

# СОЭКСТРАКЦИЯ ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ\*

И. П. АЛИМАРИН

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского и химический факультет  
Московского Государственного Университета им. М. В. Ломоносова

(Поступило в печать 25 июня 1969 г.)

## Введение

Одним из достоинств экстракционного метода до недавнего времени считалось отсутствие явления соэкстракции элементов; иначе говоря предполагалось, что если соединение одного элемента не экстрагируется органическим растворителем, а другого элемента экстрагируется, то первый элемент количественно остается в водной фазе и не влияет на экстракцию второго элемента. Эффект «высаливания» электролитом соединений металлов в органическую фазу в данном случае не рассматривается.

Однако к настоящему времени стало известно много случаев изменения коэффициентов распределения вследствие совместной экстракции элементов в виде комплексных соединений, как например: солей комплексных нитратов редких элементов или металлгалогенидных кислот и их ионных ассоциатов типа  $\text{H}^+\text{FeCl}_4^- \cdot \text{H}^+\text{J}_n\text{Cl}_4^-$  гетерополикислот с двумя разными центральными атомами или двумя лигандами.

В литературе отмечены случаи соэкстракции натрия с  $\beta$ -изопропилтрополоном цинка и никеля и др. Менее изученным является вопрос о соэкстракции внутрикомплексных соединений металлов с органическими лигандами. Обзор примеров по соэкстракции элементов с указанием на возможные механизмы этого явления для разного типа соединений приведен в работах [1, 2, 3].

В следующей таблице, составленной Золотовым [2] даны примеры соэкстракции элементов.

## Экспериментальные исследования

В своем докладе я рассмотрю более подробно новые случаи соэкстракции элементов в виде хелатов. Изучая совместно с Шаховой и Золотовым [6] разделение скандия и кальция путем экстракции  $\delta$ -оксихинолината скандия бензольным раствором реагента, мы столкнулись с явлением соэкстракции.

\* Предлагаю профессору Л. Ерден на 60-ый день рождения.

При рН 8—10 бензол почти не экстрагирует 8-оксихинолилат кальция, но хорошо экстрагирует 8-оксихинолилат скандия, алюминия, неодима, тория. Однако, в присутствии этих элементов кальций в значительных количествах также переходит в фазу бензола (рис. 1). С железом (III) такой соэкстракции кальция не наблюдалось.

Соэкстракция кальция увеличивается с ростом концентрации скандия, достигая предела при соотношении скандия к кальцию 3 : 1.

В исследованиях применялись растворы хлоридов концентрацией 1,5 мг/мл металла. Для контроля экстракции использовались радиоизотопы

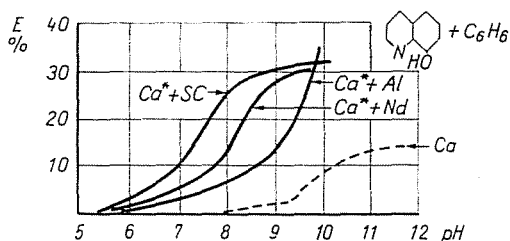


Рис. 1. Соэкстракция кальция с 8-оксихинолилатами скандия, неодима и алюминия

$\text{Sc}^{46}$  и  $\text{Ca}^{45}$ . Экстракция производилась 2% раствором 8-оксихинолина в бензоле. Для регулирования рН применялись буферные растворы (в интервале рН от 0 до 5,0 ацетатные, от 5,2 до 6,2 бифталатные и до 12,4 — боратные).

Таблица 1

Соэкстракция элементов

Соэкстрагир. элементы	Экстрагир. элементы	Реагенты и растворитель	Условия	Литература
Na	Zn	$\beta$ -изопропалон в $\text{CHCl}_3$	Слабощелочная среда	4
Ca	Zn	8-оксихинолин в $\text{CHCl}_3$	рН 8—9	5
Ca, Sr	Sc, Nd, Th, Al	8-оксихинолин в $\text{C}_6\text{H}_6$	рН 7—11	6
Na	Sz, Y	Пикролоновая кислота в метилциклогексаноне	рН 2—11	7
Ru	Cu	Масляная кислота в $\text{C}_6\text{H}_6$	—	8
W	Mo, V	Анилин	Растворы кислот	9
Rh, Ru, Pt	Pb	Метилизопропилкетон	HJ	8
Sb, Jn, Sn, Zu	Fe III	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	HCl, $\text{HВ}_2\text{HJ}$	10
Li, Cu, Mg, Al	Fe III	Кислород содержащие растворители	Хлоридные растворы	11
Cs, Ca, Sr, La	U	Кетоны	Нитратные растворы	12
Na	U	Этилацетат	тоже	13

Фазы перемешивались 3 минуты. Активность остатка после выпаривания органической фазы измерялась на торцовом счетчике.

Опыты по электрофорезу бензольного раствора с добавлением нитробензола, для повышения диэлектрической проницаемости, показали, что по видимому соэкстракция связана с образованием смешанного комплекса  $\text{Ca}(\text{ScOx}_4)_2$ . Следует отметить также интересное наблюдение, сделанное Медлиным [5], который изучая спектрофотометрическим методом соэкстракцию хлороформом 8-оксихинолиновых комплексов цинка и кадмия обнаружил увеличение поглощения света при 400 нм в присутствии ионов кальция (рис. 2).

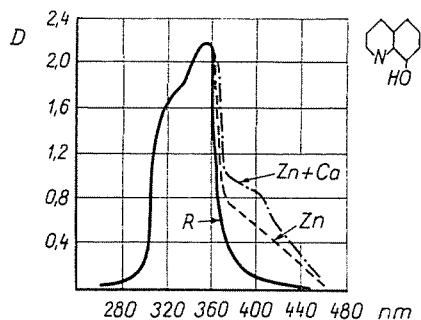


Рис. 2. Влияние кальция на экстракционно-фотометрическое определение цинка 8-оксихинолином

Изучение поведения только отдельных элементов может привести к неправильным выводам. Так например, Жентри и Шерингтон [14] на основании данных по экстракции 8-оксихинолинов кальция и алюминия указали на отсутствие влияния кальция при спектрофотометрическом определении алюминия, тогда как наши исследования по экстракции смеси ионов алюминия и кальция с применением радиоизотопа кальция показали, что небольшое его количество соэкстрагируется с алюминием.

Другой еще более интересный случай соэкстракции двух элементов был обнаружен нами совсем недавно. Изучая совместно с Гибало и Пигагой [15] экстракцию внутрикомплексных соединений скандия и железа (III) с 0,0'-диоксиазосоединениями, содержащими одну сульфогруппу — «Люмогаллион ИРЕА» (I), «Магнизон ИРЕА» (II) и «Кислотный однохром бордо С» (III) (рис. 3), мы обнаружили, что комплексные соединения скандия, иттрия, церия и других редкоземельных элементов, а также железа не экстрагируются диэтиловым эфиром или эта экстракция происходит в незначительной степени.

Если же взять смесь двух катионов, например,  $\text{Sc—Ce}$ ,  $\text{Se—Y}$ ,  $\text{Sc—Fe}$  или  $\text{Fe—U}$  и добавить раствор одного из указанных реагентов, то при соответствующем рН наблюдается значительная соэкстракция обоих элементов,

которая обнаруживается как с помощью радиоактивных изотопов, так и по поглощению света комплексными соединениями. Сказанное наглядно подтверждается приводимыми рисунками 4, 5, 6. Явление соэкстракции наблюдалось при применении в качестве экстрагентов дибутилового, диизопропилового эфиров, амилацетата, бутилацетата и изоамилового спирта.

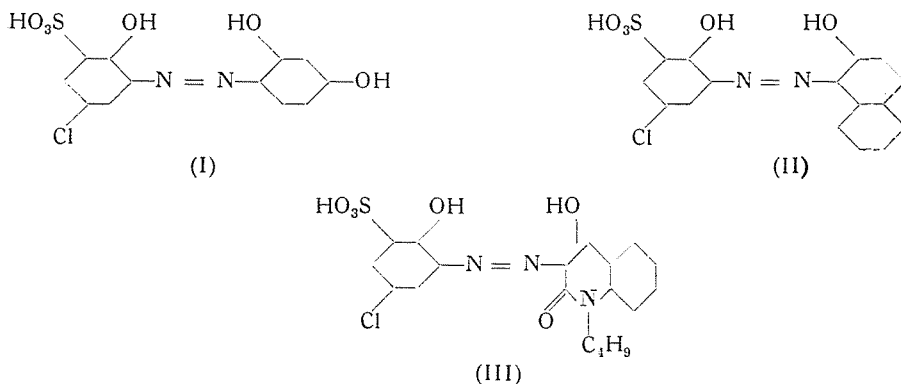


Рис. 3. Строение органических реагентов

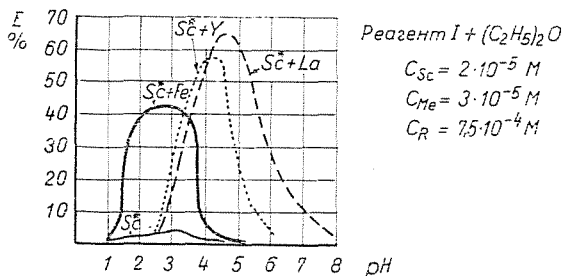


Рис. 4. Соэкстракция скандия с железом (III), иттрием и лантаном в виде комплексных соединений с «люмогаллионом ИРЕА». Экстрагент диэтиловый эфир.  $C_{Sc} = 2 \cdot 10^{-5} M$ ,  $C_{Me} = 3 \cdot 10^{-5} M$ ,  $C_R = 7,5 \cdot 10^{-4} M$

Процент экстракции зависит от pH раствора и достигает максимума приблизительно в области pH, соответствующей началу гидролиза солей элементов.

Интересен еще и тот факт, что если приготовить отдельно два раствора комплексных соединений, например скандия и церия отдельно, и добавить эфира, то экстракции не наблюдается, после смешения этих двух растворов происходит экстракция смешанного комплекса и эфирный экстракт окрашивается в соответствующий цвет.

Другие двух- трех- и четырехвалентные элементы: магний, кальций, бериллий, кобальт, алюминий, хром, индий, галлий и торий на процент

экстракции скандия не влияют. Смешанные комплексы скандия и железа в сочетании с другими металлами были выделены из органической фазы в кристаллическом состоянии и проанализированы, их состав соответствовал  $M_1 : M_2 : R = 1 : 1 : 2$ , кроме того такое же соотношение получено методом изомолярных серий. Вероятно в данном случае имеет место образование двухядерных смешанных комплексов типа  $R > M_1-O-M_2 < R$ .

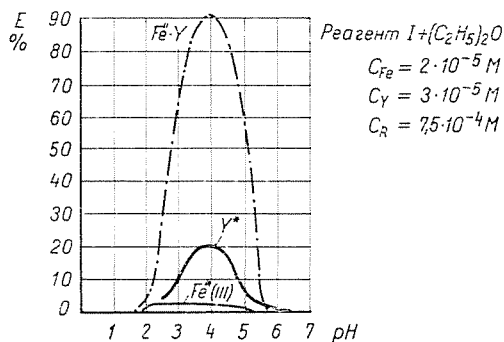


Рис. 5. Созэкстракция железа с иттрием в виде комплексного соединения с «люмогаллином ИРЕА». Экстрагент диэтиловый эфир.  $C_{Fe} = 2 \cdot 10^{-5} M$ ,  $C_Y = 3 \cdot 10^{-5} M$ ,  $C_R = 7,5 \cdot 10^{-4} M$

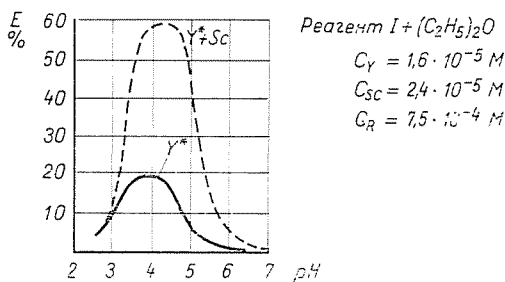


Рис. 6. Созэкстракция иттрия с скандием в виде комплексного соединения с «люмогаллином ИРЕА». Экстрагент диэтиловый эфир.  $C_Y = 1,6 \cdot 10^{-5} M$ ,  $C_{Sc} = 2,4 \cdot 10^{-5} M$ ,  $C_R = 7,5 \cdot 10^{-4} M$

### Заключение

Приведенные факты свидетельствуют, что созэкстракция металлов может происходить и в других системах, но исследователи не обращали должного внимания. Это иногда происходит еще и потому, что изучение экстракции часто проводится для каждого элемента в отдельности и без применения радиоактивных изотопов.

Созэкстракция элементов большей частью является отрицательным фактором, особенно в случаях концентрирования следов элементов, когда вначале экстрагируется макрокомпонент.

### Резюме

На основе собственных и литературных данных обращено внимание на явления соэкстракции. Подробно обсуждены результаты соэкстракции скандия и кальция 8-оксихинолином в бензоле. Предположено, что соэкстракция связана с образованием смешанного комплекса  $\text{Ca}(\text{Sc}, \text{Ox}_4)_2$ . Была изучена соэкстракция различных редкоземельных элементов эфирами, ацетатами в зависимости от pH.

Соэкстракция может приводить к завышенным результатам анализа при экстракционно-фотометрическом определении вследствие увеличения светопоглощения. С другой стороны вероятно возможно использовать явление соэкстракции при концентрации следов, хотя в этом направлении еще не сделано первого шага.

Важной проблемой является изучение причин соэкстракции, установление взаимосвязи между составом и строением соэкстрагирующихся комплексных соединений, выяснение роли характера реагента на образование смешанных экстрагирующихся соединений.

В своем сообщении я хотел обратить ваше внимание на некоторые интересные, по моему мнению, данные по соэкстракции хелатов и на необходимость проведения исследований в этой области.

### Литература

1. Алимарин, И. П., Золотов, Ю. А., Шахова, Н. В.: Труды Комиссии по аналитической химии, **14**, 25. Издательство Академии наук СССР, Москва (1963).
2. Золотов, Ю. А.: Труды Комиссии по Аналитической химии, **15**, 4. Издательство «Наука», Москва (1965).
3. Золотов, Ю. А.: Экстракция внутрикомплексных соединений. Издательство «Наука», Москва (1968).
4. DYRSSEN, D.: Jour Inorg. Nucl. Chem., **8**, 291 (1958).
5. MEDLIN, W. L.: Anal. Chem., **32**, 632 (1960).
6. Шахова, Н. В., Алимарин, И. П., Золотов, Ю. А.: Доклады Академии наук СССР, **152**, 884 (1963).
7. NAVRATIL, O.—KOLARIK, Z.—COLLECTION, **26**, 3009 (1961).
8. WEST, P. W.—LYONS, T. G.—CARLTON, L. K.: Anal. Chim. Acta, **6**, 400 (1952).
9. Кузнецов, В. И., Титов, П. Д.: Доклады Академии наук СССР, **131**, 840 (1960).
10. Карабаш, А. Г., Мосеев, Л. И., Кузнецов, В. А.: Журнал неорганической химии, **6**, 1358 (1960); **8**, 1944 (1961); **4**, 994 (1961); 1720 (1964).
11. Серякова, И. В., Золотов, Ю. А.: Журнал неорганической химии, **9**, 187 (1964).
12. Вдовенко, В. М., Липовский, А. А., Кузина, М. Г.: Журнал неорганической химии, **4**, 2502 (1959).
13. RIPAŃ, R.—MIREL, C.—EGER, I.: Studii Şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R. Fil. Cluj, **12**, 61 (1961).
14. GENTRY, C. H.—SHERRINGTON, Z. G.: Analyst, **71**, 432 (1946).
15. Алимарин, И. П., Гибало, И. М., Пигага, А. К.: Доклады Академии наук (1969).

Проф. Иван Павлович Алимарин, кафедра аналитической химии, Химический Факультет МГУ им. М. В. Ломоносова. СССР, Москва, В—234. Ленинские горы.