

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.066

К ОСОБЕННОСТЯМ ЭКСТРАКЦИИ ПЕРРЕНАТ-ИОНА
 ОСНОВНЫМ КРАСИТЕЛЕМ—МЕТИЛОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ

В. М. ТАРАЯН, Ф. В. МИРЗОЯН и Ж. В. САРКИСЯН

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

Поступило 4 II 1974

Исследована экстракция перрената метилового зеленого (МЗ) в зависимости от концентрации МЗ и кислотности среды, а также от природы органического растворителя. Показано, что максимальное и постоянное значение оптической плотности бензольных экстрактов находится в зависимости от рН и от концентрации реагента красителя. При повышении концентрации МЗ «насыщение» наблюдается в более кислой среде и наоборот.

Методами сдвига равновесия и изомольных серий установлено, что соотношение компонентов ($n = \text{МЗ}:\text{ReO}_4^-$) заметно отклоняется от 1:1 и число n равно примерно 1,5.

Высказано мнение, что при извлечении перрената МЗ бензолом одновременно с ним соэкстрагируется и простая соль реагента, возможно, путем образования смешанного ионного ассоциата с межмолекулярной водородной связью.

Применение более полярного растворителя — бутилацетата, приводило к снижению как соотношения компонентов (1:1), так и величины оптической плотности соответствующих экстрактов примерно в 1,5 раза. Последнее обстоятельство, по-видимому, служит дополнительным аргументом, говорящим в пользу вышеописанного явления соэкстракции.

Рис. 5, библиограф. ссылки 7.

Основные органические красители, обладающие интенсивной окраской, нашли широкое применение для экстракционно-фотометрического определения микроколичеств многих элементов в виде трехкомпонентных соединений типа ионных ассоциатов.

При определении стехиометрического отношения компонентов в этих извлекаемых в органическую фазу соединениях применяются различные спектрофотометрические методы, приводящие в преобладающем большинстве случаев к значениям $n = 1$.

Однако при изучении экстракции броммеркуриата основного красителя—метилового зеленого (МЗ) из солянокислой, бромистоводородной и сернокислой сред было установлено, что при определенной кислотности водной фазы анионный комплекс ртути (II) реагирует с катионом МЗ в отношении 1:2 [1—2]. Аналогичное явление наблюдалось при извлечении ртути-иона тем же реагентом из сернокислой среды в присутствии анионных лигандов: хлорида, бромида и роданида, когда процесс экстракции изучался как функция от рН, концентрации аниона-лиганда и реагента-красителя [3—5].

Детальным исследованием системы $\text{Hg}^{2+} - \text{Br}^- - \text{MЗ}$ —органический растворитель с использованием радиоактивного изотопа ^{203}Hg было показано, что возрастание оптической плотности экстракта (т. е. повышение соотношения $\text{MЗ}:\text{HgBr}_3^-$) при повышении концентрации бромидов или МЗ обусловлено соэкстракцией простой соли красителя.

Для подтверждения возможности явления соэкстракции на других примерах нами была избрана система перренат-ион—МЗ—органический растворитель. Эта система представляла интерес, поскольку при образовании ионного ассоциата однозарядный анион ReO_4^- должен был обеспечить образование нейтральной молекулы ионного ассоциата при отношении компонентов, равном 1:1. Кроме того, в этом случае исключалась необходимость в добавлении аниона-лиганда, что позволяло исследовать процесс экстракции в зависимости только лишь от двух факторов: кислотности и концентрации реагента-красителя.

В настоящем сообщении приведены результаты изучения экстракции перренат-иона основным красителем—метиловым зеленым (МЗ).

Экспериментальная часть

Запасной раствор перрената натрия готовился растворением соответствующей навески в дистиллированной воде. Его титр устанавливался гравиметрически, хлоридом тетрафениларсония.

Раствор МЗ готовился растворением навески препарата марки Reanal (Colour Index № 42590) в рассчитанном объеме дистиллированной воды. В связи с некоторой неустойчивостью во времени использовались только свежеприготовленные растворы. Кислотность водной фазы регулировалась серной кислотой. Оптическая плотность экстрактов измерялась на спектрофотометре СФ-4А, а рН водной фазы—стеклянным электродом на потенциометре ЛПУ-01.

В качестве наиболее подходящего органического растворителя, извлекающего рений 1-кратной экстракцией практически полностью и не экстрагирующего простую соль МЗ, был избран бензол. Экстракционное равновесие устанавливалось за 4 мин. Оптическая плотность бензольных экстрактов остается постоянной длительное время.

Влияние кислотности водной фазы и концентрации реагента-красителя на оптическую плотность экстрактов перрената МЗ. При изучении влияния рН на светопоглощение экстрактов были использованы растворы МЗ двух различных концентраций. Результаты исследования представлены на рис. 1. Из приведенных данных следует, что оптическая плотность бензольных экстрактов, представленная на рис. 1 в виде обычных «кривых насыщения» в зависимости от рН развивается неодинаково. При $8 \cdot 10^{-3}$ М концентрации МЗ постоянное значение оптической плотности ($\sim 0,60$) достигается при рН 1 и далее до рН 2,0 не изменяется. Снижение концентрации красителя в 10 раз сдвигает начало области насыщения до рН 2,0. Таким образом, максимальное и постоянное значение оптической плотности бензольных экстрактов находится в зависимости как от рН, так и от концентрации реагента-красителя. При повышении концентрации МЗ «насыщение» наступает в более кислой среде, т. е. при рН 1,0. При более низкой концентрации красителя в водной

фазе насыщение наступает в области рН 2. Однако поведение соответствующих «холостых» различно. В первом случае (кр. 1', рис. 1) оптическая плотность «холостого», начиная с рН 1,25, последовательно возрастает, в то время как при экстракции из разбавленных по красителю растворов она практически равна нулю (кр. 2', рис. 1).

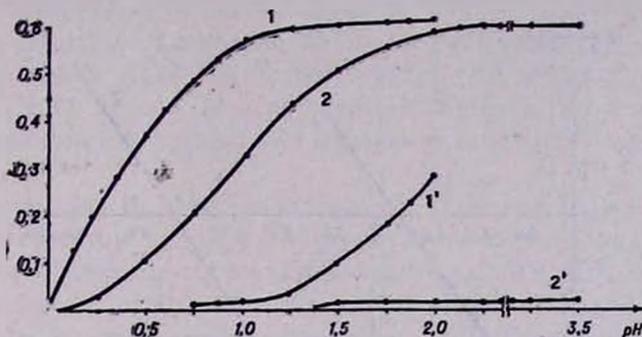


Рис. 1. Зависимость оптической плотности бензольных экстрактов от рН при различных исходных концентрациях МЗ: 1, 2 — экстракты исследуемого соединения; 1', 2' — «холостые» экстракты. $[\text{ReO}_4^-] = 5,375 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л; $V_b = V_0 = 10$ мл, $b = 1$ см [МЗ], M : 1, 1' — $8 \cdot 10^{-3}$; 2, 2' — $8 \cdot 10^{-4}$.

Одновременно была проверена возможность извлечения перренат-иона в органическую фазу бензолом в отсутствие основного красителя МЗ при оптимальной кислотности (рН 1). Соответствующим экспериментом было установлено, что перренат-ион в отсутствие МЗ бензолом не экстрагируется.

Методом повторной экстракции было показано, что 1-кратной экстракцией перренат-ион практически полностью переходит в органическую фазу. Методом реэкстракции была определена величина фактора извлечения перрената бензолом в виде трехкомпонентного его соединения [6]. Она оказалась равной 0,98.

Далее методом сдвига равновесия определяли соотношение компонентов в экстрагируемом соединении при значениях рН 1,0 и 2,20 (рис. 2).

Полученные результаты говорят об отклонении соотношения компонентов (МЗ: ReO_4^-) от 1:1, $n=1,5$. Обращает на себя внимание и то обстоятельство, что это соотношение компонентов наблюдается как при рН 1,0 и наличии в водной фазе более высокой концентрации красителя, так и при рН 2,20, когда оптимальная концентрация красителя на порядок ниже.

Для подтверждения объективности полученных результатов был применен и метод изомольных серий (рис. 3, кр. 1).

Из приведенной на рис. 3 кр. 1 зависимости выхода комплекса от состава водной фазы следует, что экстремальной точке соответствует соотношение компонентов МЗ: $\text{ReO}_4^- = 1,5:1$.

Таким образом, данные, полученные двумя различными спектрофотометрическими методами свидетельствуют о том, что соотношение компонентов в перренате МЗ при его извлечении бензолом заметно отклоняется от 1:1. По-видимому, при извлечении перрената МЗ бензолом одновременно с ним соэкстрагируется и простая соль реагента.

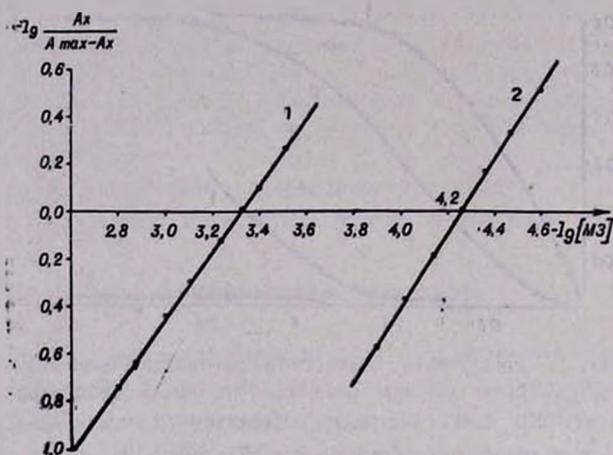


Рис. 2. Определение мольного отношения (n) компонентов в экстрагируемом соединении. 1 — pH 1,0; 2 — pH 2,20; $n = \lg \alpha = \text{МЗ} : \text{ReO}_4^- = 1,5$.

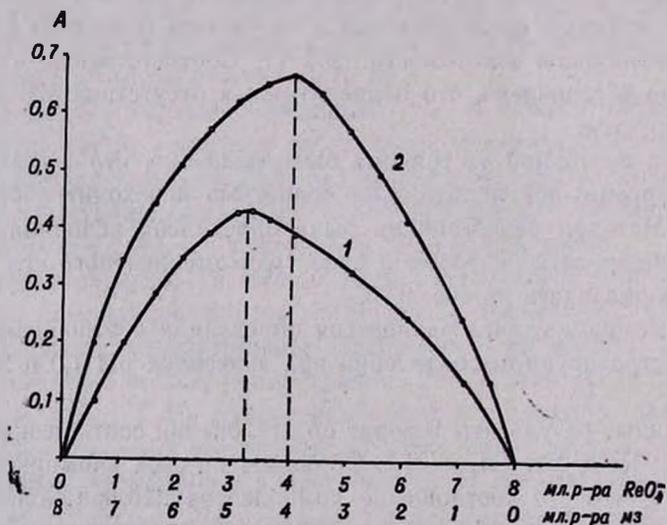


Рис. 3. Изомольные серии системы МЗ— ReO_4^- с использованием в качестве экстрагента бензола (1) и бутилацетата (2). pH 1,0; $V_B = V_0 = 10$ мл; $b = 0,5$ см. 1 — $\Sigma [\text{ReO}_4^-] + [\text{МЗ}] = 0,86 \cdot 10^{-4}$ М; 2 — $\Sigma [\text{ReO}_4^-] + [\text{МЗ}] = 1,72 \cdot 10^{-4}$ М.

Влияние природы органического растворителя на соотношение компонентов в экстрагируемом ионном ассоциате. Следовало ожидать, что явление соэкстракции простой соли красителя при извлечении образно-

вавшегося ионного ассоциата будет в определенной мере зависеть и от природы применяемого для экстракции органического растворителя. В вышеописанных опытах в качестве такового был использован бензол, т. е. неполярный растворитель. Поэтому представлялось интересным проверить влияние более полярных органических растворителей на соотношение компонентов в экстрагируемом ионном ассоциате, т. е. на явление соэкстракции. В качестве подобных растворителей были испытывались нитробензол (ДП=34,75), этилацетат (ДП=6,0) и бутилацетат (ДП=4,87) [7]. От первых двух пришлось отказаться, т. к. они одновременно с извлечением перрената МЗ извлекали и простую соль реагента-красителя.

Предварительно было установлено, что перренат в отсутствие красителя бутилацетатом не экстрагируется. Была снята кривая светопоглощения бутилацетатных экстрактов перрената МЗ как функция от концентрации реагента-красителя при рН 1 и методом реэкстракции [6] был определен фактор извлечения перрената МЗ бутилацетатом (0,75).

Полученные результаты представлены на рис. 4 (кр. 1) и одновременно сопоставлены с кривыми, полученными для бензольных экстрактов (кр. 2 и кр. 3).

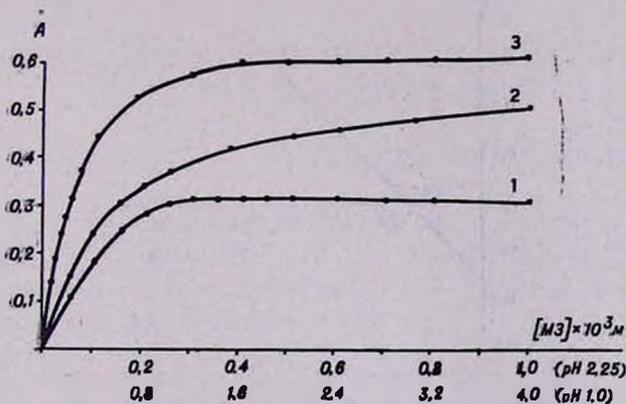


Рис. 4. Зависимость оптической плотности бутилацетатных (1) и бензольных (2, 3) экстрактов от концентрации МЗ.

$[ReO_4^-] = 5,375 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л; $V_b = V_0 = 10$ мл, $b = 1$ см,
1, 2 — рН 1,0; 3 — рН 2,25.

Из рис. 4 следует, что область насыщения для бутилацетатных экстрактов (кр. 1) наблюдается, начиная с $1,2 \cdot 10^{-3}$ М концентрации МЗ в водной фазе ($A=0,3$), в то время как при той же кислотности и заметно более высокой концентрации МЗ ($4 \cdot 10^{-3}$ М) оптическая плотность бензольных экстрактов все еще не приобретает постоянного значения, хотя и по своей абсолютной величине превосходит оптическую плотность бутилацетатных экстрактов (кр. 2).

С повышением рН водной фазы до 2,25 область насыщения на кривых бензольных экстрактов проявляется, начиная с $2,4 \cdot 10^{-3}$ М концен-

трации МЗ, а соответствующая оптическая плотность достигает величины 0,6 (рис. 4, кр. 3). Методом повторной экстракции было установлено, что при практически полном извлечении перрената МЗ бутилацетатом (рН 1) оптическая плотность соответствующего экстракта возрастает до значения 0,40. При сравнении этой величины с максимальной оптической плотностью бензольных экстрактов, полученных при той же кислотности и оптимальной концентрации реагента-красителя ($A=0,60$), можно прийти к выводу, что в бутилацетатный экстракт переходит заметно меньше реагента МЗ, ибо оптическая плотность определяется количеством перешедшего в экстракт катиона красителя.

Таким образом, сравнительно низкое значение оптической плотности бутилацетатного экстракта перрената МЗ следует объяснить отсутствием явления соэкстракции, чему способствовала природа растворителя. Это подтверждается и определением соотношения компонентов в полном ассоциате, извлеченном бутилацетатом ($MZ:ReO_4^- = 1:1$). Последнее было установлено методами сдвига равновесия (рис. 5) и изомольных серий (рис. 3, кр. 2).

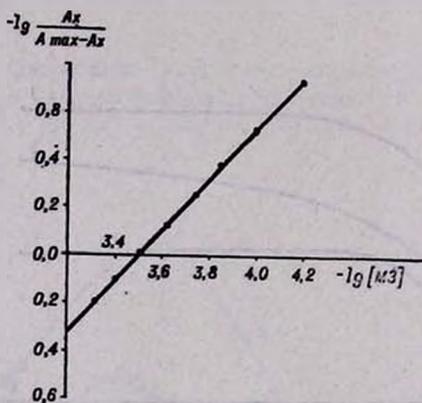


Рис. 5. Определение мольного отношения компонентов в экстрагируемом бутилацетатом соединения. рН 1,0; $n = \lg z = MZ:ReO_4^- = 1,0$.

Возможность извлечения ионного ассоциата с отношением компонентов, равным 1,5:1, можно, по-видимому, объяснить переходом в органическую фазу смешанного ионного ассоциата (перрената МЗ и простой соли МЗ) с межмолекулярной водородной связью.

ՄԵԹՎԱՅԻՆ ԿԱՆԱԶ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹՈՎ ՊԵՐՌԵՆԱՏ-ԻՈՆԻ ԷՔՏՐԱԿՏԱԳՄԱՆ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Վ. Մ. ԹԱՌՍՅԱՆ, Յ. Վ. ՄԻՐԶՅԱՆ և Ժ. Վ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մեթիլալին կանաչի (ՄԿ) պերոբենատի արտահանումը կախված ՄԿ-ի կոնցենտրացիայից և միջավայրի թթվությունից, ինչպես նաև

որդանական լուծիչի բնույթից: Յույց է արված, որ բենզոլային էքստրակտնե-րի օպտիկական խտության արժեքի մաքսիմալ և հաստատուն մեծությունը կախված է ինչպես pH -ից, այնպես էլ ռեագենտ հանդիսացող ներկանյութի կոնցենտրացիայից: UV -ի կոնցենտրացիան մեծացնելիս «հագեցումը» նըկատվում է աճելի թվային միջավայրում և հակառակը:

Հավասարկշռության սեղաշարժի և իզոմոլյար սերիաների եղանակներով հաստատված է, որ կոմպոնենտների հարաբերությունը ($n = UV : ReO_4^-$) նկատելիորեն շեղվում է 1:1-ից և n -ը ստացվում է հավասար մոտավորապես 1,5:

Կարծիք է հայտնված, որ բենզոլով UV -ի պերոննատի էքստրակտման ժամանակ, վերջինիս հետ միաժամանակ հարակից արտահանվում է նաև սևադեղնուր հասարակ աղը, հնարավոր է, միջմոլեկուլային ջրածնական կապով խառն խոնական ասոցիատի առաջացման ճանապարհով:

Ավելի ակտիվ լուծիչ՝ բուտիլացետատի, կիրառումը հանգեցնում է ինչպես կոմպոնենտների հարաբերության (1:1), այնպես էլ համապատասխան էքստրակտների օպտիկական խտության մեծության իջեցման մոտավորապես մեկուկես անգամ: Վերջին հանդամանքը, ըստ երևույթին, հանդիսանում է մի լրացուցիչ փաստարկ, որը խոսում է վերևում նկարագրված հարակից արտահանման մեխանիզմի օգտին:

ON THE PECULIARITIES OF EXTRACTION OF PERRHENATE-ION BASIC DYE OF METHYL GREEN

V. M. TARAYAN, F. V. MIRZOYAN and Zh. V. SARKISSIAN

It has been shown, that in extraction of perrhenate of methyl green with benzene, it is coextracted and the simple salt of the dye, consequently the relation of the components in the extracted associate is equal to 1 : 1,5. The exchange of benzene with the more polar solvent of butyl acetate presses the coextraction of the dye.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, Е. Н. Овсеян, С. П. Лебедева, ДАН АрмССР, 51, № 4, 219 (1970).
2. В. М. Тараян, Е. Н. Овсеян, С. П. Лебедева, ЖАХ, 26, 1745 (1971).
3. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, ДАН Арм. ССР, 56, 239 (1973).
4. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, Арм. хим. ж., 26, 903 (1973).
5. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, Уч. зап. ЕГУ, № 11, 122, 65 (1973).
6. И. А. Блюм, Экстракционно-фотометрические методы анализа, Изд. «Наука», М., 1970, стр. 34.
7. Справочник химика, т. 1, М.-Л., 1962, стр. 950.