

На правах рукописи

ГОДЫНА Наталья Федоровна

ИССЛЕДОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ФОРМ,
ОБРАЗУЕМЫХ В СИСТЕМЕ МЕТАЛЛ —
КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЙ РАСТВОРИТЕЛЬ —
ТРИХЛОРУКСУСНАЯ КИСЛОТА
И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В АНАЛИЗЕ
СПЛАВОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

(02.00.02 — аналитическая химия)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Работа выполнена на кафедре физической и органической химии Донецкого политехнического института.

Научный руководитель — кандидат химических наук, доцент *Уварова К. А.*

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор *Супрунович В. И.*; кандидат химических наук, доцент *Смирная В. С.*

Ведущая организация — Донецкий государственный университет.

Защита состоится *26* ноября 1992 г. на заседании специализированного совета Д 008.13.01 при Днепропетровском химико-технологическом институте по адресу: 320640, ГСП, г. Днепропетровск, 5, проспект Гагарина, 8.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Днепропетровского химико-технологического института.

Автореферат разослан «*8*» октября 1992 г.

Ученый секретарь
специализированного совета,
канд. хим. наук, доцент

МОЛЧАНОВА Н. Р.

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00816148 (S)

ЛННБ ім. В. Стефаніка
АН УРСР

Актуальность работы. Разработка и производство новых видов сталей и сплавов цветных металлов, увеличение доли промышленной продукции высокой категории качества неразрывно связаны с совершенствованием методов химико-аналитического контроля. Достоверность информации о химическом составе существенно повышается при применении методов, основанных на использовании различных аналитических сигналов.

ГОСТ-ы на методы анализа черных и цветных металлов свидетельствуют о том, что несмотря на широкое применение автоматизированных методов анализа, используемых химико-аналитическими службами металлургических заводов, методы, основанные на различных химических превращениях, не утратили своей актуальности.

Перспективным направлением поиска новых аналитических форм является исследование комплексообразования с разными реагентами в водно-органических растворах, содержащих органические кислоты, в частности трихлоруксусную кислоту. За счет увеличения констант распределения и молярных коэффициентов поглощения комплексов, образующихся в ее растворах, можно ожидать повышения чувствительности и селективности.

Настоящее исследование является частью работы, выполняемой в соответствии с планом государственной стандартизации-раздел "Метрولوجическое обеспечение народного хозяйства"

Цель работы. Целью данной диссертационной работы является исследование возможности получения и условий применения аналитических форм $Fe(III)$, $Mo(V)$, $Mo(VI)$, образующихся в растворах CCl_3COOH и CCl_3COONa .

Для выполнения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

-Исследовать комплексообразование $Fe(III)$, $Mo(VI)$, $Mo(V)$ в растворах CCl_3COOH и CCl_3COONa с различными лигандами.

-Изучить экстракцию $Fe(III)$ из трихлорацетатных растворов кислородсодержащими растворителями.

-Выбрать оптимальные условия определения Fe и Mo , разработать методики анализа, предусматривающие применение в качестве аналитических форм комплексов, образующихся в среде CCl_3COOH .

и CCl_3COONa .

-Аттестовать разработанные методики анализа и применить их для определения состава сплавов цветных и черных металлов.

Научная новизна. Впервые детально исследована экстракция ацидо-комплексов железа хлорсодержащими органическими растворителями и ТБФ из растворов трихлоруксунной кислоты. Установлено, что при уменьшении кислотности происходит переход от экстракции металлсодержащей кислоты к экстракции координационно сольватированной соли. На основе полученных данных предложены новые методы определения и отделения железа для сплавов различного состава.

Впервые исследовано комплексообразование молибдена с устойчивыми к действию кислот дитиокарбаминатами в растворах трихлоруксунной кислоты. Доказано ее дестабилизирующее действие на связи $\text{Mo}=\text{O}$ и $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$. Получены ранее неизвестные дитиокарбаминаты Mo(V) и Mo(VI) . Показано, что в отличие от большинства описанных в литературе комплексов Mo(V) с серосодержащими органическими лигандами дитиокарбаминат Mo(V) мономерен. Предложен новый вариант амперометрического титрования молибдена.

Практическое значение работы. Разработан комплекс методов спектрофотометрического и экстракционно-спектрофотометрического определения железа, позволяющих выполнить анализ при содержании его от 0,001 до 3% в сплавах различного состава, а также новый способ сброса макрокомпонента при анализе сплавов на основе железа. Предложен новый вариант амперометрического определения Mo гексаметилендитиокарбаминатом натрия в среде CCl_3COOH .

Дифференциальный спектрофотометрический метод определения 0,8-3% Fe , основанный на образовании в буферном растворе, содержащем CCl_3COOH и CCl_3COONa , координационно ненасыщенных ацетилацетонатов железа и экстракционно спектрофотометрический гибридный метод определения 0,001-0,02 и 0,02-0,08% Fe , основанный на предварительном концентрировании экстракцией смесью ТБФ- CCl_4 из раствора CCl_3COONa с последующим лигандным обменом CCl_3COO^- и SCN^- , аттестованы в НПО "Гипроцветметобработка" и использованы в аттестационном анализе образцов сплавов цветных металлов. Кроме того описанные методы внедрены на предприятии п.я. Г-4184, Днепропетровском государственном университете, заводе им. Коминтерна.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Результаты исследования распределения в двухфазных системах ТБФ- $\text{CCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ и МБК- $\text{C}_6\text{H}_6\text{-H}_2\text{O}$, содержащих CCl_3COOH , CCl_3COONa , Fe (III), и роль CCl_3COOH в экстракционном извлечении комплексов Fe(III) с другими лигандами.

2. Возможность и эффективность использования полученных аналитических форм для концентрирования и определения Fe в сплавах цветных металлов, а также для предварительного сброса макрокомпонента при анализе сплавов черных металлов.

3. Закономерности ионного обмена CCl_3COO^- и SCN^- в двухфазной системе ТБФ- $\text{CCl}_4\text{-H}_2\text{O}$, содержащей ионы Fe(III).

4. Образование Mo(V) и Mo(VI) с устойчивыми к действию кислот дитиокарбаминатами неописанных в литературе комплексных соединений, дестабилизирующее действие CCl_3COOH на связи Mo=O и Mo-O-Mo. Возможность получения в растворах CCl_3COOH новых аналитических форм для определения Mo.

Апробация работы и публикации. Основное содержание работы доложено на республиканской конференции "Ускоренные методы химического контроля промышленности" (Донецк, 1980), У Всесоюзной конференции "Органические реагенты в аналитической химии" (Киев, 1983), II Республиканской конференции по аналитической химии (Ужгород, 1985), III межвузовском совещании-семинаре по экстракции (Донецк, 1987), Всесоюзном научно-техническом совещании "Система выпуска стандартных образцов состава цветной металлургии". По материалам работы опубликовано 4 статьи, получено авторское свидетельство.

Объем работы. Диссертация изложена на 132 страницах машинописного текста, включает 24 рисунка, 14 таблиц и список литературы, состоящий из 125 наименований. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части и выводов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава представляет собой обзор литературы о свойствах и возможностях применения некоторых аналитических форм железа и молибдена. Анализ рассмотренных методов определения железа в

сплавах цветных металлов и других объектах показал их недоточную избирательность по отношению к элементам основы и преимущество гибридных методов, основанных на предварительном концентрировании экстракцией с последующим лигандным обменом и образованием аналитической формы непосредственно в органической фазе. Показана перспективность изучения влияния CCl_3COOH и CCl_3COONa при получении аналитических концентратов железа.

На основании сопоставления свойств дитиокарбаминатов молибдена обсуждена возможность увеличения числа координируемых дитиокарбаминат-ионов. Сделан вывод о целесообразности исследования комплексообразования Mo(VI) и Mo(V) с устойчивыми к действию кислот дитиокарбаминатами в растворах CCl_3COOH .

Вторая глава посвящена исследованию равновесий в двухфазных системах МБК- C_6H_6 - H_2O и ТБФ- CCl_4 - H_2O , содержащих CCl_3COOH и Fe(III) .

Особенностью рассматриваемых экстракционных систем является значительное изменение pH в процессе экстракции за счет извлечения молекулярных комплексов CCl_3COOH с активными органическими растворителями.

Исходя из исследования экстрактов, содержащих ТБФ и CCl_3COOH , методом ИК-спектроскопии и некоторых литературных данных о поведении этой кислоты в растворителях типа 1-2 дихлорэтана и высших спиртах для определения константы экстракции (K_{ex}) и сольватных чисел (n) принят способ расчета не учитывающий диссоциацию CCl_3COOH в органической фазе.

$$K = \frac{[\text{CCl}_3\text{COOH} n \text{S}^{\circ}]}{[\text{CCl}_3\text{COOH}] [\text{S}^{\circ}]^n} = D_z \cdot \frac{I}{[\text{S}^{\circ}]^n}, \text{ где}$$

$[\text{CCl}_3\text{COOH} n \text{S}^{\circ}]$ - концентрация молекулярных комплексов CCl_3COOH
 $[\text{CCl}_3\text{COOH}]$ - концентрация недиссоциированных молекул CCl_3COOH ,
 $[\text{S}^{\circ}]$ - концентрация активного органического растворителя ТБФ или МБК. Значек "o" обозначает органическая фаза. D_z - приведенный коэффициент распределения.

K_{ex} и n определяли графически из зависимости $D_z = f[S]$.
 D_z рассчитывали по результатам потенциометрического титрования водной и органической фаз раствором NaOH. Найденное значение K_{ex}

равно $1 \pm 0,04$ (для МБК) и $2 \pm 0,06$ (для ТВФ), и равно 2. Адекватность принятой модели проверяли расчетом константы диссоциации кислоты, основанном на интерпретации изотермы экстракции. Сопоставление найденных значений констант диссоциации с табличными позволяет считать правильным допущение об отсутствии диссоциации CCl_3COOH в органической фазе.

Закономерности извлечения железа в органическую фазу при экстракции МБК и ТВФ из растворов, содержащих CCl_3COOH и CCl_3COONa , изучали анализируя зависимости коэффициентов распределения (Д) и оптической плотности экстрактов (А) от кислотности, концентрации активного растворителя и трихлорацетата. Образование координационных связей Fe(III) с ионами CCl_3COO^- исследовали методом ИК спектроскопии в области характеристических частот поглощения фрагмента CO_2^- . В растворах ТВФ обнаружена интенсивная полоса поглощения при 1675 см^{-1} , которую можно отнести к ν_{AS} карбоксилат-иона в комплексе с Fe(III) .

Как очевидно из рис. 1 характер соединений, экстрагирующихся ТВФ при изменении pH меняется. Аналогичная картина наблюдается и при экстракции МБК. Методом сдвига равновесия установлено, что при pH 2,5 (МБК) и при pH 2,2 (ТВФ) в органическую фазу извлекается гидратированная и сольватированная металлосодержащая кислота $\text{HFe}(\text{CCl}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$, проявляющая свойства кислоты средней силы. В растворах МБК эта кислота полимеризована. При pH 3,9 (МБК) и pH 3,3 (ТВФ) экстрагируется координационно сольватированная соль $\text{Fe}(\text{CCl}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{S}$, где S-ТВФ или МБК. Спектры поглощения координационно сольватирован

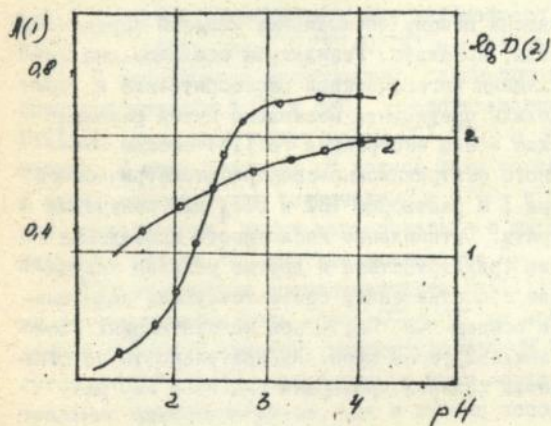
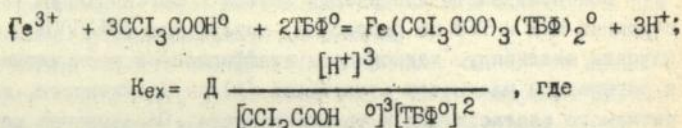


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения и оптической плотности экстракта от pH при экстракции I М ТВФ.

ных солей по сравнению с металлсодержащими кислотами характеризуются большими молярными коэффициентами поглощения, особенно при экстракции МБК.

Протекающий практически однозначно процесс экстракции Fe(III) ТБФ, при pH 2,7-3,3 может быть представлен уравнением:



D коэффициент распределения Fe(III) , значение которого определяли по экспериментально найденному содержанию Fe в органической и водной фазах. K_{ex} рассчитывали с учетом констант диссоциации и распределения CCl_3COOH .

Постоянство величины K_{ex} , вычисленное по приведенному выше уравнению, равно $(2,36 \pm 0,04) \cdot 10^2$, свидетельствует об адекватности изложенных выше представлений по экстракции Fe(III) из растворов CCl_3COOH .

Глава третья посвящена поиску оптимальных условий определения Fe в сплавах меди, никеля, кобальта. Результаты исследования экстракции кислородсодержащими органическими растворителями в присутствии CCl_3COO^- позволили предложить несколько путей решения этой проблемы. Это прежде всего экстракция Fe(III) смесью МБК- C_6H_6 для непосредственного экстракционно-спектрофотометрического определения и экстракция I M раствором ТБФ в CCl_4 для получения аналитического концентрата. Оптимальные кислотность проведения экстракции, концентрацию трихлорацетата и другие условия получения экстрактов подбирали сопоставлением соответствующих зависимостей для Fe и элементов основы- Cu , Co , Ni при концентрациях, соответствующих составу анализируемых проб. Избирательность по отношению к другим компонентам сплавов проверяли анализом ГСО различного состава.

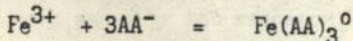
Показатели точности предлагаемых методик анализа определяли на базе ГСО. При обработке малых выборок ($n=3$) использовали приемы оперативного контроля точности результатов измерений. Допускаемье расхождения результатов параллельных определений ус-

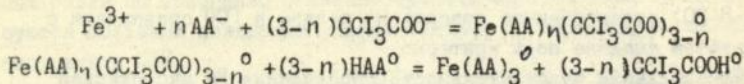
танавливали в соответствии с ГОСТ. При обработке больших выборок ($n = 8-20$) аттестованное содержание железа в ГСО сравнивали с результатом анализа по t критерию.

Максимальная чувствительность определения Fe экстракцией МБК из трихлорацетатных растворов достигается при pH 3,9 (начало экстракции 2,2). В органическую фазу извлекается координационно сольватированная соль. Си поглощающих свет соединений не образует, Co и Ni в органическую фазу не извлекаются. Определению не мешают 6000 кратные количества Cu, Co, Ni.

При экстракции I M раствором ТВФ оптимальные условия разделения Fe и Cu достигаются при pH 2,0-2,5 (pH начала экстракции 1,5). Co и Ni в органическую фазу не извлекаются. Этот процесс использован для получения аналитического концентрата, анализ которого выполняли различными реагентами, применяемыми при фотометрическом определении Fe (KSCN, о-фенантролином, ацетилацетоном), а также реагентами, применение которых для этих целей не описано (триацетилацетоном, ди-параметоксibenzoилметаном, 2-~~3~~-трибензоил-окс фенолакрилоилнафтолом). Исходя из чувствительности доступности и удобства эксперимента для дальнейшего рассмотрения выбраны KSCN (определение 0,001-0,1%) и ацетилацетон (определение 0,1-1%). В присутствии тиомочевины, связывающей некоторое количество соэкстрагированной Cu, и HNO_3 , предотвращающей восстановление Fe(III), лигандный обмен между CCl_3COO^- и SCN^- протекает количественно. В этих условиях pH водной фазы перед началом экстракции, а также концентрации тиомочевины и HNO_3 в растворе, применяемом для экстракции, могут варьироваться в широких пределах. Определению не мешают 10^5 кратные количества Cu, Co, Ni.

При экстракции ацетилацетоната Fe(III) активными органическими растворителями роль ионов CCl_3COO^- не исчерпывается возникновением буферной системы, поддерживающей pH на уровне 2-3. В присутствии CCl_3COO^- в органическую фазу могут извлекаться как нейтральные ацетилацетонаты, так и ионные ассоциаты, катионная часть которых представляет собой координационно ненасыщенные ацетилацетонаты, что способствует количественному извлечению железа при более низких концентрациях ацетилацетона. Экстракцию в присутствии CCl_3COO^- можно представить следующими уравнениями:





Здесь и далее HAA—ацетилацетон, AA⁻—ацетилацетонат-ион. Снижение концентрации ацетилацетона позволило уменьшить влияние меди и, в какой-то степени, упростить экстракционно-спектрофотометрический метод определения, основанный на экстракции ацетилацетоната железа в присутствии тиомочевины, маскирующей медь.

Заметная растворимость β-дикетонатов Fe в водно-спиртовых растворах, высокая избирательность определения в кислых средах и возможность использования буферной системы CCl₃COOH—CCl₃COONa для создания необходимых условий комплексообразования обусловила интерес к изучению возможности определения Fe без применения экстракции. Следует отметить, что несмотря на большой объем исследований, посвященных изучению β-дикетонатов железа, только в одной из ранних работ рассмотрено определение его в водном растворе. Выбор оптимальных условий определения в присутствии больших количеств Cu потребовал уточнения констант нестойкости комплексов Fe с ацетилацетоном. Характер зависимости кажущегося МКП ($\bar{\epsilon}$) от концентрации ацетилацетона при разных pH позволил выделить области концентраций лиганда, при которых протекают реакции:

$$\text{Fe}^{3+} + \text{HAA} = \text{FeAA}^{2+} + \text{H}^+; \quad \text{FeAA}^{2+} + \text{HAA} = \text{Fe}(\text{AA})_2^+ + \text{H}^+$$

В этой области концентраций для расчета ступенчатых констант устойчивости можно применить относительно простые методы.

β_1 и ϵ_1 рассчитывали по углу наклона и отрезку, отсекаемому на оси абсцисс зависимостью $\bar{\epsilon}/[\text{AA}]$ от $\bar{\epsilon}$. Для расчета β_2 и ϵ_2 определяли значения $\epsilon_2\beta_2$ и β_2 по наклону и отрезку, отсекаемому на оси ординат зависимостью $-\frac{I}{[\text{AA}]^2} + \frac{(\epsilon_1 - \bar{\epsilon})}{\bar{\epsilon} \cdot [\text{AA}]}$ от $I/\bar{\epsilon}$, $\bar{\epsilon}$ рассчитывали из значения оптической плотности и концентрации Fe.

Анализ диаграмм распределения комплексов Fe(III) с ацетилацетоном и спектров поглощения ацетилацетонатов Fe(III), Си(II) позволил оценить влияние элементов основы и выбрать оптимальные условия дифференциально-спектрофотометрического метода определения Fe в водно-спиртовых растворах без применения экстракции и от-

деления от основы.

Характеристика разработанных методов определения Fe, приведенная в табл. I.

Таблица I
Характеристика методов определения железа

Метод определения	МКП	Интервал определяемых содержаний Fe, %
Экстракция смесью МБК-С ₆ H ₆ , определение оптической плотности трихлорацетатного комплекса.	$(2,2 \pm 0,1) 10^3$	0,02-0,8
Экстракция I M раствором ТБФ в ССI ₄ , определение оптической плотности с ацетилацетоном.	$(3,0 \pm 0,09) 10^3$	0,1-0,8
Экстракция I M раствором ТБФ в ССI ₄ , лигандный обмен и определение оптической плотности с КЗСн.	$(1,8 \pm 0,1) 10^4$	0,001-0,02 0,02-0,08
Дифференциально-спектрофотометрический метод определения в водно-спиртовых растворах.		0,8-3

Глава четвертая посвящена использованию экстракции из трихлорацетатных растворов для сброса Fe при анализе сплавов на его основе. Количественная экстракция достигается при низкой кислотности и относительно низкой концентрации анионов, образующих экстрагируемый комплекс. Рассмотренный метод рекомендован для отделения Fe при определении 0,02-0,5% Ni в углеродистой стали.

Глава пятая посвящена исследованию комплексобразования Mo(V) и Mo(VI) с устойчивыми к действию кислот дитиокарбамиатами в растворах ССI₃СООН.

При концентрации ССI₃СООН 2 моль/л и более пирролидин-(ПрДТК), пиперидин-(ПДТК) и гексаметилендитиокарбамиаты (ГМДТК) натрия образуют с Mo(V) и Mo(VI) растворимые, экстрагируемые хлороформом соединения. Спектры поглощения экстрактов и водных растворов совпадают. Положение максимумом не зависит от характера заместителей у азота и от молярного отношения ДТК:Мо. Хроматограммы характеризуются наличием одной окрашенной зоны-коричневой для Mo(V) и оранжево-желтой для Mo(VI). Зависимости оптических плот-

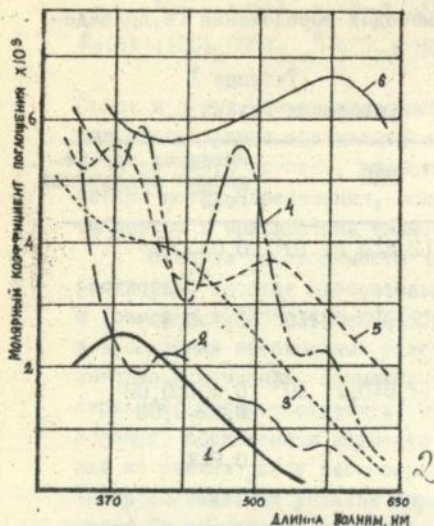


Рис. 2. Спектры поглощения дитиокарбаминатов Мо, полученных в растворах 3 М CCl_3COOH и описанных в литературе.

$\text{MoO}_2(\text{ДТК})_2$ (1), $\text{Mo}(\text{ДТК})_4\text{Vph}$ (2), $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{ДТК})_4$ (5), $\text{Mo}(\text{ДТК})_4$ (6), экстракты из раствора CCl_3COOH Mo(VI) (3), Mo(V) и Mo(IV) в присутствии $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ (4).

становлению Mo(VI) до Mo(V) избытком ДТК.

На рис. 2 приведены электронные спектры поглощения дитиокарбаминатов Mo(VI) и Mo(V) , полученных нами, в растворах CCl_3COOH , а также, заимствованные из литературы, спектры поглощения дитиокарбаминатов Mo(VI) , Mo(V) , Mo(IV) . Существенное отличие соединений полученных нами очевидно.

При попытке выделения индивидуальных соединений Mo(VI) и Mo(V) с ПДТК и ГМДТК вначале получены аддукты, которые согласно

ностей экстрактов и процентов извлечения Мо в органическую фазу от молярного отношения ДТК:Мо имеют резкие изломы при 4 для Mo(V) и 3 для Mo(VI) .

В растворах H_2SO_4 , HClO_4 и разбавленных растворах CCl_3COOH продукты реакции нерастворимы, характер спектров поглощения зависит от кислотности раствора, избытка дитиокарбамината и характера заместителей у азота. Хроматограммы характеризуются наличием нескольких окрашенных зон. Комплексообразование протекает ступенчато.

Интересна роль CCl_3COOH Введение незначительных количеств ее (0,01–0,1 моль/л) в хлорно-, серно- и даже серноокислые растворы Mo(V) приводит к сильному сдвигу процесса комплексообразования в сторону образования дитиокарбаминатов с молярным отношением ДТК:Мо равным 4. Введение CCl_3COOH в кислые растворы Mo(VI) препятствует вос-

данным потенциометрического и термогравиметрического исследования содержат от 15 до 20% CCl_3COOH и от 6 до 10% H_2O . Их хроматограммы характеризуются наличием одной окрашенной зоны.

В ИК спектрах аддуктов дитиокарбаминатов молибдена с CCl_3COOH обнаружено характеристическое поглощение свободной группы $\text{C}=\text{O}$. У ПДТК Mo(VI) при $1770, 1720 \text{ см}^{-1}$, у ГМДТК Mo(V) при $1750, 1720 \text{ см}^{-1}$; смещение ее в область низких волновых чисел указывает на образование нормальной $\text{N}-\text{S}$ связи или комплекса с переносом протона. Интенсивные полосы поглощения при 1500 см^{-1} у аддукта ПДТК Mo(VI) и при $1320, 1500 \text{ см}^{-1}$ у аддукта ГМДТК Mo(V) следует отнести к валентным колебаниям связи $\text{C}-\text{N}$, их положение свидетельствует о повышении кратности этой связи при переходе в координированное состояние и бидентатности дитиокарбаминных групп в исследуемых соединениях. В ИК спектрах дитиокарбаминатов Mo(V) не обнаружено полос поглощения, характерных для групп $\text{Mo}=\text{O}$ и $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$. В спектре аддукта ПДТК Mo(VI) к колебаниям группы $\text{Mo}=\text{O}$ уверенно можно отнести интенсивную узкую полосу при 930 см^{-1} . Появление полос поглощения при 1540 и 1560 см^{-1} у аддукта ПДТК Mo(VI) можно объяснить разными причинами. С одной стороны, в данном случае возможно расщепление $\nu_{\text{O}-\text{N}}$, объясняющееся неравноценностью дитиокарбаминных групп по отношению к группе $\text{Mo}=\text{O}$. С другой стороны, исходя из числа координированных дитиокарбаминных групп и степени окисления Mo логично предположить, что в состав исследуемого комплекса входит ион CCl_3COO^- .

Устойчивость к нагреванию и действию NaOH позволили получить нейтральные ПДТК и ГМДТК Mo(V) , их элементный состав подтверждает образование дитиокарбаминатов с молярным отношением ДТК: Mo = 4. Хлорид в выделенных соединениях не обнаружен. ИК спектры нейтральных комплексов содержат только полосы бидентатных дитиокарбаминных групп. Спектр ЭПР ГМДТК Mo(V) изотропен, он состоит из одиночной линии с параметрами $g = 1,982 \pm 0,0005$; $H = 17$. Электронные спектры хлороформных экстрактов имеют максимумы при 297, 400, 460 и 530 нм с МКП равными 64100 ± 200 , 5800 ± 100 , 5560 ± 100 , 1870 ± 50 .

Основываясь на отмеченном в ряде цитированных работ значительном переносе электронной плотности с атомов серы серосодержащего лиганда на Mo и, вызванной этим, дестабилизацией связей $\text{Mo}=\text{O}$ можно полагать, что в указанные дитиокарбаминаты входит группа $-\text{OH}$.

Глава шестая посвящена исследованию условий потенциометрического и амперометрического определения Мо дитиокарбаминами в растворах CCl_3COOH . Для этой цели выбрана реакция Mo(VI) с ПрДТК и ГМДТК натрия. Оптимальные значения потенциала индикаторного электрода установлены сопоставлением вольт-амперных характеристик растворов, содержащих дитиокарбаминаты натрия и молибдена. Эквивалентные точки кривых амперометрического и потенциометрического титрования соответствуют молярному отношению ДТК:Мо равному 3. Предложен новый вариант амперометрического титрования Мо, основанный на образовании ГМДТК Mo(VI) в 2 М растворе CCl_3COOH . Метод использован для анализа молибденсодержащих препаратов.

Глава седьмая посвящена аттестации методов определения Fe в сплавах цветных металлов. Сопоставление чувствительности и селективности методов, описанных в литературе и предлагаемых нами (см. табл 2) показывает, что метод экстракционно-спектрофотометрического определения, основанный на концентрировании Fe экстракцией 1 М ТБФ и лигандном обмене CCl_3COO^- с SCN^- , имеет преимущества как с точки зрения чувствительности так и с точки зрения селективности. Несомненный интерес имеет и дифференциально-спектрофотометрический метод определения Fe, основанный на образовании в водно-спиртовом растворе, содержащем CCl_3COOH и CCl_3COONa , координационно ненасыщенных ацетилацетонатов Fe. Его преимуществом является простота выполнения определения и высокие метрологические характеристики.

Указанные методы аттестованы. Полученные результаты приведены в табл 3.

Таблица 3

Метрологические характеристики методов определения железа

Показатели	Метод	
	Экстракционно-спектрофотометрический (0,001-0,02% Fe)	Дифференциально-спектрофотометрический (0,8-3% Fe)
Правильности	0,02	0,025
Воспроизводимости	0,05	0,20
Сходимости	0,20	0,21

Таблица 2

Сопоставление фотометрических методов определения железа

№	Аналитическая форма	Метод отделения или маскирования	МКП	Оптимальное содержание Fe в фотометрируемом растворе, мкг/мл.	Объект анализа, определяемая массовая доля, %	Селективность
1	2	3	4	5	6	7
1.	Тиоционат.	Предварительная экстракция 2-2 дипиридилон в присутствии CCl_3COOH .	$1,5 \cdot 10^4$	-	Сплав меди 0,01-0,07	-
2.	Ионный ассоциат тиоцианатного комплекса Fe(III) с трибензилэтил-аммонием.	Маскирование меди тиомочевинной. Экстракция 1-2 дихлорэтаном. Равновесие устанавливается медленно.	$2,79 \cdot 10^4$	2	Сплав меди 0,02-08	Не мешают в мг/мл - Al(0,06), Mn(I)
3.	Смешанный комплекс железа(III) с N-окси-N-фенил-N-(2-метил)фенил-бензамидина и тиоционата.	Маскирование меди тиомочевинной. Экстракция бензолем.	-	2,4	-	Не мешают в мг/мл Cu (19), Co(57)
4.	Смешанный комплекс Fe(III) с N-окси-N-фенил-N-о-хлорофенил-p-толуамидина и тиоционата.	-	$1,23 \cdot 10^4$	2,0	-	Допустимое массовое соотношение: Cu(5), Al(600), Co(800), Cd(1000)

продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7
5.	Тиоцианат.	Предварительная экстракция энантовой кислотой. Маскирование аминокислотной кислотой.	$1,9 \cdot 10^4$	0,4	Сплав меди-никеля Более 0,02	-
6.	Комплекс с тионом.	Маскирование лимоннокислым аммонием и тиосульфатом натрия.	$6,5 \cdot 10^3$	-	Сплав меди до 0,014	Допустимое массовое соотношение Cu(10000), Zn(4000), Al(1000), Mn(1500)
7.	Комплекс с фенилфлуороном сенсibilизированный трионом X.	-	$1,19 \cdot 10^5$	0,2	Сплавы меди, алюминия	-
8.	Комплекс с глицинкрезоловым красным. Определение проводят в 60% CCl_3COOH .	Маскирование тиомочевинной.	$2,5 \cdot 10^4$	0,6	Сплавы меди, цинка 0,0038-0,08	Не мешают в мг Zn(100), Sb(5) Co(3), Al, Mn(I)
9.	Предлагаемый метод. Тиоцианат.	Экстракция I M ТБФ в присутствии CCl_3COOH . Маскирование остатков меди тиомочевинной.	$1,8 \cdot 10^4$	0,25 или 1,25	Сплавы меди, никеля, кобальта 0,001-0,02 0,02-0,08	Допустимое массовое соотношение -Cu, Ni, Co, Mn, Zn(10000)

ВЫВОДЫ

1. Методами молекулярной спектроскопии в УФ, видимой и ИК областях спектра, электропроводности изучено распределение и комплексобразование в двухфазных системах МВК-С₆H₆-Н₂O, ТВФ-СCl₄-Н₂O, содержащих СCl₃COOH и ионы Fe(III). При изменении кислотности характер экстрагируемых соединений меняется. Из более кислых растворов экстрагируется комплексная металлсодержащая кислота $\text{HFe}(\text{CCl}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{SH}_2\text{O}$, при уменьшении кислотности - нейтральная координационно сольватированная соль $\text{Fe}(\text{CCl}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{S}$. Найдены константы экстракции СCl₃COOH и $\text{Fe}(\text{CCl}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{TVF}$.

2. Экстракция Fe(III) из р-ов СCl₃COOH кислородсодержащими органическими растворителями и ТВФ впервые использована в анализе. Предложен комплекс методов, позволяющих определять 0,001-3% Fe в сплавах цветных металлов.

3. Методами тонкослойной хроматографии, спектрофотометрии в видимой, УФ и ИК областях спектра, дериватографии, элементного анализа, ЭПР исследовано взаимодействие Mo(V) и Mo(VI) с устойчивыми к действию кислот дитиокарбаминатами в сильноокислых средах. Установлено существенное влияние СCl₃COOH на дестабилизацию связей Mo=O и Mo-O-Mo а также окислительно-восстановительное превращение Mo(VI) в Mo(V). Доказано образование мономерного дитиокарбамината Mo(V), представляющего собой комплекс с 4-мя бидентатными дитиокарбаминовыми группами, и дитиокарбамината Mo(VI), представляющего собой разнолигандный комплекс, содержащий 3 бидентатных дитиокарбаминовых группы. Указанные соединения в литературе не описаны.

4. Реакция комплексобразования Mo(VI) с дитиокарбаминатами в 2 М растворе СCl₃COOH использована для амперометрического определения Mo в молибденсодержащих продуктах.

5. Проведено сопоставление разработанных методов определения Fe с описанными в литературе. Экстракционно-спектрофотометрический метод определения 0,001-0,02 и 0,02-0,08% Fe а также дифференциально-спектрофотометрический метод определения 0,8-3% Fe аттестованы. Установлено соответствие экспериментальных показателей НТД. Методы применены при аттестации сплавов: МНЖ 302I, СФI; ЛА77-2У; ЛН65-5; ЛМЦКА58-2-I-I; ЛНМЦКО-9-5; ЛА68; МНО,6; ЛК80-3; ЛМЦ57-3-I-MHO; ЛМЦАЖК; С70-7-5-2-2-I; ЛКС66-I-5-3; ЛКНА80-I-I

Основное содержание диссертации опубликовано:

1. Экстракция железа(III) из растворов трихлорацетата натрия/ К.А.Уварова, Н.Ф.Годына, А.Г.Ефименко, В.В.Малова// В.кн.: Ускоренные методы химического контроля в промышленности.Тез. докл. Донецк, 1980, с.146-147.
2. А.с. 971802, МКИ⁵ G 01 21/77 /Способ экстракционно-спектрофотометрического определения железа/ К.А.Уварова, Н.Ф.Годына, А.Г.Ефименко, В.В.Малова.- № 294987I; заявл. 02.07.80; опубл. 07.II.82, Бюл. №4I.
3. Уварова К.А., Годына Н.Ф. Некоторые особенности экстракции из трихлорацетатных растворов// В.кн.: Органические реагенты в аналитической химии. Тез. докл. Киев, 1983,с.145.
4. Уварова К.А., Годына Н.Ф., Оратовская Е.В. Ускоренный спектрофотометрический метод определения железа в сплавах меди// Завод. лаб.-1984.-т.54, №4 с.17-18.
5. Уварова К.А., Годына Н.Ф., Козлова И.А. Экстракция железа и молибдена из растворов трихлоруксусной кислоты и трихлорацетата натрия// В кн.: II республиканская конференция по аналитической химии. Тез. докл. Ужгород, 1985, с.7I.
6. Уварова К.А., Годына Н.Ф. Экстракция железа(III) из трихлорацетатных растворов// Ж. анал. химии.-1985.-т.40, №9.-С. 1656-1659.
7. Уварова К.А., Годына Н.Ф. Экстракция трихлорацетата железа растворами трибутилфосфата// В кн.: Тр. III межвузовского совещания-семинара по экстракции. Тез. докл. Донецк, 1987, с. 14.
8. Уварова К.А., Годына Н.Ф. Особенности экстракции трихлоруксусной кислоты кислородсодержащими растворителями. Донецкий политех. институт.-Донецк, 1989.-4с. Деп. в УкрНИИТИ, 13.02.89, № 585.УК.89.
9. Уварова К.А., Годына Н.Ф., Козлова И.А. Некоторые особенности дестабилизации связей Mo=O при образовании дитиокарбаминатов// Ж. неорг. химии.-1989, т 34, №8.-с.2049-2054.



Подп. в печать 19.08.92. Формат 60×84¹/₁₆. Бумага типограф. Офсетная печать.
Усл. печ. л. 0,93. Усл. кр.-отг. 1,39. Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ 9-566.

Днепропетровский химико-технологический институт,
320640, ГСП, г. Днепропетровск, 5, пр. Гагарина, 8

ДМАПІ, 340050, Донецк, ул. Артема, 96

467394

AB 25.739

3