

О ЯВЛЕНИИ СОЭКСТРАКЦИИ В СИСТЕМЕ ХЛОРГАЛЛАТ-ИОН—  
ОСНОВНОЙ КРАСИТЕЛЬ—ОРГАНИЧЕСКИЙ РАСТВОРИТЕЛЬ

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

Исследована экстракция хлоргаллата виктории голубой 4R (ВГ4R) в зависимости от кислотности водной фазы, концентрации реагента-красителя, концентрации анионного лиганда и природы органического растворителя. Методом сдвига равновесия установлено, что соотношение компонентов (ВГ4R:GaCl<sub>3</sub>) равно 1,5—2.

Применение более полярного растворителя—изоамилацетата, приводит к снижению как соотношения компонентов, так и величины оптической плотности примерно в 1,5 раза. Последнее обстоятельство служит дополнительным подтверждением явления соэкстракции простой соли красителя.

Основные органические красители, обладающие высоким светопотл-  
щением, нашли широкое применение для экстракционно-фотометрическо-  
го определения микроколичеств многих элементов в виде трехкомпонент-  
ных соединений типа ионных ассоциатов. Определение стехиометрическо-  
го соотношения компонентов в этих извлекаемых в органическую фазу  
соединениях приводит в преобладающем большинстве случаев к значе-  
ниям  $n = 1$ .

Однако при исследовании экстракции ионных ассоциатов галоген-меркуриат- и перренат-ионов с основным красителем—метиловым зеленым, было показано, что одновременно соэкстрагируется и простая соль реагента-красителя и тем самым число  $n$  становится заметно больше единицы [1—7]. Это явление представляет не только теоретический, но и практический интерес, поскольку способствует повышению чувствительности соответствующего фотометрического определения примерно в 1,5—2 раза.

Данное исследование имеет целью еще на одном примере доказать возможность созжстракции простой соли красителя и для дальнейшего практического его использования детально изучить условия, при которых оно наиболее четко выражено. В качестве подходящей была избрана система хлоргаллат—анион—основной краситель виктория голубая 4R

(ВГ4R)—органический растворитель, ранее изученная другими авторами для экстракционно-фотометрического определения галлия [8].

Интересующее нас явление исследовано в зависимости от кислотности водной фазы, концентрации реагента-красителя и лиганда, т. е. хлор-иона, а также от природы органического растворителя.

### Экспериментальная часть

Запасной раствор галлия готовили растворением точной навески металлического галлия (о. ч.) в соляной кислоте. Раствор красителя получали растворением навески в дистиллированной воде. Кислотность водной фазы регулировали серной кислотой. Оптическую плотность экстрактов измеряли на спектрофотометре СФ-4А. В качестве наиболее подходящего органического растворителя была применена смесь бензола с ацетоном (10:1), извлекающая галлий однократной экстракцией практически полностью [8]. Оптическая плотность экстрактов остается постоянной длительное время.

Экстракцию проводили в пробирках емкостью 60—70 мл с притертыми пробками, в которые вводили определенное количество стандартного раствора галлия. Добавлением серной кислоты создавали необходимую кислотность, вводили рассчитанное количество хлористого натрия, 0,5 мл 15—20% раствора  $TiCl_3$ , реагент—краситель, объем доводили до 6 мл и встряхивали 3 мин. с равным объемом органического растворителя. После разделения фаз измеряли ОП экстрактов при длине волны 605 нм. Параллельно ставили «холостые» опыты.

*Влияние кислотности водной фазы и концентрации реагента-красителя на соотношение компонентов в экстрагируемом хлоргаллате ВГ4R.* Исследование проводили методом сдвига равновесия при постоянной концентрации анионного лиганда (3,45 М NaCl). Концентрация ВГ4R изменялась в интервале  $10^{-5,5}$  —  $10^{-4,5}$  М. Измерения проводили при четырех различных кислотностях водной фазы: 1, 3, 5 и 7 н (рис. 1).

Из приведенных данных следует, что при 1 н кислотности число  $n=2$  с дальнейшим повышением концентрации кислоты до 7 н становится равным 1,1.

Далее были сняты кривые насыщения, т. е. зависимости оптической плотности экстрактов хлоргаллата ВГ4R от концентрации реагента-красителя (рис. 2).

Из приведенных данных следует, что оптическая плотность указанных экстрактов в зависимости от концентрации красителя меняется аналогично, т. е. перегиб на кривых насыщения отмечается почти при одной и той же концентрации красителя. Разница наблюдается лишь в абсолютном значении оптической плотности, что можно объяснить прежде всего различием в факторе извлечения.

*Влияние концентрации анионного лиганда (хлор-иона) на соотношение компонентов в экстрагируемом хлоргаллате ВГ4R.* Из вышеупомянутых данных видно (рис. 2), что максимальное извлечение хлоргалла-

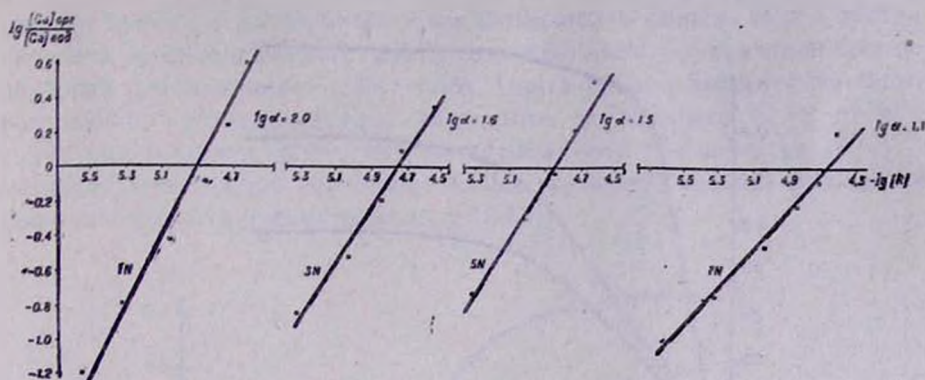


Рис. 1. Влияние кислотности водной фазы на соотношение компонентов в бензол-ацетоновом экстракте хлоргаллата ВГ4Р.  $[GaCl_4^-] = 1,19 \cdot 10^{-5}$  М,  $[NaCl] = 3,45$  М.  $\lambda_{\max} = 605$  н.м.  $l = 1$  см.

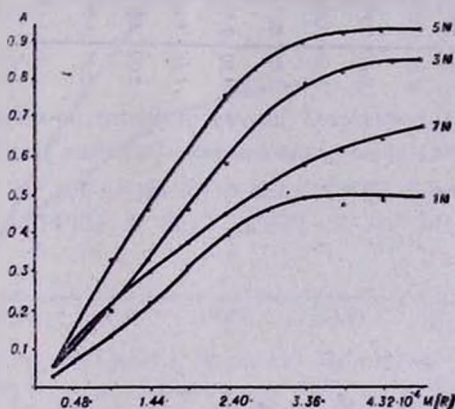


Рис. 2. Зависимость оптической плотности бензол-ацетонового экстракта хлоргаллата ВГ4Р от концентрации реагента-красителя (при различной кислотности).  $[GaCl_4^-] = 1,19 \cdot 10^{-5}$  М,  $[NaCl] = 3,45$  М,  $\lambda_{\max} = 605$  н.м.  $l = 1$  см.

та ВГ4Р наблюдается при 5 н концентрации  $H_2SO_4$  в водной фазе. Поэтому для определения оптимальной концентрации анионного лиганда процесс экстракции образующегося ионного ассоциата проводили при этой кислотности. Как следует из хода кривых рис. 3, понижение концентрации NaCl приводит к сдвигу порога насыщения и соответствующий перегиб, наблюдаемый при более высокой концентрации красителя, приводит к заметно низким значениям оптических плотностей соответствующих экстрактов (рис. 3, кр. 2 и 3). По-видимому, при относительно высокой концентрации анионного лиганда имеет место соэкстракция простой соли красителя, за счет чего и повышается оптическая плотность бензол-ацетонового экстракта хлоргаллата ВГ4Р. При снижении концентрации лиганда устраняется явление соэкстракции простой соли красителя, вследствие чего снижается и соотношение компонентов в экстрагируемом ионном ассоциате, что и было подтверждено методом сдвига равновесия (рис. 4).

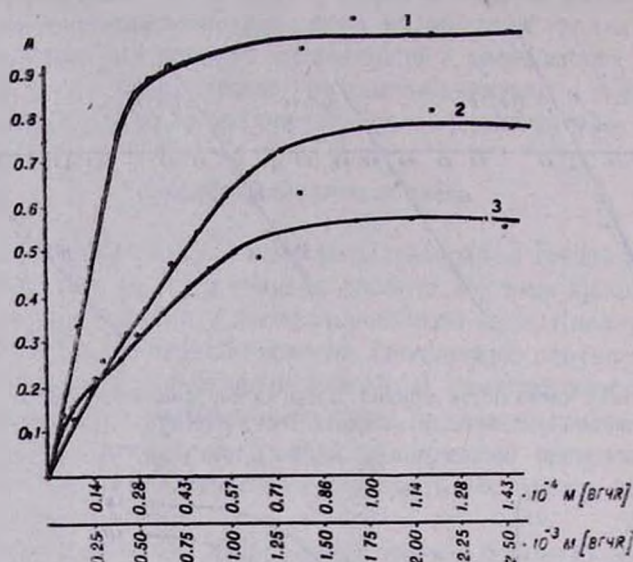


Рис. 3. Зависимость оптической плотности бензольно-ацетонового экстракта хлоргаллата ВГ4R от концентрации анионного лиганда.  $[GaCl_4^-] = 1,19 \cdot 10^{-5}$  М,  $\lambda_{\text{мдк}} = 605$  нм,  $l = 1$  см. 1 —  $[NaCl] = 3,45$  М,  $[BG4R] = n \cdot 10^{-4}$  М, 2 —  $[NaCl] = 2,63$  М,  $[BG4R] = n \cdot 10^{-4}$  М, 3 —  $[NaCl] = 1,75$  М,  $[BG4R] = n \cdot 10^{-3}$  М.

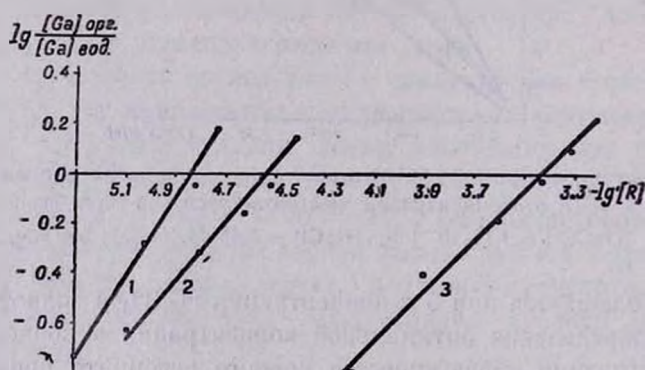


Рис. 4. Влияние концентрации анионного лиганда на соотношение компонентов в бензольно-ацетоновом экстракте хлоргаллата ВГ4R.  $[H_2SO_4] = 5$  н,  $[GaCl_4^-] = 1,19 \cdot 10^{-5}$  М. 1 —  $[NaCl] = 3,45$  М,  $\lg \alpha = 1,5$ , 2 —  $[NaCl] = 2,63$  М,  $\lg \alpha = 1,2$ , 3 —  $[NaCl] = 1,75$  М,  $\lg \alpha = 1,0$ .

*Влияние природы органического растворителя на соотношение компонентов в хлоргаллате ВГ4R.* Следовало ожидать, что соэкстракция простой соли красителя при извлечении образующегося ионного ассоциата будет в определенной мере зависеть и от природы применяемого для экстракции органического растворителя. В вышеописанных опытах в качестве такового был использован бензол с небольшой добавкой ацетона (10:1). Представлялось интересным проверить влияние более поляр-

ных органических растворителей на соотношение компонентов в экстрагируемом ионном ассоциате. В качестве подобного растворителя был использован изоамилацетат (ДП=4,63). Снята кривая зависимости светопоглощения изоамилацетатных экстрактов хлоргаллата ВГ4R от концентрации реагента-красителя при оптимальной кислотности (5 н), и методом резэкстракции [9] определен фактор извлечения образующегося ионного ассоциата изоамилацетатом (0,65).

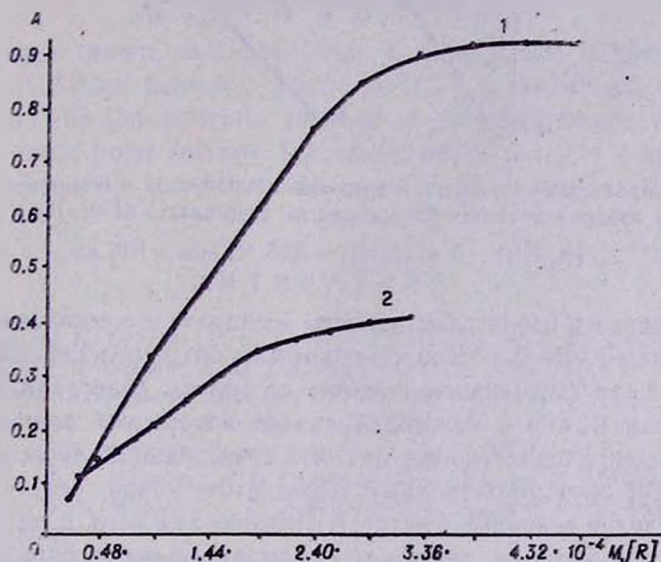


Рис. 5. Зависимость оптической плотности бензолюно-ацетонового (1), изоамилацетатного (2) экстрактов хлоргаллата ВГ4R от концентрации реагента-красителя.  $[GaCl_3] = 1,19 \cdot 10^{-5}$  М,  $[H_2SO_4] = 5$  н,  $[NaCl] = 3,45$  М,  $\lambda_{лик} = 605$  нм,  $l = 1$  см.

Полученные результаты представлены на рис. 5 (кр. 2) и сопоставлены с кривыми, полученными для бензолюно-ацетонового экстракта (кр. 1).

Из рис. 5 следует, что перегиб на кривых насыщения наблюдается примерно при одном и том же значении концентрации реагента-красителя, но оптическая плотность бензолюно-ацетонового экстракта заметно выше оптической плотности изоамилацетатного. Если учесть более низкий фактор извлечения в случае с изоамилацетатом (0,65) и пересчитать, какова была бы оптическая плотность этих экстрактов при факторе извлечения, характерном для смеси бензола с ацетоном (0,94), то получается, что она могла возрасти примерно до 0,60, не более. Однако экспериментальные данные говорят об оптической плотности, примерно равной 0,40—0,42.

Сравнительно низкое значение оптической плотности изоамилацетатного экстракта хлоргаллата ВГ4R следует объяснить отсутствием явления соэкстракции, чему способствовала природа растворителя. Это

подтверждается и определением соотношения компонентов в ионном ассоциате, извлеченном изоамилацетатом ( $\text{ВГ4R} : \text{GaCl}_4^- = 1:1$ ) (рис. 6).

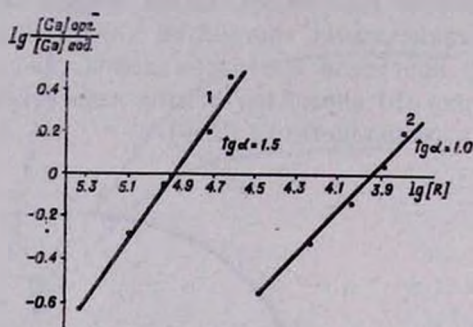


Рис. 6. Определение мольного отношения компонентов в бензольно-ацетоновом (1) и изоамилацетатном (2) экстрактах хлоргаллата ВГ4R.  $[\text{GaCl}_4^-] = 1,19 \cdot 10^{-5}$  М,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 5$  н,  $[\text{NaCl}] = 3,45$  М,  $\lambda_{\text{макс}} = 605$  нм,  $l = 1$  см.

Возможность извлечения ионного ассоциата с соотношением компонентов, равным 1,5—2, можно, по-видимому, объяснить переходом в органическую фазу смешанного ионного ассоциата (хлоргаллата ВГ4R и простой соли ВГ4R) с межмолекулярной водородной связью [10].

Из вышеприведенного следует, что соэкстракцию простой соли красителя с образующимся ионным ассоциатом можно регулировать, детально исследуя основные факторы, влияющие на него, и тем самым способствовать заметному повышению чувствительности определения, что представляет несомненный практический интерес.

#### ՔՐՈՐԳԱԼԱՏ-ԻՈՆ—ՀԻՄԵԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹ—ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԼՈՒՄԻՉ ՍԽՏՆՄՈՒՄ ՀԱՐԱԿԻՑ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻԱՅԻ ՆՐԵՎՈՒՅԹԻ ՄԱՍԻՆ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ և Ա. Ն. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է վիկտորիա երկնագույն 4R (ՎԵ 4R) քլորգալատի էքստրակցիան կախված ջրային ֆազի թթվայնությունից, ռեակտիվ ներկանյութի և անիոնային լիգանդի կոնցենտրացիաներից, ինչպես նաև օրգանական լուծիչի բնույթից:

Հավասարակշռության տեղաշարժի եղանակով հաստատված է, որ կոմպլեքսներին հարաբերությունը էքստրակտված ասոցիատում ( $\text{ՎԵ 4R} : \text{GaCl}_4^-$ ) հավասար է 1,5—2:

Ցույց է տրված, որ բենզոլ-ացետոն (10:1) խառնուրդով ՎԵ 4R-ի քլորգալատի կորզման դեպքում միաժամանակ հարակից էքստրակտվում է ռեագենտի հասարակ աղը:

Ավելի պոլլար լուծիչ՝ իզոամիլացետատի կիրառումը հանգեցնում է ինչպես կոմպլեքսների հարաբերության, այնպես էլ օպտիկական խտության մեծության նվազմանը մոտավորապես 1,5 անգամ:

Վերջին հանգամանքը լրացուցիչ հաստատում է ներկանյութի հասարակ  
աղի հարակից էքստրակցիայի փաստը:

## ON THE PHENOMENON OF COEXTRACTION IN THE SYSTEM OF CHLORGALLATE ION AND BASIC DYE-ORGANIC SOLVENT

V. M. TARAYAN and A. N. POGHOSSIAN

It has been shown, that extraction of chlorgallate victoria blue 4R (VB 4R) in a mixture benzene--acetone (10:1) a simple salt of the dye is coextracted. The ion-associate relation of the component is equal to 1:1,5. In a more polar solvent the coextraction of the simple salt is decreased.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, С. П. Лебедева, ДАН Арм. ССР, 51, 219 (1970).
2. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, С. П. Лебедева, ЖАХ, 26, 1745 (1971).
3. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, ДАН Арм. ССР, 58, 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, № 1, 122, 65 (1973).
6. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, Ж. В. Саркисян, Арм. хим. ж., 27, 825 (1974).
7. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, С. П. Лебедева, В. В. Багреев, Ю. А. Золотов, ЖАХ, 29, 2372 (1974).
8. П. П. Киш, Укр. хим. ж., 35, 1290 (1969).
9. И. А. Блюм, Экстракционно-фотометрические методы анализа, Изд «Наука», М., 1970, стр. 34.
10. А. А. Головина, Э. М. Хваткова, М. Б. Зоров, И. П. Алимарин, Вестн. Москов. ун-та, сер. «Химия», 13, 551 (1972).