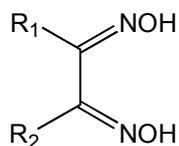


Задача 6.

Диоксимы - 1,2-дикарбонильных соединений широко применяются для определения никеля различными методами.



Бензилдиоксим (БДО, $R_1=R_2=C_6H_5$) существует в трех изомерных формах - α , β и γ . С ионом Ni^{2+} α -БДО образует устойчивый комплекс состава 1:2, γ -БДО - малоустойчивый комплекс 1:1, а β -БДО с Ni^{2+} не взаимодействует.

Для диметилглиоксима (ДМГ, $R_1=R_2=CH_3$) известна только α -форма. Предполагается, что β - и γ -ДМГ в растворах быстро перегруппировываются в α -ДМГ.

Комплекс Ni^{2+} с ДМГ весьма устойчив, практически нерастворим в воде и экстрагируется хлороформом. Комплекс Fe^{2+} (и большинства других ионов переходных металлов) с ДМГ растворим в воде, а хлороформом экстрагируется только в присутствии пиридина или высших спиртов. На подобном различии свойств комплексов основано множество методов отделения и гравиметрического определения никеля с ДМГ.

1. Изобразите структурные формулы α -, β - и γ -БДО.
2. Предложите механизм возможной перегруппировки β - и γ -ДМГ в α -ДМГ.
3. Изобразите структурные формулы комплексов ДМГ с Ni^{2+} и Fe^{2+} .
4. При экстракции иона Ni^{2+} из 100 мл его водного раствора 10 мл хлороформного раствора ДМГ в органическую фазу перешло 95% общего количества никеля. Чему равен коэффициент распределения никеля в этих условиях?
 1. Рассчитайте минимальное значение pH, при котором возможна экстракция 99% Ni^{2+} из водного раствора равным объемом 0.1 М раствора ДМГ в хлороформе. Общая константа устойчивости комплекса Ni^{2+} с ДМГ равна $\beta_2 = 2.5 \cdot 10^{17}$. Константы кислотности ДМГ составляют $K_{a1} = 2.9 \cdot 10^{-11}$, $K_{a2} = 9.0 \cdot 10^{-13}$. Константы распределения ДМГ и комплекса никеля в системе $CHCl_3-H_2O$ равны, соответственно, $K_{D,R} = 0.11$ и $K_D = 2.0 \cdot 10^2$.