

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 64, №4, 2011 Химический журнал Армении

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.01+549.6+542.61+546.48

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫХ
КРАСИТЕЛЕЙ КАК РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННО-
АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАДМИЯ**

Ж. М. АРСТАМЯН и С. В. МКРТЧЯН

Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна, 1
E-mail: jularm07@yandex.ru

Поступило 19 IX 2011

Спектрофотометрическим методом изучены взаимодействие и экстракция кадмия (II) с трифенилметановыми красителями: кристаллическим фиолетовым, малахитовым зеленым, бриллиантовым зеленым, метиловым зеленым и фуксином. Изучено влияние природы реагента, галогенид-иона, органического растворителя. Найдены спектрофотометрические характеристики окрашенных экстрактов. Показаны возможности применения двухзарядного малореакционноспособного красителя метилового зеленого и фуксина (содержащего несколько гидрофильных $-NH_2$ групп) для экстракционно-абсорбциометрического определения кадмия. Кадмий извлекается изученными красителями в виде координационно-ненасыщенного галогенидного анионного комплекса, сольватированной молекулой растворителя. Состав экстрагируемых соединений: $B[CdX_3 \cdot S]$, где В – катион красителя, S – растворитель, X – I^- или Br^- .

Табл. 1 и библиограф. ссылок 17.

Ранее нами были разработаны экстракционно-абсорбциометрические (ЭА) методы определения кадмия красителями трифенилметанового (ТФМ) ряда: кристаллическим фиолетовым [КФ] [1], малахитовым зеленым [МЗ] [2], бриллиантовым зеленым [БЗ] [3], метиловым зеленым [МЗ] [4], фуксином [Ф] [5]. Эти реагенты с галогенидным анионным комплексом кадмия (II) образуют ионные ассоциаты (ИА), но имеют структурные различия и отличаются общей основностью. МЗ является двухзарядным, остальные – однозарядные, а Ф содержит несколько гидрофильных $-NH_2$ групп.

Противоречивость литературных сведений об экстракционной способности этих красителей, а также отсутствие единых критериев оценки реагентов не дают возможности для их объективного сравнения и выбора лучших. С этой точки зрения важными критериями могут быть интервал кислотности водной фазы, концентрация красителя, при которой оптическая плотность (ОП) экстрактов постоянная, коэффициент экстракции, молярный коэффициент погашения ИА в экстракте, число экстракции, селективность реакции, устойчивость трехкомпонентного соединения во времени и др.

Экспериментальная часть

Раствор кадмия (II) готовили растворением навески CdCl_2 в дистиллированной воде. Титр запасного раствора устанавливали комплексонометрическим методом.

Рабочие растворы получали разбавлением запасного раствора водой.

Навески красителей марки “для микроскопии” (КФ), “ч.д.а” (МЗ, БЗ, Ф), “Reanal” (МеЗ) растворяли в воде и отфильтровывали. Растворы иодистого и бромистого калия готовили растворением навески препаратов марки «ч.д.а» в воде.

Оптическую плотность (ОП) экстрактов измеряли на спектрофотометре “СФ-16”, а pH растворов – на потенциометре со стеклянным электродом.

В качестве растворителей были испытаны продажные марки “х.ч.” и “ч.”, хлорпроизводные предельных углеводородов, бензол и его гомологи, сложные эфиры уксусной кислоты, а также их бинарные смеси.

Методика работы. В делительной воронке к раствору, содержащему кадмий (II), кислоту, KBr или KI , приливали краситель, растворитель, после минутного встряхивания разделяли и измеряли ОП органической фазы на спектрофотометре “СФ-16”.

Оптимальные условия образования и экстракции ИА галогенидного анионного комплекса кадмия (II) с ТФМК приведены в таблице.

Обсуждение результатов

Изученные красители относятся к одному классу ТФМ – однозарядные, имеющие в своем составе электронодонорные (ЭД) заместители: $-\text{NH}_2$ (Ф), $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (КФ, МЗ), $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (БЗ), двухзарядный $-\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ (МеЗ). Эти красители имеют структурные отличия, проявляют неодинаковую склонность к реакции с Cd (II). ЭД заместители, обладающие неодинаковой силой электронодонорности, оказывают различное поляризующее действие на молекулы красителей с сопря-

Таблица

Спектрофотометрическая характеристика экстракции кадмия (II) ТФМ красителями

Краситель	Экстрагент растворитель	λ , нм	Оптимальная кислотность	Концентрация красителя, М	Подчиняе- мость закону Бера, мкг/мл и ϵ	R	Концентра- ция галоген- ида, М	Литература
КФ	дихлорэтан- толуол (1:2)	575-590	pH 1 (по H ₂ SO ₄)	$6.3 \cdot 10^{-4}$ - $7.56 \cdot 10^{-4}$	0.25-5.0 97000±600	0.97	$3 \cdot 10^{-2}$ - $7 \cdot 10^{-2}$ KI	[1]
МЗ	дихлорэтан- толуол (1:3)	630-634	2,0-3.5 н H ₂ SO ₄	$5.48 \cdot 10^{-4}$ - $8.22 \cdot 10^{-4}$	0.625-10 98600±300	0.97	$4 \cdot 10^{-2}$ - $6 \cdot 10^{-2}$ KI	[2]
МЗ	дихлорэтан- толуол (1:2)	625-630	1,0н H ₂ SO ₄	$1.2 \cdot 10^{-3}$ - $2.1 \cdot 10^{-3}$	0.625 -10 69500	0.94	$3.2 \cdot 10^{-1}$ - $4.0 \cdot 10^{-1}$ KBr	[2]
БЗ	дихлорэтан- толуол (1:4)	625-640	2,0н H ₂ SO ₄	$8.3 \cdot 10^{-4}$ - $1.245 \cdot 10^{-3}$	0.125-10 101000±300	0.98	$4 \cdot 10^{-2}$ - $6 \cdot 10^{-2}$ KI	[3]
МеЗ	бутилацетат	635-640	pH 1	$6.88 \cdot 10^{-4}$ - $1.204 \cdot 10^{-3}$	0.24-10 94000±600	0.98	$3 \cdot 10^{-2}$ - $7 \cdot 10^{-2}$ KI	[4]
Ф	бутилацетат	540-550	pH 2	$5.92 \cdot 10^{-4}$ - $1.04 \cdot 10^{-3}$	0.625 -10 92300±300	0.966	$4 \cdot 10^{-2}$ - $7 \cdot 10^{-2}$ KI	[5]
Ф	бутилацетат	540-550	pH 2	$1.08 \cdot 10^{-3}$ - $1.89 \cdot 10^{-3}$	0.625-12.5 54600	0.935	$2 \cdot 10^{-1}$ - $4 \cdot 10^{-1}$ KBr	[5]

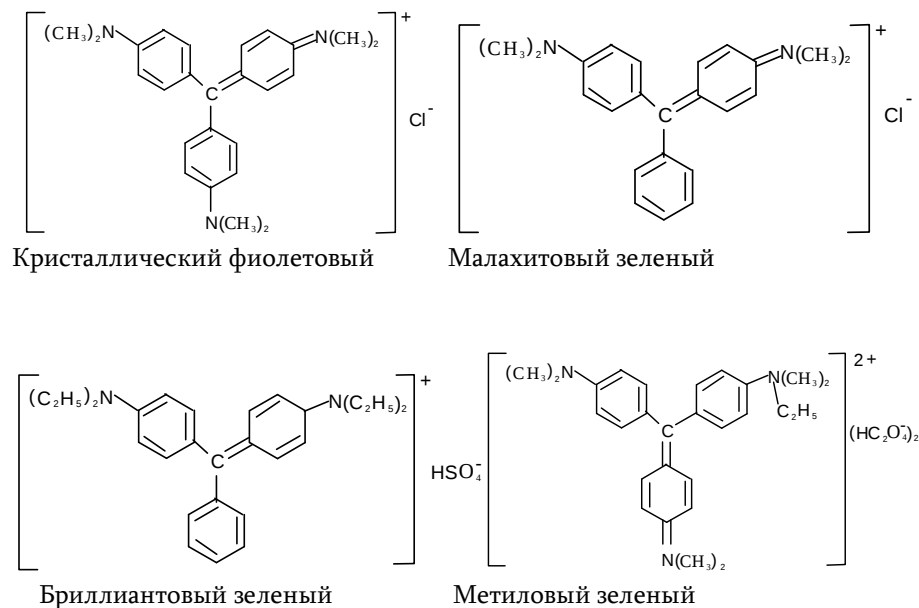
женными двойными связями, вызывая различное смещение π -электронов. Так, Ф, обладающий двумя ЭД аминогруппами, проявляет малоэкстрагирующую способность из-за недостаточно сильной поляризации молекул с сопряженными двойными связями.

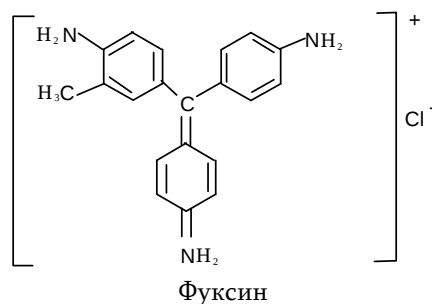
Алкилирование аминогрупп ароматических колец красителя усиливает их электронодонорность и перемещение электронов по цепи сопряженных связей.

В основе взаимодействия кадмийгалогенида с катионами красителей лежит образование ИА. Это подтверждается тем, что спектры поглощения водных растворов красителей практически идентичны спектрам экстрактов образуемых ими соединений, т.е. смещение электрона не наблюдается.

Способность ТФМК экстрагировать Cd (II) хорошо объясняется предложенным С.А.Ломоносовым [6] механизмом ассоциации и экстракции.

Образование ассоциата происходит по участку катиона красителя, имеющему наибольшую плотность положительного заряда, и суммарный заряд на участке ассоциации может служить критерием экстракционной способности красителей. Участок ассоциации определяется двумя группами, на которых наиболее вероятно образование крайней структуры с локализацией положительного заряда [7]. Методом МО ЛКАО в приближении Хюккеля [8] было рассчитано распределение зарядов в некоторых основных красителях. Величина зарядов на граничных группах, несущих максимальный положительный заряд, возрастает в ряду КФ–МЗ–БЗ и в этом же ряду растет их способность экстрагировать кадмий.

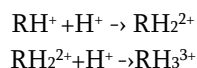




Согласно работе [9], замена однозарядного катиона двухзарядным приводит к уменьшению коэффициента распределения ИА. Это подтверждается результатами наших опытов.

ИА двухзарядного реагента MeЗ с Cd (II) извлекается более полярным растворителем – бутилацетатом. В отличие от других красителей фуксин содержит несколько гидрофильных ($-\text{NH}_2$) групп, которые сильно взаимодействуют с молекулами воды и ухудшают экстракцию ионов малополярными растворителями. Опыты показали, что извлечение Cd (II) можно осуществить также более полярным растворителем – бутилацетатом.

Важную роль играет склонность красителей к протонизации, т.е. при увеличении кислотности среды возможно образование двух или более протонизированных форм реагентов.



Опыты показали, что реагенты КФ, МЗ, БЗ по склонности к протонизации различаются незначительно, и извлечение Cd (II) протекает из более кислой среды. Максимальная экстракция ИА Cd (II) с двухзарядным MeЗ протекает в менее кислой среде (рН 1), где MeЗ находится в однозарядной форме.

Влияние природы и концентрации галогенид-иона. Изучено влияние иодид-, бромид- и хлорид-ионов на ЭА определение кадмия (II). С увеличением концентрации иодид- и бромид-ионов экстракция кадмия растет, однако по достижении определенной концентрации галогенид-ионов экстракция кадмия падает, что связано с образованием координационно-насыщенных галогенидных комплексов кадмия с более высоким зарядом Cd X_4^{2-} , не экстрагируемых основными красителями. Максимум экстракции ИА кадмия сдвинут в область больших концентраций бромид-ионов, что связано с уменьшением устойчивости бромидного комплекса кадмия. Хлоридный комплекс кадмия при низких концентрациях KCl извлекается незначительно, а при высоких сильно извлекается краситель в виде простой соли. ОП холостого опыта растет. Поэтому в дальнейшем хлоридную систему не изучали.

Влияние концентрации основного красителя. При экстракции ИА кадмия (II) концентрацию красителя изменяли от 10^{-5} до 10^{-3} М. Оптимальная концентрация красителя незначительно зависит от природы красителя и находится в интервале $5(10^{-4})$ – $1.2(10^{-3})$ М (KI) и $1.2(10^{-3})$ – $1.9(10^{-3})$ М (KBr), т.е. на порядок выше, чем при экстракции кадмия из иодидных растворов, что связано с ростом прочности иодидных комплексов кадмия [7].

Состав экстрагирующихся соединений и химизм экстракции кадмия ТФМК. Состав ИА кадмия установили спектрофотометрическими методами: прямой линии Асмуса и сдвига равновесия.

Опыты показали, что молярное отношение катиона красителя к галогенидному анионному комплексу кадмия равно 1:1. Очевидно, кадмий входит в состав ИА в виде координационно-ненасыщенного анионного комплекса Cd X_3^- . Соотношение $\text{Cd} : \text{X}$ ($\text{X} = \text{I}^-$ или Br^-), найденное вышеуказанными методами, а также $\text{Cd}:\text{Br}^-$ – аргентометрическим методом, равно 1:3. Состав экстрагируемых соединений можно выразить общей формулой $\text{B}[\text{Cd X}_3]$ (В – катион красителя). Однако об экстракции ИА, включающих такие анионы металлов, данных мало. Показано, что они не извлекаются инертными растворителями (ИР), а в присутствии донорно-активных растворителей (АР) экстракция улучшается [11].

Для выяснения химизма экстракции кадмия ТФМК исследовано влияние природы растворителя и других факторов на экстракции иодидного анионного комплекса кадмия в присутствии МЗ. Экстракцию проводили как с индивидуальными АР, так и их смесями с ИР. В качестве АР изучены эфиры уксусной кислоты и условно дихлорэтан. В качестве ИР изучен бензол и его гомологи и четыреххлористый углерод. Опыты показали, что ИР не извлекают ИА, индивидуальные АР мало пригодны в качестве экстрагентов.

Согласно работе [12], экстракция координационно-ненасыщенного галогенидного анионного комплекса кадмия протекает по сольватному механизму. Координационная сфера кадмия может дополняться молекулами воды, образуется $[\text{CdI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, который не извлекается в присутствии основного красителя ИР. Добавление к ним АР, обладающих сильными основными свойствами, вытесняет (или блокирует) молекулы воды из внутренней координационной сферы кадмия и повышает его экстракцию [13]. При выборе АР считают, что важную роль играет их координационная способность, в меньшей степени – ДП. Более эффективным являются кислородсодержащие органические растворители вследствие основного характера атома кислорода с высокой электронной плотностью. Благодаря этому появляется возможность включить молекулу растворителя в координационную сферу иона металла, обладающего кислотным свойством, и образовать ИА. Из таблицы следует, что ИА кадмия (II) с MeЗ и Ф извлекаются бутадиеном при низкой кислотности водной фазы pH 1-2.

При КФ, МЗ, БЗ применена смесь дихлорэтана¹ с толуолом, который улучшает свойства дихлорэтана, способствует подавлению ОП холостого опыта. Однако важную роль играет также кислотность водной фазы и природа красителя. Так, ИА кадмия (II) с КФ извлекается смесью дихлорэтана с толуолом (1:2) при pH 1, с МЗ 1:3 при 2-3.5 *н* H₂SO₄, а с более основным красителем – БЗ, – 1:4 при 2 *н* H₂SO₄. Возможно, конкурентная способность воды снижается при высокой концентрации кислоты, т.е. активность воды уменьшается из-за уменьшения ДП, способствует образованию ионных пар [2].

Таким образом, кадмий экстрагируется ТФМК в виде координационно-ненасыщенного галогенидного анионного комплекса, сольватированного молекулой растворителя (S)⁻. Состав экстрагируемых соединений можно выразить формулой B[CdГз.S]⁻, где В – катион красителя, Г – I или Br⁻.

Спектрофотометрические характеристики. Для снятия спектров поглощения ИА кадмия экстракцию проводили при Vo: VH₂O = 1:1 и оптимальной кислотности водной фазы (табл.).

Все реагенты находятся в мономерной форме, т. к. наблюдается один длинноволновый максимум. Реагенты не способны к агрегации, чему способствует увеличение ДП экстрагентов, что приводит к уменьшению димеризации реагентов, входящих в состав тройных комплексов [16]. Методом повторной экстракции [10] найдены коэффициенты распределения кадмия и рассчитаны степени однократного извлечения (R). Из таблицы следует, что во всех случаях R = 0.97-0.98 лишь при Ф, и в присутствии KBr R = 0.935-0.94.

Экстракция – динамичный процесс, протекающий с различной скоростью. В момент установления равновесия в составе “водный раствор – органический растворитель” скорости процессов экстракции и реэкстракции становятся равными [15]. Опыты показали, что во всех случаях экстракционное равновесие достигается за 0.5-1.0 мин. Согласно литературным данным [10,17], увеличение концентрации красителя уменьшает реэкстракцию ИА. ОП экстрактов ИА не меняется в течение нескольких часов.

Градуировочные графики получены в оптимальных условиях экстракции ИА кадмия. Закон Бэра соблюдается в интервале концентраций кадмия 0.125-10 мкг/мл для экстрактов иодидных и 0.625-12.5 мкг/мл для экстрактов бромидных комплексов кадмия.

Рассчитаны молярные коэффициенты погашения ИА (ξ). По чувствительности определения кадмия (в присутствии KI) реагенты располагаются в убывающий ряд: БЗ > МЗ > КФ > МеЗ > Ф. Извлечение кадмия в присутствии KBr приводит к уменьшению ξ почти в 1.5 раза.

¹ Дихлорэтан имеет высокую ДП (10.3), малую сольватирующую способность, не проявляет сильные основные свойства [14].

По избирательности изученные реагенты мало отличаются. Миллиграммовые количества многих элементов не мешают определению кадмия.

**ՏՐԻՖԵՆԻԼՄԵԹԱՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՆԵՐԿԱՆՑՈՒԹԵՐԻ՝ ՈՐՊԵՍ
ԱԶՂԱՆՑՈՒԹԵՐԻ, ՀԱՄԵՄԱՏԱԿԱՆ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ ԿԱՂՄԻՈՒՄԻ
ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱԲՍՈՐԲՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՄԱՆ ՀԱՄԱՐ**

Ժ. Մ. ԱՌՍՏԱՄՅԱՆ և Ս. Վ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ

Հետազոտված է կադմիումի(II) փոխազդեցությունը տրիֆենիլմեթանային շարքի ներկանյութեր՝ բյուրեղային մանուշակագույնի (ԲՄ), մալաքիտային կանաչի (ՄԿ), շողակնյա կանաչի (ՇԿ), մեթիլկանաչի (ՄԵԿ), ֆուքսինի (Ֆ) հետ: Ցույց է տրված ներկանյութի, հալոգեն-իոնի, օրգանական լուծիչի բնույթի և այլ գործոնների ազդեցությունը իոնական ասոցիատների լուծահանման ընթացքի վրա: Ցույց է տրված նաև երկլիցք մեթիլկանաչի և մի քանի ջրասեր -NH₂ խմբեր պարունակող ֆուքսինի կիրառման հնարավորությունը կադմիումի էքստրակցիոն-աբսորբցիոմետրիկ որոշման համար: Ըստ մեթոդի զգայունության աճման հաստատված է հետևյալ շարքը՝ ՇԿ>ՄԿ>ԲՄ>ՄԵԿ>Ֆ:

Կադմիումը լուծահանվում է կոորդինացիոն-չհազեցած կոմպլեքսի ձևով՝ սովվատացված լուծիչի (S) մոլեկուլով [CdI₃.S]: Լուծահանվող միացության բանաձևն է՝ B[CdX₃.S]:

Ցույց է տրվել, որ կադմիումի լուծահանումը կախված է ներկանյութի, իներտ և դոնորակտիվ լուծիչների բնույթից, նրանց կոորդինացման ընդունակությունից:

**COMPARATIVE CHARACTER OF BASIC TRIPHENYLMETHANE DYES
AS REAGENT FOR EXTRACTION-ABSORPTIOMETRIC
DETERMINATION OF CADMIUM**

Zh. M. ARSTAMYAN and S. V. MKRTCHYAN

Yerevan State University
1, A.Manoukian, Yerevan, 0025, Armenia
e-mail: jularm07@yandex.ru

The interaction and solvent extraction of cadmium (II) with 5 triphenylmethane dyes (TPMD) have been studied spectrophotometrically. The effect of the nature of the reagent, halide ion, organic solvent and other factors on the extraction has been studied. Spectrophotometric characteristics of the coloured compounds have been determined. The extractability of TPMD explain well by mechanism of association and extraction which were developed Lomonosov.

The value of the effective positive charge in the section of association of the organic cation has been considered to be the extractability criterion. The cation section limited by the two most basic groups of the dye is responsible for the association.

Quantitative extraction of cadmium by methyl green (which cation have a two positive charge) carry out more polar organic solvent butyl acetate. Unlike other dyes fuchsine content hydrofill -NH₂ groups and extracted by butyl acetate from pH~2 H₂SO₄ aqueous phase because stability of ion associate with fuchsine is small.

The sensitivity of TPMD with regard cadmium follows the order: brilliant green> malachite green> crystal violet> methyl green >fuchisine.

Cadmium is extracted with the dyes as coordinatively unsaturated halide complex solvated with solvent (S) molecule $B[CdX_3 \cdot S]$.

In the extraction of such an ion associate the coordination power of the solvent (depending on its basicity, less extent, dielectric constant) plays an important role.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Арстамян Ж.М., Мкртчян С.В.* // Ученые записки ЕГУ, Химия и биология, 2009, ¹¹, с. 29.
- [2] *Арстамян Ж.М., Мкртчян С.В.* // Хим. ж. Армении, 2011, т. 64, ¹¹, с. 34.
- [3] *Арстамян Ж.М., Мкртчян С.В.* // Хим. ж. Армении, 2010, т. 63, ¹², с. 220.
- [4] *Мкртчян С.В., Арстамян Ж.М.* // Ученые записки ЕГУ, Химия и биология, 2010, ¹³, с. 19.
- [5] *Арстамян Ж.М., Мкртчян С.В.* // Информационные технологии и управление, 2007, ¹⁶, с. 146.
- [6] *Ломоносов С.А., Николаев А.В.* // ДАН СССР, 1966, т. 167, с. 354.
- [7] *Ломоносов С.А.* // ЖАХ, 1967, т. 22, ¹⁸, с. 1125.
- [8] *Ломоносов С.А., Звездин М.К., Инишев В.Д.* // ЖАХ, 1969, т.24, ¹⁷, с. 1115.
- [9] *Яцимирский К.Б.* // Изв. вузов. Химия и хим.технология, 1960, т.3, ¹⁵, с. 823.
- [10] *Киш П.П., Букович А.М.* // Укр. хим. ж., 1969, т.35, ¹¹¹, с. 1290.
- [11] *Спиваков Б.Я., Стоянов Б.С., Золотов Ю.А.* // ДАН СССР, 1975, т. 220, ¹², с. 392.
- [12] *Киш П.П., Зимомря И.И.* // Заводская лаборатория, 1969, т. 35, ¹³, с. 541.
- [13] *Котелянская Л.И., Киш П.П.* // ЖАХ, 1973, т. 28, ¹², с. 1999.
- [14] *Золотов Ю.А., Киш П.П., Багреев В.В., Погойда И.И.* // ЖАХ, 1974, т. 29, ¹², с. 221.
- [15] *Коренман Я.И.* // ЖАХ, 2002, т. 57, №10, с. 1064.
- [16] *Gao H. W., Zhang P. F.* // J. Anal. Chem., 2003, v. 58, №4, p. 366.
- [17] *Ястребова Н.И., Чернова Р.К., Севастьянов А.А., Сафарова М.А.* // ЖАХ, 2009, т. 64, №5, с. 483.