

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.4+546.683

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДНОГО
 КОМПЛЕКСНОГО АНИОНА ТАЛЛИЯ (III) С ОСНОВНЫМ
 КРАСИТЕЛЕМ—МЕТИЛОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ

В. М. ТАРАЯН, Е. Н. ОВСЕПЯН и В. Ж. АРЦРУНИ

Ереванский государственный университет

Поступило 31 III 1969

Исследовано взаимодействие хлоридного анионного комплекса таллия с красителем метиловым зеленым. Образующееся соединение экстрагируется бензолом. Оптимальная кислотность водной фазы 0,25—0,5 н НСl. Максимум на кривой светопоглощения бензольного экстракта наблюдается при длине волны 640 нм. Кажущийся молярный коэффициент светопоглощения экстракта соединения таллия (III) с катионом метилового зеленого равен $1,22 \cdot 10^3$. Установлено, что $TlCl_4^-$ -анион взаимодействует с катионом метилового зеленого в мольном отношении 1:1. Изучено влияние сопутствующих таллию ионов на экстракционно-фотометрическое определение микрограммовых количеств таллия.

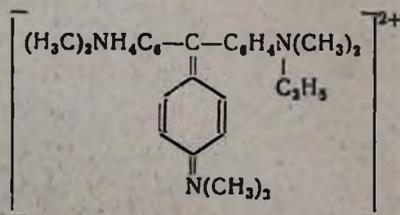
Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 12.

Для определения микрограммовых количеств таллия, в основном, применяются экстракционно-фотометрические методы.

С этой целью таллий (III) переводят в анионный комплекс (ацидокомплекс), который образует соответствующие соединения с солями высокомолекулярных органических оснований, хорошо экстрагирующиеся органическими растворителями.

Ранее были разработаны и описаны экстракционно-фотометрические методы определения таллия с использованием различных основных красителей трифенилметанового [1—8] и тиазинового рядов [9—10], а также ксантонового красителя родамина В [11].

В настоящей работе приводятся данные о возможности экстракционно-фотометрического определения таллия основным красителем трифенилметанового ряда—метиловым зеленым, структура катиона которого может быть представлена формулой:



Экспериментальная часть

Запасной раствор таллия готовили растворением соли нитрата таллия (I) марки „х. ч.“ в дистиллированной воде. Титр раствора устанавливали броматометрическим методом. Разбавлением этого раствора получали рабочие растворы таллия заданной концентрации.

Окисление раствора таллия (I) осуществляли свежеприготовленной хлорной водой.

Краситель—метиловый зеленый (для микроскопии С. I. № 42590) контролировали определением азота, углерода и водорода. Применяли 0,1% водные свежеприготовленные растворы красителя.

Все измерения оптических плотностей исследуемых экстрактов проводили на спектрофотометре СФ-4А.

В качестве экстрагентов были испробованы различные органические растворители, но, как и в случае со многими другими трифенилметановыми красителями, из них наиболее пригодным оказался бензол. При отношении фаз, равном 1:1, и однократной экстракции образующееся соединение таллия практически полностью экстрагируется 10 мл бензола*. При этом экстракт простой соли имел незначительную, но постоянную оптическую плотность ($D = 0,03$). Кривые светопоглощения соответствующих экстрактов ассоциата таллия (III) с красителем метиловым зеленым имеют максимум при 640 нм (рис. 1).

Максимальная оптическая плотность исследуемых экстрактов сохраняется постоянной в интервале кислотности водной фазы 0,25—0,5 н НСl, что указывает на оптимальные условия кислотности при экстракции образующегося соединения таллия(III) с метиловым зеленым (рис. 1, кр. 1). При изменении кислотности водной фазы в интервале от рН 3 и до 1,0 н НСl максимум на кривых светопоглощения не смещается, т. е. в указанном интервале кислотности образуется только одно соединение таллия (III) с испытуемым красителем (рис. 1, кр. 1—5).

Изучение влияния концентрации реагента на величину оптической плотности бензольных экстрактов показало, что с увеличением содержания метилового зеленого в водной фазе D растет и достигает максимального значения при содержании реагента $2 \cdot 10^{-2}$ %, оста-

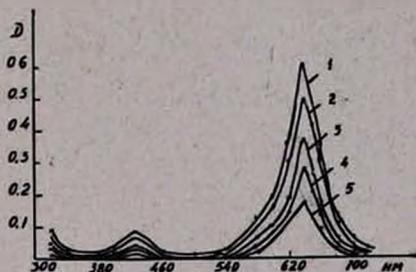


Рис. 1. Кривые светопоглощения бензольных экстрактов соединения хлоридного комплексного аниона таллия (III) с катионом метилового зеленого при кислотности (НСl) водной фазы: 1) 0,25—0,5 н, 2) 1,0 н, 3) рН—1,0, 4) рН—2,0, 5) рН—3,0.

* Для достижения равновесия достаточно встряхивать 1 минуту.

ваясь с дальнейшим повышением концентрации красителя постоянной. Окраска экстрактов устойчива в течение 28 часов.

Подчиняемость основному закону фотометрии для бензольных экстрактов наблюдается в интервале концентрации 0,2—3,5 мкг таллия в мл.

Среднее значение кажущегося молярного коэффициента светопоглощения бензольных экстрактов, содержащих исследуемый ассоциат хлоридного аниона таллия (III) с катионом метилового зеленого, равно $1,22 \cdot 10^5$. Спектрофотометрическая чувствительность $0,0017 \text{ мкг/см}^2$.

Методом изомолярных серий и методом прямой линии [12] установлено, что отношение катиона красителя к хлоридному комплексному аниону таллия (III) равно 1:1 (рис. 2 и 3).

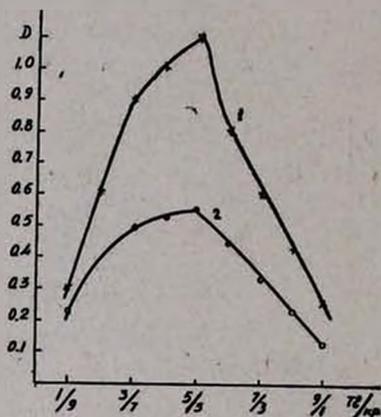


Рис. 2. Определение состава ассоциата таллия (III) с метиловым зеленым методом изомольных серий при общей мольной концентрации:

1) $2,45 \cdot 10^{-5}$, 2) $1,47 \cdot 10^{-5}$.

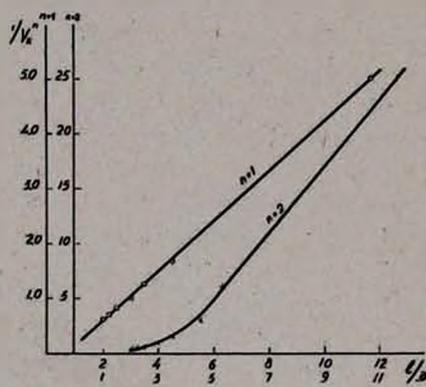
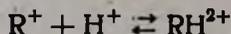


Рис. 3. Определение состава ассоциата таллия (III) с метиловым зеленым методом прямой линии (при $n=1,0$ функция прямолинейна).

Таким образом, хлоридный комплексный анион таллия (III) извлекается однозарядным катионом реагента, т. е. равновесие



сдвигается влево, концентрация двузарядных катионов в растворе уменьшается и соответственно увеличивается концентрация однозарядных.

Изучено влияние некоторых сопутствующих и посторонних ионов на результаты экстракционно-фотометрического определения таллия метиловым зеленым. Найдены коэффициенты $K = \frac{[\text{ион}]}{[\text{Тl (III)}]}$, где [ион]—мольная концентрация постороннего иона, которая еще не мешает определению таллия в его $4,89 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ растворах (табл.1).

Таблица 1

Допустимые концентрации посторонних ионов при
определении таллия метиловым зеленым
([Tl (III)] = $4,89 \cdot 10^{-6}$ М)

Ион	$\frac{[\text{ион}]}{[\text{Tl (III)]}}$	D	Ион	$\frac{[\text{ион}]}{[\text{Tl (III)]}}$	D
—	—	0,60*	Pb (II)	10000	0,59
Co (II)	35000	0,60	Hg (II)	2	0,60
Ni (II)	35000	0,60	Bi (III)	1000	0,61
Cd (II)	9000	0,60	Fe (III)	27000	0,61
Cu (II)	32000	0,61	Ga (III)	30000	0,61
Zn (II)	3000	0,60	In (III)	800	0,60
			AsO ₄ ³⁻	15000	0,60

* Оптическая плотность таллийсодержащего экстракта в отсутствии посторонних ионов.

Определение осуществимо и в 0,4 М по SO₄²⁻-иону растворах. Sb(V), Au(III), а также NO₃⁻-ионы мешают определению.

На основании вышеизложенного была разработана методика определения таллия метиловым зеленым. Результаты определения разработанным методом в таллийсодержащих рудах приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты экстракционно-фотометрического определения таллия в рудах

Наименование пробы	Содержание таллия, ‰	Найдено таллия, ‰
Халькопиритовый концентрат	0,042	0,041
Р у д а 104	0,200	0,200
" 105	0,015	0,014
Окисная марганцовая руда 2—49/67	0,500	0,480
" 49/67	0,100	0,100
" 45/67	0,060	0,062
" 119/67	0,006	0,006

Ход определения. 0,1—0,5 г руды обрабатывают 10 мл концентрированной HNO₃ или царской водкой при умеренном нагревании. После разложения пробы раствор упаривают досуха, проводят денитрацию, разбавляют 3 н HCl до объема 50 мл. Затем к аликвотной части раствора* приливают 1 мл 10%-ного раствора нитрита натрия и оставляют на 5 минут. Избыток нитрита удаляют 0,5 мл насыщен-

* Если руда содержит сурьму, золото или ртуть, то их следует предварительно удалить цементацией на металлической меди.

ного раствора мочевины. Раствор переносят в делительную воронку, создают оптимальную кислотность и вводят 2 мл 0,1% красителя. Объем раствора доводят дистиллированной водой до объема 10 мл и экстрагируют бензолом. Оптическую плотность экстрактов измеряют при 640 нм.

**ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹ՝ ՄԵԹԻԼԱՅԻՆ ԿԱՆԱԶԻ ՀԵՏ ԹԱԼԻՈՒՄԻ
ՔԼՈՐԻԴԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ**

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ, Ե. Ն. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ և Վ. Ժ. ԱՐՄՐՈՒՆԻ

Ա մ փ ո փ ո ս մ

Հետազոտված է թալիումի քլորիդային կոմպլեքսի փոխազդեցությունը մեթիլային կանաչ ներկանյութի հետ: Առաջացած միացությունն էքստրակտվում է բենզոլով: Ջրային ֆազի օպտիմալ թթվայնությունն է 0,25—0,50 և HCl: Բենզոլային էքստրակտի լուսակլանման առավելագույնը համապատասխանում է 640 նմ ալիքի երկարության մարզին: Բերի օրենքին ենթարկվելը դիտվում է 0,2—3,5 մկգ/մլ սահմաններում, Լուսակլանման թվացող մոլային գործակիցը հավասար է $1,22 \cdot 10^5$: Հաստատված է, որ $TiCl_4$ -ը փոխազդում է մեթիլային կանաչ ներկանյութի կատիոնի հետ 1:1 մոլային հարաբերությամբ:

Հետազոտված է նաև թալիումին ուղեկցող իոնների ազդեցությունը նրա էքստրակցիոն-ֆոտոմետրիկ որոշման վրա:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. А. Блюм, И. А. Ульянова, Зав. лаб., 23, 283 (1957).
2. Н. Т. Воскресенская, ЖАХ, 11, 585 (1956).
3. С. Д. Гурьев, Сб. „Обогащение, металлургия цветных металлов“, Москва, Гинцветмет, № 10, 371 (1955).
4. С. Д. Гурьев, Э. П. Шкробот, Сб. научн. трудов ин-та цветн. метал., № 12, 70 (1956).
5. Г. В. Ефремов В. А. Галибин, Уч. записки ЛГУ, серия хим. наук, 15, 83 (1957).
6. Г. Г. Шемелева, Труды комиссии по аналитической химии, 8, 135 (1958).
7. Г. Г. Шемелева, В. И. Петрашень, Тр. Новочерк. политехн. ин-та, 31, 87 (1955), 41, 35 (1956).
8. Сюй Шэн-Цзе, Ло-Лань-Чунь, Кэсюэ Тунбао, 17, № 2, 82, 1965. [Реф. журнал хим., 1966, 17Г90].
9. В. Н. Тараян, Е. Н. Овсепян, В. Ж. Арцруни, Зав. лаб. (в печати).
10. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, В. Ж. Арцруни, ЖАХ (в печати).
11. Н. Onishi, Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 945 (1956); 30, 567 (1957).
12. E. Astus, Z. analyt. Chim., 178, 104 (1960).