ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIII, № 7, 1970

УДК 535.24+546.883

НОВЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТАНТАЛА

В. М. ТАРАЯН, Е. Н. ОВСЕПЯН и С. Р. БАРХУДАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 22 I 1970

Исследовано взаимодействие фторотанталат-аниона с тиазиновыми красителями: диметилтионином (азур I), триметилтионином (азур II) и толуидиновым голубым*.

Образующиеся соединения экстрагируются смесями дихлорэтан-трихлорэтилен и дихлорэтан—четыреххлористый углерод. Определена оптимальная кислотность водной фазы. Максимум светопоглощения для экстрактов полученных соединений отмечается для красителей AI, AII и ТГ при 650–655, 660 и 655—660 *нм*, соответственно.

Кажущийся мольный коэффициент светопоглощения экстрактов соответствующих соединений фторотанталата равен $3{,}6.10^4$; $6{,}2.10^4$ и $4{,}7.10^4$.

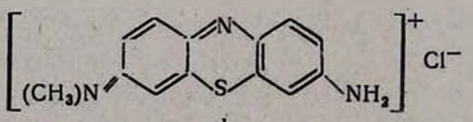
Установлено, что фторотанталат-анион взаимодействует с катионами указанных красителей в мольном отношении 1:1. Изучено влияние посторонних ионов.

Рис. 5, табл. 1, библ. ссылок 10.

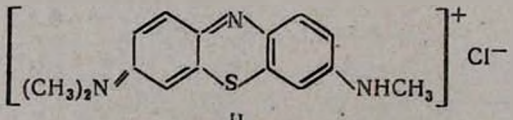
Известно, что некоторые основные красители трифенилметанового и ксантенового рядов реакционноспособны по отношению к фторотанталат-аниону. Это обстоятельство широко используется для целей экстракционно-фотометрического определения тантала [1—9].

Тиазиновый ряд основных красителей для цели экстракционно-фотометрического определения тантала пока еще не был применен.

Данная статья посвящена изучению возможностей применения трех тиазиновых красителей: AI, AII и ТГ, для экстракционно-фотометрического определения тантала.

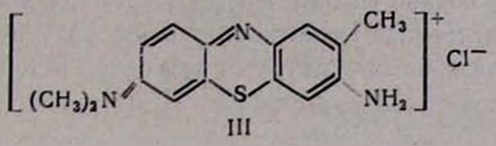


I



II

* В дальнейшем они будут обозначаться соответственно AI, AII и ТГ.



III

Экспериментальная часть

Исходный раствор тантала готовили из точной навески химически чистого Ta_2O_5 сплавлением с пиросульфатом калия и последующим выщелачиванием 2%-ным раствором оксалата аммония. Кислотность устанавливали с помощью разбавленной серной кислоты. Фторидный комплекс тантала получали добавлением 10%-ного раствора фторида калия. Растворы красителей готовили по точной навеске, растворением ее в воде. В работе использовали $5{,}52 \cdot 10^{-5}$ М раствор тантала и 0,1, 0,05 и 0,025%-ные растворы соответствующих красителей.

Равновесные значения pH измеряли хингидронным электродом на потенциометре ППТВ-1. Электродом сравнения служил каломельный электрод. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре СФ-4А.

Для выбора экстрагента были испробованы несколько растворителей, принадлежащих к различным классам органических соединений. Образующиеся соединения тантала заметно извлекались 1,2-дихлорэтаном. Одновременно имело место и достаточно высокое извлечение простых солей красителей. Для устранения этого препятствия в качестве экстрагентов были испробованы смеси дихлорэтана с трихлорэтиленом и дихлорэтана с четыреххлористым углеродом. При использовании трихлорэтилена и четыреххлористого углерода в качестве самостоятельных экстрагентов извлечение как образующегося соединения, так и красителя не наблюдалось. Наилучшей экстрагирующей смесью для соединения фторотанталата с AI оказалась смесь дихлорэтана с трихлорэтиленом при отношении 4 : 1, для соединения фторотанталата с AII—та же смесь при отношении компонентов 5 : 3, а для соединения фторотанталата с ГГ—смесь дихлорэтана с четыреххлористым углеродом при отношении 4 : 1. При отношении фаз 1 : 1 окрашенные соединения тантала с вышеупомянутыми красителями практически полностью извлекались однократной экстракцией 10 *мл* упомянутых экстрагентов.

Кривые светопоглощения экстрактов соединений фторотанталата с тремя красителями приведены на рисунках 1—3.

Максимумы оптических плотностей на этих кривых отмечаются для экстракта соединения фторотанталата с AI при 650—655, A II—660, ТГ—655—660 *нм*.

Для определения оптимальных условий экстракции была изучена зависимость величины оптической плотности экстрактов от кислотности водной фазы. При этом растворами сравнения служили экстракты простых солей красителей (холостые опыты).

Наибольшее и практически постоянное значение оптической плотности экстрактов соединения фторотанталата с AI наблюдается в интер-

вале кислотности водной фазы 2 *н* H_2SO_4—pH 1,0, а для AII и ТГ 3 *н* H_2SO_4—pH 2. В интервале кислотности водной фазы от 5 *н* по H_2SO_4 до pH 3 максимум на кривых отмечается при одной и той же длине волны (рис. 1—3).

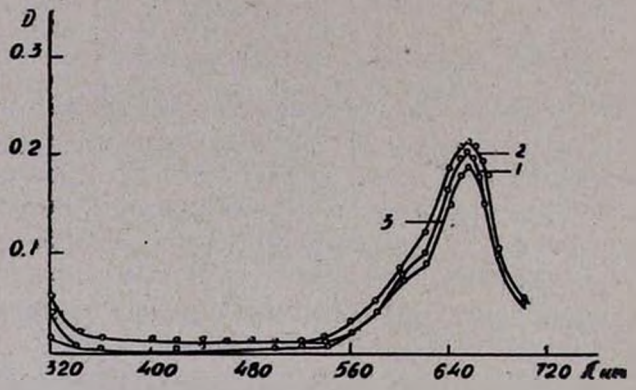


Рис. 1. Кривые светопоглощения экстрактов соединения A I с фторотанталат-анионом в зависимости от кислотности водной фазы. $[TaF_6^-]=5{,}52\cdot10^{-6}$ М *1*—3 *н* H_2SO_4; *2*—2 *н* H_2SO_4—pH 1; *3*—pH 2 (по отношению к холостому).

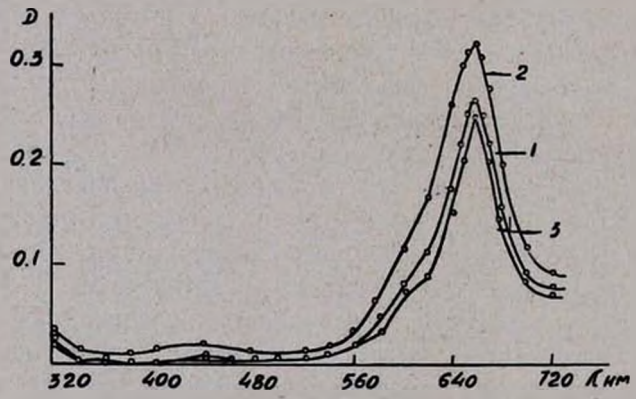


Рис. 2. Кривые светопоглощения экстрактов соединения A II с фторотанталат-анионом в зависимости от кислотности водной фазы $[TaF_6^-]=5{,}52\cdot10^{-6}$ М. *1*—4 *н* H_2SO_4; *2*—3 *н* H_2SO_4—pH 2; *3*—pH 3 (по отношению к холостому).

При изучении влияния фторида на экстракцию тантала было установлено, что для достижения максимальной оптической плотности необходимо добавить 0,5—0,75 *мл* 10%-ного раствора фторида калия. При изучении влияния избытка реагента на экстракцию тантала было установлено, что для достижения максимальной оптической плотности необходимо обеспечить для AI, AII и ТГ следующие их концентрации: $3{,}0\cdot10^{-4}$; $1{,}63\cdot10^{-4}$ и $8{,}1\cdot10^{-5}$ М, соответственно.

Окраска экстрактов устойчива в течение 2 часов. Для достижения равновесия достаточно 1—2 минут встряхивания; при более чем 2-минутном встряхивании повышается оптическая плотность холостого опыта. Подчиняемость экстрактов окрашенных соединений тантала основному закону фотометрии наблюдается в случае с красителем AI при концентрации тантала 0,25—3,5, AII—0,2—4,5 и ТГ—0,25—2,0 *мкг/мл*.

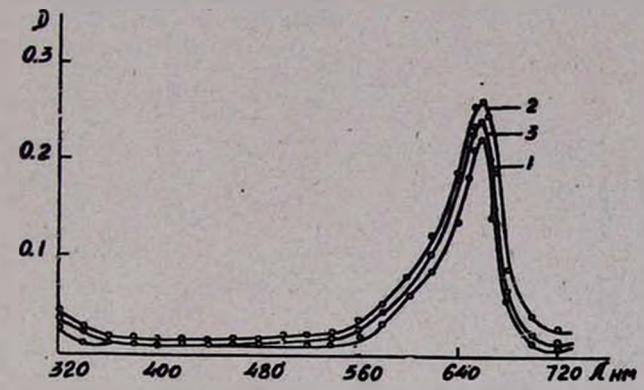


Рис. 3. Кривые светопоглощения экстрактов соединения ТГ с фторотанталат-анионом в зависимости от кислотности водной фазы. $[TaF_6^-] = 5{,}52 \cdot 10^{-6}$ М. 1—4 *н* H_2SO_4; 2 — 3 *н* H_2SO_4—pH 2; 3 — pH 3 (по отношению к холостому).

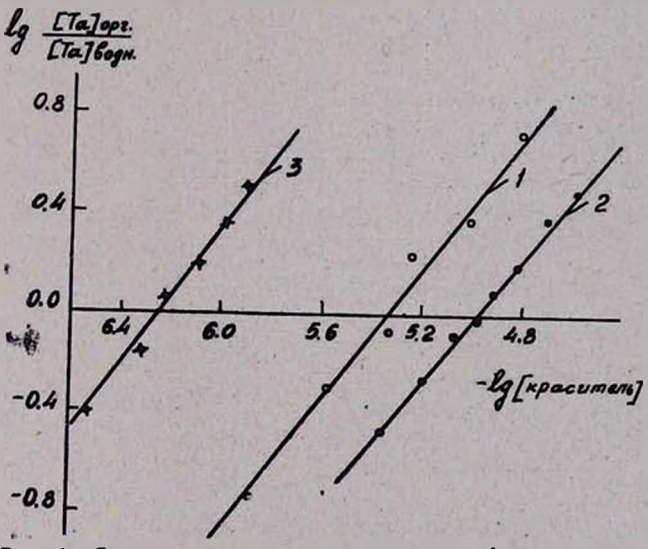


Рис. 4. Определение мольного отношения фторотанталат-аниона к катиону красителя: ··· — A I, ooo—A II, xxx—ТГ методом сдвига равновесия.

Средние значения кажущихся коэффициентов мольного светопоглощения экстрактов образующихся соединений тантала, рассчитанные на

основании данных калибровочного графика, равны $3{,}60 \cdot 10^4$; $6{,}2 \cdot 10^4$ и $4{,}7 \cdot 10^4$, соответственно.

Мольное отношение аниона фторотанталата и катиона красителя в образующихся соединениях было определено методами сдвига равновесия (рис. 4) и прямой линии [10] (рис. 5).

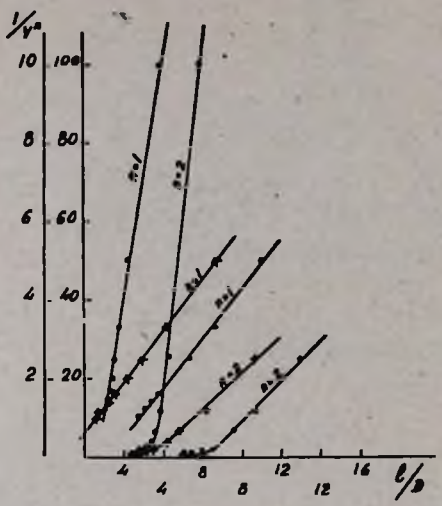


Рис. 5. Определение мольного отношения фторотанталат-аниона к катиону красителя; ••• — А I, ооо — А II, ххх — ТГ методом прямой линии (при $n=1$ функция прямолинейна).

Таблица

Допустимые концентрации посторонних ионов при экстракционно-фотометрическом определении тантала А I, А II и ТГ

Ион	[ион]* / $[TaF_6^-]$***	[ион] / $[TaF_6^-]$**	[ион] / $[TaF_6^-]$***
Cl^-	1100	250	4000
Br^-	800	370	360
NO_3^-	40	290	120
BO_3^-	70	30	60
Nb (V)	1300	490	160
Zr (IV)	390	50	400
Mo (VI)	1500	180	750
W (VI)	600	90	мешает опред.
V (V)	90	36	13
Ti (IV)	1100	70	160
Cr (III)	4100	9600	4100
Al (III)	5400	1800	4000
Fe (III)	650	1800	560
Fe (II)	800	10000	500
Mn (II)	300	900	2800
Mg (II)	5000	4700	6800
Cu (II)	4700	15700	580
Ca (II)	360	670	1800
Ni (II)	300	1700	2000
Co (II)	1200	8400	1200
Zn (II)	4000	84	3000
Pb (II)	350	270	310
Cd (II)	3100	790	4800

* Концентрация постороннего иона.

** $[TaF_6^-] = 5{,}52 \cdot 10^{-6}$ М.

*** $[TaF_6^-] = 1{,}38 \cdot 10^{-6}$ М.

Результаты, полученные различными методами, однозначны. Фторидный комплексный анион тантала $[TaF_6^-]$ взаимодействует с вышеперечисленными тиазиновыми красителями в мольном отношении 1 : 1.

Изучено также влияние посторонних ионов на оптическую плотность танталсодержащего экстракта (см. табл.).

Определению мешает ион йода.

На основании полученных результатов разработан экстракционно-фотометрический метод определения микрограммовых количеств тантала.

ՆՈՐ ՌԵԱԳԵՆՏՆԵՐ ՏԱՆՏԱԼԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ, Ե. Ն. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ և Ս. Ռ. ԲԱՐԽՈՒԴԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Հետազոտված է ֆտորատանտալատ անիոնի փոխազդումը թիազինային շարքի ներկանյութեր՝ դիմեթիլթիոնինի (ազուր I), տրիմեթիլթիոնինի (ազուր II) և տոլուիդինային կապույտի հետ։

Առաջացած միացությունները էքստրակտվում են դիքլորէթան-տրիքլորէթիլեն և դիքլորէթան տետրաքլորածխածին խառնուրդներով։ Որոշված է ջրային ֆազի օպտիմալ թթվանյության մարզը։

Էքստրակտի լուսակլանման առավելագույն օպտիկական խտության արժեքը ազուր I ներկանյութի դեպքում գտնված է 655—660, ազուր II դեպքում՝ 660 և տոլուիդինային կապույտի դեպքում՝ 655—660 նմ ալիքի երկարության մարզում։

Լուսակլանման թվացող մոլային գործակիցները համապատասխանաբար հավասար են $3{,}6.10^4$, $6{,}2.10^4$ և $4{,}7.10^4$։

Հաստատված է, որ ֆտորատանտալատ անիոնը նշված ներկանյութերի կատիոնների հետ ռեակցիայի մեջ է մտնում 1:1 մոլային հարաբերությամբ։

Հետազոտված է տանտալի էքստրակցիոն-ֆոտոմետրիկ որոշման վրա նրան ուղեկցող իոնների ազդեցությունը։

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Н. Н. Павлова, И. А. Блюм*, Зав. лаб., 28, 11, 1305 (1962).
2. *А. Л. Боровикова*, Тр. Каз. НИИ минер. сырья, вып. 6, 196 (1961).
3. *И. П. Алимарин, С. В. Макарова*, ЖАХ, 19, 90 (1964).
4. *С. В. Макарова, И. П. Алимарин*, ЖАХ, 19, 847 (1964).
5. *Marek Zdanĕk*, „Pokroky praskmetalurgie", № 3, 60 (1963).
6. *W. Rutkowski, S. Wasowicz*, Chem. Analyt. (Polska), 11, № 5, 971 (1966).
7. *A. R. Eberle, M. W. Zerner*, Analyt. Chem., 39, 662 (1967).
8. *В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, С. Р. Бархударян*, ДАН АрмССР, 48, 52 (1969).
9. *G. F. Kirkbright, M. D. Mayhew, T. S. West*, Analyt. Chem., 40, № 14, 8210 (1968).
10. *E. Asmus*, Z. anal. Chem., 178, 104 (1960).