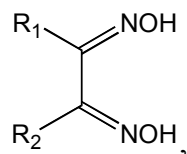


## Пример оформления задачи

Диоксимы — 1,2-дикарбонильные соединения



широко применяющиеся для определения никеля различными методами.

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

Для диметилглиоксима (ДМГ,  $R_1=R_2=CH_3$ ) известна только  $\alpha$ -форма. Предполагается, что  $\beta$ - и  $\gamma$ -ДМГ в растворах быстро перегруппировываются в  $\alpha$ -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  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -БДО (по 1 баллу каждая формула).
2. Предложите механизм возможной перегруппировки  $\beta$ - и  $\gamma$ -ДМГ в  $\alpha$ -ДМГ (1 балл).
3. Изобразите структурные формулы комплексов ДМГ с  $Ni^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  (по 1.5 балла).
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? (1.5 балла расчет + 0.5 балла – численный ответ)
5. 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  $K_D = 2.0 \cdot 10^2$  (5.5 балла – расчет + 0.5 балла – численный ответ).