

ЭКСТРАКЦИЯ ГАЛОГЕНИДНЫХ И ТИОЦИАНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРАМИ ЧЕТВЕРТИЧНО-АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ**Ю.И. Матюшкина, А.А. Шабарин**

Кафедра неорганической и аналитической химии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева», ул. Большевикская, 68, Саранск, Республика Мордовия, Российская Федерация, 430005
E-mail: yrusyaeva@mail.ru, shab_aa@mail.ru

Изучена анионообменная экстракция хлоридных, бромидных, иодидных и тиоцианатных комплексов цинка растворами хлоридов алкилдиметилбензиламмония ($R-N^+(CH_3)_2-CH_2C_6H_5-Cl$) и алкилдиметилэтилбензиламмония ($R-N^+(CH_3)_2-CH_2-CH_2C_6H_5-Cl$), где R – прямая алкильная цепочка, в основном $C_{12}-C_{14}$, в органических растворителях (толуоле, четыреххлористом углероде, этилацетате, изобутиловом спирте, нитробензоле). Состав потенциалоопределяющих комплексов цинка установлен на основе анализа градуировочных зависимостей $E = f(pC_{Zn(II)})$, построенных по растворам сульфата цинка на фоне 1М KCl, 2М KBr, 3М KI, 1М KSCN, и с учетом электрохимических характеристик индикаторного электрода, в качестве которого выступал ионоселективный электрод с мембраной на основе нитробензольного раствора бромида тетрадециламмония. Количественно процесс экстракции оценен с использованием коэффициента распределения (D), величина которого рассчитана с учетом концентрации цинка в водной фазе до и после экстракции. Показана зависимость величины коэффициента распределения от диэлектрической проницаемости органического растворителя, концентрации, устойчивости и гидрофобности анионных комплексов цинка. Так, для галогенидных и тиоцианатных комплексов цинка (II) минимальные значения D получены при использовании малополярных толуола и четыреххлористого углерода, максимальные значения – при использовании сильно полярных изобутилового спирта и нитробензола. Экспериментально установлено, в ряду $[Zn(NCS)_4]^{2-}$ - $[ZnI_4]^{2-}$ - $[ZnCl_4]^{2-}$ - $[ZnBr_4]^{2-}$ величина D убывает для всех изученных систем. Так, при проведении экстракции $1,0 \cdot 10^{-4}$ М растворов комплексов цинка для четыреххлористого углерода значение коэффициента распределения уменьшается в 2,3 раза, для изобутилового спирта – в 3,4 раза. Более существенное изменение D наблюдается для $1,0 \cdot 10^{-2}$ М растворов комплексных соединений металла: соответственно, в 3,1 и 3,7 раза. Наблюдаемая закономерность связана как с устойчивостью соответствующих комплексов цинка в водных растворах, так и с их гидрофобностью.

Ключевые слова: экстракция, анионные комплексы цинка, четвертичные аммониевые соли, коэффициент распределения

EXTRACTION OF ZINC HALOGENIDE AND THIOCYANATE COMPLEXES BY ORGANIC SOLUTIONS OF QUADERIC AMMONIUM SALTS**Y.I. Matyushkina, A.A. Shabarin**

Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Mordovian State University named after N. P. Ogarev", ul. Bolshevistskaya, 68, Saransk, Republic of Mordovia, Russian Federation, 430005
E-mail: yrusyaeva@mail.ru, shab_aa@mail.ru

Anion exchange extraction of zinc chloride, bromide, iodide and thiocyanate complexes with solutions of alkyl-dimethylbenzylammonium chlorides ($R-N^+(CH_3)_2-CH_2C_6H_5-Cl$) and alkyl-dimethylethylbenzylammonium chlorides ($R-N^+(CH_3)_2-CH_2-CH_2C_6H_5-Cl$), where R – straight alkyl chain, mainly $C_{12}-C_{14}$, in organic solvents (toluene, carbon tetrachloride, ethyl acetate, isobutyl

alcohol, nitrobenzene) was studied. The composition of potential-determining zinc complexes was established based on the analysis of calibration dependences $E = f(pC_{Zn(II)})$, constructed from solutions of zinc sulfate against a background of 1M KCl, 2M KBr, 3M KI, 1M KSCN, and taking into account the electrochemical characteristics of the indicator electrode, which acted as an ion-selective electrode with a membrane based on a nitrobenzene solution of tetradecylammonium bromide. The extraction process is quantified using the distribution coefficient (D), the value of which is calculated taking into account the concentration of zinc in the aqueous phase before and after extraction. The dependence of the distribution coefficient on the dielectric constant of the organic solvent, concentration, stability and hydrophobicity of anionic zinc complexes is shown. Thus, for zinc(II) halide and thiocyanate complexes, the minimum D values were obtained using low-polar toluene and carbon tetrachloride, the maximum values were obtained when using highly polar isobutyl alcohol and nitrobenzene. It has been experimentally established that in the series $[Zn(NCS)_4]^{2-}$ - $[ZnI_4]^{2-}$ - $[ZnCl_4]^{2-}$ - $[ZnBr_4]^{2-}$ the value of D decreases for all systems studied. Thus, when carrying out extraction of $1.0 \cdot 10^{-4}$ M solutions of zinc complexes for carbon tetrachloride, the value of the distribution coefficient decreases by 2.3 times, for isobutyl alcohol – by 3.4 times. A more significant change in D is observed for $1.0 \cdot 10^{-2}$ M solutions of complex metal compounds: 3.1 and 3.7 times, respectively. The observed pattern is associated both with the stability of the corresponding zinc complexes in aqueous solutions and with their hydrophobicity.

Keywords: extraction, anionic complexes of zinc, quaternary ammonium salts, distribution coefficient

Для цитирования:

Матюшкина Ю.И., Шабарин А.А. Экстракция галогенидных и тиоцианатных комплексов цинка органическими растворами четвертично-аммониевых солей. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2025. Т. LXIX. № 3. С. 79–85. DOI: 10.6060/rcj.2025693.8.

For citation:

Matyushkina Y.I., Shabarin A.A. Extraction of zinc halogenide and thiocyanate complexes by organic solutions of quaternary ammonium salts. *Ros. Khim. Zh.* 2025. V. 69. N 3. P. 79–85. DOI: 10.6060/rcj.2025693.8.

ВВЕДЕНИЕ

В аналитической химии экстракционные процессы применяются для разделения, концентрирования микропримесей и выделения целевых компонентов из сложных смесей, для изучения состава и характеристик веществ в растворах [1-3]. Принцип анионообменной экстракции растворами высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС) широко используется в ионометрии [4-7]. Катионы большинства d -элементов способны образовывать с неорганическими лигандами хорошо экстрагируемые анионные комплексы, что и обуславливает возможность потенциометрического анализа металлов. Селективность индикаторных электродов определяется лиофильностью комплексного иона. Для многих металлов, в том числе и для цинка, количественные характеристики экстракционных процессов (константы обмена, коэффициенты распределения) в справочной и научной литературе практически отсутствуют. Несомненно, данные параметры были бы полезны для прогнозирования поведения комплексных частиц в системе водный раствор – ионный ассоциат мембраны ионоселективного электрода.

К наиболее исследованной относится анионообменная экстракция тиоцианатных комплексов металлов группы цинка [8, 9]. Так, методами спектрометрии в видимой и ИК областях изучено комплексообразование в водных растворах роданидов двухвалентных катионов Cd, Hg, Ni, Mn, Fe, Zn и Co [10-12]. Установлено, что лиганд, являясь амбидентантным, координирует с Cd(II), Hg(II), Ni(II) и Fe(II) по тиоцианатному, с Zn(II) – по изотиоцианатному типу; Co(II) и Mn(II) изменяют способ координации в зависимости от концентрации KSCN в растворе. В [13] обобщены результаты эксперимента по распределению тиоцианатных комплексов железа (III), меди (II), кобальта (II), цинка и кадмия в экстракционных системах на основе технических поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Экстракция галогенидных комплексов цинка гораздо менее изучена. В [14, 15] исследовано влияние природы высших ЧАС на экстракцию цинка из бромидных и хлоридных сред. Установлено, что из нескольких присутствующих в водном растворе анионных комплексов металла в органическую фазу преимущественно экстрагируется двухзарядный ион [16].

Целью данной работы является изучение анионообменной экстракции хлоридных, бромидных, иодидных и тиоцианатных комплексов цинка растворами хлоридов четвертично-аммониевых солей в толуоле, четыреххлористом углероде, этилацетате, изобутиловом спирте, нитробензоле.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе применяли реактивы марок х.ч., ч.д.а., растворы которых готовили по точной навеске. В качестве четвертично-аммониевых солей использовали хлорид алкилдиметилбензиламмония ($R-N^+(CH_3)_2-CH_2C_6H_5-Cl^-$, где R – прямая алкильная цепочка (в основном $C_{12}-C_{14}$), и хлорид алкилдиметилэтилбензиламмония ($R-N^+(CH_3)_2-CH_2-CH_2C_6H_5-Cl^-$).

Исходный раствор сульфата цинка готовили по навеске с последующим установлением точной концентрации комплексонометрическим титрованием [17].

Потенциометрические измерения проводили с помощью микропроцессорного лабораторного потенциометра HI 2211 (HANNA, Германия) с электродной парой, состоящей из вспомогательного хлоридсеребряного и индикаторного электродов. Ионоселективный электрод (ИСЭ) с жидкостной мембраной, обратимый к анионным комплексам цинка, готовили на основе $1 \cdot 10^{-2}$ М нитробензольного раствора бромида тетрадециламмония [18]. Содержание катионов четвертично-аммониевых солей в водных растворах определяли потенциометрическим титрованием тетрафенилборатом натрия (ТФБН) с применением в качестве детектора ИСЭ на основе тетрафенилбората тетрабутиламмония (ТБАТФБ) [19]. Точную концентрацию ТФБН устанавливали потенциометрическим титрованием $1 \cdot 10^{-2}$ М раствором $AgNO_3$ с серебряным электродом. Для определения содержания хлорид-ионов в растворах применяли потенциометрическое титрование раствором $AgNO_3$ с использованием серебряного электрода.

Для проведения анионообменной экстракции вначале смешивали по 100 мл водного раствора, содержащего ЧАС, и соответствующего органического растворителя (толуола (ТЛ), четыреххлористого углерода (ЧХУ), этилацетата (ЭА), изобутилового спирта (ИБС), нитробензола (НБ)). Полученную смесь выдерживали в течение 1 сут. Далее отделяли органическую фазу, содержащую четвертично-аммониевые соли, которую и использовали в дальнейшем. Водные растворы анионных комплексов цинка готовили следующим образом: в мерную колбу вместимостью 50,0 мл добавляли

5,00 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора сульфата цинка, затем необходимый для эффективного комплексообразования объем раствора лиганда (16,7 мл 3М KSCN, или 16,7 мл 3М KCl, или 25,0 мл 4М KBr, или 25,0 мл 6М KI) и доводили объем дистиллированной водой до метки.

Для проведения анионообменной экстракции смешивали 5,00 мл $1 \cdot 10^{-4}$ М раствора соответствующего комплекса цинка с 5,00 мл органической фазы, содержащей ЧАС в определенном растворителе. Смесь выдерживали в течение 30 мин. Концентрацию цинка (II) в водной фазе определяли спектрофотометрически [20] (при $\lambda = 540$ нм) и рассчитывали величину коэффициента распределения по формуле:

$$D = C_o / C_v,$$

где C_o – концентрация Zn (II) в органической фазе, моль/л; C_v – концентрация Zn (II) в водном растворе после экстракции, моль/л. Градуировочный график зависимости оптической плотности (A) растворов от концентрации цинка (II) линеен в интервале $1,00 \cdot 10^{-2} - 25,0 \cdot 10^{-2}$ мг/л Zn^{2+} и подчиняется уравнению: $A = 0,0014 + 0,3295 \cdot C$, $R = 0,997$. Измерение оптической плотности проводили с помощью однолучевого сканирующего спектрофотометра UNICO 2800 с кюветами с толщиной поглощающего слоя 10 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ионы цинка (II) образуют комплексные соединения различной устойчивости со многими неорганическими лигандами [21]. В работе изучена возможность образования хлоридных, бромидных, иодидных и тиоцианатных комплексов цинка. Концентрацию комплексообразующего вещества в исследуемых растворах варьировали в интервалах: KCl 0,1 - 1,5, KBr 0,1 - 2,5, KI 0,1 - 4,0, KSCN 0,1 - 1,5 моль/л. Градуировочные зависимости $E = f(pCZn(II))$, построенные по растворам цинка (II) на фоне указанного содержания лигандов, соответствуют анионам. Электродные параметры – линейный диапазон градуировочного графика (ЛДГГ), предел обнаружения (ПО) – на фоне оптимальных концентраций комплексообразующих веществ (С, моль/л) представлены в табл. 1. Учитывая значения крутизны (S) электродной функции $E = f(pCZn(II))$, можно предположить следующий состав потенциалоопределяющих ионов: $[ZnCl_4]^{2-}$ (I_1), $[ZnBr_4]^{2-}$ (I_2), $[ZnI_4]^{2-}$ (I_3), $[Zn(NCS)_4]^{2-}$ (I_4).

Качественный и количественный состав раствора, содержащего четвертично-аммониевые соли, аналогичен составу раствора, применяемому авторами в [22, 23], поскольку настоящая работа

является продолжением ранее проведенных исследований. Для проведения анионообменной экстракции смешивали по 100 мл водного раствора, содержащего ЧАС, и соответствующего органического растворителя. Полученную смесь выдерживали в течение 2, 4, 8, 12, 18, 24, 30 ч. Экспериментально доказано, что для установления равновесия экстракционных процессов во всех системах достаточно 24 ч. Анализ раствора, содержащего хлориды алкилдиметилбензиламмония и алкилдиметилэтилбензиламмония, показал уменьшение концентрации ЧАС после контактирования раствора с органическими растворителями, что свидетельствует о переходе хлоридов ЧАС в органическую фазу

(табл. 2). Так, исходная концентрация катионов ЧАС в растворе составляла $(1,96 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$ моль/л, хлорид-ионов – $(1,94 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$ моль/л [22, 23]. После экстракции во всех случаях наблюдается уменьшение содержания контролируемых ионов в водном растворе. По разности концентраций хлоридов ЧАС до и после экстракции рассчитано их содержание в органической фазе: в толуоле – $0,14 \cdot 10^{-2}$ моль/л, в четыреххлористом углероде – $0,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, в этилацетате – $0,58 \cdot 10^{-2}$ моль/л, в изобутиловом спирте – $1,46 \cdot 10^{-2}$ моль/л, в нитробензоле – $1,62 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Очевидно, что практически полностью ЧАС проэкстрагировали в изобутиловый спирт и нитробензол.

Таблица 1

Характеристики жидкостных ИСЭ
Table 1. Characteristics of liquid ISE

Характеристики ИСЭ	С, моль/л			
	KCl: 1,0	KBr: 2,0	KI: 3,0	KSCN: 1,0
S, мВ/рС	28±2	27±1	28±2	30±2
ЛДГГ, ед. рС	1-4	1-3,6	1-3,3	2,4-5
ПО, моль/л	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-6}$

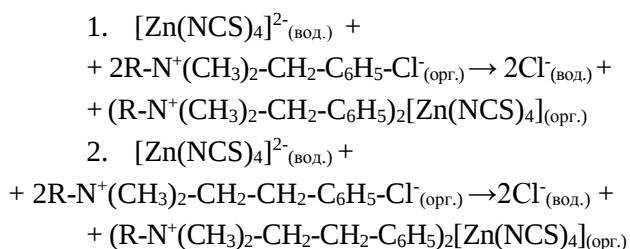
Таблица 2

Содержание катионов ЧАС и Cl⁻ ионов в водных растворах (n=3; P=0,95)

Table 2. The content of the cations of QAS and Cl-ion in aqueous solutions (n = 3, P = 0,95)

Растворитель, (ε) [18]	С·10 ³ , моль/л	
	катионов ЧАС	Cl ⁻ -ионов
ТЛ (2,0 ÷ 2,4)	18,0±0,2	18,2±0,2
ЧХУ (2,23)	17,3±0,4	17,6±0,6
ЭА (6,02)	13,7±0,4	13,8±0,3
ИБС (17,7)	4,80±0,18	5,0±0,12
НБ (35,7)	3,30±0,10	3,40±0,13

Несомненно, что основной причиной увеличения экстрагируемости хлоридов ЧАС является возрастание диэлектрической проницаемости (ε) растворителя (табл. 2). Поэтому можно утверждать, что при контакте органической фазы, содержащей хлориды ЧАС, и водных растворов анионных комплексов цинка, будет происходить анионообменная экстракция. Ее химизм на примере $[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-}$ можно выразить следующими уравнениями:



Количественно процесс экстракции оценивали расчетом коэффициента распределения (D), определяя концентрацию цинка(II) в водной фазе до и после экстракции (табл. 3). Так, при использовании в качестве органического растворителя толуола и четыреххлористого углерода, диэлектрические проницаемости которых примерно равны, значения D ($C_{\text{Zn(II)}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л) также близки: 0,14-0,16 (для I₁ и I₂), 0,27-0,29 (для I₃), 0,28-0,32 (для I₄). В случае более полярного этилацетата коэффициент распределения увеличивается в 1,4-1,5 (для I₁, I₂, I₃) и 2,0 (для I₄) раза, а при использовании изобутилового спирта и нитробензола возрастает примерно в 2-2,5 раза для комплексов I₁ и I₂, в 3,1-3,2 раза для комплексов I₃ и I₄ (табл. 3). Следует отметить, что при увеличении концентрации цинка (II) в 100 раз значение D возрастает: для толуола в 1,1-1,9, для четыреххлористого углерода в 1,3-2,1, для этилацетата в 1,4-2,0, для изобутилового спирта в 1,6-2,0, для нитробензола в 1,7-2,2 раза.

Экспериментально установлено, в ряду $[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-}$ - $[\text{ZnI}_4]^{2-}$ - $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ - $[\text{ZnBr}_4]^{2-}$ величина D убывает для всех изученных систем. Так, при проведении экстракции $1,0 \cdot 10^{-4}$ М растворов комплексов цинка для четыреххлористого углерода значение коэффициента распределения уменьшается в 2,3 раза, для изобутилового спирта – в 3,4 раза. Более существенное изменение D наблюдается для

$1,0 \cdot 10^{-2}$ М растворов комплексных соединений металла: соответственно, в 3,1 и 3,7 раза.

Наблюдаемая закономерность может быть связана как с устойчивостью комплексов цинка(II) в водных растворах, так и с их гидрофобностью. Так, $K_{уст.}[ZnCl_4]^{2-} = 0,1$, $K_{уст.}[ZnBr_4]^{2-} = 3,16 \cdot 10^{-3}$, $K_{уст.}[ZnI_4]^{2-} = 5,0 \cdot 10^{-3}$, $K_{уст.}[Zn(NCS)_4]^{2-} = 5 \cdot 10^3$ [21]. Очевидно, что четкая корреляция между устойчивостью комплексной частицы в растворе и ее способностью к экстракции отсутствует. Следует иметь в виду, что справочные данные приводятся для ионной силы растворов 0-0,1, содержащих хлоридный, бромидный и тиоцианатный комплексы цинка, и 4,5 – для иодидного комплекса металла. В данной работе анионные комплексы цинка получены на фоне высоких концентраций лиганда, что сопровождается увеличением ионной силы растворов до 1-3. С другой стороны, необходимо учитывать и гидрофобность частиц. Значения $\Delta G_{гидратации}$ для хлорид-, бромид-, иодид- и тиоцианат-ионов равны –330,5, –301,2, –267,8 и –255,2 кДж/моль, соответственно. Чем больше значение $\Delta G_{гидратации}$ лиганда, тем гидрофобнее комплексный анион. Поэтому гидрофобность комплексных частиц цинка уменьшается в ряду $[Zn(NCS)_4]^{2-} - [ZnI_4]^{2-} - [ZnBr_4]^{2-} - [ZnCl_4]^{2-}$. Иодидный комплекс цинка экстрагируется значи-

тельно лучше по сравнению с бромидным, хотя значения констант устойчивости практически одинаковы. Поэтому склонность к переходу в органическую фазу в большей степени характерна для $[ZnI_4]^{2-}$, а не для $[ZnBr_4]^{2-}$.

Таким образом, учитывая как устойчивость комплексов цинка (II) в водных растворах, так и их гидрофобность, экстрагируемость уменьшается в ряду $[Zn(NCS)_4]^{2-} - [ZnI_4]^{2-} - [ZnCl_4]^{2-} - [ZnBr_4]^{2-}$.

ВЫВОДЫ

В данной работе изучена анионообменная экстракция галогенидных и тиоцианатных комплексов цинка(II) органическими растворами четвертично-аммониевых солей. Показана зависимость величин коэффициентов распределения от состава, устойчивости и концентрации комплексов цинка(II), а также от значения диэлектрической проницаемости органического растворителя.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

Таблица 3

Коэффициенты распределения анионных комплексов цинка ($n=3$; $P=0,95$; $C_{Zn(II)исх.} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Table 3. The distribution coefficients of anionic complexes of zinc ($n = 3$; $P = 0,95$; $C_{Zn(II)out} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/l)

Комплекс	Р-ль	D
I ₁	ТЛ	$0,15 \pm 0,03$; $0,19 \pm 0,03^*$
	ЧХУ	$0,14 \pm 0,03$; $0,23 \pm 0,03^*$
	ЭА	$0,23 \pm 0,03$; $0,37 \pm 0,04^*$
	ИБС	$0,37 \pm 0,03$; $0,59 \pm 0,03^*$
	НБ	$0,39 \pm 0,03$; $0,70 \pm 0,03^*$
I ₂	ТЛ	$0,14 \pm 0,03$; $0,16 \pm 0,03^*$
	ЧХУ	$0,16 \pm 0,04$; $0,21 \pm 0,04^*$
	ЭА	$0,21 \pm 0,04$; $0,30 \pm 0,04^*$
	ИБС	$0,28 \pm 0,03$; $0,48 \pm 0,04^*$
	НБ	$0,31 \pm 0,05$; $0,58 \pm 0,06^*$
I ₃	ТЛ	$0,27 \pm 0,03$; $0,41 \pm 0,05^*$
	ЧХУ	$0,29 \pm 0,04$; $0,52 \pm 0,05^*$
	ЭА	$0,37 \pm 0,04$; $0,69 \pm 0,05^*$
	ИБС	$0,83 \pm 0,06$; $1,65 \pm 0,08^*$
	НБ	$0,93 \pm 0,08$; $1,87 \pm 0,09^*$
I ₄	ТЛ	$0,28 \pm 0,03$; $0,52 \pm 0,04^*$
	ЧХУ	$0,32 \pm 0,03$; $0,66 \pm 0,06^*$
	ЭА	$0,61 \pm 0,05$; $1,22 \pm 0,06^*$
	ИБС	$0,95 \pm 0,07$; $1,78 \pm 0,08^*$
	НБ	$1,03 \pm 0,07$; $2,26 \pm 0,09^*$

* исходная концентрация Zn(II) равна $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л

ЛИТЕРАТУРА

1. Леснов А.Е., Пустовик Л.В., Сарана И.А. Экстракция ионов цинка 1-алкил-4-ароил-3-метил-2-пиразолин-5-онами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 6. С. 20-26. DOI: 10.6060/ivkkt.20226506.6415.
2. Калякин С.Н., Мулагалева М.А., Кузьмин В.И., Кузьмина А.А. Экстракция нитратов лантанидов легкой группы бинарным экстрагентом на основе ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты и триоктиламина. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 1. С. 56-64. DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6674.
3. Пахомова О.А., Полтева А.В., Мокшина Н.Я. Исследование экстракции сорбиновой и бензойной кислот блок-сополимером «Плуроник». *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 7. С. 41-47. DOI: 10.6060/ivkkt.20246707.7020.
4. Рахманько Е.М., Качанович И.В., Таразевич М.Я. Анионообменная экстракция роданидных комплексов цинка четвертичными аммониевыми солями различного строения. *Журн. неорг. химии*. 2006. Т. 51. № 10. С. 1777-1781.
5. Шипуло Е.В., Костицына М.В., Дунаева А.А., Владимиров Е.В. От экстракции к ионометрии. *Рос. хим. журнал*. 2008. Т. 52. № 2. С. 52-59.
6. Рахманько Е.М., Матвейчук Ю.В., Качанович И.В. Роданидные комплексы металлов в экстракции и ионометрии. Минск: БГУ. 2017. 171 с.
7. Матвейчук Ю.В., Станишевский Д.В. Анионообменная экстракция двухзарядных анионов высшими четвертичными аммониевыми солями с различной стерической доступностью обменного центра. *Журн. аналит. химии*. 2020. Т. 75. № 6. С. 496-501. DOI: 10.31857/S0044450220040106.
8. Гулевич А.Л., Горбачевич Г.И., Трофименко Е.Е. Анионообменная экстракция тиоцианатных комплексов металлов подгруппы цинка высшими ЧАС. *Вестник Белорусского гос. ун-та. Сер. 2. Химия. Биология. География*. 2013. № 3. С. 8-11.
9. Матвейчук Ю.В., Рахманько Е.М. Лигандная функция ионселективных электродов, обратимых к тиоцианатным комплексам цинка и кобальта: причины возникновения, математическое описание и аналитическое применение. *Журн. аналит. химии*. 2019. Т. 74. № 7. С. 551-557. DOI: 10.1134/S0044450219050062.
10. Матвейчук Ю.В., Рахманько Е.М. Роданидные комплексы d-металлов: изучение влияния концентрации KNCS и NH₄Cl на способ координации ионов SCN⁻ методом ИК-Фурье-спектроскопии. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 7. С. 34-41. DOI: 10.6060/tcct.2017607.5553.
11. Рахманько Е.М., Матвейчук Ю.В., Ясинецкий В.В. Влияние строения роданидных комплексов d-металлов на селективность тетрароданокобальтат- и тетрароданоцинкат-селективных электродов. *Журн. аналит. химии*. 2015. Т. 70. № 2. С. 161-168. DOI: 10.7868/S0044450215020140.
12. Матвейчук Ю.В., Рахманько Е.М. Высшие четвертичные аммониевые соли со стерически затрудненным обменным центром: применение в разработке ионселективных электродов, обратимых тиоцианатным комплексам металлов. *Журн. аналит. химии*. 2018. Т. 73. № 12. С. 922-933. DOI: 10.1134/S0044450218100055.
13. Денисова С.А., Исаева Ю.И., Елохов А.М., Леснов А.Е. Экстракция тиоцианатных комплексов металлов в системах на основе бис(алкилполиоксиэтилен) фосфата калия и хлорида алкилбензилдиметиламмония. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2019. Т. 27. № 4. С.353-357. DOI: 10.15372/KhUR2019145.

REFERENCES

1. Lesnov A.E., Pustovik L.V., Sarana I.A. The extraction of zinc ions by 1-alkyl-4-aryl-3-methyl-2-pyrazoline-5-ones. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 6. P. 20-26. DOI: 10.6060/ivkkt.20226506.6415.
2. Kalyakin S.N., Mulagaleeva M.A., Kuzmin V.I., Kuzmina A.A. Extraction of light group lanthanide nitrates by a binary extractant based on di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid and trioctylamine. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 1. P. 56-64. DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6674.
3. Pakhomova O.A., Polteva A.V., Mokshina N.Ya. Study of extraction of sorbic and benzoic acids using block copolymer "Pluronic". *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 7. P. 41-47. DOI: 10.6060/ivkkt.20246707.7020.
4. Rakhmanko E. M., Kachanovich I.V., Tarasevich M.J. Anion-exchange extraction of rhodanide zinc complexes of by Quaternary ammonium salts with different structure. *Journal of Inorganic Chemistry*. 2006. Vol. 51. N 10. P. 1777-1781.
5. Shipulo E.V., Kostitsyna M.V., Dunaeva A.A., Vladimirova E.V. From extraction to ionometry. *Ros. Khim. Zh.* 2008. V. 52. N 2. P. 52-59. (in Russian).
6. Rakhmanko E.M., Matveichuk Yu.V., Kachanovich I.V. Rhodanide complexes of metals in the extraction and ionometry. Minsk: BSU. 2017. 171 p.
7. Matveichuk Yu.V., Stanishevskii D.V. Anion-exchange extraction of doubly charged anions by higher quaternary ammonium salts with different steric accessibility of the exchange center. *J. Anal. Chem.* 2020. V. 75. N 6. P. 711-716. DOI: 10.1134/S1061934820040097.
8. Gulevich A.L., Gorbachevich G.I., Trofimenko E.E. Anion-exchange extraction of thiocyanate metal complexes of the zinc subgroup by higher QAS. *Vestnik of the Belarusian State University. Ser. 2. Chemistry. Biology. Geography*. 2013. N 3. P. 8-11.
9. Matveichuk Yu.V., Rakhmanko E.M. Ligand function of ion-selective electrodes reversible to zinc and cobalt thiocyanate complexes: causes of formation, mathematical description and analytical applications. *J. Anal. Chem.* 2019. V. 74. N 7. P. 715-721. DOI: 10.1134/S106193481905006X.
10. Matveichuk Yu.V., Rakhmanko E.M. Thiocyanate complexes of d-metals: influence of concentration of KNCS and NH₄Cl on a type of coordination of SCN⁻ ions by ftr spectrometry. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2017. V. 60. N 7. P. 34-41. DOI: 10.6060/tcct.2017607.5553.
11. Rakhmanko E.M., Matveichuk Yu.V., Yasinetskii V.V. Effect of the structure of d-metal rhodanide complexes on the selectivity of tetrahydroanocobaltate- and tetrahydroanozincate-selective electrodes. *J. Anal. Chem.* 2015. V. 70. N 2. P. 178-185. DOI: 10.1134/S1061934815020148.
12. Matveichuk Yu.V., Rakhmanko E. M. Higher quaternary ammonium salts with a sterically hindered exchange center: application to the development of ion-selective electrodes reversible to metal thiocyanate complexes. *J. Anal. Chem.* 2018. V. 73. N 12. P. 1177-1187. DOI: 10.1134/S1061934818100052.
13. Denisova S.A., Lesnov A.E., Petrov B.I. Extraction of thiocyanate complexes of metals in stratified system water - diantipyrylmethane - 2-naphthalenesulfonic acid. *Proceedings of the Altai state University*. 2013. N 3-1 (79). P. 151-156. (in Russian).
14. Bogdanovich J.V., Rakhmanko E.M., Tsvirko G.A., Kosobutskaya N.V. The investigation of the length of the

14. Богданович Ю.В., Рахманько Е.М., Цвирко Г.А., Кособуцкая Н.В. Влияние длины радикала высшей четвертичной аммониевой соли на анионообменную экстракцию бромидного комплекса цинка. *Вестник Белорусского гос. ун-та. Сер. 2. Химия. Биология. География*. 2007. № 1. С. 26-31.
15. Богданович Ю.В., Рахманько Е.М., Цвирко Г.А., Кособуцкая Н.В. Исследование состава экстрагируемых форм галогенидных комплексов цинка при анионообменной экстракции высшими четвертичными аммониевыми солями несимметричного строения. *Вестник Белорусского гос. ун-та. Сер. 2. Химия. Биология. География*. 2006. № 2. С. 25-27.
16. Гулевич А.Л., Трофименко Е.Е. Расчет равновесий в экстракционных анионообменных системах с участием металлокомплексных анионов. *Вестник Белорусского гос. ун-та. Сер. 2. Химия. Биология. География*. 2013. № 1. С. 40-43.
17. Комплексометрия. Теоретические свойства и практическое применение. М.: Госуд. научно-техн. изд. хим. литер., 1958. 248 с.
18. Русяева Ю.И., Шабарин А.А., Лазарева О.П. Ионметрическое определение молибдена (VI). *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2010. Т. 53. Вып. 12. С. 20-23.
19. Гурьев И.А., Зюзина Л. Ф., Шабарин А.А. Проточное инжекционное определение некоторых азотсодержащих лекарственных препаратов. *Журн. аналит. химии*. 1998. Т. 53. № 10. С. 1098-1102.
20. ПНД Ф 14.1:2.195-03 ФР 1.31.2007.03804. Методика выполнения измерений концентрации ионов цинка в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом и сульфарсазеном.
21. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: «Альяс». 2007. 448 с.
22. Матюшкина Ю.И., Шабарин А.А. Экстракция анионных комплексов кадмия органическими растворами четвертичных аммониевых солей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 10. С. 30-35. DOI: 10.6060/ivkkt.20206310.6224.
23. Матюшкина Ю.И., Шабарин А.А. Изучение анионообменной экстракции некоторых анионных комплексов железа (III) органическими растворами четвертичных аммониевых солей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 2. С. 25-30. DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5782.
- radical of the higher Quaternary ammonium salts on anion exchange extraction of zinc bromide complex. *Vestnik of the Belarusian State University. Ser. 2. Chemistry. Biology. Geography*. 2007. N 1. P. 26-31.
15. Bogdanovich J.V., Rakhmanko E.M., Tsvirko G.A., Kosobutskaya N.V. The investigation of the composition of the extracted forms halogenide zinc complexes with anion-exchange extraction of higher Quaternary ammonium salts with asymmetric structure. *Vestnik of the Belarusian State University. Ser. 2. Chemistry. Biology. Geography*. 2006. N 2. P. 25-27.
16. Gulevich A.L., Trofimenko E.E. Calculation of equilibria in extraction anion-exchange systems involving metal complex anions. *Vestnik of the Belarusian State University. Ser. 2. Chemistry. Biology. Geography*. 2013. N 1. P. 40-43.
17. Complexometry. Theoretical properties and practical application. Moscow, 1958. 248 p.
18. Rusyaeva Yu.I., Shabarin A.A., Lazareva O.P. The ionometric determination of molybdenum (VI). *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2010. V. 53. N 12. P. 20-23. (in Russian).
19. Guriev I.A., Zyuzina L.F., Shabarin A.A. Flow-injection determination of some nitrogen-containing medicines. *J. Anal. Chem*. 1998. V. 53. N 10. P. 1098-1102. (in Russian).
20. PND F 14.1: 2.195-03 FR 1.31.2007.03804. Method of measuring the concentration of zinc ions in samples of natural and treated wastewater using the photometric method and sulfarsazene.
21. Lurie Yu.Yu. Handbook of Analytical Chemistry. M.: "Alliance". 2007. 448 p.
22. Matyushkina Yu.I., Shabarin A.A. Extraction of anionic cadmium complexes with organic solutions of quaternary ammonium salts. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 10. P. 30-35. DOI: 10.6060/ivkkt.20206310.6224. (in Russian).
23. Matyushkina Yu.I., Shabarin A.A. Study of anion exchange of some anionic complexes of iron (III) by organic solutions of quaternary ammonium salts. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 2. P. 25-30. DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5782. (in Russian).

Поступила в редакцию 08.04.2025

Принята к опубликованию 03.08.2025

Received 08.04.2025

Accepted 03.08.2025