ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՀ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
LIII 1971 5

УДК 543.70

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН Армянской ССР В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, А. А. Петросян

# О составе бензойнокислого аниона уранила, образующего ионные ассоциаты с некоторыми основными красителями

(Представлено 12/VI 1971)

Для определения микрограммовых количеств урана (VI) применяются экстракционно-фотометрические и экстракционно-флуориметрические методы. Оба метода основаны на экстракции ионных ассоциатов, образующихся при взаимодействии ацидокомплексов урана (VI) с катионами различных основных красителей ([1–7]). В преобладающем большинстве случаев, получение реакционноспособного анионного комплекса урана (VI) осуществляется с использованием в качестве ацидосоставляющей бензоат-аниона ([2, 3, 5–7]).

В образующихся многокомпонентных соединениях, как правило, экспериментально определяются только мольные отношения урана (VI) к катиону основного красителя. Что же касается состава бензойнокислого аниона урана (VI), то соответствующие, подтвержденные опытом данные в литературе, отсутствуют и упомянутому аниону предположительно приписывают формулу $[UO_2(C_6H_5COO)_3]^-$.

Данная статья имеет целью определить отношение компонентов в вышеупомянутом анионном комплексе урана (VI). Ранее при исследовании взаимодействия основных красителей тиазинового ряда: диметилтионина, триметилтионина, тетраметилтионина, нитропроизводного тетраметилтионина (метиленового зеленого) и толуидинового голубого, а также акридинового оранжевого с бензойнокислым анионом урана (VI) было установлено, что извлечение образующихся ионных ассоциатов имеет место в интервале кислотности pH 3,8—5,6.

В указанной области кислотности катионы всех исследованных нами основных красителей однозарядны, а их мольное отношение к бензойнокислому аниону урана (VI) во всех рассмотренных случаях равно 1:1. Следовательно суммарный заряд анионного комплекса урана (VI), также должен быть равен единице. На этом основании можно было предположить, что уранил-ион ($UO_2^{2+}$) взаимодействует с бензоат-анионом в мольном отношении 1:3, с образованием однозарядного бензойнокис-

лого аниона состава $[UO_2(C_6H_5COO)_3]^-$. Для экспериментального подтверждения этого предположения мольное отношение катиона уранила к бензоат-аниону в экстрагирующихся соединениях было установлено двумя общеизвестными спектрофотометрическими методами: методом сдвига равновесия и методом прямой Асмуса. Графики были построены при постоянной концентрации уранил-иона, оптимальной кислотности и концентрации реагента-красителя. Переменной величиной являлась концентрация бензоата.

В первом случае были использованы результаты определения зависимости экстракции от концентрации бензоат-аниона. Полученные данные были проанализированы методом, аналогичным методу сдвига равновесия. В логарифмических координатах зависимость образования исследуемых соединений от концентрации бензоата носит линейный характер и тангенс угла наклона прямой близок к двум (рис. 1).

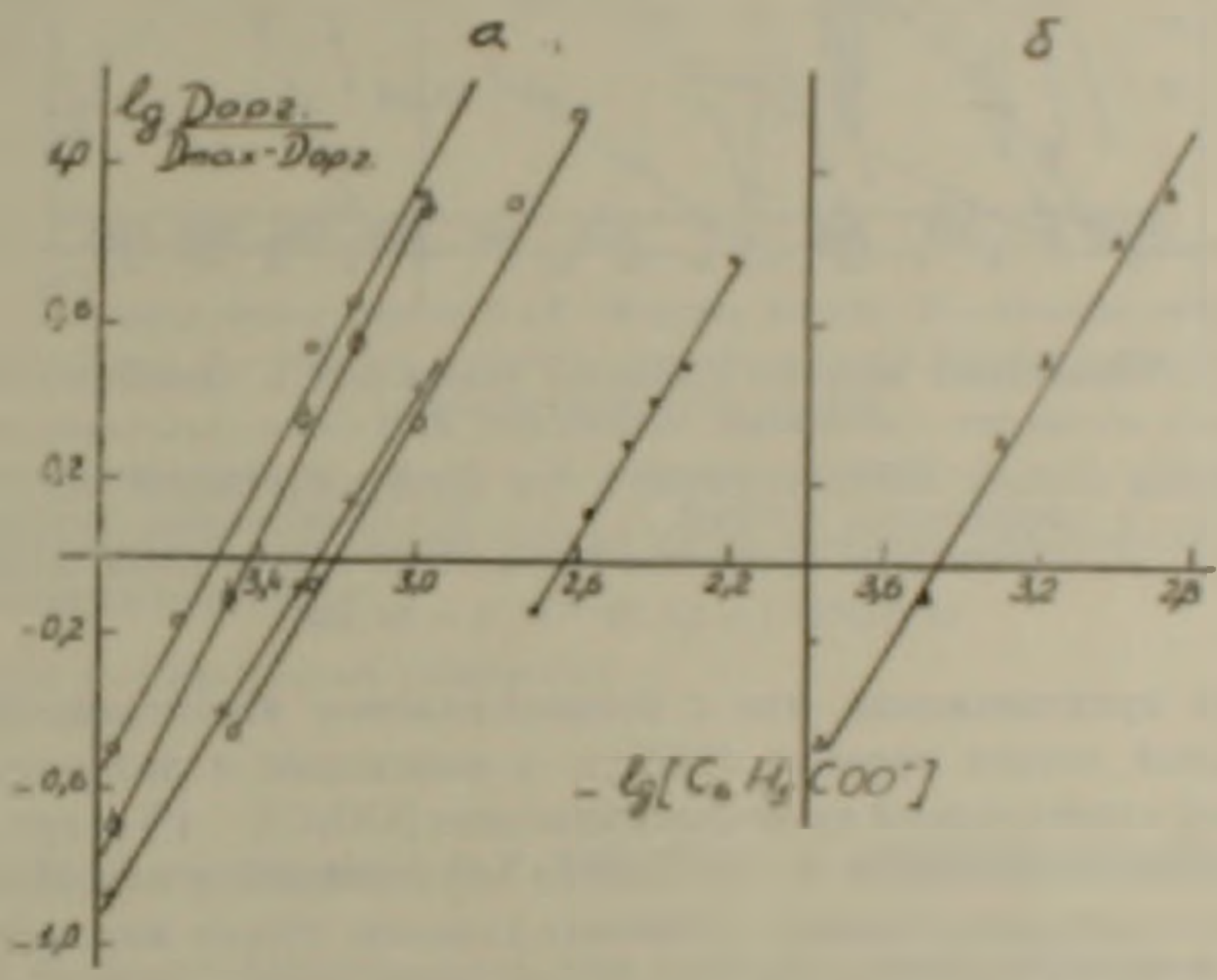


Рис. 1. Определение мольного отношения уранил-иона и бензоат-иону в ионных ассоциатах с катионами красителей: а) 1 — 1 — 1 — диметилтионином, ∅ — ∅ — ∅ — триметилтионином, ▫ — ▫ — ▫ — тетраметилтионином, ○ — ○ — ○ — метиленовым зеленым, • — • — • — акридиновым оранжевым NO. б) △ — △ — △ — толуидиновым голубым, методом сдвига равновесия ($[UO_2^{2+}] = 3{,}7 \cdot 10^{-6}$ М, $l$ = 10 мм)

Кривые зависимости $\frac{1}{\nu_R} = f\left(\frac{1}{[m_n]}\right)$, построенные по опытным данным для значений n = 1,2 и нанесенные на рис. 2, показывают, что только n = 2 удовлетворяет требованию прямолинейности.

Таким образом, данные, полученные спектрофотометрическими методами, однозначно указывают на то, что уранил-ион во всех исследованных нами случаях взаимодействует с бензоат-анионом в мольном отношении 1:2, и тем самым было опровергнуто первое из принятых пред-

положений о составе бензойнокислого анионного комплекса урана (VI).

Исходный раствор уранила был получен растворением трехокиси урана в соляной кислоте. Поэтому возникло второе, на наш взгляд более

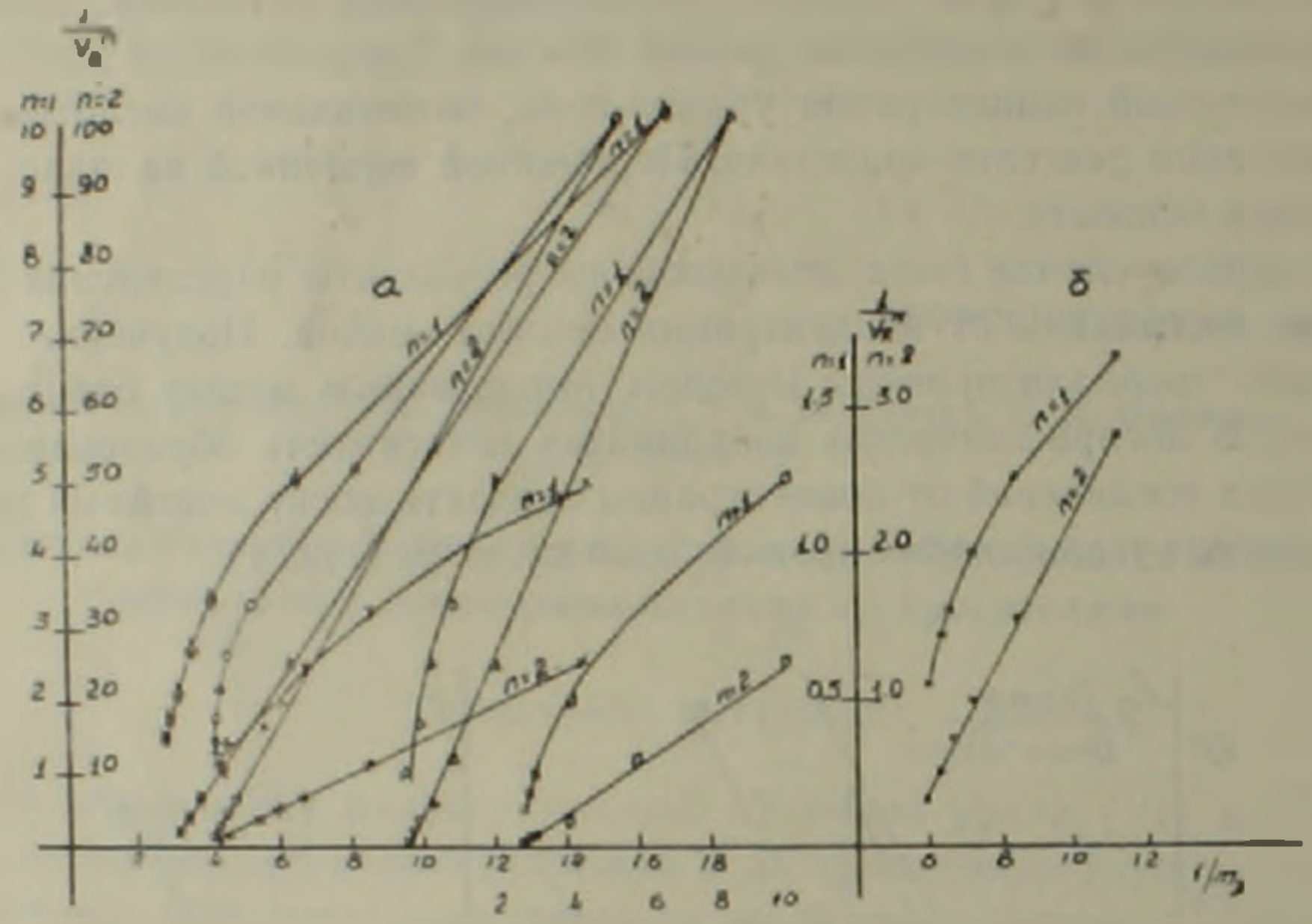


Рис. 2. Определение мольного отношения уранил-иона к бензоат-иону в ионных ассоциатах с катионами красителей: *а*) x—x—x—диметилтионином; ○—○—○—триметилтионином; п — п — п — тетраметилтионином; о — о — о — метиленовым зеленым; △ — △ — △ — толуидиновым голубым; *б*) ·—·—·—акридиновым оранжевым NO, методом прямой линии Асмуса ($[UO_2^{2+}] = 3.7 \cdot 10^{-6}$ M, $b$ = 10 *мм*)

вероятное предположение, что с бензоат-анионом взаимодействует не двузарядный катион уранила ($UO_2^{2+}$), а описанный в литературе его хлоридный однозарядный катионный комплекс $[UO_2Cl]^+$ ([8]) и при этом в мольном отношении 1:2, т. е., что состав образующегося однозарядного анионного комплекса уранила с бензоат-анионом можно выразить формулой: $[UO_2Cl(C_6H_5COO)_2]^-$.

В этой связи были исследованы инфракрасные спектры одного из исследованных нами многокомпонентных соединений, специально отсинтезированных в макроколичестве, а именно инфракрасные спектры системы: уран (VI)—бензоат—тетраметилтионин. Сопоставление инфракрасных спектров хлорида тетраметилтионина, бензоата натрия и соответствующего их соединения с уранилом показало, что последний спектр в отличие от спектров первых двух компонентов имеет четко выраженное поглощение в области 720 $см^{-1}$, свидетельствующее о наличии хлора в образующемся сложном органическом соединении (рис. 3).

Из всего вышеизложенного следует, что в образовании экстрагируемого в органическую фазу ионного ассоциата тетраметилтионина, принимает участие однозарядный и трехкомпонентный анионный комплекс уранила состава: $[UO_2Cl(C_6H_5COO)_2]^-$.

Установленные в отношении к системе: уранил-бензоат-тетраметиламмоний обстоятельства, касающиеся состава бензойнокислого аниона уранила, могут быть распространены и на остальные исследованные нами

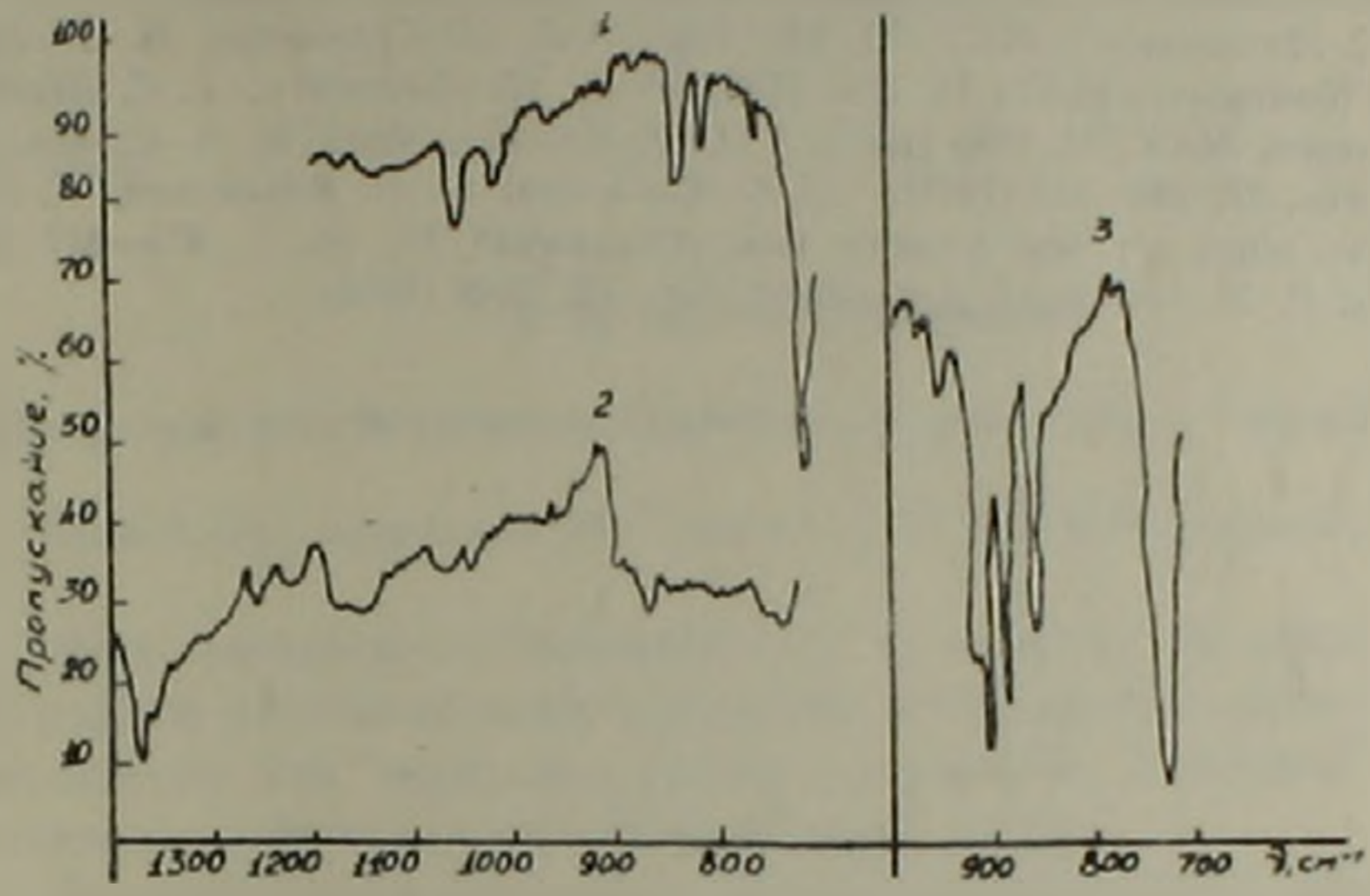


Рис. 3. Инфракрасные спектры: *1* — бензоата натрия; *2* — хлорида тетраметиламмония; *3* — ионного ассоциата бензойнокислого аниона урана (VI) с катионом тетраметиламмония

системы с той только разницей, что в образующихся ионных ассоциатах будет подвергаться изменению только лишь природа однозарядного катиона реагента-красителя.

Ереванский государственный университет

Հայկական ՍՍՀ ԳԱ թղթակից-անդամ Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ, Ե. Ն. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ Ա. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

## Մի քանի հիմնային ներկանյութերի հետ իոնային ասոցիատներ առաջացնող ուրանիլի բենզոյաթթվական անիոնի բաղադրության մասին

*Ուսումնասիրված է մի քանի հիմնային ներկանյութերի՝ դիմեթիլթիոնինի, սրիմեթիլթիոնինի, տետրամեթիլթիոնինի, տետրամեթիլթիոնինի նիտրոածանցյալի (մեթիլենային կանաչի), տոլուիդինային կապույտի և ակրիդինային նարինջ NO-ի հետ իոնային ասոցիատներ առաջացնող ուրանիլի բենզոյաթթվական անիոնի բաղադրությունը երկու սպեկտրոֆոտոմետրական եղանակներով (հավասարակշռության տեղաշարժի եղանակ, ուղիղ գծի եղանակ) հաստատված է հետապոտվող կոմպլեքսային անիոնի մեջ ուրանիլի և բենզոատի մոլային հարաբերությունը, որը հավասար է 1:2։*

*Ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպիայի եղանակով հաստատված է, որ հետապոտվող անիոնի բաղադրության մեջ մտնում է նաև քլորը, որի հետևանքով գոյանում է ուրանիլի ութակցիոնունակ միալիգ եռկոմպոնենտ անիոնը* $[UO_2Cl(C_6H_5COO)_2]^-$.

## ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

[1] *F. da Silva, L. de Moura*, Tecnica, 33, № 285, 5—12 (1958) (РЖХ, 31012 (1959)). [2] *N. R. Andersen, D. M.-Hercules*, Analyt. chem., 36, 2138 (1964). [3] *Л. М. Буртненко, Н. С. Полуэктов*, ЖАХ, 23, 700 (1968). [4] *Л. М. Буртненко Н. С. Полуэктов, Л. И. Кононенко*, ЖАХ, 23, 1647 (1968). [5] *П. Н. Коваленко, Г. Г. Щемелева, Л. С. Соколова*, ЖАХ, 22, 1815 (1967). [6] *H. H. Moecken, Neste W. A. H. van*. Analyt. chim. acta., 37; 480—483 (1967). [7] *Л. С. Соколова, П. Н. Коваленко, Г. Г. Щемелева*, „Изв. высш. уч. зав. Химия и хим. технология", 12, № 7, 875—877 (1969). [8] *R. A. Day, R. M. Powers*, J. Am. Chem. Soc., 76, 3895 (1954).