

# ЭКСТРАКЦИЯ РОДАНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА ЦИАНИНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ ИЗ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕД

**Я.Р.Базель, Я.И.Студеняк, П.П.Киш**

Осуществление многих фотометрических реакций в водно-органических средах приводит к существенному повышению их чувствительности, а иногда и избирательности [1-3]. Это объясняется тем, что в водно-органических средах возможно смешение таутомерного равновесия реагентов, образование новых форм и комплексов, увеличение прочности комплексных соединений и др. Для спектрофотометрии немаловажным является и эффект сольватохромии, часто наблюдаемый при исследовании таких систем [4, 5]. В литературе довольно полно изучены теоретические и практические аспекты использования водноорганических и неводных сред для улучшения химико-аналитических характеристик фотометрических методов с применением органических реагентов кислотного характера, содержащих функциональные аналитические группы типа -SO<sub>3</sub>H, -AsO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, -COOH и др.

В то же время в литературе практически отсутствуют данные об экстракции из водно-органических сред ионных ассоциатов /ИА/, образованных ацидокомплексами металлов с основными красителями. Нам представлялось, что проведение такого исследования является актуальным, так как можно обоснованно рассчитывать на увеличение чувствительности и избирательности метода, особенно в случае экстракции "координационно-ненасыщенных" роданидных комплексов, так как влияние растворителя на устойчивость роданидных комплексов более заметно по сравнению с галогенидными [6].

Целью настоящей работы явилось исследование экстракции роданидного комплекса цинка с цианиновыми красителями производными 1, 3, 3-тритицил-Зн-индоля из водно-органических сред и разработка новой высокочувствительной и избирательной методики экстракционно-фотометрического определения цинка. Изучали следующие красители: астрафлоксин /АФ/, севрон бриллиант красный ЗВ /СБК/, астразоновый фиолетовый 7G /АФ 7G/, панакрил бриллиант красный В /ПБК/, астразоновый фиолетовый ЗВ /АФ ЗВ/, астразоновый красный 6В /АК 6В/, астразоновый розовый 2С /АР2С/. Структурные формулы красителей, их спектрофотометрические и кислотно-основные свойства приведены в работах [7, 8].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный 0,01 М раствор цинка готовили растворением точной навески металлического цинка марки ЦО в соляной кислоте /1:1/. Раствор упаривали, прибавляли серную кислоту и снова упаривали до белых наров. Остаток растворяли в бидистилляте. Рабочие растворы цинка 1·10<sup>-3</sup> М готовили разбавлением исходного раствора бидистиллятом перед экспериментом. Концентрацию роданид-ионов в растворе создавали введением 0,5 М NaSCN "х.ч.". Водные растворы готовили растворением точной навески коммерческих препаратов, дважды перекристаллизованных из метанола. Необходимую кислотность среды создавали добавлением аммиачно-ацетатных буферных растворов и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> "х.ч.".

Экстракцию проводили при комнатной температуре /291-293 K/ в градуированных пробирках с притертymi пробками: объемы фаз равны 5 мл. В пробирки вводили 0,1-0,2 мл 1·10<sup>-3</sup> М раствора ZnSO<sub>4</sub>, определенное количество роданид-иона, красителя, водорастворимого органического растворителя и доводили объем ацетатно-аммиачным буферным раствором до 5 мл толуола и экстрагировали 30 с. После разделения фаз экстракт отделяли, центрифugировали и измеряли оптическую

плотность на фотометрополюметре КФК-2 или спектрофотометре СФ-46 при  $\lambda_{\text{max}}$ . Параллельно проводили контрольный опыт /без цинка/.

Электронные спектры поглощения растворов регистрировали на спектрофотометре СФ-10, ИК-спектры - на спектрофотометре ИКС-29. Значения pH растворов измеряли на pH-метре pH-121 со стеклянным электродом.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что ионы цинка в присутствии роданид-ионов и цианиновых красителей образуют в водной фазе нерастворимые в воде соединения типа ИА. Попытки экстрагировать данные соединения "инертными" /ароматические и алкифатические углеводороды, а также СС<sub>4</sub>/ и "активными" /галоген- и интрапропионидные, спирты, кетоны, эфиры/ растворителями, как и их смесями не дали желаемого результата. Первые не экстрагируют ИА, а вторые сильно извлекают и роданидиную соль красителей.

Предварительные исследования показали, что введение водорастворимых донорноактивных органических растворителей, ДАР /диметилформамид, диметилсульфоксид и др./ приводит к увеличению извлечения ИА цинка в одновременному подавлению извлечения простой соли красителя. В качестве примера на рис. 1а показано влияние содержания формамида /ФА/, N-метилформамила /МФА/, N,N-диметилформамида /ДМФА/, N<sub>1</sub>, N<sub>2</sub>-диметилacetамида /ДМАА/, N,N-диметилacetамида /ДЕАА/ в водной фазе на экстракцию ИА цинка с ПБК. Видно, что с увеличением концентрации донорноактивного растворителя /ДАР/ оптическая плотность ИА растет, достигает максимума, после чего уменьшается. Экстракция простой соли красителя уменьшается в присутствии ДАР и при содержании ДАР в водной фазе > 16-20 об.% практически не наблюдается.

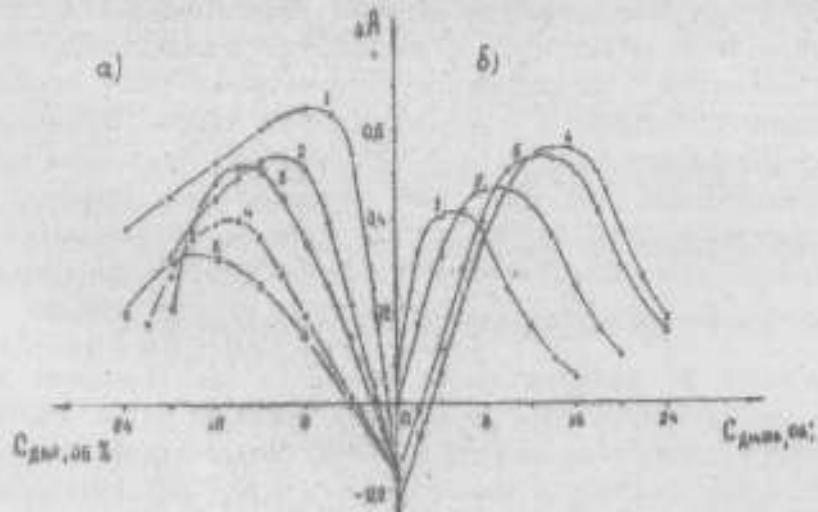


Рис. 1. Влияние концентрации ДАР на экстракцию толуолом ИА цинка с роданид-ионами и ПБК 2·10<sup>-4</sup> моль/л Zn<sup>2+</sup>; pH 5 а) 0,07 моль/л SCN<sup>-</sup>; 1·10<sup>-4</sup> моль/л ПБК 1-ДЕАА; 2- ДМАА; 3- ДМФА; 4- МФА; 5- ФА б) C<sub>SCN-</sub>, моль/л: 1,2·10<sup>-4</sup> моль/л ПБК; 1-0,05 2- 0,10 3- 0,20 4- 0,40

Концентрация ДАР, необходимая для достижения максимального извлечения ИА цинка уменьшается в ряду ФА-МФА-ДМФА-ДМАА-ДЕАА, что согласуется с уменьшением значений активности воды в ДАР для гипотетического состояния бесконечно разбавленного раствора a<sup>1</sup><sub>нэд</sub> [2], а также увеличением их донорных чисел по Гутманну. Введение растворителей, имеющих большое значение a<sup>1</sup><sub>нэд</sub> и низкую

донорную способность /метанол, этанол, ацетон/ практически не влияет на экстракцию ИА и простой соли красителя.

Ранее было высказано предположение [9], что повышение прочности роданидных комплексов элементов в водно-органических средах обусловлено повышением степени гидратации ионов металла за счет замены молекул воды молекулами ДАР. При этом может наблюдаться не только увеличение прочности комплексов, а часто и уменьшение количества ацидолигандов в координационной сфере вследствие конкуренции между лигандом и ДАР за центральный ион.

Данные рис.1б подтверждают эти предположения. С увеличением концентрации SCN- ионов извлечение ИА цинка увеличивается и в то же время максимум экстракции сдвигается в область больших концентраций ДМФА. Это можно объяснить следующим образом. При введении в водную фазу ДАР вначале происходит вытеснение молекулы воды в комплекс  $[Zn(NCS)_3 \cdot H_2O]$  и рост экстракции ИА до достижения максимума; дальнейшее увеличение концентрации ДАР приводит к уменьшению экстракции, что может быть связано с вытеснением ионов координационной сферы и образованием комплексов типа  $[Zn(NCS)_2S_o]$ , которые не образуют ИА с основными красителями. При увеличении концентрации SCN- ионов /кривые 2-4/ содержание ДМФА, необходимое для максимальной экстракции растет в связи с тем, что увеличивается количество комплексов цинка с более высоким зарядом  $[Zn(NCS)_4]^{2-}$  и др., плохо экстрагируемых основными красителями [10]. Для вытеснения из координационной сферы SCN-ионов, болееочно связанных с центральным ионом, чем молекулы воды и получения экстрагируемых однозарядных комплексов  $[Zn(NCS)_2S_o]$  необходимо иметь в водной фазе более высокую концентрацию ДАР.

Интересным представлялось также изучить распределение роданидной соли красителя между водой и толуолом в зависимости от природы и концентрации водорастворимого органического растворителя.

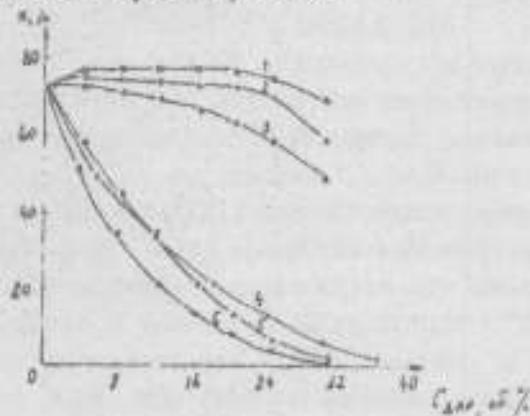


Рис.2. Распределение роданида СБК между водноорганической фазой и толуолом в зависимости от концентрации ДАР в водной фазе. 4-10<sup>-5</sup> моль/л СБК; 0,03 моль/л SCN<sup>-</sup>; pH5 ДАР: 1- ацетон; 2- этанол; 3- метанол; 4- ФА; 5- ДМСО; 6- ДМФА.

На рис.2 в качестве примера приведена зависимость извлечения толуолом красителя СБК от концентрации ДАР в водной фазе. Растворители, обладающие сильной донорной способностью /ФА, ДМФА, ДМСО/ подавляют извлечение красителя /кривые 1-3/. Этанол, метанол, ацетон не оказывают заметного влияния на распределение красителя между водной и органической фазами. Данные, характеризующие влияние кислотности среды на экстракцию ИА с СБК приведены на рис.3. Видно, что при использовании водно-диметилформамидной среды /кривая 1/ ИА цинка извлекается в широком интервале кислотности /pH 2-6/. Ниспадающие ветви на

кривых объясняются соответственно протонированием и гидролизом красителя [7] и образованием его нереакционноспособных форм. Из водной среды, в отсутствие ДАР ИА цинка извлекается незначительно и в весьма узком интервале кислотности /кривая 2/.

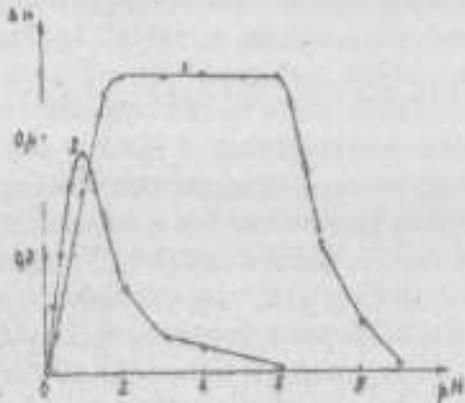


Рис.3. Влияние кислотности среды на экстракцию толуолом ИА цинка с СБК.  $4 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $Zn^{2+}$ ;  $0,03$  моль/л  $SCN^-$ ;  $1,2 \cdot 10^{-4}$  моль/л СБК; 1 - 16 об.-% ДМФА 2 - без ДМФА

Изучено влияние концентрации красителя на экстракцию цинка. Концентрации реагентов изменяли от  $1 \cdot 10^{-3}$  до  $5 \cdot 10^{-3}$  М. Для всех красителей оптимальная концентрация практически одинакова и составляет  $1,0-1,6 \cdot 10^{-3}$  М.

В качестве экстрагентов использовали растворители различной природы. Лучшими оказались ароматические углеводороды. По эффективности действия их можно расположить в ряд бензол > толуол > ксиол > мезитилен, что согласуется с уменьшением их параметра растворимости по Гильдебранду. При использовании более активных растворителей /хлорбензол, хлороформ, амилацетат/ сильно извлекается и простая соль красителей.

Равновесие экстракции достигается за 30-40 с. и не зависит от природы реагента. Оптическая плотность окрашенных экстрактов ИА цинка устойчива не менее 2 часов. Закон Бера для окрашенных экстрактов большинства красителей соблюдается в интервале концентраций цинка  $0,05-1,2$  мкг/мл.

Соотношение основных компонентов в образующихся ионных ассоциатах цинка определяли спектрофотометрическим методами сдвига равновесия, изомолярных серий и Асмусса. Результаты показали, что независимо от природы красителя соотношение  $Zn^{2+} : SCN^- : R^+ = 1:3:2$ , где  $R^+$  - однозарядный катион красителя. На основании данных распределения зарядов в роданид-ионе естественным можно считать способы координации цинка с роданид-ионами по типу:  $Zn - NCS$  /изотиоцианаты/,  $Zn - SCN$  /тиоцианаты/, или  $Zn - NCS - Zn$  /мостиковые связи/ [9]. Согласно концепции Пирсона [11, 12] NCS-группа, координируемая посредством азота, является жестким основанием, а присоединяемая посредством серы-мягким. Поэтому этот лиганд должен координироваться через серу с ионами, мягкими кислотами и через азот - с жесткими кислотами. Цинк относится, по Пирсону, к пограничной области кислот, но при комплексообразовании координирует роданид-группу через азот [9], то есть проявляет свойства жесткой кислоты. Полученные нами ИК-спектры выделенных из экстрактов ИА цинка подтверждают это. Поскольку в области валентных колебаний  $\nu/CS/ /630-850$  см $^{-1}$  наблюдаются значительные сигналы молекулы красителя, то о способе координации роданид-иона судили по частоте валентных колебаний  $\nu/CN/$ . В нашем случае наблюдается интенсивная полоса при  $2080$  см $^{-1}$ , позволяющая предполагать образование изотиоцианатов цинка [13].

Таким образом, состав экстрагируемых ИА цинка в общем виде можно представить как  $[Zn(NCS)_2S_0]^+R^+SCN$ . Для большинства красителей наблюдается сокэкстракция молекулы реагента, о чем также свидетельствуют высокие молярные коэффициенты поглощения ИА цинка, приблизительно равные удвоенному молярному коэффициенту поглощения чистых красителей. Идентичность электронных спектров поглощения экстрактов ИА цинка и реагента свидетельствует о том, что в состав ИА краситель входит в виде однозарядного катиона. Это подтверждают и ИК-спектры ИА цинка и реагента, в которых не обнаруживается какого-либо изменения в области характеристических частот. Образование ИА цинка происходит путем электростатического взаимодействия анионного роданидного комплекса цинка и однозарядного катиона красителя. Роль донорноактивного водорастворимого растворителя заключается в блокировании /замещении/ координационной молекулы воды и, следовательно, возрастании сродства к органической фазе.

В оптимальных для комплексообразования и экстракции условиях сняты спектры светопоглощения ИА цинка с циановыми красителями в области 400-750 нм и рассчитаны их основные спектрофотометрические характеристики /табл. II.

Таблица I

**Спектрофотометрические характеристики экстрактов роданидного комплекса цинка с циановыми красителями  $(R_1-CH=C-R_2)^+SCN^-$**   
**( $2 \cdot 10^{-5}$  M  $Zn^{2+}$ ,  $0,07$  SCN $^-$ ;  $1,4 \cdot 10^{-4}$  M R)**

| Краситель                         | R <sub>1</sub> | pH | ДАР; об. %                                     | Экстрагент  | $\lambda_{\text{ макс.}}$ , нм         | $\epsilon \cdot 10^3$                        |
|-----------------------------------|----------------|----|--|---|--|--|
| 1                                 | 2              | 3  | 4  | 5   | 6                                      | 7  |
| Астрazonовый красный 3G (АК3G)    |                | 5  | ДМФА, 20,0                                     | толуол  | 508                                    | 0,60   |
| Астрazonовый красный 6B (АК6B)    |                | 5  | ДМФА, 22,0                                     | толуол  | 556                                    | 0,92   |
| Астрazonовый розовый 2C (АР2C)    |                | 5  | ДМФА, 22,0                                     | толуол  | 543                                    | 0,92   |
| Астрazonовый фиолетовый 7G (АФ7Г) |                | 7  | ДМФА, 10,0<br>то же<br>то же<br>то же<br>то же | толуол<br>бензил<br>бензил<br>мерапилен<br>хлорбензол<br>амидацетат | 578<br>577<br>578<br>578<br>577<br>564 | 1,35<br>0,86<br>0,90<br>0,29<br>1,32<br>0,50 |
| Астрazonовый фиолетовый 3R (АФ3R) |                | 5  | ДМФА, 18,0                                     | толуол  | 555                                    | 2,09   |
| Астрафлюксин (АФ)                 |                | 3  | ДМФА, 28,0                                     | бензил  | 570                                    | 1,50   |

| Краситель                      | $R_1$ | pH | ДАР, об. %   | Экстрагент  | $\lambda_{\text{макс}}$ , нм  | $\varepsilon \cdot 10^3$   |
|--------------------------------|-------|----|--|---|---|--|
| Севрон бриллиант красный (СБК) |       | 5  | ДМСО; 30,0<br>ДМФА; 18,0<br>ДМСО; 30,0   | бензол<br>толуол<br>толуол  | 570<br>571<br>570   | 1,17<br>1,82<br>1,43   |
| Панакрил бриллиант красный     |       | 5  | ДМФА; 12,0<br>то же<br>то же<br>ФА; 18,0<br>МФА; 14,0<br>ДМАА; 12,90<br>ДЭАА; 10,0<br>ГМФТА; 8,0<br>ДМСО; 16,0<br>тиризин; 8,0<br>ДЭАА; 12,0<br>ГМЭТА; 8,0<br>тиризин; 8,0 | бензол<br>толуол<br>о-ксилол<br>толуол<br>то же<br>толуол<br>то же<br>о-ксилол<br>то же<br>то же<br>то же<br>то же<br>то же<br>то же<br>то же | 555<br>555<br>555<br>555<br>555<br>555<br>555<br>555<br>555<br>555<br>555<br>555<br>555<br>555<br>555 | 1,01<br>0,98<br>0,35<br>0,52<br>0,68<br>0,90<br>1,10<br>0,72<br>0,65<br>0,65<br>1,05<br>0,66<br>0,70 |

 $* R_1$ 

Молярные коэффициенты поглощения ИА цинка достигают  $\varepsilon = 0,62-2,09 \cdot 10^3$ . По чувствительности изученные красители превосходят все известные реагенты на цинк [14].

Влияние посторонних ионов на экстракцию цинка с роданид-ионами и цианиновыми красителями оценивали фактором селективности, т.е. отношением количества постороннего элемента к цинку, при котором ошибка определения цинка не превышает 3%. Природы красителя, ДАР, экстрагента незначительно влияют на избирательность. Основным фактором, определяющим избирательность, является концентрация роданид-ионов. На рис.4 в качестве примера приведены данные об экстракции роданидных комплексов некоторых элементов с ПБК в зависимости от концентрации роданид-ионов.

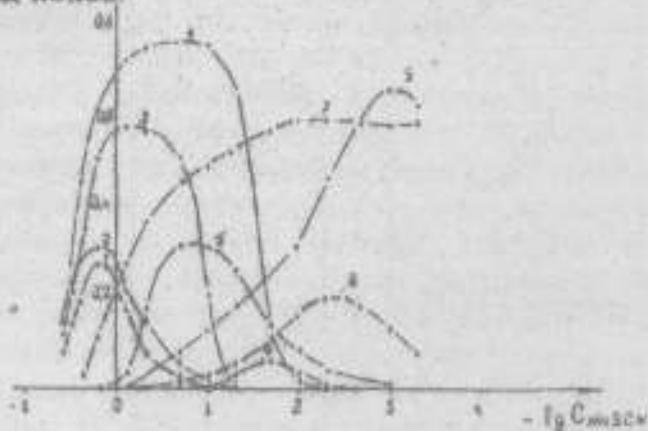


Рис.4. Зависимость экстракции роданидных комплексов элементов в виде ИА с ПБК от концентрации роданид-ионов  $4 \cdot 10^{-5}$  моль/л  $\text{Me}^{m+}$ ;  $1,2 \cdot 10^{-4}$  моль/л ПБК; 12 об. % ДМФА; pH 5; толуол. 1 -  $\text{Fe}(\text{III})$ ; 2 -  $\text{In}(\text{III})$ ; 3 -  $\text{Co}(\text{III})$ ; 4 -  $\text{Zn}(\text{II})$ ; 5 -  $\text{Cu}(\text{II})$ ; 6 -  $\text{Ag}(\text{II})$ ; 7 -  $\text{Au}(\text{III})$ ; 8 -  $\text{Hg}(\text{II})$ ; 9 -  $\text{Pd}(\text{II})$ .

Для образования анионных роданидных комплексов элементов, способных вступать в реакцию с цианиновым красителем, необходима различная концентрация роданид-ионов. Так, ртуть, цинкадий и золото, образующие наиболее устойчивые роданидные комплексы [9], извлекаются уже при  $C_{\text{Zn}^{2+}} \sim 10^{-3}$  М, а ниодий, железо, кобальт начинают извлекаться только при  $C_{\text{Zn}^{2+}} \sim 10^{-1}$  М. Интересно отметить, что все кривые имеют одинаковый характер, что свидетельствует об извлечении только роданидного комплекса определенного состава. Хотя по устойчивости роданидные комплексы цинка занимают промежуточное положение, можно подобрать условия (см.рис.4), позволяющие определять цинк и виде ИА в присутствии Hg, Pd, Cu, In, Fe, Co, Ag.

Сравнение избирательности извлечения цинка в виде ИА из водной и водно-органической среды показало, что во втором случае избирательность значительно выше, что объясняется, вероятно, увеличением прочности роданидного комплекса за счет выделения органического растворителя.

В оптимальных условиях определению цинка с роданид-ионами и ПБК не мешают  $10^3$ - $10^4$ -кратные количества щелочных и щелочноземельных элементов, Al, Mn /II/, Cd, Cr /III/, Ni, Fe /II/, Ga, U, Mo, 200-кратные - Fe /III/, Sn /IV/, Tl /I/, 50-кратные - Pb, Re /VII/, In, равные количества Co. В присутствии тиосульфата натрия не мешают 500-кратные количества Ag, Hg, 100-кратные - Au /III/; 100-кратные количества меди можно маскировать тиомочевиной. Определение цинка возможно в присутствии хлоридов, фторидов, бромидов, сульфатов, фосфатов и щелятов.

Полученные данные позволили разработать высокочувствительную и избирательную методику определения цинка.

**Определение цинка в чистых солях.** Навеску соли растворяют в 5 мл 0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют до метки бидистиллятом. Отбирают аликовту, содержащую 0,5-6,0 мкг цинка /0,52,0 мл/, добавляют 0,7 мл 0,5 М раствора NaSCN, 0,7 мл  $10^{-3}$  М раствора ПБК, 0,6 мл ДМФА и доводят объем аммиачно-щелочным буферным раствором с pH 5 до 5 мл. Приливают 5 мл толуола и экстрагируют 30 с. Экстракты отделяют, центрифицируют и измеряют оптическую плотность на спектрофотометре при 555 нм или на фотокодориметре КФК-2 со светофильтром с  $\lambda_{\text{ср}}=540$  нм в кюветах с  $l=0,3$  см относительно контрольного раствора. Количество цинка находят по градуировочному графику, построеному аналогично.

#### Определение цинка в сплавах на никелевой основе.

Навеску сплава /~ 0,5 г/ растворяют в 10 мл цирской водки, прибавляют 5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , к. и раствор упаривают досуха. Остаток растворяют в бидистилляте, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50-250 мл / в зависимости от содержания цинка/, доводят водой до метки и перемешивают. Аликовту часть раствора /0,5-2,0 мл/ переносят в градуированные пробирки с притертymi пробками и добавляют 0,4 мл 1М раствора тиомочевины. Далее определение проводят как описано выше. Количество цинка находят по градуировочному графику, построенному в аналогичных условиях или методом добавок. Полученные данные приведены в табл.2.

Таблица 2

Результаты определения цинка в сплавах на никелевой основе  
( $n = 5$ ;  $P = 0,95$ )

| Образец | Аттестационное содержание элементов,<br>% | Найдено<br>цинка, % | Sr |
|---------|---|---------------------|----|
|---------|---|---------------------|----|

|          |   |        |       |
|----------|---|--------|-------|
| M 149 8x | Zn(0,006); Cu(0,1); Fe(0,1); Si(0,12); Mg(0,1); Mn(0,04); Pb(0,003); P(0,003); Bi(0,003); As(0,003); Sb(0,003); Cd(0,002); Sn(0,002); Al(0,02); Co(0,02); S(0,005); C(0,1). | 0,0065 | 0,042 |
| M 445 x  | Zn(0,02); Cu(0,119); Fe(0,126); Si(0,19); Mg(0,069); Mn(0,845); Pb(0,05); P(0,04); Bi(0,0046); As(0,0025); Sb(0,00019); Cd(0,0005); Sn(0,0043); Al(0,032); S(0,004).        | 0,0210 | 0,031 |
| M 446 x  | Zn(0,051); Cu(0,158); Fe(0,19); Mn(0,066); Pb(0,0049); Bi(0,0059); Sb(0,00014); Cd(0,00048); Sn(0,0034); Al(0,006); S(0,014).   | 0,0504 | 0,031 |

## ВЫВОДЫ

Изучено влияние состава водно-органической смеси на экстракцию ионных ассоциатов цинка с родиевыми ионами и основными цианиновыми красителями производными 4, 3, 3'-триметил-3Н-индолина. Установлено, что введение в водную фазу растворимых донорно-активных органических растворителей /диметилформамила, диметилсульфоксида и др./ значительно повышает эффективность экстракции ионных ассоциатов ионными растворителями. Найдены оптимальные условия комплексообразования и экстракции, определен состав и основные спектрофотометрические характеристики окрашенных ионных ассоциатов цинка. Молярный коэффициент язглощения ИА с различными красителями достигает значений  $1,35\text{--}2,09\cdot10^5$ . Разработана новая высокочувствительная и избирательная методики экстракционно-фотометрического определения цинка.

## ЛИТЕРАТУРА

- Савин С.Б., Ахимова Т.Г., Гурьева Р.Ф. Органические реагенты: новые реакции, новые теоретические взорения, взгляд в будущее. //Определение малых концентраций элементов. М.: Наука, 1966. С.42-63.
- Кузнецов В.В. Специфика поведения органических реагентов в неводных средах. // Ж.аналит.химии. 1990. Т.45.- № 9.- С.1704.
- Измайл В.М. Гетероциклические взаимодействия в соединениях. - М.:Наука, 1982.- С.229.
- Куприянов А.И., Тимошенко Е.С. К вопросу о влиянии растворителя на окраску органических красящих веществ. // Ж.общ.химии. 1947. Т.17 № 8.- С.1468.
- Киш П.П., Базель Я.Р., Балог И.С. Экстракция и фотометрическое определение синина в виде ассоциата его иодидного комплекса с малахитовыми зелеными. // Ж.аналит.химии. 1984. Т.39. № 5.- С.820.
- Гутманн В. Химия координционных соединений в неводных растворах. М.: Мир, 1971.- С.220.
- Киш П.П., Базель Я.Р., Тарший В.Ю. Комплексообразование и экстракция таллия III с галогенид-ионами и цианиновыми красителями производными 1,3,3'-триметил-3Н-индолина. // Ж.аналит.химии. 1988. Т.43. № 9.- С.1636.
- Киш П.П., Кремнева С.Г. Изучение состояния цианиновых красителей в растворах. // Ж.аналит.химии. 1975. Т. 30. № 2.- С.244.

9. Химия псевдогалогенидов /Под ред. А.М. Галубки, Х.Келера, В.В.Скопенко. Киев: Выща школа, 1981. С.193.
10. Книш П.П., Башог Н.С., Зимомря Н.Н. Способ определения цинка. Авт.свид. СССР 1283652. /Б.И./, 1987. N 2. 11. Басило Ф., Гирсон Р. Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1971.
12. Бургер К. Сольватация. Ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984.- С.256.
13. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969. - С.592.
14. Жигомличев В.П., Селезнев Е.А. Аналитическая химия цинка. М.: Наука, 1975. - С.200.

## SUMMARY

### EXTRACTION OF THIOCYANATE COMPLEXES OF ZINC BY BASIC CYANINE DYES FROM WATER-ORGANIC MEDIUM.

Bazov Y.A., Slobodnyuk Y.L., Kish P.P.

The influence of composition of water-organic mixture upon the extraction of ion-associates of zinc with thiocyanate-ion and basic cyanine dyes derivatives 1, 3, 3'-dimethyl-3 H-indolin have been studied. Introduction into phase of soluble donor-active organic solvents (DMFA, DMSO, etc.) increases the effectiveness of the extraction of ion-associates by inert solvents to a great extent have been determined. An optimal condition was found for complex formation and extraction: composition and basic spectrophotometric characteristics of dyed ionassociates of zinc have been determined. Molar absorptivities of ionassociates with different dyes reaches the value  $(1.35-2.07) \cdot 10^4$ . New highly sensitive and selective method of extraction photometric determination of zinc has been elaborated.