

O'zbekiston

# **K**ompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Узбекский научно-технический и производственный журнал  
**Композиционные материалы**

УДК:543.432:542.61:546.2

**ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ (II) И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЕЁ С 1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛОМ (ПАН) В ОРГАНИЧЕСКОЙ ФАЗЕ****Н.Т. Рахматуллаева, Ш.А. Муминжонов, А.Ш. Гиясов, С.М. Турабджанов, Л.С. Рахимва**

**Введение.** Широкое применение гетероциклических азосоединений для определения меди (II) различными методами обусловлено их преимуществами перед реагентами других классов: высокой чувствительностью к ионам меди, большой контрастностью реакции, отсутствием влияния буферных смесей различного состава, стабильностью оптической плотности комплекса во времени и др.

Азореагент ПАН используется не только как металлохромный индикатор, но и как чувствительный реагент для фотометрического определения меди [1]. Прочность образуемого с медью (II) комплексного соединения обусловлена наличием в его молекуле пятичленных циклов. Увеличение числа гетероатомов в диазосоставляющей мало влияет на чувствительность реагентов, если диазосоставляющая не содержит конденсированных колец. Введение нового гетероатома заметно меняет свойства реагентов. Введение заместителя брома в положение 5 существенно изменяет чувствительность реагентов. Изучена экстракция комплекса Cu (II) с ПАН хлороформом из хлоридных, бромидных, роданидных и ацетатных растворов. В интервале pH 1–4 медь (II) экстрагируется в виде комплексного соединения с соотношением Cu: ПАН : A = 1 : 1 : 1 (A – анион).

Лучшим реагентом на медь (II), чем ПАН, является 4-(2-пиридилазо) резорцин (ПАР). В широком интервале pH (до 12) образуются комплексы состава 1:1 и 2:1. Комплекс  $[CuR]^{+2}$  обладает интенсивным поглощением при 500 нм ( $\epsilon_{500} = 7,9 \cdot 10^4$ ), что позволяет спектрофотометрически определять медь при pH 9,8. Реакция Cu (II) с ПАР не является селективной, так как в этих условиях Ni, Co и Fe также образуют окрашенные продукты реакции. Поэтому актуальность представленной работы очевидна и современна. Поиск селективных и чувствительных аналитических методов определения меди (II) в сложных по химическому составу материалах является актуальной задачей.

**Экспериментальная часть.** Существующие фотометрические и экстракционно-фотометрические методы определения меди с использованием органических красителей обладают высокой чувствительностью, но малоизбирательны [2,3], так как комплексообразование меди (II) с азореагентами проводится в водной фазе. При этом многие сопутствующие ионы образуют соединения с указанными выше реагентами и экстрагируются совместно с медью.

Селективность определения ионов меди (II) пиридиновыми оксиазосоединениями повышается с помощью предварительной экстракции ионов меди (II) салицилальдоксимом для отделения их от сопутствующих элементов [4]. Эта методика также недостаточно избирательна, кроме того, длительна и не точна. Так как по этой методике после предварительной экстракции проводят операцию реэкстракции, затем опять экстракцию, при которой неизбежны потери. Из литературных данных известно, что для повышения селективности методов определения элементов применяют избирательную экстракцию бесцветных комплексов элементов инертными органическими растворителями, с последующим добавлением к экстракту органических красителей и комплексообразовании их непосредственно в органической фазе [5,6].

Исходный раствор меди (II) с концентрацией 2 мг/мл готовили из медного купороса ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ). Титр раствора установили потенциометрически титрованием с бихроматом калия [7]. Использовали хлороформный раствор ПАН. Спектры экстрактов комплекса меди (II) и реагента снимали на спектрофотометре СФ-26, оптическую плотность растворов измеряли на фотоэлектроколориметре КФК-2. pH растворов контролировали на pH-метре ЭВ-74.

Опыты показали, что медь (II) из раствора, содержащего  $H_2SO_4$  ( $HCl$ ,  $HNO_3$ ), роданид-ионов и диметилформамида (ДМФА), хорошо экстрагируется хлороформом. По данным экстракции меди (II) хлороформом в зависимости от концентрации  $H_2SO_4$ ,

роданид-ионов и ДМФА оптимальным условием процесса является: 1,5–2,5 М  $H_2SO_4$ ; 0,5–0,9 М роданид-ионов; 25–50 об. % (по объёму) ДМФА; продолжительность встряхивания фаз 10–15 с. При равных объемах водной и органической фаз медь (II) извлекается на 99,9 % без изменений до соотношения объемов фаз 10:1.

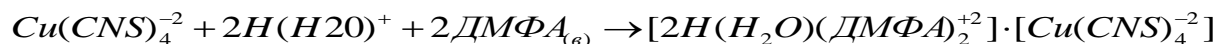
Для изучения механизма экстракции роданидного комплекса меди (II) определяли состав экстракта методом сдвига равновесия [8]. Концентрацию меди (II) в экстракте определяли фотометрическим методом с использованием реагента ПАН. Полученные данные, приведенные на рис. 1, показывают, что в билогарифмических координатах

$$\lg D_{Cu} - \lg [H^+]_{равн}, \lg D_{Cu} - \lg [CNS^-]_{равн},$$

$$\lg D_{Cu} - \lg [DMFA]_{равн} \quad (\text{где } D - \text{коэффициент}$$

распределения, С – равновесная концентрация, М) наблюдается прямолинейная зависимость с тангенсами угла наклона прямых, равными соответственно 2, 4 и 2.

Следовательно, медь (II) извлекается хлороформом в виде  $H_2 [Cu(CNS)_4]$ .



Условия комплексообразования меди (II) с ПАН в органической фазе. После экстракции меди (II) в оптимальных условиях, отделения водной фазы, добавления к экстракту хлороформного раствора ПАН, ацетатно-аммиачного буферного раствора, содержащего 2 %  $Na_2SO_3$ , 45 % КВг и встряхивания фаз 10–15 с, медь с ПАН взаимодействует в органической фазе. Установлено, что полное комплексообразование меди (II) с ПАН происходит в интервалах pH 3–10. Методом сдвига равновесия [8] определено, что медь (II) с ПАН взаимодействует в молярном соотношении 1:2 (рис. 2).



Комплекс меди с ПАН в хлороформе устойчив более 3 суток. Кажущийся молярный коэффициент поглощения комплекса меди с ПАН при  $\lambda_{max} = 540$  нм равен  $2,24 \cdot 10^4$ . Закон Бера соблюдается в интервале 1–200 мкг

Сольватное число в экстракте равно 2. Число гидратированных молекул воды, связанное с  $H_2 [Cu(CNS)_4]$  в экстракте, определенное методом Фишера [9], равно 2.

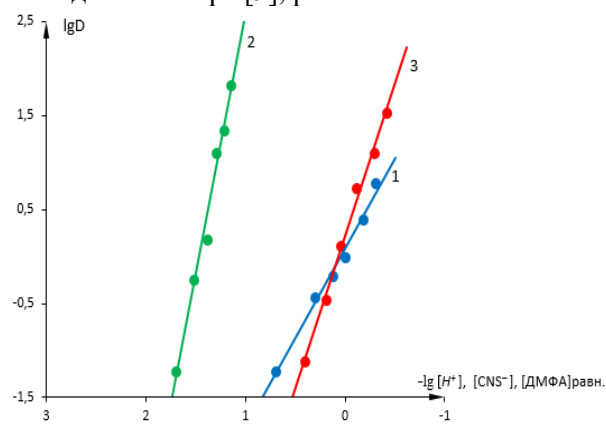


Рис. 1. Определение молярных соотношений меди (II) и  $[H^+]$ ,  $[CNS^-]$ ,  $[DMFA]_{равн.}$  в экстракте методом сдвига равновесия.  $C_{Cu} = 3,14 \cdot 10^{-5}$  М,  $A_{пр} = 0,70$

Таким образом, роданидный комплекс меди (II) из сильноокислой среды в присутствии ДМФА экстрагируется по гидратно-сольватному механизму [10]:

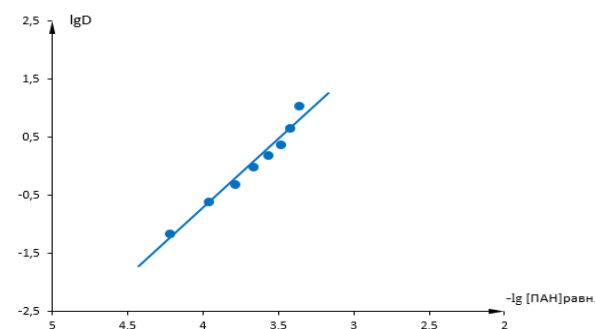


Рис. 2. Определение молярного соотношения меди (II) с ПАН в органической фазе методом сдвига равновесия.  $C_{Cu} = 4,72 \cdot 10^{-5}$  М,  $A_{пр} = 0,61$

Следовательно, реакция комплексообразования меди (II) с ПАН в органической фазе сокращенно может быть представлена схемой:

меди (II) в 10 мл экстракта. Воспроизводимость определений в пределах 2–5%. Построены три градуировочных графика в интервалах 1–30, 30–90, 90–200 мкг меди. Оптическую плотность

комплексов измеряли в кюветах с толщиной слоя 20, 10 и 3 мм.

Методика определения меди (II) в чистых растворах. В мерный цилиндр ёмкостью 25 мл с притертой пробкой вносили анализируемый раствор, содержащий 1–200 мкг меди (II), доливали 3,5 мл 5 М  $H_2SO_4$ , разбавляли водой до 6 мл, добавляли 1 мл 10 М KCN, 3,5 мл ДМФА, 5 мл хлороформа и встряхивали 10-15 с. Экстракт отделялся делительной воронкой, к экстракту приливался 5 мл 0,06 %-ного хлороформного раствора ПАН, 2 мл ацетатно-аммиачного буферного раствора, содержащего 2 %  $Na_2SO_3$ , 45 % КВг с pH 6,5 и встряхивался 10-15 с. Образовавшийся окрашенный комплекс в экстракте фильтровался через фильтровальную бумагу в кювету и фотометрировался относительно раствора холостого опыта, приготовленного аналогичным путем.

Для изучения селективности методов определения меди (II) с ПАН экстракцию проводили в присутствии посторонних ионов. В условиях экстракции меди (II) частично экстрагируются ионы  $Co^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $As^{+5}$ ,  $Mo^{+6}$ ,  $Ti^{+4}$ ,  $V^{+5}$ , однако в условиях комплексообразования меди с ПАН в органической фазе не образуют комплекс и не мешают определению. Мешающее влияние ионов Fe (III), Au (III) и W (VI) в больших кратных количествах устраняют добавлением NaF, аскорбиновой кислоты и винной кислоты соответственно. В присутствии ионов индия экстракт промывают раствором, содержащим 2,50 М  $H_2SO_4$ , 0,1 М NaI и 30 об. % (по объему) ДМФА. Изучено также влияние многих посторонних ионов, в которых большие кратные количества не мешали определению меди.

Таблица 1

Определение меди с ПААК в модельных растворах, составленных по типу стандартных цинко-свинцовых сплавов ( $n = 4$ ;  $p = 0,95$ )

Номер образца	Наименование и состав образца, %	Найдено железа, $\bar{x}$ , %	$S_r$	$\pm \Delta \bar{x} \cdot 10^2$	$\pm \frac{\Delta \bar{x}}{\bar{x}} \cdot 100$
M-150	Si – 0,065; Ni – 0,578; Pb – 58,74; Fe – 0,169; Sb – 0,0039; P – 0,0142; Zn – 39,3; Sn – 0,915; Cu – 0,065	0,0638	0,028	$\pm 2,869$	$\pm 4,96$
M-223	Fe – 0,81; Pb – 57,14; Ni – 1,11; Mn – 2,40; Sb – 0,092; Zn – 35,80; Sn – 0,69; Cu – 0,060	0,0609	0,021	$\pm 2,076$	$\pm 3,41$
M-205	Fe – 0,056; Pb – 69,59; Zn – 29,80; Bi – 0,016; As – 0,0208; Sn – 0,043; Cu – 0,062	0,00608	0,057	$\pm 0,350$	$\pm 5,73$
M-493	Fe – 0,054; Zn – 25,09; Pb – 74,22; Si – 0,420; P – 0,010; Bi – 0,022; Sn – 0,034; Cu – 0,024	0,0246	0,056	$\pm 0,219$	$\pm 0,89$

Разработанный метод экстракционно-фотометрического определения меди проверен в модельных растворах, составленных по типу стандартных цинко-свинцовых сплавов

(табл.1), а также при анализе руд и концентратов (таблица 2) Алмалыкского горно-металлургического комбината.

Таблица 2

Результаты определения меди с ПАН в полиметаллических рудах и концентратах ( $n = 4$ ;  $p = 0,95$ )

Наименование и № образца	Содержание Cu по паспорту, $(m \cdot 10^2)$ , %	$(\bar{x} \pm \Delta \bar{x}) \cdot 10^2$ , %	$S_r \cdot 10^2$	$\pm \frac{\Delta \bar{x}}{\bar{x}} \cdot 100$
Руда:				
616 – 18	57,00	$56,65 \pm 2,06$	2,29	$\pm 3,64$
617 – 18	19,00	$19,11 \pm 0,68$	2,25	$\pm 3,56$
Концентрат:				
388 – 19	8,00	$8,13 \pm 0,33$	2,58	$\pm 4,06$
385 – 19	5,30	$5,22 \pm 0,23$	2,87	$\pm 4,41$
392 – 19	2,00	$2,26 \pm 0,13$	4,86	$\pm 5,75$

**Заключение.** В результате исследования найдены оптимальные условия избирательной экстракции меди (II) инертными органическими растворителями и

комплексообразования её с ПАН непосредственно в органической фазе.

Выявлен механизм избирательной экстракции ионов меди (II) инертными органическими растворителями и

комплексообразование её с ПАН непосредственно в органической фазе.

Определен состав комплексов в экстракте, сделаны определенные выводы о повышении селективности и чувствительности фотометрических методов определения элементов.

Разработанный метод экстракционно-фотометрического определения меди (II) с азокрасителем ПАН, отличающийся от

существующих избирательностью, чувствительностью, простотой выполнения и экспрессностью, рекомендуется для анализа производственных растворов, сточных вод, руд, концентратов, пород и других сложных по химическому составу материалов, без предварительного отделения сопутствующих элементов непосредственно в органической фазе.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. В.Н. Подчайнова, Л.Н. Симонова. Аналитическая химия элементов. Медь. Гетероциклические азосоединения. – М.: Наука, 1990.
2. Н.Т. Тураханова, Ш.Т. Толипов. Новый реагент на основе хинолина (ХАФ) и некоторые свойства его // Узб. хим. ж. 1982, № 3, с. 21-25.
3. K.S. Stoyanov, D. Nonova. Экстракционно-спектрофотометрическое определение меди в алюминиевых сплавах с помощью 2-(5-бром-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенола // Доклад Болг. АН, 1985. Т. 38. № 3, с. 329-332.
4. I. Dohl. The application of salicylaldehyde insolvent extraction. Part II. Spectrophotometric determination of copper with 2-(5-nitro-2-pyridylazo)-1-naftol after separation with salicylaldehyde. – Anal. Chim. Acta., 1972, V. 62, № 1, p. 145-152.
5. Н. Рахматуллаев, Б.Г. Закиров. Избирательное экстракционно-фотометрическое определение олова (IV) 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом. // Журн. Аналит. химии. – 1980. – Т. 35. – № 2, с. 282-288.
6. С.М. Турабджанов, Л.С. Рахимова, В.У. Отакузиева, И.К. Каюмова, А.Ш. Гиясов // Избирательное экстракционно-фотометрическое определение золота (III) непосредственно в органической фазе // Universum; “Химия и биология” № 8 (62), 2019, с. 22-28.
7. А.П. Крешков. Основы аналитической химии. М.: Химия, 1970. Том № 3, с. 69-70.
8. М.И. Булатов, И.П. Калинин. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1976, с. 224.
9. Дж. Митчелл, Д. Смит. Акватметрия. М.: Химия, 1980, с. 345-354.
10. Ю.А. Золотов, Б.З. Иофа, Л.К. Чучалин. Экстракция галогенидных комплексов металлов. М.: Наука, 1973, с. 25, 59.

**Kalit so‘zlar:** tanlovchan ekstraksiyalash, inert organik erituvchilar, kompleks hosil qilish, organik azo bo‘yoqlar, sezgirlik, optik zichlik, molyar nur yutilish koeffitsiyenti.

O‘tkazilgan tadqiqotlarda fotometrik aniqlashlarning selektivligi va sezgirligini oshirish yo‘llariga katta e‘tibor berildi, chunki bu analitik xususiyatlar analitik kimyo amaliyotida muhim rol o‘ynaydi. DMF ishtirokida mis ionlarining rodanid komplekslarini inert organik erituvchilar bilan tanlab olish shartlari va bevosita organik fazada PAN bilan kompleks hosil qilish shartlarini o‘rgandik. Tadqiqotlar shuni ko‘rsatdiki, mis (II) kuchli kislotali muhitdan rodanid ionlari va DMF ishtirokida xloroform bilan tanlab olinadi. Fazalar 10-15 sekund chayqalganda, mis (II) 99,9 % ga 10:1 fazali hajm nisbatlarini o‘zgartirmasdan olinadi. Misni PAN yordamida ekstraksiya-fotometrik aniqlashning ishlab chiqilgan usuli standart rux-qo‘rg‘oshin qotishmalari turiga ko‘ra tuzilgan namunaviy eritmalarda, shuningdek, Olmaliq kon-metallurgiya kombinatining rudalari va konsentratlarini dastlabki ajratmasdan tahlil qilishda sinovdan o‘tkazildi. hamrohlik qiluvchi elementlardan. Olingan ma‘lumotlar aniqlash jarayonining ishonchliligi va to‘g‘riligini ko‘rsatadi.

**Ключевые слова:** избирательная экстракция, инертные органические растворители, комплексообразование, органические азокрасители, чувствительность, оптическая плотность, молярный коэффициент поглощения.

В проведенных исследованиях было уделено большое внимание способам повышения избирательности и чувствительности фотометрических определений, так как эти аналитические характеристики играют важную роль в практике аналитической химии. Нами исследованы условия избирательной экстракции роданидных комплексов ионов меди в присутствии ДМФА инертными органическими растворителями и условия комплексообразования с ПАН непосредственно в органической фазе. Исследования показали, что медь (II) из сильноокислой среды в присутствии роданид-ионов и ДМФА избирательно экстрагируется хлороформом. При 10-15 секундном встряхивании фаз медь (II) извлекается на 99,9 % без изменения до соотношений объемов фаз 10:1.

## СОДЕРЖАНИЕ

## 1. Химия и физикохимия композиционных материалов и нанокompозитов

<b>Р.И. Абдуллаева, В.С. Туляганова, Р.Х. Пирматов, С.С. Негматов, Г.Ф. Валиева, Ш.А. Аззамова.</b> Петрографическое исследование фазового состава опытных образцов электрокерамических композиций.....	3
<b>А.М. Эминов, И.Р. Байжанов, М.Т. Боймуродова, Д.С. Джабберганов, М.У. Насиров.</b> Физико-химические процессы образования алюмосиликатной керамики.....	8
<b>Д.Й. Хакимова, М.Э. Икрамова, Н.С. Абед, С.С. Негматов, А.Н. Бозоров.</b> Исследование физико-химических свойств марганецсодержащих руд.....	12
<b>Н.Б. Кадырова, А.А. Абдурахимов, Р.Ж. Эшметов, Д.С. Сагдуллаева, М.И. Карабаева.</b> Изучение коллоидно-химических свойств полученных моющих средств.....	14
<b>И.Б. Хакимов, З.Р. Обидов, А.Н. Тураев.</b> Окисление сплава Zn22Al, легированного хромом.....	17
<b>Б.К. Шайкулов, Ф.Н. Нуркулов, А.Т. Джалилов.</b> Акрил ва азот саклаган органик мономерлар асосида олинган сополимерларни физик-кимёвий хусусиятларини тадқиқ этиш.....	21
<b>С.Н. Асатов, А. Шодиёв, Т. Халимжонов.</b> Особенности условий восстановления трехокси молибдена водородом.....	24
<b>Д.З. Эшметова, А.Н. Бобокулов, А.У. Эркаев, М.С. Джандуллаева.</b> Изучение некоторых физико-химических свойств системы Et <sub>2</sub> NH-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O.....	27
<b>С.Т. Содиков.</b> Геохимические особенности Жамской площади.....	30
<b>О.Х. Расулов, А.А. Маматалиев, Ш.С. Намазов, Ф.А. Ибатов.</b> Модифицированная известково-аммиачная селитра с добавкой сульфата аммония и реологические свойства её расплавов.....	36
<b>Н.Т. Рахматуллаева, Ш.А. Муминжонов, А.Ш. Гиясов, С.М. Турабджанов, Л.С. Рахимва.</b> Избирательное экстракционное извлечение меди (II) и комплексообразование её с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН) в органической фазе.....	40
<b>К.К. Кадирбекова.</b> Экспериментальные исследования фазового, химического состава и свойств покрытий на основе Zr-Nb.....	44
<b>Н.У. Пулатова, О.С. Максумова.</b> Таркибида турли функционал гурухлар тутган гетероциклик бирикмалар асосида сополимерлар синтези.....	47
<b>У.А. Сафаев, П.Х. Расулева, З.Т. Карабаева, З.М. Агзамова.</b> Новые возможности извлечения йода из пластовых вод с использованием ионогенных сорбентов.....	50
<b>Х.А. Адинаев, З.Р. Қодирова.</b> PbO-R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> системаси асосида рангли шиша синтези ва физик-кимёвий хоссалари.....	53
<b>С.К. Юсупов, Ф.М. Юсупов, Н. Ёдгаров, Г.А. Байматова, С.У. Халилов.</b> Синтез новых вспенивателей для извлечения драгметаллов из угля.....	56

## 2. Физико-механика и трибология композиционных материалов

<b>С.С. Негматов, Ш.В. Рахимов, К.М. Иноятгов, Н.О. Умирова, К.С. Негматова, Н.С. Абед, С.К. Имомназаров, Ё.С. Раджабов, М.А. Абдуразаков, Т.У. Улмасов, З.У. Махаммаджанов, Ш.А. Бозорбоев, С.У. Султонов.</b> Влияние природы, вида и содержания органоминеральных наполнителей на адгезионную прочность при формировании покрытий.....	59
<b>К.С. Негматова, Ш.В. Рахимов, Н.С. Абед, Н.О. Умирова, Т.У. Улмасов, К.М. Иноятгов, З.У. Махаммаджанов, Ё.С. Раджабов, М.А. Абдуразаков, С.К. Имомназаров, С.У. Султонов, Ш.А. Бозорбоев.</b> Влияние вида, морфологии твердой поверхности субстрата -металлической подложки на адгезионную прочность полимерных покрытий.....	64
<b>Дж.С. Файзуллаев, К.С. Негматова, Р.Х. Пирматов, С.С. Негматов, М.Э. Икрамова.</b> Влияние ванадия на механические и эксплуатационные свойства свариваемой арматурной стали класса А500С.....	68
<b>С.С. Негматов, Н.С. Абед, С.К. Имомназаров, Ш.А. Аликобилов, Н.О. Умирова, М.Б. Мухитдинов, Ш.В. Рахимов, Т.О. Камолов, Ё.С. Раджабов, Т.У. Улмасов.</b> Исследование влияния содержания различных наполнителей на износостойкость и другие физико-механические свойства композиционных эпоксидных полимерных материалов.....	72
<b>С.С. Негматов, Т.О. Камолов, Ф.М. Наврузов.</b> Исследование релаксационных и резонансных максимумов взаимопроникающих систем (впс) на основе эпоксидиановых полимеров и полиуретановых эластомеров.....	77
<b>Н.Х. Бозорова, Ж.Х. Асомов, М.А. Иброхимов, Э.Р. Тураев.</b> Обработка полипропилена различными наполнителями и улучшение его физико-механических свойств.....	80
<b>Г.Э. Эшдавлатова, М.Р. Амонов.</b> Физико-механические и колористические свойства набивных тканей загущенными полимерными композициями.....	83
<b>С.С. Негматов, Н.С. Абед, М.Э. Икрамова, А.Х. Аликулова.</b> Нефт маҳсулотларининг зичлигини аниқловчи воситаларни калибрлашда фойдаланиладиган суоқликларнинг стандарт намуналарини яратиш.....	86

## 3. Разработка и технология получения композиционных материалов

<b>С.С. Негматов, Д.К.Холмуродова, Д.Ш. Киямова, Н.С. Абед.</b> Кўмир брикетларининг шаклланиш жараёнини ўрганиш.....	89
<b>Х. Ахмедов, Ж.М. Бекпулатов, М.М. Якубов, Ш.Н. Асиров, Ш.Ш. Пардаев.</b> Исследование и разработка флотационной схемы обогащения руд месторождения кокпатас.....	91
<b>Ф.А. Хамдамова, О.С. Максумова.</b> Акриламид ва марганич асосида олинган бирикманинг мономерини кристал ва молекуляр тузулиши.....	94
<b>J.B. Sunnatov, N.K. Qarshiyev, Sh.M. Munosibov, X.R. Xaydaraliyev, M.M. Yakubov.</b> Kobalt- nikelli keklarni qayta ishlashning zamonaviy texnologiyalarini tadqiq qilish.....	96