ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIX, № 10, 1976

УДК 543.062+546.681

СОЭКСТРАКЦИЯ В СИСТЕМЕ ХЛОРГАЛЛАТ-АНИОН—ОСНОВНОЙ КРАСИТЕЛЬ—ОРГАНИЧЕСКИЙ РАСТВОРИТЕЛЬ

В. М. ТАРАЯН и А. Н. ПОГОСЯН

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

Поступило 2 IV 1976

Исследована экстракция галлия из сернокислых растворов в присутствии хлорида натрия и основного красителя метилового зеленого (МЗ) в зависимости от кислотности водной фазы, концентрации МЗ, анионного лиганда и природы органического растворителя. При понижении кислотности, а также повышении концентрации МЗ и хлорид-иона увеличение оптической плотности в 1,5 раза обусловлено соэкстракцией хлорида МЗ. Последняя подавляется при замене бензола смесью бензол-этилацетат.

Рис. 4, библ. ссылок 10.

Ранее детальным исследованием ряда систем [1—9] было установлено, что при экстракционно-фотометрическом определении микроколичеств некоторых элементов основными красителями при определенных условиях извлекаются ионные ассоциаты с отношением компонентов—анионный комплекс элемента: катион красителя=1:2 или 1:1,5. Исследование спектров поглощения экстрактов показало, что в реакции принимают участие однопротонированные катионы красителя. Следовательно, указанное соотношение компонентов в экстрагируемом соединении имеет место в результате соэкстракции простой соли красителя (RX) с соответствующим ионным ассоциатом. Представлялось интересным выяснить, насколько распространено наблюденное явление в практике экстракционно-фотометрического определения микрограммовых количеств различных элементов. В качестве исследуемой была избрана система: хлоргаллат-анион—основной краситель метиловый зеленый (МЗ)—органический растворитель.

Экспериментальная часть

Исходный раствор метилового зеленого (МЗ) готовили растворением навески препарата фирмы «Reanal» (С. I. 42590) в воде, запасной раствор галлия—растворением точной навески металлического галлия (о. ч.) в соляной кислоте, а затем для приготовления рабочих растворов разбавляли его в мерной колбе дистиллированной водой.

Кислотность водной фазы регулировали серной кислотой. В качестве анионного лиганда использовали хлорид натрия или лития. Из

органических растворителей пригодными оказались бензол, изообъемная смесь бензол-дихлорэтан и смесь бензола с этилацетатом (1:9). Равновесные значения pH водной фазы измеряли стеклянным электродом на потенциометре ЛПУ-01, а оптическую плотность экстрактов — при помощи спектрофотометра СФ-4А.

Методика. В пробирку с притертой пробкой емкостью 25 *мл* помещали измеренные объемы растворов кислоты, галлия, хлорида натрия, а после охлаждения раствора реагент-краситель и разбавляли водой до 10 *мл*. Подготовленный раствор встряхивали 1—2 мин. с равным объемом экстрагента ($V_{орг} = V_{води} = 10$ *мл*). Затем смесь центрифугировали и измеряли оптическую плотность экстрактов.

Влияние кислотности водной фазы на соотношение компонентов в экстрагируемом хлоргаллате МЗ. Для построения кривых насыщения соответствующие точки снимали при аналогичной концентрации МЗ, но при различной кислотности водной фазы: 7М, 5,5М и pH 1. Из приведенных на рис. 1а данных следует, что при экстракции из 7,0 М по серной кислоте водной фазы перегиб на кривой насыщения наступает при сравнительно низкой концентрации красителя.

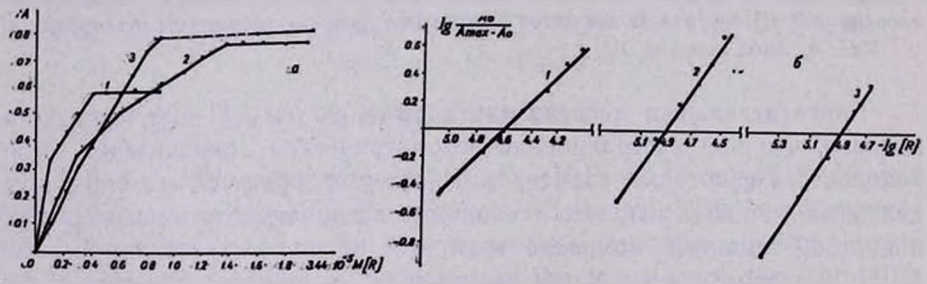

Рис. 1. а. Кривые насыщения бензольных и бензол-дихлорэтановых экстрактов в зависимости от кислотности водной фазы. [Ga]=7,15·10^{-5} М, $V_{орг}=V_{вод}=10$ *мл*, λ_{max}=630—635 *нм*. 1 — [H_2SO_4]=7,0 М, [NaCl]=1,8 М; экстрагент — бензол : дихлорэтан, 1 : 1; 2 — [H_2SO_4]=5,5 М; [NaCl]=1,8 М; экстрагент — бензол : дихлорэтан, 1 : 1, 3 — pH=1,0. [LiCl]=10 М, экстрагент — бензол.

б. Определение отношения компонентов в экстрагируемых соединениях методом сдвига равновесия: 1 — [H_2SO_4]=7,0 М, n=1,0, экстрагент — бензол : дихлорэтан, 1 : 1; 2 — [H_2SO_4]=5,5 М, n=1,5, экстрагент — бензол : дихлорэтан, 1 : 1; 3 — pH=1,0, n=1,6 экстрагент — бензол.

С понижением кислотности водной фазы (5 М H_2SO_4) постоянное значение оптической плотности наблюдается при заметно более высокой концентрации реагента-красителя (кр. 2). Дальнейшее снижение кислотности осуществляли ранее нами разработанным методом [10], где извлечение хлоргаллат-аниона проводили за счет повышения концентрации анионного лиганда, а именно, из 10 М по хлориду лития растворов. Разницу в оптической плотности экстрактов в области насыщения для кр. 1, 2, 3, несомненно, следует объяснить различным отношением компонентов в экстрагируемом соединении. Последнее было

подтверждено методом сдвига равновесия (рис. 1б)*. При этом отношение компонентов, т. е. число *n*, в исследуемых соединениях меняется от 1,0 до 1,6 параллельно снижению кислотности.

Влияние концентрации реагента-красителя на отношение компонентов в экстрагируемом хлоргаллате МЗ. С этой целью кривые насыщения снимали при постоянной кислотности (5,5 М H_2SO_4) водной фазы и постоянной концентрации анионного лиганда (1,8 М NaCl), но при переменной концентрации МЗ (рис. 2а). Перегиб на приведенных кривых наблюдается при различной концентрации реагента. При самой низкой концентрации реагента область насыщения характеризуется заметно более низким значением оптической плотности, примерно в 1,5 раза, по сравнению с кр. 2, 3 и 4, характеризующимися одним и тем же значением оптической плотности. Это свидетельствует о том, что повышение оптической плотности, вызванное повышением концентрации реагента-красителя, тем не менее приводит к одному и тому же постоянному отношению компонентов в экстрагируемом соединении. Этот вывод был подтвержден методом сдвига равновесия (рис. 2б).

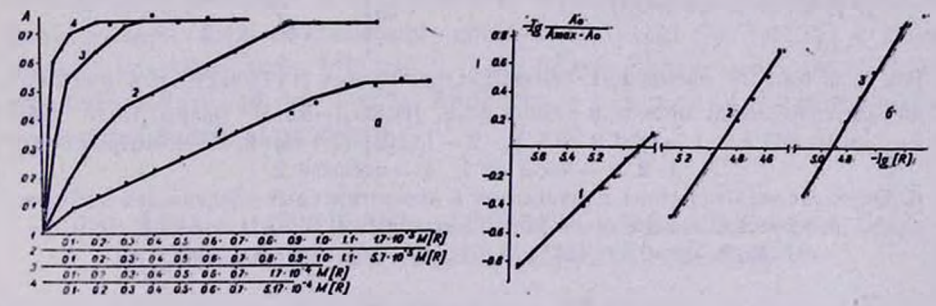

Рис. 2. а. Кривые насыщения бензол-дихлорэтановых экстрактов в зависимости от концентрации реагента в водной фазе. [Ga]=7,5·10^{-5} М; [NaCl]=1,8 М; [H_2SO_4]=5,5 М; $V_{орг}=V_{вод}=10$ *мл*, $\lambda_{max}=630$—635 *нм*. 1, 2, 3, 4 — масштаб 1, 2, 3, 4, соответственно.

б. Определение отношения компонентов в экстрагируемых соединениях методом сдвига равновесия при различной концентрации реагента, экстрагент — бензол : дихлорэтан, 1 : 1. [H_2SO_4]=5,5 М; [Ga]=7,15·10^{-5} М; [NaCl]=1,8 М. 1 — $n=1{,}1$, 2, 3 — $n=1{,}5$.

Влияние концентрации анионного лиганда на отношение компонентов в экстрагируемом хлоргаллате МЗ. В этой серии опытов кривые насыщения снимали при постоянной кислотности (5,5 М H_2SO_4), но при трех различных концентрациях хлорида натрия (0,9, 1,8, 2,7 М). Перегиб на приведенных кривых отмечается при несколько отличной концентрации МЗ и для достижения максимальной и постоянной оптической плотности экстракта при 0,9 М NaCl требуется заметно повы-

* Аналогичные результаты были получены и методом изомольных серий.

сить концентрацию МЗ (рис. 3а, кр. 1). При дальнейшем повышении концентрации NaCl перегиб на кривой насыщения наблюдается при несколько более низкой концентрации МЗ, но максимальное и постоянное значение оптических плотностей соответствующих экстрактов совпадает, что свидетельствует об аналогичном соотношении компонентов в хлоргаллате МЗ (рис. 3а, кр. 2 и 3). Необходимо отметить, что дальнейшее одновременное повышение концентрации лиганда и МЗ практически не влияет на оптическую плотонсть экстрактов хлоргаллата МЗ, т. е. на соотношение компонентов в последнем (рис. 3б, кр. 4).

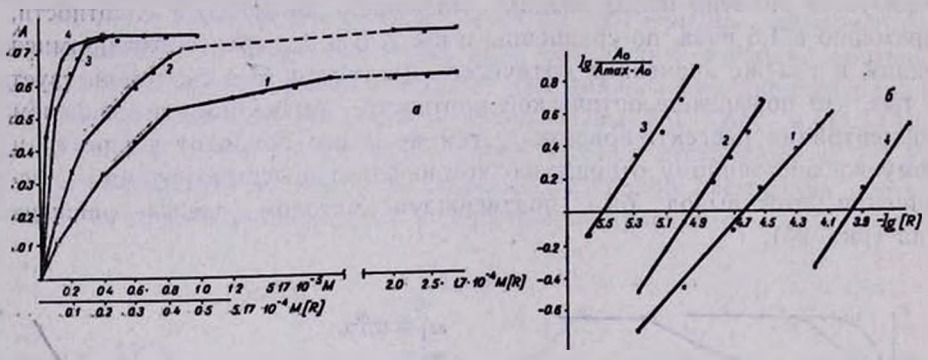

Рис. 3. а. Кривые насыщения бензол-дихлорэтановых (1 : 1) экстрактов при различном содержании лиганда в водной фазе. $[H_2SO_4]=5{,}5$ М; $[Ga]=7{,}15\cdot10^{-5}$ М; $\lambda_{max}=630$—635 *нм*. 1 — [NaCl] = 0,9 М; 2 — [NaCl] = 1,8 М; 3, 4 — [NaCl] = 2,7 М; 1, 2, 3 — масштаб 1, 4 — масштаб 2.

б. Определение отношения компонентов в экстрагируемых соединениях методом сдвига равновесия, экстрагент — бензол : дихлорэтан, 1 : 1, 1 — $n=1{,}1$, [NaCl] = = 0,9 М; 2 — $n=1{,}5$, [NaCl] = 1,8 М; 3, 4 — $n=1{,}5$, [NaCl] = 2,7 М.

Приведенные данные доказывают, что повышение оптической плотности экстрактов примерно в 1,5 раза при пониженной кислотности, а также при повышении концентрации МЗ и хлорид-иона обусловлено соэкстракцией простой соли красителя. Извлекается, очевидно, соединение ионного ассоциата $[R^+GaCl_4^-]$ с простой солью реагента с соотношением компонентов $GaCl_4^- : R^+ = 2 : 3$.

Влияние природы органического растворителя на отношение компонентов в хлоргаллате МЗ. Возможность соэкстракции должна зависеть от природы растворителя, применяемого для извлечения ионного ассоциата. В вышеописанных опытах применяли бинарную смесь бензол-дихлорэтан и бензол. Интересно было проверить влияние природы растворителя на отношение компонентов в экстрагируемом ионном ассоциате. С этой целью в качестве экстрагента была испытана бинарная смесь бензол-этилацетат (1:9). В соответствующих водных фазах галлий практически отсутствует. Поэтому меньшая оптическая плотность бензол-этилацетатного экстракта по сравнению с оптической плотностью бензольного экстракта (рис. 4, кр. 1 и 2) говорит об

отсутствии соэкстракции простой соли МЗ. На этом основании в случае применения смеси бензол-этилацетат следовало ожидать соот-

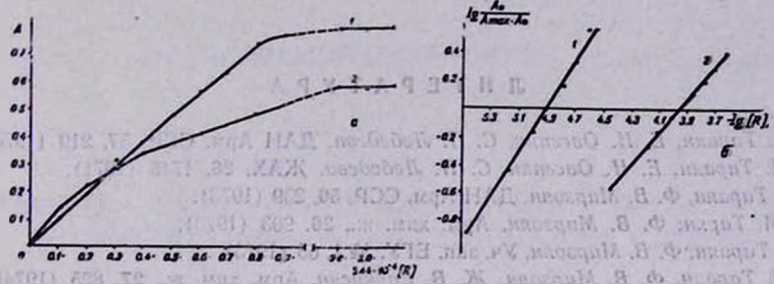

Рис. 4. а. Кривые насыщения экстрактов в зависимости от природы органического растворителя. [LiCl] = 10 М, pH = 1,0, [Ga] = $7{,}15 \cdot 10^{-5}$ М, λ_{max} = 630—635 *нм*. 1 — экстрагент — бензол, [R] = $3{,}44 \cdot 10^{-5}$ М; 2 — экстрагент — бензол : этилацетат, 1 : 9, [R] = $3{,}44 \cdot 10^{-4}$ М.

б. Определение отношения компонентов в экстрагируемых соединениях методом сдвига равновесия. 1 — n = 1,6, экстрагент — бензол; 2 — n = 1,1, экстрагент — бензол—этилацетат, 1 : 9.

ветствующей разницы и в отношении компонентов. В органическую фазу должен был извлекаться ионный ассоциат $[R^+GaCl_4^-]$ с соотношением компонентов 1:1, что и было подтверждено методом сдвига равновесия (рис. 4б, кр. 1 и 2). Аналогично результаты были получены и методом изомольных серий.

ՀԱՐԱԿԻՑ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻԱՆ ՔԼՈՐԴԱԼԱՏ–ԱՆԻՈՆ—ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹ—ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԼՈՒԾԻՉ ՍԻՍՏԵՄՈՒՄ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ և Ա. Ն. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

Հետազոտված է գալիումի էքստրակցիան ծծմբաթթվային լուծույթներից նատրիումի քլորիդի և հիմնային ներկանյութ մեթիլային կանաչի (ՄԿ) ներկայությամբ, կախված ջրային ֆազի թթվայնությունից, ՄԿ կոնցենտրացիայից անիոնային լիգանդի կոնցենտրացիայից և օրգանական լուծիչի բնույթից։ Թթվայնության նվազման, ինչպես նաև ներկի և քլորիդ-իոնի կոնցենտրացիայի բարձրացման դեպքում օպտիկական խտության աճը 1,5 անգամ պայմանավորված է ներկի քլորիդի հարակից էքստրակցիայով։ Վերջինս ճնշվում է բենզոլը բենզոլ-էթիլացետատ (1:9) խառնուրդով փոխարինելիս։

COEXTRACTION IN A CHLOROGALLATE ANION—BASIC DYE—ORGANIC SOLVENT SYSTEM

V. M. TARAYAN and A. N. POGHOSSIAN

Gallium extraction was investigated in sulphuric acid solutions. It was shown that the simple salt of the dye was coextracted when the

acidity was decreased and the anion ligand and reagent dye concentrations were increased. On replacing benzene by a benzene-ethyl acetate mixture the latter phenomenon is depressed.

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, С. П. Лебедева,* ДАН Арм. ССР, 57, 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, 56, 239 (1973).
4. *В. М. Тарян, Ф. В. Мирзоян,* Арм. хим. ж., 26, 903 (1973).
5. *В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян,* Уч. зап. ЕГУ, № 1, 65 (1973).
6. *М. В. 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. *В. М. Тараян, А. Н. Погосян,* Арм. хим. ж., 28, 985 (1975).
9. *В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, Ж. В. Саркисян,* Арм. хим. ж., 28, 992 (1975).
10. *В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, А. Н. Погосян,* ДАН Арм. ССР, 54, 104 (1972).