ВСТУП

У аналітичній практиці для визначення металів використовують дуже багато реагентів. Велику групу серед них займають і органічні реагенти. Одним з таких є 8-оксихінолін. Цей органічний реактив використовується не тільки в хімічній науці, а ще й дуже поширений в медицині, як лікувальний засіб, особливо його галогенопохідні. Він використовується як у якісному так і у кількісному аналізах. Він є універсальним комплексоутворювачем і утворює комплекси з багатьма металами.

Вивчити властивості оксихіноліну і хімію взаємодії оксихіноліну з металами, встановити найбільш оптимальні і точні методи визначення металів за допомогою оксихіноліну є метою даної курсової роботи.

Визначення металів у зразках є дуже актуальним питанням, і тому застосування оксихіноліну для їх визначення є дуже доречним і доцільним.

Отже у даній курсовій роботі розглядатимуться властивості оксихіноліну по його відношенню до металів – утворюванню комплексів – оксихінолятів.

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ОКСИХІНОЛІНУ. ОКСИХІНОЛІН ЯК КОМПЛЕКСОУТВОРВАЧ

1.1 Загальні відомості

8

O

H

N

– Оксихінолін являє собою жовтувато – білі кристали або кристалічний порошок з характерним запахом. Він

практично не розчиняється у воді і ефірі, але добре розчиняється у спирті, ацетоні, хлороформі, бензолі,

оцтовій кислоті та в розведених розчинах мінеральних

кислот і основ. 8 - Оксихінолін має амфотерні властивості:



К осн = 

К кисл = 

Температура плавлення 8 – Оксихіноліну складає 74-760С, температура кипіння – 2670С.

Для аналітичних цілей приготовляють розчин 8 – оксихіноліну в оцтовій кислоті. [1]

Функціонально – аналітичну групу можна зобразити так:

[12]

C

C

O

N

У молекулі оксихіноліну два реакційних центри: гідроксильна група – ОН є солеутворюючою, а група – N є комплексоутворюючою.[2]

8 – оксихінолін взаємодіє з більшістю катіонів, утворюючи важкорозчинні сполуки:

При осадженні іонів атом водню оксігрупа витісняється еквівалентом металу, а азот з’єднується з металом координаційним зв’язком (вільна електронна пара).[3] Змінюючи рН розчину, оксихіноліном можна осадити іони одних металів у присутності інших.

За допомогою оксихіноліну метали визначають гравіметричним, титрометричним і колориметричним методами аналізу. При гравіметричному визначенні оксихінолінати металів висушують і зважують або прожарюють і зважують у вигляді оксидів.

У титрометричному аналізі визначення ґрунтується на тому, що осаджений і відфільтрований оксихінолінат металу розчиняють у соляній кислоті, а оксихінолін, який при цьому утворюється, відтитровують броматом калію у присутності броміду калію і метилового оранжевого.

O

H

N

O

N

M

e

O

N

MeCl2 +2 +2NH4OH = +

+Me + 2NH4Cl + 2H2O

O

N

M

e

O

N

O

H

N

+ 2HCl = MeCl2 +

N

B

r

B

r

O

H

O

H

N

+ 2Br2 = +2HBr

Наприкінці титрування оксихіноліну бром взаємодіє з метиловим оранжевим, руйнуючи молекули останнього. Отже, забарвлення індикатора зникає і розчин набуває жовтого кольору. Від невеликого надлишку брому.

Колориметричне визначення металів у вигляді оксихінолінатів полягає в тому, що оксихінолінати розчиняють в органічних розчинниках і вимірюють інтенсивність забарвлення неводного розчину. [1]

8 - Оксихінолін майже універсальний комплексоутворювач, він взаємодіє з іонами багатьох металів, утворюючи нерозчинні у воді осади. Його застосовують для визначення алюмінію, беріллію, ванадію, вісмуту, вольфраму, галію, германію, кадмію, кобальту, лантану, літію, магнію, марганцю, міді, молібдену, нікелю, рутенію, сурми, титану, торію, урану, хрому, церію, свинцю, цинку, індію, талію і цирконію.

За виключенням комплексів алюмінію, вісмуту, галію, свинцю, індію і талію всі інші оксихіноляти мають у своєму складі кристалізаційну воду. Більша частина комплексів має стехіометричний склад (з кристалізаційною водою або без неї), і після просушування при відповідній температурі можна зважувати. Сушку проводять звичайно при температурі 100 – 1050С і зважують комплекси з кристалізаційною водою, або сушать при температурі 130 – 1400Сі зважують без кристалізаційної води.

Сильні кислоти руйнують комплекси з виділенням оксихіноліну, у кількості, еквівалентній металу, яку визначають броматометричним методом.

Електронейтральні оксихінолінові комплекси помірно розчинні у воді, вони легко розчиняються у неполярних розчинниках, що не змішуються з водою, наприклад, у хлороформі. Саме цьому цей ліганд застосовують для збагачення іонів металу шляхом екстракції розчинником з послідуючим спектрофотометричним визначенням. (Таблиця 1).

Таблиця 1

Застосування 8 – оксихіноліну для визначення металів комбінованим методом спектрофотометрії з екстракцією.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Іон | рН середовища | Розчинник для екстракції | Мах поглинання, нм. | Іони, що заважають | Маскуючи реагенти, примітки |
| Al(III) | 4,5 - 11 | CHCl3 | 390 | Co, Ni, Zn, Cd, Fe (II) та ін. | CN- |
| Ba(II) | >10 | CHCl3 | 380 – 400 | Ті ж самі | Необхідна повторна екстракція у органічній фазі знайдено ВаА2(АН)2 |
| Be(II) | 6 - 10 | CHCl3 | 380 | Ті ж самі |  |
| Сe(III) | 9,9 – 10,6 | CHCl3 | 495 - 500 | Fe(III) | Необх. присутність цитрату або тар трату |
| Cu(II) | 2 - 12 | CHCl3 | 410 - 420 | CN-, ЕДТА |  |
| Fe(III) | 2 - 10 | CHCl3 | 470, 580 | V(V), Ru(III), Ce(IV) |  |
| Hg(II) | >3 | CHCl3 | 390 |  |  |
| In(III) | 3 – 11,5 | CHCl3 | 395 - 400 |  | Сильна флуоресценція |
| U(VI) | 5 - 9 | CHCl3 | 425-430 | Зв’язуються ЕДТА | В органічній фазі UO2A2HA |
| V(V) | 2 - 6 | CHCl3 | 380, 580 |  | В органічній фазі VO2A |
| Zr(IV) | 1,5 – 4,0 | CHCl3 | 385 |  | В органічній фазі ZrOA2 |

Область оптимальних значень рН для утворення комплексів залежить від міцності оксихінолятів. (Таблиця 2)

Таблиця 2

Область рН кількісного осадження стехіометричгних комплексів металів з оксихіноліном

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Центральний атом | Область рН | Центральний атом | Область рН |
| Al(III) | 4,2 – 9,8 | Mn(II) | 5,9 – 9,5 |
| Cd(II) | 5,7 – 14,6 | Mo(VI) | 3,6 – 7,3 |
| Cu(II) | 2,7 – 14,6 | Pd(II) | 3,5 – 8,5 |
| Fe(III) | 2,8 – 11,2 | Sc(III) | 6,5 – 8,5 |
| Ga(III) | 3,6 – 11,0 | U(VI) | 5,7 – 9,8 |
| In(III) | 2,5 – 3,0 | W(VI) | 5,0 – 5,7 |
| Mg(II) | 9,6 – 12,7 | Zn(II) | 4,7 – 13,5 |

Двовалентні метали звичайно кількісно випадають у осад за умов нейтрального або слабо - лужного середовища. Потрібне значення рН підтримують різноманітними тартратними буферними розчинами. Наприклад, використовують розчин, аміак – тар трат амонію, для підтримування рН у межах 6 – 10. Або гідроксид натрію - тартрат натрію для рН у межах 10-13. Комплекси трьох и чотирьохвалентних металів більш стійкі, і їч можна осаджувати навіть при рН > 4. У цьому випадку рН підтримують буферним розчином складу оцтова кислота – оцтовокислий натрій. Комплекси міді (II) і заліза (II) осаджуються вже при рН = 2,7.

1.2 Приготування розчину 8 – оксихіноліну

За звичай використовують 2 – 4% розчин оксихіноліну у етиловому спирті або ацетоні. Розчин готують перед визначенням, його можна зберігати не більше як 8 – 10 днів, тому що реагент розкладається. У тих випадках коли присутність спирту або ацетону значно підвищує розчинність утворюванного комплексу, застосовують розчин ацетату оксихіноліну. Для цього 3 – 4 г оксихіноліну розчиняють у декількох мілілітрах льодяної оцтової кислоти і розводять розчин дистильованою водою до 100мл. Розчин нейтралізують концентрованим розчином аміаку, до появи білої каламуті, далі по краплях додають 2 мл концентрованої оцтової кислоти доти, доки розчин не стане прозорим. Цей розчин можна зберігати тривалий час без розкладання.

1.3 Загальні правила методик визначення з оксихіноліном

Для визначення іонів різних металів у вигляді оксихінолінатів розроблені різноманітні гравіметричні, титрометричні, спектрофотометричні методики. При визначенні іонів окремих металів методики дещо відрізняються у залежності від фізико – хімічних властивостей комплексів. При створенні методик дотримуються загальних правил:

1. Для кількісного утворення комплексу необхідний надлишок реагенту. У кислих середовищах, що містять оцтову кислоту, поява жовтого забарвлення, а у лужних середовищах – поява помаранчевого забарвлення, слугує вказівкою на надлишок реагенту. Але з за малої розчинності реагенту у воді, його надлишок не повинний бути великим, саме з цих причин при осадженні треба уважно слідкувати за зміною забарвлення.
2. Кристалізація комплексу проходить краще, якщо суміш нагріти до 60 – 700С і гріти на протязі 3 – 5 хвилин.
3. Найчастіше осад відфільтровують при високій температурі. При охолодженні фільтрату може випадати осад, але при нагріванні він знову розчиняється. Якщо осад у фільтрі не розчиняється при нагріванні, це свідчить про те, що осад – комплекс металу з оксихіноліном, і в такому випадку осадження слід повторити з надлишком реагенту.
4. Осад збирають на фільтрі і промивають гарячою дистильованою водою, до зникнення забарвлення реагенту.
5. Коли застосовують гравіметричні методи аналізу, осад за звичай сушать при температурі 130 – 1400С. Після просушування утворюється безводний комплекс, як що з початку осад мав у складі кристалізаційну воду.
6. Комплекси з оксихіноліном кількісно розчиняються у 10% - вій соляній кислоті. Оксихінолін, що при цьому перейшов у розчин, еквівалентний кількості визначуваного металу. Його можна від титрувати броматометричним методом. І відповідно знайти вміст металу у пробі.
7. Комплекси дають дуже сильно забарвлені розчини у хлороформі, це дозволяє визначити багато йонів металів спектрофотометричним методом.
8. Деякі оксихіноляти металів, наприклад, алюмінію, галію, індію, цинку, сильно флуоресціюють у розчині хлороформу. Ця властивість може слугувати для визначення металів флуориметричним методом. [4]

В аналітичній хімії, оксихінолін використовують дуже часто, як у якісному аналізі (в основному – як реактив на магній) [13], так і в кількісному аналізі. Далі розглянуто методики кількісного визначення речовин у вигляді оксихінолінатів.

2. АНАЛІТИЧНІ МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ МЕТАЛІВ ЗА ДОПОМОГОЮ ОКСИХІНОЛІНУ

2.1 ВИЗНАЧЕННЯ АЛЮМІНІЮ

2.1.1 Гравіметричне визначення алюмінію

Комплекс алюмінію з оксихіноліном осаджують з розчину в оцтовій кислоті або з аміачного розчину тар трату амонію. У присутності іонів тривалентного металу вибірковість при осадженні, більше у лужному середовищі.

Наприклад, у лужному середовищі алюміній (III) можна відділити від заліза (III), берилію (III). З іншого боку присутність іонів двовалентних металів осадження з оцтовокислого розчину є більш вибірковим. Далі, наведений метод осадження у кислому середовищі. [11]

Приготування розчину реагенту. Розчиняють 5 г оксихіноліну у 12 г льодяної оцтової кислоти, потім розводять водою до 100 мл.

Хід визначення. Аналізований розчин, що містить не менше 0,05 г алюмінію підкислюють 10 мл оцтової кислоти, нагрівають до 700С і додають 30 мл оцтовокислого розчину реагенту. Далі при постійному перемішуванні додають 15% - вий розчин ацетату амонію до повного випадіння осаду, після чого ще додають 25 мл того ж розчину. Фільтрують суміш через одну годину, осад промивають холодною водою. Сушать при температурі 1200Сі зважують. Гравіметричний фактор (F) дорівнює – 0,05872. [4]

2.1.2 Визначення алюмінію броматометричним методом

Цей метод засновано на осадженні оксихінолінату алюмінію, розчиненні його у кислоті, і броматометричному визначенні оксихіноліну.

Використання титрування значно скорочує час проведення аналізу. Також завдяки використанню на останньому кроці аналізу найточнішого титрометричного методу – йодометрії – можна отримати достатньо велику точність. Саме цьому цей метод є цінним. Звичайний метод визначення за умов відсутності заважаючи елементів є наступним.

Методика визначення: Осаджують оксихінолінат алюмінію, фільтрують крізь паперовий фільтр (середньої щільності), осад промивають водою, сушать. Осад розчиняють у гарячій суміші 30 мл HCl (р = 1,19) і 50 мл води, додаючи її невеликими порціями. Фільтр промивають водою, розчин і промивні води збирають у конічну колбу з притертою пробкою ємкістю 300 мл з міткою на 150 мл і охолоджують до кімнатної температури. Розчин повільно титрують 0,1 або 0,2 н. розчином бромату калію, що містить ~20 г KBr/л. Перед кінцем титрування додають декілька крапель 1%-ого розчину метилового червоного і продовжують повільно титрувати до жовтого забарвлення. Після цього додають ще 2 мл бромату калію. Колбу закривають пробкою перемішують, і залишають на 2-3 хвилини. Після цього додають приблизно 2г йодистого калію, розчиняють його перемішуючи. Йод що виділився титрують 0,1 н розчином тіосульфату натрію, у кінці титрування додають крохмаль і титрують до зникнення синього забарвлення. 1 мл 0,1н. розчину KBrO3, еквівалентний 0,2248 мг алюмінію, або 0,4248 мг оксиду алюмінію.

Речовини, що заважають визначенню видаляють перед осадженням, або маскують у ході визначення. [11]

2.1.3 Визначення алюмінію флуориметричним методом

Інтенсивна зелено – жовта флуоресценція хлороформового розчину оксихінолінату алюмінію при освітленні ультрафіолетовим світлом покладена у основу одного з найважливіших флуориметричних методів визначення алюмінію. Метод високочуттевий, дозволяє виявити до 10-4% , алюмінію. Оксихінолінат алюмінію за звичай екстрагують хлороформом з розчинів, рН яких 6-9. Інтенсивність флуоресценції при вимірюванні одразу і через добу – однакова. З підвищенням температури у межах 10 – 400С має місце не значне зниження інтенсивності флуоресценції. Вміст алюмінію знаходять по каліброваному графіку, який складають у межах 0 – 5 мкг Al/мл. [4],[11]

2.2 Визначення висмуту

В залежності від умов оксихінолін реагує як слабка кислота, або – як слабка основа. Як слабка кислота оксихінолін осаджує вісмут і інші метали з слабко оцтового, або аміачного буферів, які містять тар трат натрію. Досліджуючи вплив рН розчину, на кількість осадження вісмуту, вчений Гото, прийшов до висновку, що найбільш кількісно вісмут можна осадити у межах рН = 4,8-10,5. При рН = 3,5 і менше, та 12,9 і більше – вісмут взагалі не осаджується.

Висушений при кімнатній температурі, або при 1050С, осад має склад, що відповідає формулі Bi(C9H6ON)3H2O. За температури 130 – 1400С осад повільно зневоднюється. Будова оксихінолінату вісмуту відображається наступною формулою:

N

B

i

/

3

O

Осад оксихінолітнату зважують, також можна провести визначення за допомогою броматометричного титрування, і колориметричний аналіз. Також варто зазначити, що осадження вісмуту має менше значення, ніж для інших металів.

2.2.1 Гравіметричне визначення вісмуту

До розчину солі вісмуту (наприклад, нітрату), сіль не повинна містити іони галогенідів, додають винну кислоту, у кількості, що попередить, утворення основної солі, і нейтралізують вільну кислоту аміаком, або гідроксидом натрію за фенолфталеїном. Далі додають оцтову кислоту до слабко кислої реації (утворюють концентрацію НС2Н3О2 = 1-2%) і додають на кожні 0,05 г вісмуту 1-2 г ацетату натрію або амонію. Підвищення кількості тар трату а також солей натрію або амонію, на кількість осадження вісмуту не впливають. Загальний об’єм розчину складає 150 – 200 мл. Вісмут осаджують при 60-700С, насиченим на холоду спиртовим або ацетоновим розчином оксихіноліну. Надлишок осаджувача не заважає визначенню. Далі осад нагрівають майже до кипіння, коли осад почне звертуватися – його фільтрують через скляний фільтр, промивають гарячою водою і сушать при температурі 1000С. Гравіметричний фактор (F) дорівнює 0,3171. Якщо сушать при температурі 1300С – гравіметричний фактор (F) дорівнює 0,3260.

2.2.2 Броматометричне визначення вісмуту

Осад оксихінолінату вісмуту, складу - Bi(C9H6ON)3H2O, розчиняють у 10%-овій соляній кислоті, що містить винну кислоту. До отриманого розчину додають 1 краплину 1%-ого розчину індигокарміну, або 1 краплину 0,2%-ого спиртового розчину метилового червоного. Далі по краплинах додають розчин бромід – бромату калію до переходу синього (у випадку застосування метилового червоного) червоного кольору у жовтий. Як що застосовується розчин бромату калію, що не містить броміду, то перед титруванням, до розчину оксихінолінату треба додати 0,5 – 1г броміду калію. Далі додають ще 1 – 2 мл бромату калію і додають йодистий калій. Йод, що виділився, відтитровують тіосульфатом натрію, наприкінці титрування, у якості індикатора додають крохмаль. 1 мл 0,1 н. розчину KBr – KBrO3 відповідає 0,001743 г вісмуту. Метод дозволяє визначити з достатньою точністю від 0,001 до 0,08 г вісмуту. титрометричний метод більш швидкий і точний у порівнянні з гравіметричним.

2.2.3 Колориметричне визначення вісмуту

Колориметричне визначення вісмуту засновано на осадженні вісмуту оксихіноліном, розчиненні осаду у соляній кислоті і відновленні фосфорномолібденовольфрамової кислоти (реактив Фоліна - Деніса) у лужному розчині оксихіноліном. Інтенсивність блакитного забарвлення, що з’явилося, пропорційно кількості оксихіноліну, відповідно і вісмуту.

До аналізованого розчину вісмуту у центрофужній пробірці додають 2 краплини 0,5%-ого тар трату натрію, 2 краплини 0,1%-ого спиртового розчину фенолфталеїну, нейтралізують 0,33 н. розчином аміаку до появи не зникаючого рожевого забарвлення. Далі забарвлення знищують 3%-вим розчином оцтової кислоти. Розчин нагрівають до 700С, і вводять 4 краплини 0,5%-ого розчину оксихіноліну. Розчин нагрівають до кипіння, і вільну кислоту, що виділилася нейтралізують додаванням 0,2-0,3 мл насиченого розчину оцтовокислого натрію. Ще нагрівають на водяній бані протягом 10 хвилин. Далі осад розчиняють у 0,5 мл 2н. соляної кислоти. Розчин переносять у колбочку і додають 15 мл води. По краплях додають 0,5 - 1 мл реактиву Фоліна – Деніса і 6 мл насиченого на холоді розчину карбонату натрію. При цьому розчин набуває блакитного кольору. Далі розчин колориметрують. При визначенні 0,006 – 0,05 мг вісмуту, помилка складає від -0,0003 до +0,0007 мг. [5]

2.3 Визначення індію

Індій кількісно осаджується оксихіноліном з оцтовокислого розчину, що містить ацетат, і з слабкомінерального розчину, при рН 2,5 – 3. Реакція дуже чуттєва. Висушений до постійної ваги оксихінолінат індію має наступну формулу – In(C9H9NO)3. Оксихінолін не осаджує індій при рН вище, ніж 5,3 і з розчинів з високою концентрацією індію, внаслідок утворення розчинних комплексів. Жовтувато – зелений осад оксихінолінату помітно розчинний у оцтовій кислоті. З сильнокислого або сильнолужного середовища індій не осаджується. Оксихінолінат індію кількісно екстрагується хлороформом та іншими органічними розчинниками, що не змішуються з водою.

2.3.1 Гравіметричне визначення індію

Для осадження індію застосовують 5%-овий спиртовий розчин оксихіноліну, або 3%-овий розчин оксихіноліну в оцтовій кислоті. До розчину що містить індію додають 0,5г оцтовокислого натрію і 0,5 мл льодяної оцтової кислоти, розчин розводять до 50 мл водою і нагрівають до 70 – 800С. Осаджують індій додаючи оксихінолін по краплях, постійно перемішуючи розчин. Суміш охолоджують, часом перемішують, залищають на 2 – 3 години. Після відстоювання рідину зливають. Осад промивають гарячою і холодною водою, до зникнення жовтого забарвлення промивних вод. Осад висушують при температурі 1200С на протязі 1 - 1,5 години до постійної маси. Гравіметричний фактор (F) перерахунку на In – 0,2099, у перерахунку на In2O3 – 0,2538.

2.3.2 Броматометричне визначення індію

Оксихінолінат індію можна титрувати броматометричним методом. Оксихінолін реагує як фенол і зв’язує два атоми брому з утворенням 5,7 дибромоксихіноліну. Бром утворюється при взаємодії бромату і броміду калію у солянокислому розчині, точку еквівалентності встановлюють індикатором, що руйнується під дією надлишку брому. 1 мл 0,1 н. розчину бромату калію еквівалентний 0,9575 г індію.

Осад оксихінолінату розчиняють у 10%-овій соляній кислоті, далі додають 1 – 2 г твердого броміду калію і титрують броматом калію у присутності метилового оранжевого, або метилового красного.

Точність методу приблизна дорівнює точності гравіметричного методу.

2.3.3 Фотометричне визначення індію

Іон індію повністю екстрагується з водного розчину з рН 3,2 – 4,5 розчином оксихіноліну у хлороформі з утворенням жовтого забарвлення. Якщо загальна концентрація оксихіноліну і індію дорівнює відповідно 0,1 і 0,01 М а відношення об’ємів водної фази і СНСl3 відповідно дорівнює 1:1, то індій починає екстрагуватися при рН дещо вище 1, а кількісно екстрагуватися при рН >3. [6]

2.4 Визначення урану

З основних та слабо-кислих розчинів оксихінолін осаджує уран у вигляді у вигляді червонувато – оранжевої сполуки. При відсутності надлишку реагенту осад має склад UO2(C9H6NO)2. При осадженні надлишком реагенту, осад має склад UO2(C9H6NO)2(C9H6NO). При нагріванні до 150-2000Сйого склад не змінюється. Кількісне осадження урану має місце при рН від 4,1 до 13,5. Якщо осадження проводити при рН 10 – 12, то осадженню урану не заважають фосфати, тартрати, фториди, оксалати, гідроксиламін. Однак, при осадженні з рН > 11, осад захопляю з розчину натрій (якщо лужне середовище – гідроксид натрію).

2.4.1 Гравіметричне визначення урану

Аналізований розчин об’ємом близько 100мл, що містить до 100мг урану у вигляді сульфату, нітрату або хлориду уранілу, нейтралізують розчином аміаку, додають 1 – 2 г ацетату амонію, підкислюють приблизно 5мл оцтової кислоти, нагрівають до кипіння і по краплях додають 3%-овий розчин оксихіноліну у 3%-овій оцтовій кислоті. Після осадження осад фільтрують, промивають холодною водою і сушать при температурі 105 – 1400С. Осад зважують. Гравіметричний фактор (F) дорівнює 0,3385. Визначенню урану за цим методом не заважають лужні та лужноземельні метали.

2.4.2 Колориметричне визначення урану

Оксихінолін з ураном здатен утворювати у нейтральному, або слабо – лужному розчині забарвлену сполуку складу UO2(C9H6NO)2С9Н6NОН, що добре екстрагується хлороформом. Оксихінолін утворює з торієм дві клішневидні сполуки, що містять 4 або 5М оксихіноліну на один атом торію. При взаємодії торію з оксихіноліном у слабо - оцтовому розчині, у присутності ацетату амонію в залежності від температури утворюються дві забарвлені форми: при 500С – жовта форма – Th(C9H6ON)4. А при температурі 700С і вище оранжева форма – Th(C9H6ON)4C9H7ON. Також важливим є те, що оксихінолят торію не осаджується при рН нижче чим 3,7 і вище ніж 12,5. Сполуки торію з оксихіноліном, аналогічно іншим металам, розчинні у органічних розчинниках, наприклад, хлороформі, бензолі, бутанолі, тетрахлорметані. Найкраще розчинення проходить у хлороформі. Оранжева сполука розчиняється швидше ніж жовта. Жовтий комплекс - сполука, у якій координаційне число торію дорівнює – 8. Також цікаво те, що розчини оксихіноляту торію у ацетоні підпорядковуються закону Бера; для інших розчинників ця залежність не зберігається.

2.5.1 Гравіметричне визначення торію

Кількісне осадження комплексу торію проводиться з буферного ацетатного розчину при значеннях рН 4,4 – 8,8. Після осадження осад фільтрують і промивають на фільтрі холодною водою. Сушать. Вміст торію у висушеному на повітрі осаді Th(C9H6ON)4C9H7ON розрахований з формули дорівнює 24,35%. Якщо торій визначають у вигляді оксиду ThO2, то осад оксихіноляту прожарюють у присутності щавлевої кислоти при температурі 10000С. Щавлеву кислоту додають для запобігання леткості сполуки.

Реакція торію з оксихіноліном не є вибірковою, тому її можна проводити у присутності лише деяких металів. Точність методу при визначенні торію у межах 20 – 100 мг складає +/- 0,3%.

2.5.2 Броматометричне визначення торію

Визначення проводять титруванням бромід – ароматною сумішшю осаду оксихіноляту торію. Титуравання торію у вигляді оксихіноляту засновано на бромуванні залишків оксихіноліну, зв’язаного я торієм, до 5,7 – дибромоксихіноліну за рівнянням.

C9H7ON + 2Br2 = C9H5ONBr2 + 2HBr.

При досягненні еквівалентної точки спостерігається жовте забарвлення розчину бромом, що виділився:

BrO3- + 5Br - + 6H+ = 3Br2 + 3H2O.

У якості індикатору застосовується 1%-овий розчин індиго – карміну (перехід від синього забарвлення крізь зелене у жовте), або 0,2%-ві розчини метилового оранжевого або метилового червоного, що знебарвлюються одразу, як у розчин виділяється вільний бром. Слід зазначити, що індикатор при титруванні частково руйнується, тому перед кінцем титрування, варто додати ще декілька крапель розчину індикатору. За звичай осад оксихіноляту розчиняють у 10% - овій соляній кислоті і титрують 0,1 н. надлишком розчину бромід – бромату калію (або до розчину додають 1 г сухого броміду калію і титрують тільки броматом). Виділений бром відтитровують назад 0,1 н. розчином тіосульфату натрію у присутності декількох мілілітрів 10%-ого розчину йодистого калію, на прикінці титрування додають розчин крохмалю і титрують до знебарвлення синього кольору. 1 мл 0,1 н. розчину KBrO3 відповідає 0,00116 г торію. титрометричний метод дає точніші результати аналізу ніж гравіметричний, однак цьому методу, також властиві всі труднощі визначення, описані раніше, у випадку застосування оксихіноліну як осаджувача.

2.5.3 Визначення торію за залишком зв’язаного з ним реагенту

Торій осаджують у вигляді Th(C9H6ON)4 і після розчинення осаду у 0,1 н. розчині соляної кислоти або ацетоні вимірюють світлопоглинання розчину ( при 320 ммк з HCl, при 330 ммк з ацетоном). Для побудування каліброваної кривої готують серію стандартів, обробляючи різні кількості торію оксихіноліном і розчиняючи осад у певному об’ємі розчинника. Метод дає можливість визначити 0,002 мг ThO2 в 1 мл з достатньою точністю. Кількісне осадження торію у присутності рідко – земельних металів проводять при

рН = 3,9. [9]

2.6 Визначення міді

Оксихіноліновий метод дає можливість визначити мідь у присутності багатьох інших металів. В оцтовокислому розчині можна визначити мідь у присутності кадмію, кальцію, берилію, магнію, свинцю, миш’яку, марганцю. Осаджуючи мідь з розчинів що містять гідроксид і тар трат натрію можна визначити мідь у присутності алюмінію, свинцю, олова (IV), миш’яку (V), сурми (V), вісмуту, хрому (III), заліза (III).

Визначення можна проводити титрометричним, гравіметричним, або фотометричним методами. [8]

2.6.1 Гравіметричне визначення міді

Оксихінолін осаджує мідь у оцтовокислому, аміачному і лужному (що містить виннокислі солі) розчинах при рН 5,33 – 14,55. Осад висушений при температурі 105 – 1100Свідповідає формулі Cu(C9H6ON)2. Гравіметричний фактор (F) дорівнює 0,1808. Оксихінолят міді Cu(C9H6ON)22Н2О стійкий лише до 600С, у той час, як безводна сполука стійка до 3000С. Оксид міді (II) утворюється на протязі достатньо довгого часу при нагріванні до температури 5000С, або швидше, як що осад нагріти до температури 7000С. Найкращі результати спостерігаються при зважуванні безводної солі після нагрівання до 100 – 3000С.

Осадження з оцтовокислого середовища. Розчиняють 3 г кристалічного ацетату амонію, 10-12 мл льодяної оцтової кислоти, у 80 мл нейтрального розчину зразку, що містить 10-80 мг міді. Розчин нагрівають до 60 – 700С і додають по краплях спиртовий розчин оксихіноліну. Осадження проводять при постійному перемішуванні. Осад фільтрують і промивають гарячою водою. Осадження з лужного середовища. До 80 мл нейтрального зразку, що містить 10 - 80 мг міді, додають 5 г винної кислоти і нейтралізують 2М розчином гідроксиду натрію за фенолфталеїном, потім ще доливають 20 мл цього ж розчину. Комплекс осаджують 3%-овим розчином оксихіноліну в ацетоні. Поява оранжевого забарвлення вказує на надлишок реагенту. ( У присутності заліза (III) забарвлення осаду стає темно – коричневим). Суміш нагрівають до кипіння і фільтрують через скляний фільтр. Промивають 1%-вим розчином тар трату натрію і холодною водою, сушать при 1050С. [8]

2.6.2 Визначення міді фоометричним методом

Приблизно до 300 мкг міді можна визначити вибірково у присутності заліза, кобальту, алюмінію, нікелю, марганцю за наступним методом.

До 50 мл розчину зразку додають 5мл 0,02М розчину ЕДТА, і доводять рН розчину до 6,5. Далі екстрагують двічі 10 мл 1%-ого розчину оксихіноліну у хлороформі. Поглинання комплексом світла заміряють при довжині хвилі у 400 нм в хлороформі. Уран, ванадій, молібден, титан - заважають визначенню. [4]

2.7 Визначення рідкоземельних металів

По відношенню до органічних реагентів рзе не проявляють своєї індивідуальності настільки різко, щоб це могло слугувати для їх розділення. Єдиним виключенням є церій (IV), у тому випадку, як що він відновлюється реагентом.

Найбільша кількість робіт по визначенню аналітичних властивостей сполук рзе відносяться до оксихінолінатів, які можна виділити як з чистих розчинів, так і з розчинів, що містять слабкі комплексоутворюючі реагенти. Не дивлячись на те, що оксихінолін осаджує багато сторонніх елементів, він застосовується для відділення від рзе торію при рН 3,9 або при осадженні у присутності ЕДТА, а також при відокремленні рзе від кальцію і стронцію.

Склад осаду сильно залежить від методу осадження. Наприклад, якщо оксихінолінат церію (III) осаджувався підлужуванням розчину, що містив сіль церію і оксихінолін, доданий у надлишку, у вигляді спиртового розчину, було відмічено, що первинний жовто – оранжевий осад не має постійного складу і лише при довготривалому стоянні переходить у коричнево – пурпурну сполуку складу Ce(C9H6ON)42H2O, яку можна висушити до постійної ваги. Це було поясненням окиснення церію (III). Аналогічний комплекс можна отримати при осадженні 2-метил-8-оксихіноліном Ce(C10H8ON)4, осад одразу набуває цього складу. Сполуки такого типу отримані і для інших елементів, наприклад, Th(C9H6ON)4C9H7ON, Sc(C10H8ON)4C10H8ON. Але пояснити це окисненням металу вже неможливо. Спектрофотометричні дослідження привели до висновку, що хелати торію і скандію не є простими продуктами приєднання, а є якимись сполуками. Таким чином питання про валентність церію може бути дискусійним, і можливо, що осади складу Ce(C9H6ON)4 у дійсності є більш складними.

Для отримування осадів нормального складу, щоб запобігти утворенню осадів вторинних сполук, або запобігти окисненню, осадження проводять у присутності винної, янтарної або лимонної кислот. Оксихінолінати рзе аналізують у двох гравіметричних формах: вони стійкі майже до температури 2000С і є безводними сполуками, а при температурі 8000С переходять в окиси. На відміну від оксихінолятів, осади утворені 2-метил-8-оксихіноліном починають руйнуватися вже при 50-600С і не можуть бути зважені у своїй вихідній формі. Однак осадження з цим реагентом дозволяє відділити рзе від алюмінію. Дигалооксихіноляти у відношенні до термічної стійкості займають проміжне місце між двома описаними вище реагентами, осади з дихлорпохідними більш нагадують сполуки з 2-метил-8-оксихіноліном, а дийодпохідні ближче до оксихінолятів. [10]

3. ПОХІДНІ ОКСИХІНОЛІНУ

3.1 8-оксихінальдін (2-метил-8-оксихінолін)

Сполука білого або слабко-жовтого кольору, плавиться при t = 740C. Помірно розчинний у воді, легко розчиняється у діетиловому ефірі, хлороформі, бензолі. У водних розчинах діє як слабка кислота, показник ступеня кислотної дисоціації 10,04.

Структурна формула сполуки:

O

H

N

H

3

C

Аналітичні властивості цієї сполуки аналогічні властивостям оксихіноліну. Однак стеричні перешкоди, що завдає метальна група, яка знаходиться в орто-положенні до азоту з донорною функцією є причиною більш високої аналітичної вибірковості, ніж у випадку оксихіноліну. Наприклад 2-метил-8-оксихінолін не утворює комплексу з алюмінієм, який би можна було екстрагувати неполярними розчинниками. Іони багатьох металів можна відділити таким чином від алюмінію. Саме ця властивість використовується для відділення алюмінію від рідко – земельних елементів. [4]

4. ЗАСТОСУВАННЯ ОКСИХІНОЛІНУ У МЕДИЦІНІ І ПРИ РОЗРОБЦІ НОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

4.1 Ліки на основі оксихіноліну

Цілий ряд похідних оксихіноліну має антибактеріальні, протигрибкові, проти паразитарні властивості. Широко відомий такий препарат як: ентеросептол (5-хлор-7-йодоксихінолін), всі ці препарати використовують як антисептичні і хіміотерапевтичні речовини. Також часто препарати даної групи застосовують при кишкових інфекціях а саме фторхінолон, хінолон. [14]

Препарат нітроксолін (5-нітро-8-оксихінолін) діє на нрампозитивні і грам негативні бактерії, також ефективний у відношенні до деяких грибів. Застосовують при інфекціях сечових шляхів. [16] Однак, при продовжному вживанні ліків на основі оксихіноліну, вони можуть давати бічну дію на організм людини, а саме порушення функцій печінки і нирок, алергічні реакції, ураження зорового нерву, периферичні неврити. Зараз препарати данної групи використовують обмежено.

4.2 Нові технології на основі оксихіноліну

Вчені розробили сенсори на основі 8-оксихінолінових лігандів і сполук, що здатні до синьої флуоресценції. Хінолін утворює хелатні комплекси з великою кількістю іонів металів. Ці комплекси здатні до флуоресценції. Розчин хінолінового комплексу з металом має характерну синьо- зелену флуоресценцію. Довжини хвиль флуоресценції залежать від замісників у структурі оксихіноліну, і в першу чергу, від іону металу.

Такі сенсори можливу у майбутньому будуть застосовуватися для детектування іонів металів у воді. [15]

ВИСНОВКИ

Проаналізувавши використані літературні джерела можна зробити цілу купу висновків що до застосування 8-оксихіноліну та його похідних в аналізі.

Перш за все треба сказати, що оксихінолін є універсальним реагентом, що осаджує близько 40 металів. Хоча більшість металів осаджуються при різних значеннях рН, все одно дуже часто не можливо відділити одночасно осаджені метали. Саме тому при проведенні осадження оксихіноліном треба видалити всі елементи що заважають або замаскувати їх.

Похідне оксихіноліну 2-метил-8-оксихінолін має такіж властивості, однак ця властивість дуже часто буває у нагоді. Ця сполука не осаджує алюміній, саме цьому її використовують для відділення алюмінію від інших металів.

Всі методи аналізу з оксихіноліном зводяться перш за все до осадження металу у вигляді комплексної солі – оксихіноляту. Саме цей комплекс використовують для аналізу. Ці комплекси є халатними.

Аналіз осаду оксихіноляту відповідного металу можна проводити гравіметричним, титрометричним, фотометричним, флуориметричним методами. Як що порівнювати ці методи, то можна зробити наступні висновки. Гравіметричний метод визначення металів з оксихінолом достатньо точний, однак він дуже трудоємкий і забирає багато часу. титрометричний метод визначення набагато швидший за гравіметричний, тільки з за цього титрометричний метод більш популярний. Не можна сказати, що точність методів приблизно однакова, тому що, наприклад, при визначенні вісмуту, результати визначень двома методами, будуть приблизно однаковими. Як що проводити визначення індію, то результати титрометричного аналізу буде більш точним ніж гравіметричного. Тож можна сказати, що титрометричний аналіз більш точний. Дуже часто застосовують колориметричний аналіз, найчастіше сполуку колориметрують у вигляді хлороформового екстракту. Цей метод також є порівняно швидким, і точним. Але є і свої вади, працювати з хлороформом дуже небезпечно.

Флуориметричний метод застосовується не так часто як перші три. Тільки для металів, чиї оксихіноляти у хлороформовому екстракті починають флуорисцювати (наприклад, алюміній, метод дозволяє виявити кількості алюмінію до 10-4%). От же можна зробити єдиний висновок: 8-оксихінолін є достатньо вдалим реагентом для осадження металів з розчинів і подальшого їя визначення у вигляді відповідних оксихінолятів. Однак, вибірковість цього реагенту не велика. Тому треба зв’язувати, або маскувати всі заважаючи метали. У таких умовах визначення того чи іншого металу є дуже якісним, і точним.

ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Жаровський Ф.Г., Пилипенко А. Т., П’ятницькій І.В., Аналітична хімія – «Вища Школа», Київ – 1969.
2. Алемасова А.С. Енальева Л. Я., Лекции по аналитической химии., Донецкий национальный университет, Донецк, 2007.
3. Пискарева С. К. и др. Аналитическая химия – «Высшая школа», М.-1994.
4. Бургер К., Органические реагенты в неорганическом анализе – «Мир», М. – 1975.
5. Бусев А. И., Аналитическая химия висмута – Издательство Академии Наук СССР, М. – 1953.
6. Бусев А. И., Аналитическая химия индия – Издательство Академии Наук СССР, М. – 1958.
7. Виноградов А. П., Аналитическая химия урана – Издательство Академии Наук СССР, М. – 1962.
8. Подчайнова В. Н., Симонова Л. Н., Аналитическая химия меди – Издательство Академии Наук СССР, М. – 1990.
9. Рябчиков Д. И., Гольбрайх Е. К., Аналитическая химия тория – Издательство Академии Наук СССР, М. – 1960.
10. Рябчиков Д. И., Рябухи В. А., Аналитическая химия редкоземельных элементов, издательство «Наука», М. – 1966.
11. Тихонов В. Н., Аналитическая химия алюминия, издательство «Наука», М. – 1961.
12. Петрухин О. М., Аналитическая химия. Химические методы анализа, издательство «Химия», М. – 1993.
13. Алимарин И. П., Архангельская В. Н., Качественный полумикроанализ, Государственное научно – техническое издательство химической литературы, М., Ленинград – 1949.
14. Матеріали з веб – сайту: <http://ophthalmolog.ru>.

15. Матеріали з веб - сайту: http://[www.chemport.ru](http://www.chemport.ru).

16. Матеріали з веб – сайту: <http://www.antibiotic.ru>.