

Модификация гидратцеллюлозы монохлоруксусной кислотой повышает также крашиваемость [2], что позволяет сочетать формирование изображения с крашением материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ермоленко И. Н., Комарь В. В., Савастенко Г. Н. А. с. 244888 G03C (СССР). Способ получения однокомпонентных светочувствительных материалов.— Оpubл. в БИ, 1969, № 18.

2. Александрович И. Ф., Бычинская Л. И., Ермоленко И. Н., Капущкий Ф. Н., Костромитинова С. П., Кошевар В. Д., Пакшвер А. Б., Розенберг А. Я., Сидерко В. М., Савастенко Г. Н., Титов М. А. А. с. 649769 (СССР). Способ модификации вискозной нити.— Оpubл. в БИ, 1979, № 8.

Поступила в редакцию
12.10.81.

Кафедра высокомолекулярных соединений
и коллоидной химии

УДК 541.183.12

О. Р. СКОРОХОД, Р. Г. ГРУЧЕНКОВ, И. Я. БУРАК

РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТИТАНА С ДВУХАТОМНЫМИ ФЕНОЛАМИ И КИСЛОТАМИ

Образование разнолигандных комплексов титана (IV) с двухатомными фенолами и некоторыми органическими и неорганическими кислотами установлено в ряде работ [1—5], однако свойства их изучены недостаточно. Во многих случаях даже не определено соотношение компонентов, мало сведений об устойчивости образующихся соединений. Благодаря высокой чувствительности и селективности реакций образования разнолигандных комплексов находят широкое применение в современных методах концентрирования, разделения и определения малых количеств многих элементов. Выявление новых соединений такого типа и изучение их характеристики важно для химии координационных соединений, а

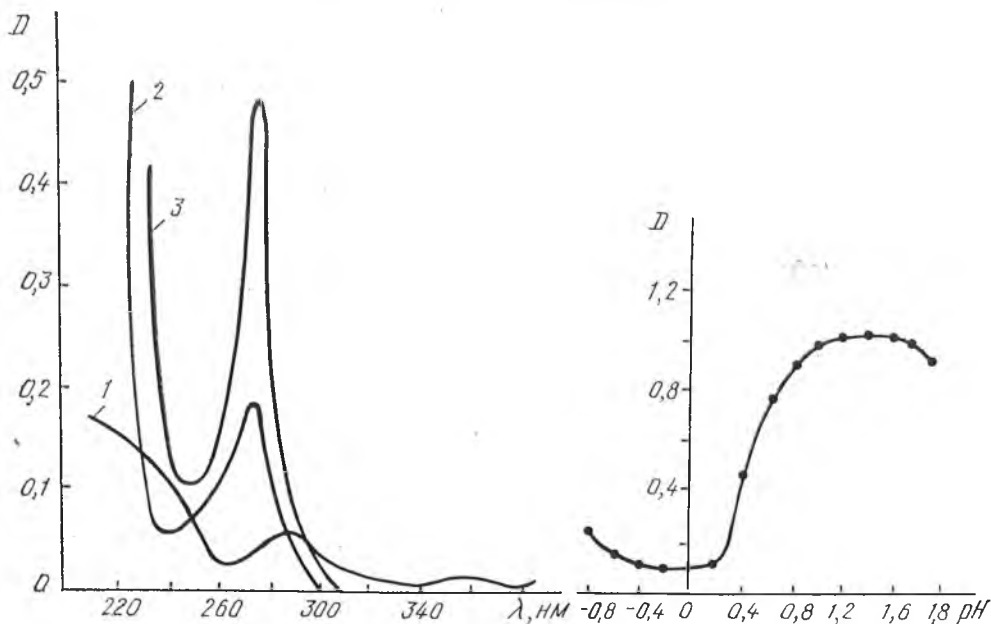


Рис. 1. Спектры поглощения комплексов в системе Ti (IV) — пирокатехин — винная кислота:

1 — комплекс Ti (IV) — винная кислота; 2 — комплекс Ti (IV) — пирокатехин; 3 — комплекс Ti (IV) — пирокатехин — винная кислота

Рис. 2. Зависимость оптической плотности от pH в системе Ti (IV) — пирокатехин — винная кислота, $[Ti] = 1,38 \cdot 10^{-3}$ моль/л

также для разработки современных, более эффективных методов анализа.

Задачей настоящей работы было получение и исследование не описанных в литературе разнолигандных комплексов титана с двухатомными фенолами и органическими кислотами, а также выявление некоторых свойств уже изученных соединений. Для этих целей использовали растворы губчатого титана в серной кислоте, пирокатехин, резорцин, гидрохинон, аскорбиновую, щавелевую, винную и сульфосалициловую кислоты. Состав и устойчивость образующихся комплексов исследовали методом изомольных серий и сдвига равновесия. Спектры поглощения снимались на спектрофотометре СФ-4. Концентрация растворов титана (IV) составляла 10^{-5} , а фенолов и кислот $10^{-1} - 10^{-3}$ моль/л.

Титан (IV) с двухатомными фенолами образует окрашенные в желтый цвет соединения даже в сильно разбавленных растворах. При добавлении к такому раствору щавелевой, винной, сульфосалициловой или аскорбиновой кислот наблюдается довольно резкое увеличение интенсивности окраски, что указывает на определенные взаимодействия в системе Ti (IV) — двухатомный фенол — кислота и на образование новых соединений. Спектры поглощения подтверждают образование разнолигандных комплексов (рис. 1). Спектры сняты в УФ области, где наиболее отчетливо наблюдается разность между $\lambda_{\max}$ поглощения соответствующих растворов (титан (IV) — пирокатехин — винная кислота). Аналогичные результаты наблюдаются и в других изученных системах. Образование разнолигандных комплексов сопровождается незначительным смещением $\lambda_{\max}$, но заметным увеличением $\Sigma_{\max}$. Так, комплекс Ti (IV) — пирокатехин характеризуется $\Sigma = 1,05 \cdot 10^3$ при $\lambda_{\max} = 272$ нм; комплекс Ti (IV) — щавелевая кислота — $\Sigma = 2,10 \cdot 10^2$ при $\lambda_{\max} = 260$ нм, а разнолигандный комплекс Ti (IV) — пирокатехин — щавелевая кислота имеет $\Sigma = 7,35 \cdot 10^3$ при $\lambda_{\max} = 275$ нм.

Образующиеся разнолигандные комплексы устойчивы: окраска сохраняется без изменения достаточно долгое время (1 ч и более). Эти соединения способны экстрагироваться спиртами, хлороформом, а также их смесью. Лучшим экстрагентом оказался бутиловый спирт. Заметим, что простые (однородно-лигандные) комплексы титана с изученными фенолами и кислотами в кислой области (рН 0,8) практически не экстрагируются названными растворителями. Рассчитанные значения коэффициентов распределения (K) титана в виде разнолигандного комплекса с пирокатехином и щавелевой кислотой приведены в табл. 1.

Таблица 1
Коэффициенты распределения титана (рН 0,9)

Экстрагент	Концентрация титана, $n \cdot 10^{-3}$		K
	водная фаза	органическая фаза	
Хлороформ	8,12	1,16	0,14
Амилловый спирт	3,24	6,03	1,86
Октиловый спирт	4,64	4,64	1,00
Бутиловый спирт	2,43	6,84	2,81
Гептиловый спирт	4,64	6,96	1,50

Образование и выход разнолигандных комплексов титана зависит от рН раствора (рис. 2). На кривых зависимости D — рН наблюдаются, как правило, два плато, что свидетельствует о возникновении двух соединений с различным выходом. Оба комплекса образуются в кислой среде. Максимальный выход в большинстве изученных систем наблю-

Таблица 2

Характеристика разнолигандных комплексов титана (IV)
с двухатомными фенолами и кислотами

Лиганд		Условия образования комплекса				Соотношение компонентов			λ_{max} , нм	$\varepsilon \cdot 10^3$	$K_{\text{уст}}$
A (фенол)	B (кислота)	$C_{\text{Ti}} \cdot 10^{-3}$, моль/л	C_A , моль/л	C_B , моль/л	pH	Ti(IV)	A	B			
Пирокатехин	Щавелевая	1,382	$2,88 \cdot 10^{-1}$	$1,064 \cdot 10^{-1}$	0,8—1,8	1	1	1	275	7,8	13,9
Пирокатехин	Винная	2,200	$1,18 \cdot 10^{-1}$	$1,28 \cdot 10^{-1}$	0,2—0,8	1	1	1	275	5,0	15,6
Пирокатехин	Аскорбиновая	1,10	$1,18 \cdot 10^{-1}$	$1,70 \cdot 10^{-2}$	1	1	1	1	273	4,2	17,4
Пирокатехин	Сульфосалициловая	1,382	$4,05 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	1,8—3,4	1	1	1	295	8,4	15,2
Гидрохинон	Щавелевая	1,382	$9 \cdot 10^{-1}$	$1,33 \cdot 10^{-1}$	0,05—0,8	1	1	1	288	12,0	16,7
Гидрохинон	Винная	2,764	$7,52 \cdot 10^{-2}$	$7,52 \cdot 10^{-2}$	0,6—0,8	1	1	1	286	8,6	16,9
Резорцин	Щавелевая	1,382	$15 \cdot 10^{-2}$	$35,2 \cdot 10^{-2}$	0,4—0,8	1	2	1	279	9,6	13,8
Резорцин	Сульфосалициловая	2,20	$5,52 \cdot 10^{-3}$	$1,74 \cdot 10^{-1}$	0,5	1	2	2	295	38	17,7

дается в области рН 1—2. Эти соединения и были изучены более подробно. Методом сдвига равновесия установлено, что в данной области рН в разбавленных растворах образуются преимущественно комплексы с соотношением компонентов $Ti(IV)$ — двухатомный фенол — кислота = 1 : 1 : 1. Для определения состава разнолигандных комплексов готовили три серии растворов с постоянной концентрацией двух компонентов и переменной в широкой области концентраций третьего компонента.

Из кривых зависимости $\lg \frac{D}{D_{\max} - D} - \lg C$ рассчитывались соответствующие константы образования (табл. 2).

Достаточно высокая чувствительность реакций образования разнолигандных комплексов титана и устойчивость образующихся соединений дают возможность использовать указанные соединения для определения титана в сплавах.

Методика определения титана. Точную навеску сплава (0,5—1 г) растворяли в серной кислоте (1 : 1). Образующееся при этом небольшое количество $Ti(IV)$ окисляли несколькими каплями концентрированной HNO_3 , затем раствор упаривали до появления паров SO_3 . После охлаждения полученный раствор переносили в мерную колбу (250 мл). Для определения содержания титана аликвоту данного раствора (концентрация титана 10^{-4} — 10^{-3} моль/л) переносили в мерную колбу, устанавливали рН 1, добавляя H_2SO_4 или NH_4OH , затем добавляли реагенты А и В и разбавляли водой до метки. Полученный раствор фотометрировали на ФЭК-56М при $\lambda = 490$ нм. Содержание титана определяли по калибровочному графику, построенному по описанной методике.

Результаты определения титана в двух сплавах в виде соединения $Ti(IV)$ — пирокатехин — щавелевая кислота приведены в табл. 3.

Таблица 3
Определение титана с помощью
разнолигандного комплекса
 $Ti(IV)$ — пирокатехин — щавелевая
кислота

Сплав	Содержание титана, %		Относительная ошибка
	дано	найдено	
340	1,916	1,920	0,21
343	0,849	0,822	3,18

ЛИТЕРАТУРА

1. Пилипенко А. Т., Лукачина В. В. — Укр. хим. ж., 1978, т. 44, вып. 4; 1979, т. 45, вып. 8.
2. Назаренко А. Ю., Пятницкий И. В. — Ж. аналит. химии, 1978, т. 33, вып. 1.
3. Назаренко А. Ю., Пятницкий И. В. — Укр. хим. ж., 1978, т. 44, вып. 10.
4. Назаренко А. Ю., Пятницкий И. В. — Ж. неорг. химии, 1978, т. 23, вып. 6.
5. Пилипенко А. Т., Еременко Е. В. — Ж. аналит. химии, 1978, т. 33, вып. 10.

Поступила в редакцию
30.09.82.

Кафедра аналитической химии

УДК 543.541.183.49

И. Ф. ЗИМИНА, Н. А. ПОЛЯК, И. Л. ГОЛУБЕВА

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ БЕНЗОЙНОЙ И ОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ ДЛЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

В предыдущем сообщении [1] нами показано, что анионит АВ-17, модифицированный бензойной, салициловой, сульфосалициловой и галловой кислотами, обладает комплексобразующими свойствами по отношению к ионам переходных металлов и может быть использован в определенных условиях для извлечения их из разбавленных водных растворов солей.

В настоящем сообщении приводятся данные по сорбции ионов Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} анионитом АВ-17×2, модифицированным бензойной и окси-