мл радиоактивного раствора цинка и 2,0 мл раствора соли соответствующего органического катиона. Прибавляли 5,0 мл органического растворителя и встряхивали 2 минуты. После разделения фаз измеряли активности алиquotных частей водной и органической фаз и сравнивали с активностью стандарта. pH водной фазы измеряли на pH-метре.

Результаты и их обсуждение

Результаты экстракции соединения цинка с 8-оксихинолин-5-сульфокислотой в зависимости от pH водного раствора представлены на рис. I-4.

Значения степени извлечения цинка в оптимальных интервалах pH для различных катионов и различных растворителей представлены в таблице.

Таблица

Степень извлечения цинка в оптимальных интервалах pH для различных органических катионов и растворителей

Катион	:Растворитель	:Оптимальный интервал pH	Степень извлечения %
Тетрафенил-фосфоний	смесь изобутилового спирта и нитрометана (1:1)	7,0-9,0	99,4
	смесь изоамилового спирта и хлороформа (1:1)	7,0-12,0	99,4
	изоамиловый спирт	8,0-10,5	97,0
	хлороформ	8,0-10,0	99,3
	нитрометан	7,0-12,0	99,2
Тетрафенил-арсоний	смесь изобутилового спирта и нитрометана (1:1)	7,0- 9,0	96,7

Продолжение таблицы

	смесь изоамилового спирта и хлороформа (I : I)	9,5 - 12,0	99,5
	изоамиловый спирт	10,0 - 12,0	91,0
	хлороформ	7,0 - 12,0	98,1
	нитрометан	6,0 - 12,0	99,4
Дифенил-гуанидиний	смесь изобутилового спирта и нитрометана (I:I)	6,0 - 8,0	99,3
	смесь изоамилового спирта и хлороформа (I : I)	6,5 - 8,0	78,0
	изоамиловый спирт	6,5 - 8,0	97,1
	хлороформ	не экстрагируется	
	нитрометан	7,5 - 8,0	84,3
Трифенил-гуанидиний	смесь изобутилового спирта и нитрометана (I:I)	5,5 - 6,0	60,0
	смесь изоамилового спирта и хлороформа (I:I)	4,9 - 5,5	21,2
	изоамиловый спирт	5,0 - 5,5	42,5
	хлороформ	не экстрагируется -	
	нитрометан	5,0 - 5,5	28,0
Хинин	смесь изобутилового спирта и нитрометана (I:I)	5,5 - 6,5	65,2
	смесь изоамилового спирта и хлороформа (I:I)	5,5 - 6,0	34,5
	изоамиловый спирт	5,5 - 6,0	36,7
	хлороформ	6,0 - 6,5	44,3
	нитрометан	7,5 - 8,5	58,5
Бензил-тиуро-ний	смесь изобутилового спирта и нитрометана (I:I)	7,0 - 8,0	91,5
	смесь изоамилового спирта и хлороформа (I:I)	6,5 - 8,0	72,0
	изоамиловый спирт	6,5 - 8,0	86,0
	хлороформ	не экстрагируется -	
	нитрометан	не экстрагируется -	

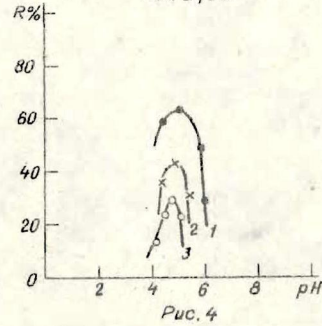
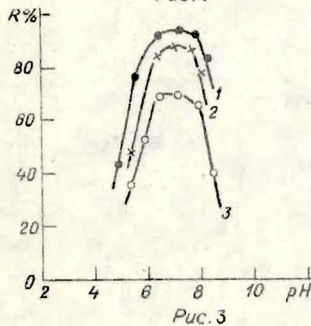
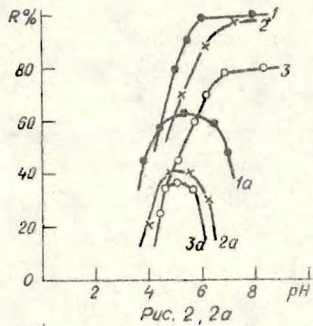
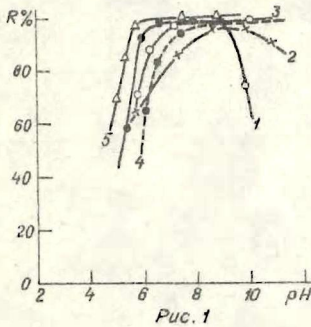


Рис. 1 - 4. Экстракция цинка в зависимости от pH водной фазы в присутствии ионов тетрафенилфосфония (рис.1), дифенилгуанидиния (рис.2), хинина (рис. 2а), бензилтиурония (рис.3), трифенилгуанидиния (рис.4). 1 - смесь изобутилового спирта и нитрометана (1:1); 2 - изоамиловым спиртом; 3 - смесь изоамилового спирта и хлороформа; 4 - хлороформом; 5 - нитрометаном.

Наибольшая степень извлечения цинка достигается в присутствии хлорида тетрафенилфосфония. В этом случае степень извлечения почти не зависит от природы органического растворителя.

Степень извлечения цинка в присутствии дифенилгуанидиния, бензилтиурония и хинина в значительной степени зависит от природы растворителя. Лучше всего цинк экстрагируется смесью изобутилового спирта с нитрометаном. Хлороформом соединение цинка в присутствии указанных катионов не экстрагируется. Это можно объяснить возможностью образования водородных связей между этими катионами и молекулами воды. Молекулы координационно активных растворителей способны вытеснить связанные таким образом молекулы воды, и поэтому такие растворители экстрагируют соединение хорошо.

В присутствии ионов трифенилгуанидиния степень извлечения цинка сравнительно низкая. Это может быть связано с тем, что в интервале pH, в котором существует соединение цинка с 8-оксихинолин-5-сульфокислотой, равновесная концентрация катионов трифенилгуанидиния ещё очень низкая. Прибавление алифатических аминов не влияет на степень извлечения цинка.

Со всеми катионами цинк экстрагируется в виде соединения с 8-оксихинолин-5-сульфокислотой без дополнительных молекул реагента. Это подтверждается молярным отношением цинк: 8-оксихинолин-5-сульфокислота: катион, которое равно 1:2:2. Это было установлено методом сдвига равновесия.

Следует отметить, что с трибензиламином и β -нафтохинолином соединение цинка не экстрагируется никакими растворителями.

Мы изучили влияние концентрации органического катиона на степень извлечения цинка в оптимальном интервале pH. Результаты представлены на рис.5.

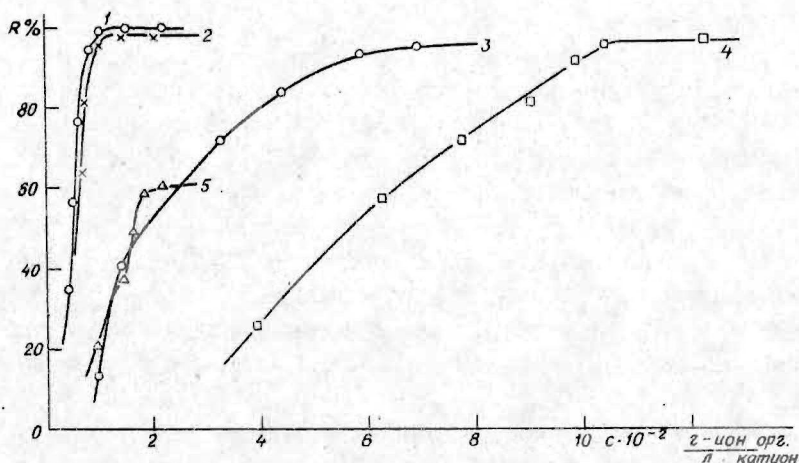


Рис.5. Влияние концентрации органического катиона на степень извлечения цинка. 1 - тетрафенилфосфоний, смесь изоамилового спирта и хлороформа; 2 - тетрафениларсоний, смесь изоамилового спирта и хлороформа, 3 - бензилтиуроний, изоамиловый спирт, 4 - дифенилгуанидиний, изоамиловый спирт, 5 - трифенилгуанидиний, смесь изобутилового спирта и нитрометана.

Как видно из рис.5, для обеспечения максимальной экстракции цинка катионов тетрафениларсония и тетрафенилфосфония требуется значительно меньше, чем остальных катионов.

Влияние концентрации 8-оксихинолин-5-сульфокислоты на степень извлечения цинка представлено на рис.6.

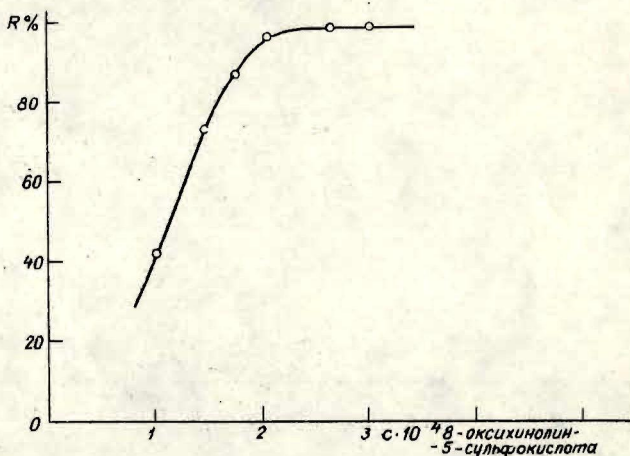


Рис.6. Зависимость степени извлечения цинка от концентрации 8-оксихинолин-5-сульфоокислоты при экстракции хлороформом в присутствии ионов тетрафенилфосфония; pH 8,9, концентрация цинка $3 \cdot 10^{-5}$ М.

Л и т е р а т у р а

1. F. Umland, B. Hoffman. *Z. analyt. Chem.*, 1959, 168, 268.
2. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. ИЛ, М., 1958.
3. Л.И. Кульберг. Синтезы органических реагентов. Госхимиздат, М., 1947, 79.

ЛАТВИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. П. СТУЧКИ

Ученые записки, том 187. 1973.

УДК 543.70

Г. П. РУДЗИТ, А. К. КАУКЕ

ЭКСТРАКЦИЯ ЖЕЛЕЗА (III) В ВИДЕ СОЕДИНЕНИЯ С
8-ОКСИХИНОЛИН-5-СУЛЬФОКИСЛОТОЙ

Ионы трехвалентного железа экстрагируются в виде соединения с 8-оксихинолин-5-сульфокислотой в присутствии ионов дифенилгуанидиния, трифенилгуанидиния, бензилтиурония, хирина, тетрафениларсония и тетрафенилфосфония. Степень извлечения железа зависит от органического катиона и природы растворителя. Наиболее подходящими для экстракции являются смеси алифатических спиртов и нитрометана или хлороформа. Наибольшие значения степени извлечения железа достигаются в присутствии ионов тетрафенилфосфония.

Ионы трехвалентного железа с бидентатными органическими лигандами обычно образуют координационно насыщенные соединения. Ранее нами была изучена экстракция координационно ненасыщенного соединения цинка с 8-оксихинолин-5-сульфокислотой в присутствии различных органических катионов [1]. Мы считали целесообразным выяснить условия экстракции координационно насыщенного соединения железа (III) с 8-оксихинолин-5-сульфокислотой.

Приборы и реагенты

В работе был использован pH-метр ЛПУ-01, пересчетный прибор типа ПСТ-100 "Волна".

Для изучения экстракции мы применили $2,2 \cdot 10^{-4}$ М раствор $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, содержащий радиоизотоп ^{59}Fe , с удельной активностью 0,012 мС/мл. Применяли 5%-ные водные растворы хлорида тетрафенилфосфония, хлорида бензилтиурония, сульфата хинина, 1%-ный раствор хлорида трифенилгуанидиния, 9%-ный раствор ацетата дифенилгуанидиния и $5 \cdot 10^{-3}$ М раствор 8-оксихинолин-5-сульфо кислоты в 0,05М NaOH .

Результаты и их обсуждение

Экстракцию соединения железа с 8-оксихинолин-5-сульфо кислотой мы изучали по методике, описанной в [1].

Зависимость экстракции от pH водного раствора в присутствии различных органических катионов представлена на рис. 1 - 5.

Максимальные значения степени извлечения железа(III) для различных катионов и растворителей представлены в таблице I.

Таблица I

Максимальные значения степени извлечения железа для различных катионов и растворителей

Катион	Растворитель	Оптимальный интервал pH	Степень извлечения%
Дифенил-гуанидиний	смесь изоамилового спирта и хлороформа (1:1)	3,5 - 5,0	96,5
	смесь изобутилового спирта и нитрометана (1:1)	4,0 - 8,0	98,9

Продолжение таблицы

	изоамиловый спирт	4,0-6,0	90,3
	циклогексанон	4,0-5,5	85,0
	нитрометан	3,0-4,0	69,6
	хлороформ	не экстрагируется	-
Трифенилгуанидиний	смесь изоамилового спирта и хлороформа (1:1)	3,5-5,0	97,5
	смесь изобутилового спирта и нитрометана (1:1)	3,5-4,5	95,1
	изоамиловый спирт	3,5-4,3	94,4
	циклогексанон	3,3-3,8	87,0
	нитрометан	3,2-4,5	89,2
	хлороформ	не экстрагируется	-
Бензилтиуроний	смесь изоамилового спирта и хлороформа (1:1)	4,5-5,3	53,0
	смесь изобутилового спирта и нитрометана (1:1)	4,0-7,0	88,0
	изоамиловый спирт	5,5-6,5	70,1
	циклогексанон	4,0-4,5	27,0
	нитрометан	не экстрагируется	-
	хлороформ	не экстрагируется	-
Хинин	смесь изоамилового спирта и хлороформа (1:1)	4,0-5,5	97,3
	смесь изобутилового спирта и нитрометана (1:1)	4,5-6,0	89,6
	изоамиловый спирт	4,5-5,3	70,5
	циклогексанон	4,0-5,5	23,5
	хлороформ	4,5-5,3	91,0%
	нитрометан	не экстрагируется	-

Тетрафенилфосфоний	смесь изоамилового спирта и хлороформа (1:1)	2,0-7,0	98,7
	смесь изобутилового спирта и нитрометана (1:1)	4,0-6,0	96,2
	изоамиловый спирт	4,5-5,5	95,2
	циклогексанон	3,5-4,5	51,5
	нитрометан	2,0-7,0	99,2
	хлороформ	2,5-6,0	95,6
Тетрафениларсоний	смесь изоамилового спирта и хлороформа (1:1)	4,0-6,0	98,8
	смесь изобутилового спирта и нитрометана (1:1)	4,0-5,0	92,7
	изоамиловый спирт		94,9
	циклогексанон	4,0-6,0	84,9
	нитрометан	5,0-6,5	97,8
	хлороформ	4,5-6,5	98,3

Как видно из таблицы I, экстракция соединения железа с 8-оксихинолин-5-сульфокислотой зависит от органического катиона и природы растворителя. Наибольшая степень извлечения железа достигается экстракцией в присутствии ионов тетрафенилфосфония. В большинстве случаев наиболее подходящими для экстракции оказались смеси алифатического спирта и нитрометана или хлороформа. Причина этого явления при экстракции анионных внутрикомплексных соединений с гидрофобными катионами была объяснена Золотовым [2].

Мы изучили также влияние концентрации органического катиона на степень извлечения железа и определили необходимые концентрации, которые обеспечивают максимальное извлечение железа. Концентрация ионов железа (III) в водном растворе во всех случаях была равна $8 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л, объемы органической и водной фаз были одинаковыми. Результаты представлены в таблице 2.

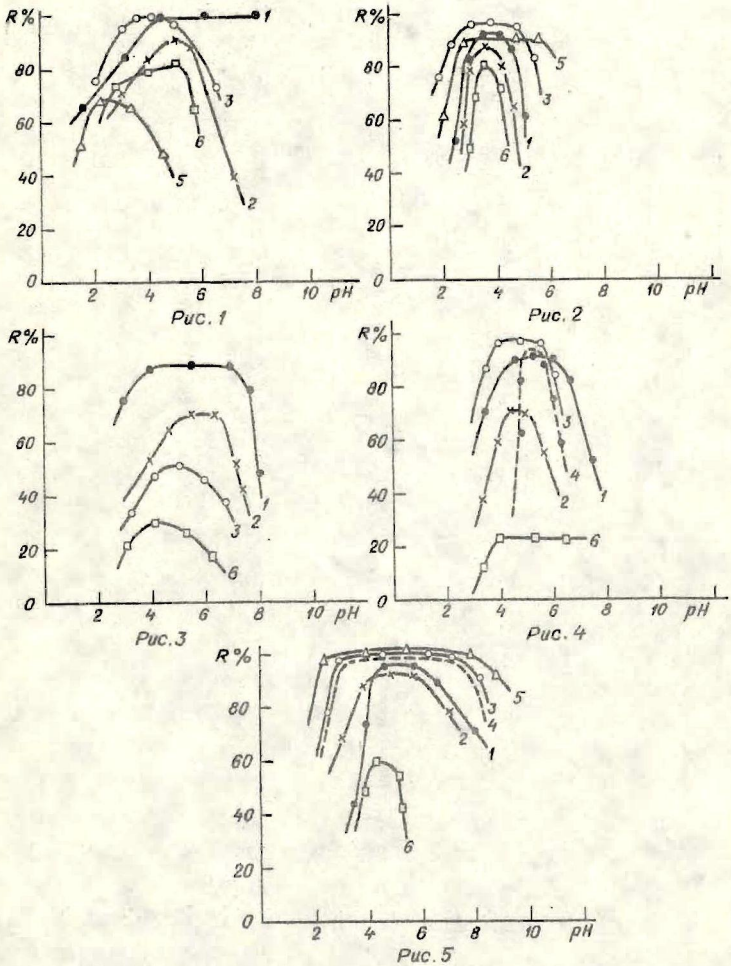


Рис. 1-5. Экстракция железа в зависимости от pH водной фазы в присутствии ионов дифенилгуанидиния (рис.1), трифенилгуанидиния (рис.2), бензилтиурония (рис.3), хинина (рис.4) тетрафенилфосфония (рис.5). 1 - смесью изобутилового спирта и нитрометана (1:1); 2-изоамиловым спиртом; 3-смесью изоамилового спирта и хлороформа; 4-хлороформом; 5-нитрометаном; 6- циклогексаном.

Таблица 2

Необходимые концентрации органических катионов
для полного извлечения железа

Катион	Органический растворитель	pH	Необхо- димое к-во катио- на г-ион/л	Ионная масса катио- на
Бензилти- уроний	Смесь изобутилового спирта и нитрометана	5,8	$5,7 \cdot 10^{-2}$	167,1
Дифенилгуа- нидиний	Смесь изобутилового спир- та и нитрометана	5,6	$4,8 \cdot 10^{-2}$	212,2
Хинин	Смесь изоамилового спирта и хлороформа	5,0	$2,4 \cdot 10^{-2}$	230,2
Трифенил- гуаниди- ний	Смесь изобутилового спир- та и нитрометана	3,8	$1,2 \cdot 10^{-2}$	269,9
Тетрафе- нилфос- фоний	Смесь изоамилового спирта и хлороформа	3,8	$0,5 \cdot 10^{-2}$	339,1
Тетрафе- ниларсо- ний	Смесь изоамилового спирта и хлороформа	4,5	$0,45 \cdot 10^{-2}$	383,2

Для обеспечения максимальной степени извлечения железа требуются разные концентрации катионов. Эти концентрации зависят от ионной массы катиона. Меньше требуется катионов с большей ионной массой. Катионы с меньшей ионной массой, например, катионы дифенилгуанидиния или бензилтиурония не обеспечивают экстракцию хлороформом или нитрометаном (см. табл. I).

Влияние концентрации 8-оксихинолин-5-сульфокислоты на степень извлечения железа представлено на рис. 6.

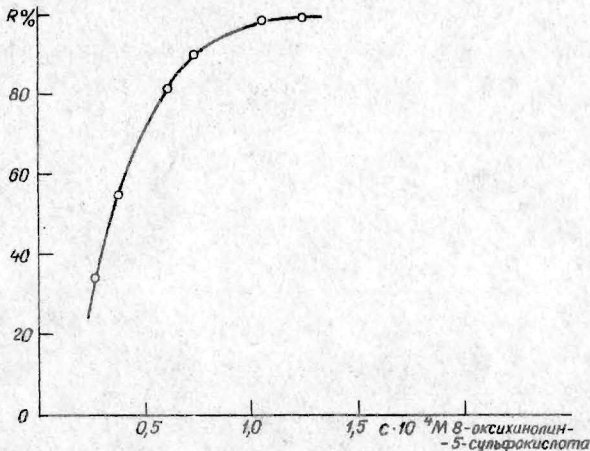


Рис. 6. Зависимость степени извлечения железа от концентрации 8-оксилинолин-5-сульфоукислота при экстракции смесью изоамилового спирта и хлороформа в присутствии ионов тетрафенилфосфония; рН 3,8; концентрация железа $8 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л.

Л и т е р а т у р а

1. Г.П. Рудзит, А.К. Кауке. В настоящем сборнике.
2. Ю.А. Золотов. Экстракция внутрикомплексных соединений. "Наука", М., 1968, 110.

ЛАТВИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. П. СТУЧКИ

Ученые записки, том 187. 1973.

УДК 543.422 + 543.70

А. А. АПСИТ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ 2-АЦИЛИНДАНДИОНОВ-1,3

У. Внутрикомплексные соединения железа (III) в ряду
2-ацилиндандионов-1,3

Как известно, некоторые 2-ацилпроизводные индандиона-1,3 находят практическое применение при профилактике и лечении тромбозоболических заболеваний, другие используются как родентицидные, инсектицидные и бактерицидные вещества. Однако физико-химические свойства 2-ацилиндандионов-1,3 и комплексообразование на их основе изучены недостаточно.

Недавно было показано [1], что 2-ацетил-, 2-пропионил- и 2-бензоилиндандионы-1,3 с железом (III), титаном (III) и уранилом в водно-этанольных растворах легко образуют внутрикомплексные соединения. В другой работе [2] описаны спектрофотометрические исследования этих соединений. Судя по опубликованной работе [3], в которой описан синтез целого ряда 2-ацилиндандионов-1,3, можно надеяться, что эти соединения тоже могут служить в качестве лигандов при комплексообразовании.

Используя экстракционно-спектрофотометрический метод нами изучались 2-ацетил-, 2-пропионил- [4], 2-бензоил-, 2-бензоил-5-бром-, 2-(п-метоксибензоил)-5-броминдандионы- I,3 и внутрикомплексные соединения железа (III) на их основе.

Спектрофотометрическим методом определены константы ионизации, экстракции, распределения 2-ацилиндандионов- I,3, которые имеют следующие значения: для 2-ацетилиндандиона-I,3 $pK_{HA} = 2,94 \pm 0,06$; $pK_{экстр} = 6,32 \pm 0,06$; $K_{распр} = 2,4 \cdot 10^3$;

для 2-пропионилиндандиона-I,3 $pK_{HA} = 3,01 \pm 0,06$; $pK_{экстр} = 7,11 \pm 0,06$; $K_{распр} = 1,3 \cdot 10^4$;

для 2-бензоилиндандиона-I,3 $pK_{HA} = 3,30 \pm 0,07$; $pK_{экстр} = 7,54 \pm 0,02$; $K_{распр} = 1,7 \cdot 10^4$;

для 2-бензоил-5-броминдандиона-I,3 $pK_{HA} = 3,15 \pm 0,08$; $pK_{экстр} = 7,87 \pm 0,02$; $K_{распр} = 5,2 \cdot 10^4$;

для 2-(п-метоксибензоил)-5-броминдандиона-I,3 $pK_{HA} = 4,04 \pm 0,06$; $pK_{экстр} = 8,62 \pm 0,03$; $K_{распр} = 3,8 \cdot 10^4$.

Внутрикомплексные соединения железа (III) с вышеупомянутыми 2-ацилиндандионами-I,3 практически полностью экстрагируются в хлороформе в пределах pH водной фазы от 2 до 6. Железо экстрагируется в хлороформе в виде комплекса FeR_3 , где R - анион 2-ацилиндандиона-I,3. В спектрах поглощения 2-ацилиндандионатов-I,3 железа(III) появляется максимум поглощения в видимой части спектра в пределах длин волн от 487 до 510 нм.

Методами распределения в системе водная фаза - хлороформ определены двухфазные константы нестойкости комплексных соединений железа (III): с 2-ацетилиндандионом-I,3 $K = (2 \pm 1) \cdot 10^{-26}$, с 2-пропионилиндандионом-I,3 $K = (2 \pm 1) \cdot 10^{-28}$; с 2-бензоил-5-броминдандионом-I,3 $K = (2 \pm 1) \cdot 10^{-25}$ и с 2-(п-метоксибензоил)-5-броминдандионом-I,3 $K = (2 \pm 1) \cdot 10^{-26}$.

Л и т е р а т у р а

1. D. Zaharova - Kalavska, I. Zelensky, A. Perjessy.
Chem. zvesti, 1969, 23, 107.
2. D. Zaharova - Kalavska, A. Perjessy, I. Zelensky.
Coll. Czech. Chem. Comm., 1970, 35, 225.
3. W.A. Mosher, W.E. Meier. J.Org.Chem., 1970, 35, 2924.
4. А.А. Апсит, В.П. Ошкая, Л.Д. Куликова.
Изв. АИ Латв. ССР, сер. хим., 1970, 544, 548.

S U M M A R Y

INTERACTION OF 2-HYDROXYDITHIOBENZOIC ACID AND IONS OF METALS

G.Rudzītis, S.Pastare, E.Jansons

Composition, intervals of extractibility and of stability at reextraction, absorption spectra and molar coefficients of extinction of inner complex salts of 2-hydroxydithiobenzoic acid in isoamyl alcohol.

TWO-PHASE INSTABILITY CONSTANTS OF INNER COMPLEX SALTS OF 2-HYDROXY-, 4-HYDROXY-, 2,4-DIHYDROXY- AND 2,3,4-TRIHYDROXYDITHIOBENZOIC ACIDS

G.Rudzītis, S.Pastare, E.Jansons

Two-phase instability constants of some inner complex salts of 2-hydroxy-, 4-hydroxy-, 2,4-dihydroxy- and 2,3,4-trihydroxydithiobenzoic acids in the system water - isoamyl alcohol have been determined by spectrophotometrical and radiochemical methods. The extractibility series of these inner complex salts have been established.

INVESTIGATION OF THE DITHIOBENZOIC ACID AND ITS DERIVATIVES. IX. DITHIOBENZOATES, p-METHYLDITHIOBENZOATES AND p-CHLORODITHIOBENZOATES OF ANTIMONY (III) AND BISMUTH (III)

J.Skrīvelis, R.Lazdiņa, E.Jansons

Reactions between antimony (III) and bismuth (III) and dithiobenzoic, p-methyldithiobenzoic and p-chlorodithiobenzoic acids have been investigated. The areas of existence and the compositions of formed chelate compounds have been determined, the absorption spectra of these compounds have been taken, and the molar coefficients of extinction have been determined. The mechanisms of the formation of these

chelate compounds depend on the pH values of the aqueous layer and on the molar ratio of ligand and the metal.

β - DITHIONAPHTHOIC ACID, IT SALTS AND INTERVALS
OF pH EXTRACTION OF β - DITHIONAPHTHOATES OF
METALS

M.Gertnere, E.Jansons, V.Jēkabsone

A method for obtaining β - dithionaphthoic acid and its tetracthylammonia salt has been developed.

The extraction of β - dithionaphthoates of metals with chloroform depending on the pH values of the aqueous layer has been studied.

It has been determined that most of β - dithionaphthoates are extracted from 1 - 2 N solutions of hydrochloric acid to pH 10 - 11.

TWO - PHASE IONIZATION CONSTANTS OF β - DITHIO-
CARBONIC ACID OF PYRROLE AND β - DITHIOCARBONIC
ACID OF INDOLE IN SOME SYSTEMS "WATER - ORGANIC
SOLVENT"

S.Bērziņa, E.Jansons, I.Sovere

Absorption spectra of solutions of β - dithiocarbonic acid of pyrrole and β - dithiocarbonic acid of indole in 4 organic solvents have been taken. Molar coefficients of extinction, corresponding to absorption maximums, have been determined.

Two - phase ionization constants of β - dithiocarbonic acid of pyrrole and β - dithiocarbonic acid of indole have been determined in 4 systems "water - organic solvent".

SPECTROPHOTOMETRICALLY DETERMINATION OF EQUILIBRIUM
CONSTANTS IN AQUEOUS SOLUTIONS TO β -DITHIOCARBONIC
ACID OF PYRROLE AND β -DITHIOCARBONIC ACID OF INDOLE

E. Jansons, S. Bērziņa

The spectrophotometrical method has been used for the determination of equilibrium constants. The obtained values in aqueous solutions for β -dithiocarbonic acid of pyrrole are $pK_1 = 2,28$; $pK_2 = 4,47$; the equilibrium constants for β -dithiocarbonic acid of indole are $pK_1 = 2,96$; $pK_2 = 4,30$.

INTERACTION OF RHENIUM WITH THIOGLYCOLIC ACID IN
THE MIDEA OF HYDROCHLORIC ACID

A. Busev, M. Dzintarnieks, G. Rudzītis

The perrhenat ion with thioglycolic acid in the presence of tin dichloride forms two compounds.

The molar ratio of thioglycolic acid to rhenium is 2 : 1 in both cases. Compounds are stable in the range of concentrations of 1,5 N to 7 N HCl, and 3 N to 7 N respectively. The optimum complex forming conditions are found. Both compounds are extractable in alcohols.

EXTRACTION OF ZINC IN COMBINATION WITH 8-OXY-
QUINOLINE-5-SULPHOACID

G. Rudzītis, A. Kauķe

Zinc is extracted in combination with 8-oxyquinoline-5-sulphoacid in different organic solvents in the presence of cation: tetraphenylphosphonium, tetraphenylarsonium, diphenylguanidinium and benzilthiuronium. In the presence of cation tetraphenylphosphonium and tetraphenylarsonium the nature of the solvent does not influence the extraction. In the presence of cation diphenylguanidinium, benzylthiuronium and quininium a compound of zinc with 8-quinoline-5-sulphoacid is unextractable in chloroform. The most suitable or-

ganic solvent for extraction is the mixture of isobuthanol with nitromethane. By adding the amine the extraction degree is not increased.

EXTRACTION OF IRON IN COMBINATION WITH 8-OXYQUINOLINE-5-SULPHOACID

G. Rudzītis, A. Kauķe

Ions of three - valent iron are extracted in the combination with 8-oxyquinoline-5-sulphoacid in the presence of cation diphenylguanidinium, triphenylguanidinium, benzylthiuronium, quininium, tetraphenylarsonium and tetraphenylphosphonium. The degree of iron extraction is influenced by the properties of organic cation and the nature of organic solvent. The most suitable organic solvent for extraction is the mixture of alyphatic alcohols with nitromethane or chloroform. The highest extraction degrees are reached in the presence of cation tetraphenylphosphonium.

PHYSICO - CHEMICAL INVESTIGATION OF 2-ACYLINDANDIONES - 1,3. V. THE INNER COMPLEX COMPOUNDS OF 2-ACYLINDANDIONES-1,3 WITH IRON (III)

A. Apsītis

The dissociation, extraction and distribution constants for 2-acetyl-, 2-propionyl-, 2-benzoyl-, 2-benzoyl-5-bromo-2-(p-methoxybenzoyl)-5-bromindandione-1,3 have been determined spectrophotometrically. By the methods of molar ratios and isomolar series the compositions of extractable complexes have been determined. By the method of distribution in the system aqueous phase - chloroform two-phase instability constants for ferric 2-acylindandionate-1,3 have been determined.

С о д е р ж а н и е

1. Г.П. Рудаит, С.Я. Пастаре, Э.Ю. Янсон. Взаимодействие 2-оксидитиобензойной кислоты с ионами металлов	3
2. Г.П. Рудзит, С.Я. Пастаре, Э.Ю. Янсон. Двух-фазные константы нестойкости внутрикомплексных соединений 2-окси-, 4-окси-, 2,4 - диокси- и 2,3,4 - триоксидитиобензойной кислот	10
3. Я.П. Скривелис, Р.С. Лаздынь, Э.Ю. Янсон. Исследование дитиобензойной кислоты и ее производных. IX. Дитиобензоаты, <i>n</i> -метилдитиобензоаты и <i>n</i> -хлордитиобензоаты сурьмы (III) и висмута (III).	19
4. М.Д. Гертнер, Э.Ю. Янсон, В.Р. Екабсон. β -Дитионафтольная кислота, ее соли и интервалы pH экстракции β -дитионафтоатов металлов	29
5. С.О. Берзиня, Э.Ю. Янсон, И.К. Совере. Двух-фазные константы ионизации β -дитиокарбоновой кислоты пиррола и β -дитиокарбоновой кислоты индола в некоторых системах "вода - органический растворитель"	35
6. Э.Ю. Янсон, С.О. Берзиня. Спектрофотометрическое определение констант равновесия в водных растворах β -дитиокарбоновой кислоты пиррола и β -дитиокарбоновой кислоты индола	42
7. А.И. Бусев, М.Е. Дзинтарниекс, Г.П. Рудзит. Взаимодействие рения с тиогликолевой кислотой в солянокислых растворах	51
8. Г.П. Рудзит, А.К. Кауке. Экстракция цинка в виде соединения с 8-оксихинолин-5-сульфоокислотой	62
9. Г.П. Рудзит, А.К. Кауке. Экстракция железа в виде соединения с 8-оксихинолин-5-сульфоокислотой	70

10. А.А. Аpsит. Физико-химические исследования 2-ацелиндандионов-1,3. У. Внутрикoмплексные соединения железа (III) в ряду 2-ацелиндандио- нов-1,3	'77
Summary	80

Ученые записки, том 187

ОРГАНИЧЕСКИЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ

Редактор Т. Думпис
Технический редактор С. Берзиня
Корректор С. Берзиня

Редакционно-издательский отдел ЛГУ им. Петра Стучки
Рига 1973

Подписано к печати 23.04.1973 ЯТ 15237 Зак. № 391.
Ф/б 60x84/16. Бумага №1. Физ.п.л. 5,8. Уч.-и.л. 4,0
Тираж 400 экз. Цена 40 коп.

Отпечатано на ротапринте, Рига-50, ул. Вейденбаума, 5
Латвийский государственный университет им. П. Стучки

LU bibliotēka



200023381

87

Цена 40 коп.

PT-75
187

VU