

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-

бензойными кислотами, в зависимости от рН и концентрации органической кислоты, что позволяет выявить возможности использования бензойной кислоты и ее производных в качестве элюентов при хроматографическом разделении ионов металлов на анионите.

Анионообменные разделения с участием органических кислот менее изучены, чем катионообменные, а возможности их шире: различия в устойчивости комплексов можно использовать не только на стадии элюирования, но и на стадии поглощения ионов анионитом, содержащим в качестве противоиона комплексообразующий анион. Важно, чтобы органический противоион достаточно прочно удерживался смолой. Этому требованию из обширного ряда карбоновых кислот в наибольшей мере отвечают оксibenзойные кислоты, о чем свидетельствует небольшой анионный обмен в изученных системах [1].

Экспериментальная часть

Получение солевых форм анионита, изучение сорбции ионов металлов в статических условиях и методы анализа ионов металлов описаны ранее [1]. Концентрация разбавленных растворов солей меди и цинка ($C \leq 10^{-3}$ н.) определялась методом экстракционного титрования раствором дитизона в хлороформе [2].

При изучении поглощения ионов металлов в зависимости от рН и концентрации органической кислоты во внешнем растворе концентрация ионов металлов фиксировалась. Нужная величина рН в системе создавалась следующим образом. В систему вводились смеси HCl и NaCl (при поглощении ионов металлов из растворов хлоридов) или CH_3COOH и CH_3COONa (при поглощении из растворов ацетатов) с переменной концентрацией каждого из компонентов, но с постоянной общей концентрацией смеси кислоты и соли. Величина рН в исходных и равновесных растворах измерялась с помощью рН-метра марки ЛПУ-01.

Для проведения опытов в динамических условиях в колонки высотой 20 и 40 см с диаметром 1,0 и 0,5 см соответственно помещались навески (4,5 г) воздушно-сухого ионита. В верхнюю часть колонки вводилось несколько миллилитров раствора, содержащего определенное количество исследуемого иона. Затем через колонку пропускалась бидистиллированная вода с $\text{pH} \sim 5$ (при поглощении ионов меди и цинка) или вода, подкисленная соляной кислотой до $\text{pH} \sim 3$ (при поглощении ионов железа). Если ионы при этом частично или полностью удерживались в ионите (контроль на выходе из колонки), они вымывались насыщенным раствором органической кислоты (растворимость кислот приводится в [3]) с анионом, одноименным с противоионом ионита. Все растворы пропускались через колонки со скоростью ~ 1 капля/с. Выходящий раствор собирался фракциями по 25 мл и анализировался на содержание ионов металла. По полученным данным строились выходные кривые.

Опыты проводились при температуре $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

Результаты и их обсуждение

На всех изученных солевых формах анионита АВ-17 $\times$ 2 сорбция ионов металлов резко возрастает с увеличением рН (рис. 1). Следовательно, для количественного поглощения ионов металлов в хроматографическую колонку необходимо вводить раствор с возможно большим значением рН, для вымывания — с минимальным значением рН. Верхний предел рН ограничивается кислотностью, при которой в осадок начинают выпадать гидроксиды металлов за счет гидролиза. Нижний предел рН определяется кислотностью раствора, при которой в осадок выпадают свободные органические кислоты, растворимость которых в воде невелика [3], а при подкислении раствора еще более уменьшается.

Из рис. 1 видно, что относительное увеличение сорбции ионов металлов с ростом рН на изученных солевых формах примерно одинаково: кривые зависимости сорбции от рН проходят почти параллельно. При

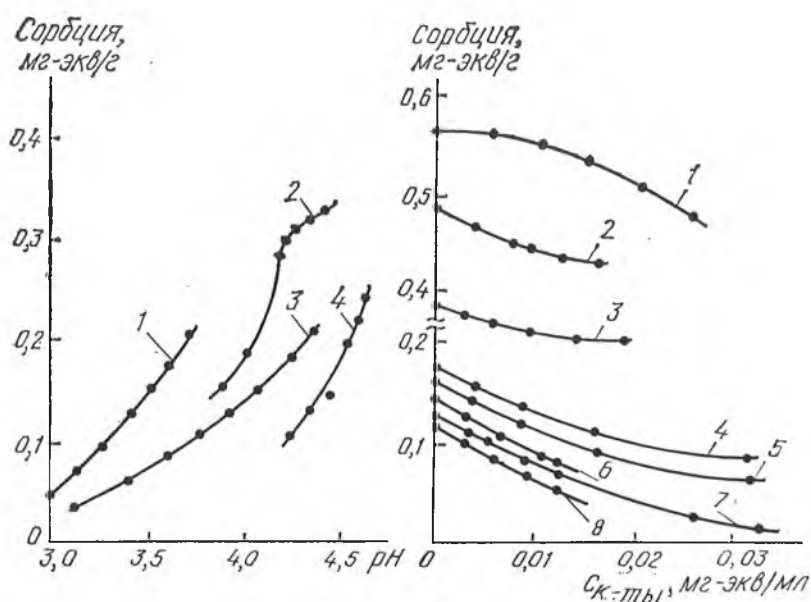


Рис. 1. Сорбция ионов меди из растворов хлоридов (1, 3) и ацетатов (2, 4) на диоксибензойной (1, 2) и салициловой (3, 4) формах анионита в зависимости от pH

Исходная концентрация Cu^{2+} — $2,52 \cdot 10^{-2}$ мг-экв./мл

Рис. 2. Сорбция ионов Fe^{3+} (1—3, 7) и Cu^{2+} (4—6, 8) из растворов хлоридов (1—4, 6, 7) и ацетатов (5, 8) на диоксибензойной (1, 4, 5), салициловой (2, 6, 8), бензойной (3) и галловой (7) формах анионита в зависимости от концентрации соответствующей органической кислоты во внешнем растворе.

Исходная концентрация Fe^{3+} — $3,12 \cdot 10^{-3}$; Cu^{2+} — $2,45 \cdot 10^{-2}$ мг-экв./мл

зафиксированном pH сорбция ионов металлов возрастает в ряду: галловая форма < салициловая < диоксибензойная < бензойная (рис. 1, а также [1]), т. е. нет однозначной зависимости величины сорбции от числа оксигрупп в анионе органической кислоты. Сорбция ионов меди из растворов хлоридов несколько больше, чем из растворов ацетатов при том же значении pH (рис. 1), что, по-видимому, связано с образованием ацетатных комплексов меди во внешнем растворе более прочных, чем хлоридные [3].

Сорбция ионов железа значительно больше сорбции ионов меди (рис. 2). Ионы цинка, менее склонные к комплексообразованию по сравнению с ионами железа и меди [4], ионитом в галловой форме вообще не поглощаются. Это подтверждает сделанный ранее [1] вывод о том, что решающим фактором при поглощении ионов металлов анионитом, модифицированным карбоновыми кислотами, является прочность образующихся в фазе ионита комплексов.

Указанные зависимости сорбции ионов металлов от природы органического противоиона в ионите, аниона соли во внешнем растворе и природы сорбируемого иона металла наблюдались также при исследовании систем с переменной концентрацией органической кислоты во внешнем растворе (рис. 2).

Из рис. 2 видно, что в изученных системах сорбция ионов металлов уменьшается с увеличением концентрации органической кислоты во внешнем растворе. Однако возможность использования бензойной и оксидбензойных кислот в качестве элюентов ограничены, так как, во-первых, при небольшом изменении концентрации кислоты сорбция ионов металлов во всех случаях меняется незначительно (см. рис. 2) и, во-вторых, изменение концентрации кислот в широком диапазоне невозможно из-за ограниченной растворимости их в воде. Очевидно, что до-

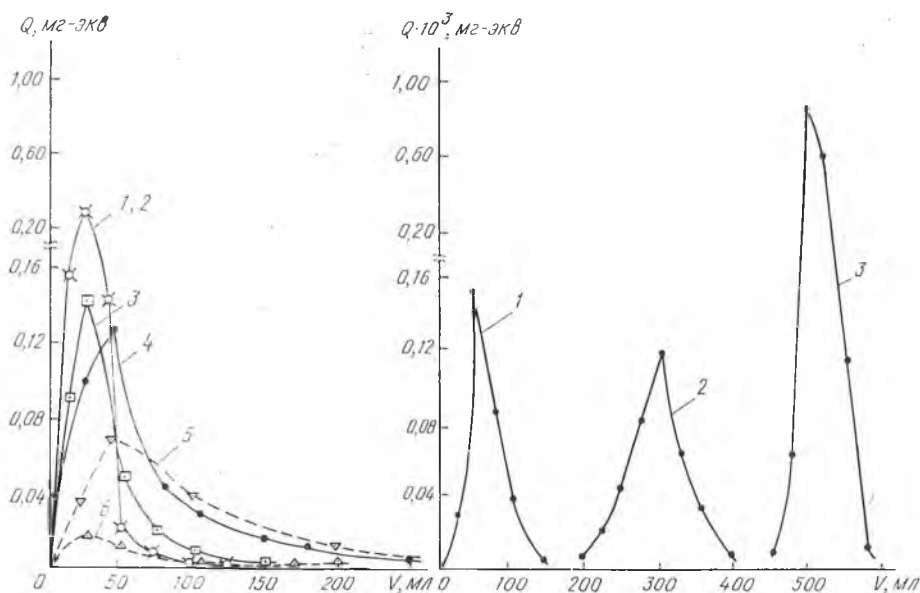


Рис. 3. Выходные кривые ионов Zn^{2+} (1, 2) и ионов Cu^{2+} (3—6) для салициловой (1, 3, 5) и бензойной (2, 4, 6) форм ионита при вымывании дистиллированной водой (1—4) и насыщенными растворами соответствующих кислот (5, 6). Исходные количества ионов Zn^{2+} — 0,402; Cu^{2+} — 0,492 мг-экв

Рис. 4. Выходные кривые ионов Zn^{2+} (1), Cu^{2+} (2), Fe^{3+} (3) при разделении их из смеси на диоксibenзойной форме ионита.

Элюент для Zn^{2+} — дист. вода; Cu^{2+} — насыщенный раствор диоксibenзойной кислоты; Fe^{3+} — 2н. раствор NaCl (pH ~ 2). Исходные количества ионов Zn^{2+} — $4,11 \cdot 10^{-4}$; Cu^{2+} — $3,02 \cdot 10^{-4}$; Fe^{3+} — $3,05 \cdot 10^{-3}$ мг-экв

статочно эффективно этими кислотами можно вымывать из ионита только те ионы, которые удерживаются им не очень прочно.

Это подтверждается выходными кривыми ионов металлов (рис. 3, 4). Из колонки 20×1 см ионы меди удается полностью вымыть только насыщенным раствором органической кислоты (см. рис. 3, кривые 5, 6), а ионы железа кислотами совершенно не вымываются. Ионы цинка, наоборот, количественно вымываются даже небольшим объемом бидистиллята (см. рис. 3, кривые 1, 2). Ионы меди в этих условиях также частично вымываются (см. рис. 3, кривые 3 и 4). Таким образом, полное разделение ионов меди и цинка не достигается. Возможно разделение пар ионов: Zn^{2+} — Fe^{3+} и Cu^{2+} — Fe^{3+} . Для этой цели наиболее пригодны салициловая и галловая формы, на которых менее прочно удерживаются ионы Zn^{2+} и Cu^{2+} , вымываемые первыми. Однако в присутствии галловой кислоты в растворе осложняется определение ионов металлов [1].

На более длинной колонке ($40 \times 0,5$ см) удается количественно произвести разделение тройной смеси ионов (см. рис. 4). Элюентом для ионов железа служит раствор NaCl, подкисленный соляной кислотой до pH ~ 2, который полностью вытесняет анионы органических кислот из анионита и вместе с ними — ионы железа. Чтобы железо не удерживалось в колонке в виде анионных хлоридных комплексов, концентрация хлорид-иона в последних порциях промывной жидкости (~ 50 мл) понижалась до 0,01 н.

Следует подчеркнуть, что достаточно эффективно данным методом можно разделить лишь микрограммовые количества ионов металлов, так как с ростом концентрации соли металла возрастает анионный обмен [1].

Таким образом, применение бензойной и оксibenзойных кислот для хроматографического разделения ионов металлов на анионите в форме анионов соответствующей кислоты эффективно в интервале pH = 1,5—4,5

при соблюдении определенных параметров хроматографической колонки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зимица И. Ф., Поляк Н. А., Птица Н. А., Игнатович И. А.—Ж. аналит. химии, 1980, т. 35, с. 440.
2. Иванчев Г. Дитизон и его применение.—М., 1961, с. 153.
3. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналит. химии.—М., 1979, с. 68, 328.
4. Некрасов Б. В. Основы общей химии.—М., 1970, т. 3, с. 240.

Поступила в редакцию
02.02.81.

Кафедра аналитической химии

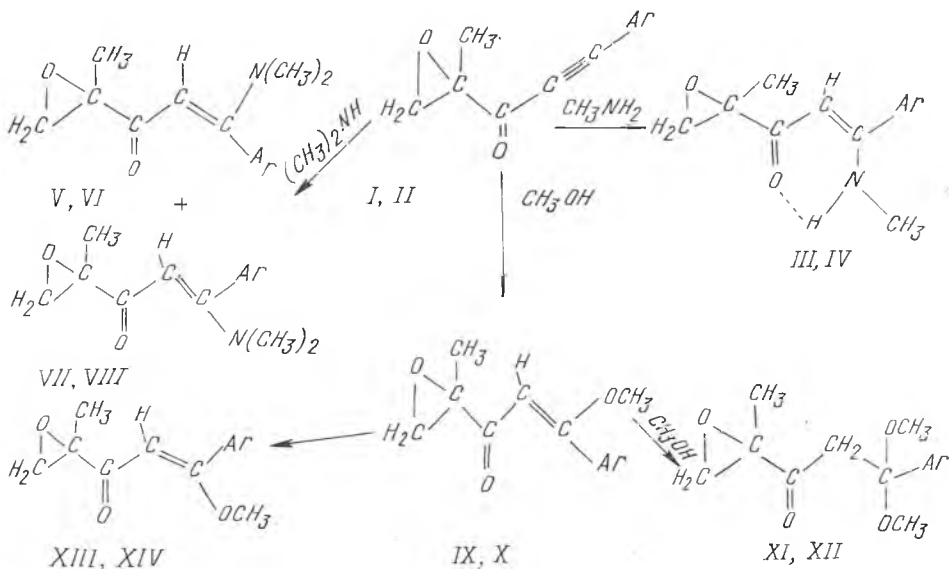
УДК 547.333+547.361

А. М. ЗВОНКО, Н. М. КУЗЬМЕНКО,
И. Г. ТИЩЕНКО, Л. С. СТАНИШЕВСКИЙ

ПРИСОЕДИНЕНИЕ НИЗШИХ АМИНОВ И МЕТИЛОВОГО СПИРТА К β -АРИЛПРОПИНОИЛОКСИРАНАМ

Реакция β -арилакрилоилоксиранов с первичными и вторичными аминами в протонных растворителях происходит с раскрытием оксиранового цикла [1, 2]. В то же время нуклеофильное присоединение также характерно для ацетиленовых кетонов, тройная связь которых активирована сопряжением с карбонильной группой [3]. С целью выяснения относительной реакционной способности оксиранового цикла и тройной связи ацетиленовых эпоксикетонов [4] в реакциях с нуклеофильными реагентами в настоящей работе изучено взаимодействие 5-арил-2-метил-1,2-эпоксипентин-4-онов-3 с метил- и диметиламином и метиловым спиртом.

Установлено, что 5-арил-2-метил-1,2-эпоксипентин-4-оны-3 I, II быстро присоединяют метиламин при 18–20 °С в метаноле с образованием Z-5-арил-4-метиламино-2-метил-1,2-эпоксипентен-4-онов-3, III, IV.



I, III, V, VII, IX, XI, XIII — Ar = Ph; II, IV, VI, VIII, X, XII, XIV — Ar = 3-BrC₆H₄.

Z-Конфигурация енаминокетонов III, IV однозначно подтверждается химическим сдвигом NH (δ , 10,7 м. д.), имеющим характерную величину