

## ЭКСТРАКЦИЯ ХЛОРГАЛЛАТА АКРИДИНОВЫМ ОРАНЖЕВЫМ NO

В. М. ТАРАЯН, Е. Н. ОВСЕПЯН и А. Н. ПОГОСЯН

Ереванский государственный университет,  
 Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР

Поступило 16 VI 1971

Исследования экстракция микрограммовых количеств галлия дихлорэтаном из сернистой среды в присутствии хлорида натрия. Установлены оптимальные концентрации серной кислоты и хлорида в водной фазе. Среднее значение кажущегося мольного коэффициента погашения равно  $\Sigma_{300} = 7,6 \cdot 10^4$ . Дихлорэтановые экстракты образуемых соединений подчиняются закону Бера в интервале концентрации 0,05—8,0 мкг/мл. Тремя различными спектрофотометрическими методами определено мольное отношение компонентов в экстрагируемом ионном ассоциате (1:1). Изучена избирательность экстракции хлоргаллата акридиновым оранжевым в присутствии ряда сопровождающих ионов. Экстракция трехкомпонентного соединения галлия осуществлена в присутствии заметно преобладающих количеств железа, алюминия, цинка, кадмия и других элементов.

Рис. 6, табл. 1, библиограф. ссылки 2.

Ранее для экстракционно-фотометрического определения микрограммовых количеств галлия был предложен основной краситель—акридиновый оранжевый NO [1].

Представлялось интересным выяснить возможности использования этого реагента для определения других элементов, образующих анионные комплексы, и в частности, для экстракционно-фотометрического определения галлия. С целью повышения избирательности экстракции галлия исследования велись с применением сернистой водной фазы, что позволяло репулгировать концентрацию лиганда, т. е. хлор-иона.

### Экспериментальная часть

Исходные растворы галлия готовили из безводного сернистого галлия марки «х.ч.» в 6 н соляной кислоте. Раствор реагента-красителя получали растворением соответствующей навески в 6 М серной кислоте. В ходе работы использовали хлорид натрия марки «х.ч.» и 15 %-ный раствор хлорида титана в 4,5 н соляной кислоте. Оптическую плотность исследуемых экстрактов измеряли на спектрофотометре СФ-4А.

В качестве экстрагента для образуемого трехкомпонентного соединения были опробованы дихлорэтан, трихлорэтилен, хлороформ, четыреххлористый углерод, хлорбензол, бензол и др. Наиболее пригодным

оказался дихлорэтан. При этом оптическая плотность «холостого» добавлением хлорида титана (III) практически сводилась к нулю.

Спектр поглощения дихлорэтанового экстракта хлоргаллата акридинового оранжевого приведен на рисунке 1.

Экстракция образующегося трехкомпонентного соединения из 1,0 М по хлориду натрия водной фазы увеличивается пропорционально концентрации серной кислоты и достигает максимального значения при извлечении галлия из 5,0—6,0 М по серной кислоте раствора. Одновременно с повышением кислотности снижается светопоглощение экстракта хлористой соли реагента. При указанной кислотности оно практически равно нулю, т. е. в органическую фазу избирательно извлекается только хлоргаллат акридинового оранжевого (рисунок 2).

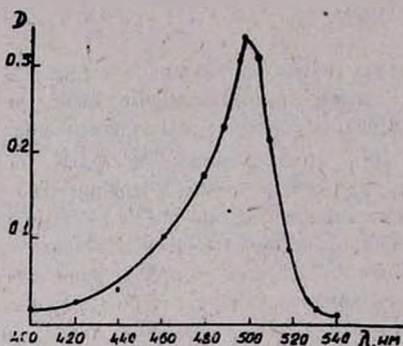


Рис. 1. Спектр поглощения дихлорэтанового экстракта хлоргаллата акридинового оранжевого NO.  $[\text{GaCl}_4^-] = 4,3 \cdot 10^{-6}$  М,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 6,0$  М,  $[\text{NaCl}] = 1,0$  М.

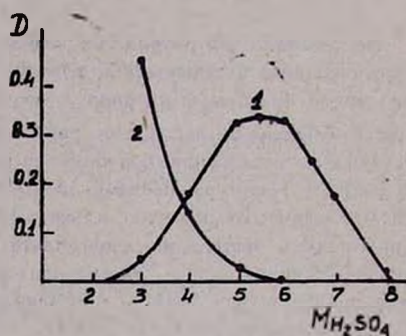


Рис. 2. Зависимость оптической плотности дихлорэтанового экстракта хлоргаллата акридинового оранжевого от кислотности водной фазы (кр. 1) (измерено по отношению к «холостому» — кр. 2).  $[\text{GaCl}_4^-] = 4,3 \cdot 10^{-6}$  М;  $[\text{NaCl}] = 1,0$  М.

Вторая серия опытов была посвящена определению оптимальной концентрации хлор-иона в водной фазе при 6,0 М концентрации серной кислоты (рисунок 3).

Как видно из приведенных на рисунке 3 данных, в отсутствие хлорида натрия экстракция галлия незначительна и имеет место только вследствие присутствия в растворе некоторого количества хлорида титана (III). Вместе с тем оптическая плотность дихлорэтановых экстрактов достигает наивысшего значения при 1,0 М концентрации хлорида натрия. Полученные результаты свидетельствуют о том, что галлий извлекается в органическую фазу в виде ионного ассоциата хлоргаллата акридинового оранжевого или же соответствующей металлокомплексной кислоты  $\text{HGaCl}_4$ . С этой целью были поставлены опыты извлечения галлия в органическую фазу при оптимальной кислотности и концентрации адденда в отсутствие реагента-красителя. Полученный экстракт отделялся от водной фазы и встряхивался с предваритель-

но заготовленной другой водной фазой, содержащей в оптимальной концентрации серную кислоту, хлорид натрия и краситель—акридиновый оранжевый\*.

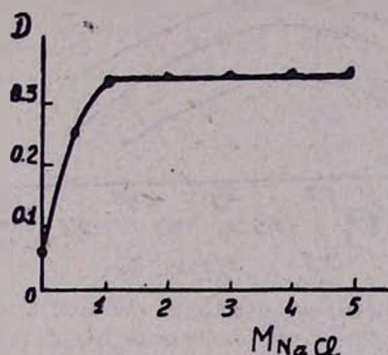


Рис. 3. Зависимость оптической плотности дихлорэтанового экстракта трехкомпонентного соединения от концентрации хлорида натрия  $[GaCl_4^-] = 4,3 \cdot 10^{-6}$  М;  $[H_2SO_4] = 6,0$  М\*.

Значение оптической плотности полученного таким образом дихлорэтанового экстракта сопоставлялось со значением оптической плотности экстракта, полученного в оптимальных условиях, но с предварительным добавлением к исследуемой водной фазе реагента-красителя. Полученные данные свидетельствовали о том, что извлечение галлия в органическую фазу происходит преимущественно за счет образования хлоргаллата акридинового оранжевого. В отсутствие реагента-красителя, т. е. в виде соответствующей металлокомплексной кислоты  $HGaCl_4$ , экстрагируется примерно одна треть извлекаемого акридиновым оранжевым количества галлия. Далее был определен фактор извлечения [2] исследуемого ионного ассоциата, который оказался равным 0,78. При этом извлечение галлия в слой дихлорэтана осуществлялось однократной экстракцией при изобъемном отношении фаз (по 10 мл). Экстракционное равновесие устанавливалось в течение одной минуты, а оптическая плотность полученного экстракта не менялась в течение рабочего дня. Подчиняемость основному закону фотометрии соблюдается в интервале концентрации 0,05—8,0 мкг Ga/мл. Среднее значение кажущегося мольного коэффициента погашения равно  $\bar{\epsilon}_{500} = 7,6 \cdot 10^4$ .

Мольное отношение хлоридного аниона галлия к катиону красителя определяли тремя различными спектрофотометрическими методами: изомольных серий (рис. 4), прямой линии Асмуса (рис. 5) и сдвига равновесия (рис. 6). Полученные данные однозначны и указывают на следующее отношение компонентов в образующемся трехкомпонентном соединении:  $GaCl_4^- : \text{крас.} = 1 : 1$ .

\* Концентрации реагента в конечном объеме  $1,3 \cdot 10^{-4}$  М.

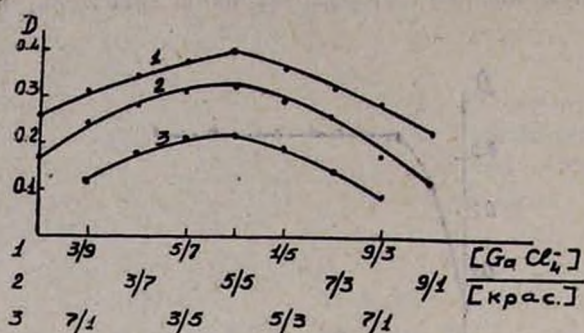


Рис. 4. Изомольная диаграмма системы: хлоргаллат-анион — акридиновый оранжевый NO с суммарной концентрацией: 1 —  $8,58 \cdot 10^{-4}$  М; 2 —  $7,15 \cdot 10^{-4}$  М, 3 —  $5,72 \cdot 10^{-4}$  М  $[H_2SO_4] = 6,0$  М.

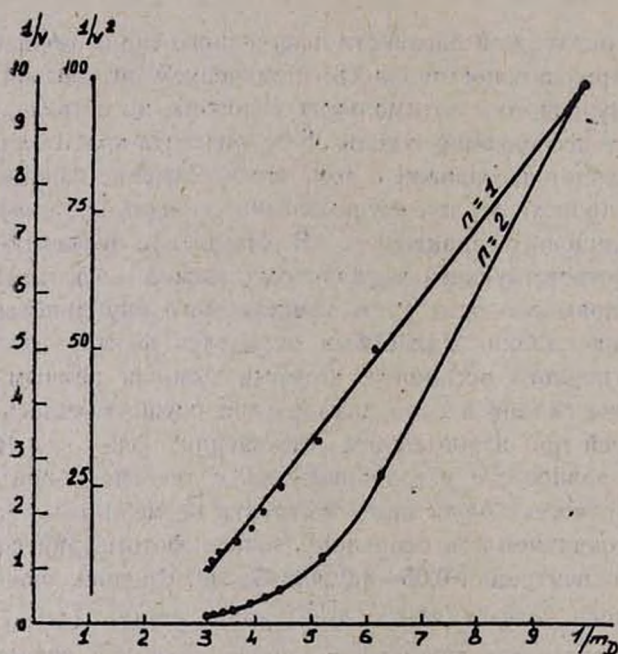


Рис. 5. Определение мольного отношения хлоргаллат-аниона к катиону красителя методом прямой Асмуса  $[GaCl_4^-] = 4,3 \cdot 10^{-6}$  М,  $[H_2SO_4] = 6,0$  М (при  $n = 1$  функция прямолинейна).

Проверена избирательность экстракции микрограммовых количеств галлия в присутствии различных элементов (табл.). Экстракция

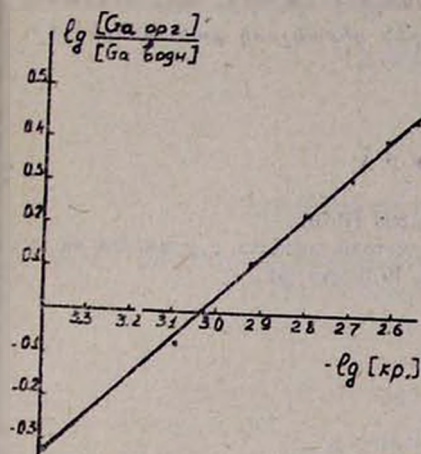


Рис. 6. Логарифмический график зависимости образования экстрагируемого трехкомпонентного соединения от концентрации красителя  $[GaCl_4^-] = 4,3 \cdot 10^{-6}$  М,  $[H_2SO_4] = 6,0$  М.

Таблица  
Избирательность экстракции галлия в присутствии различных ионов  
 $([GaCl_4^-] = 2,86 \cdot 10^{-6}$  М).

| И о н     | $\frac{[ион]}{[GaCl_4^-]}$ | И о н     | $\frac{[ион]}{[GaCl_4^-]}$ |
|-----------|----------------------------|-----------|----------------------------|
| $Al^{3+}$ | 1400                       | $Mg^{2+}$ | 75000                      |
| $Fe^{3+}$ | 32000                      | $Ca^{2+}$ | 9000                       |
| $Zn^{2+}$ | 36000                      | $In^{3+}$ | 850                        |
| $Cu^{2+}$ | 30                         | $Ge^{4+}$ | 110                        |
| $Ni^{2+}$ | 1500                       | $Sc^{3+}$ | 80                         |
| $Mn^{2+}$ | 1400                       | $Be^{2+}$ | 400                        |
| $Co^{2+}$ | 3000                       | $Y^{3+}$  | 40                         |
| $Cd^{2+}$ | 1500                       | $As(V)$   | 240                        |

трехкомпонентного соединения галлия осуществима в присутствии заметно превосходящих количеств железа, алюминия, цинка, индия и других элементов. Мешают золото, сурьма, таллий и ртуть. Разработанный экстракционно-фотометрический метод определения галлия проверен на стандартных образцах.

# ԱՎՐԻԴԻՆԱՅԻՆ ՆԱՐԻՋԱԳՈՒՅՆ ՈՐ ՆԵՐԿԱՆՑՈՒԹՈՎ ՔՐՈՐԳԱԼԱՏԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻԱՆ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ, Ե. Ն. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ և Ա. Ն. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

## Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ուսումնասիրված է գալիումի միկրոգրամային քանակների էքստրակցիան դիբլորէթանով ալորիդինային նարնջագույն ներկանյութի հետ ծծմբաթթվական միջավայրից, նատրիումի բլորիդի ներկայությամբ: Հաստատված են ծծմբական թթվի և նատրիումի բլորիդի կոնցենտրացիաները չրային ֆազում: Թվացող մարման մոլային գործակցի միջին արժեքը հավասար է  $\Sigma_{800} = 7,6 \cdot 10^4$ , զոյացող միացությունների դիբլորէթանային էքստրակտները ենթարկվում են Բերի օրենքին կոնցենտրացիայի 0,05—8,0 մկգ Ga/մլ միջակայքում: Երեք տարբեր սպեկտրաֆոտոմետրիկ եղանակներով որոշված է բաղադրամասերի մոլային հարաբերությունն էքստրակցիայի ենթարկվող իո-

նական ասոցիատում (1:1), Հետազոտված է մի շարք ուղեկցող իոնների ներկայությամբ էքստրակցիայի ընտրողականությունը: Փալիոմի եռականյունենտ միացության էքստրակցիան իրականանալի է երկաթի, ալյումինիումի, ցինկի, ինդիումի և այլ տարրերի նկատելիորեն գերակշռող քանակների ներկայությամբ:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, А. Г. Гайбакян, Арм. хим. ж., 23, 895 (1970).
2. И. А. Блюм, Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей, Изд. «Наука», Москва, 1970, стр. 34.