

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

В. М. ТАРАЯН и Дж. А. МИКАЕЛЯН

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

Поступило 12 VII 1976

Исследована экстракция хлораурата метилового зеленого (МЗ) в зависимости от концентрации МЗ, кислотности водной фазы и природы органического растворителя. Методом сдвига равновесия установлено, что при рН 1,0 соотношение компонентов (катион красителя: анионный комплекс) в образующемся хлораурате МЗ равно 2:1. Показано, что при этом соэкстрагируется простая соль реагента-красителя. Замена бензола четыреххлористым углеродом приводит к снижению оптической плотности примерно в 2 раза и соотношение компонентов становится равным 1:1.

Рис. 4, библи. ссылок 10.

Ранее была установлена зависимость экстракции некоторых комплексов анионов от взаимосвязанных факторов, концентрации основного красителя и анионного лиганда, а также от кислотности водной фазы и природы органического растворителя [1—7]. При этом было показано, что соотношение компонентов катион красителя: анионный комплекс в образующемся ионном ассоциате (т. е. число n) заметно отклоняется от 1:1 и равно 1,5 или 2,0. Исследование спектров поглощения экстрактов показало, что в образовании ионного ассоциата принимают участие однопротонированные катионы красителя и вышеуказанное соотношение компонентов имеет место вследствие соэкстракции простой соли красителя.

Последняя, по-видимому, определяется как природой красителя, так и свойствами органического растворителя. Достаточно четкое объяснение этому явлению возможно только лишь на основании систематизации и анализа в заметном количестве накопленного материала.

Данное исследование посвящено изучению особенностей экстракции в системе хлораурат-анион—основной краситель МЗ—органический растворитель. Учитывая заметно высокую устойчивость хлораурат-аниона, влияние концентрации анионного лиганда не изучали, а в качестве факторов, определяющих особенности рассматриваемой системы, были изучены кислотность водной фазы, концентрация основного красителя, природа растворителя.

Экспериментальная часть

Запасной раствор хлораурат-иона готовили растворением золотохлористоводородной кислоты в рассчитанном объеме дистиллированной воды. Титр раствора устанавливали меркуроредуктометрически с амперометрической индикацией конечной точки титрования [8, 9]. Раствор основного красителя МЗ готовили растворением навески препарата «Reanal» (С.Л. 42590) в дистиллированной воде. Кислотность водной фазы регулировали соляной кислотой. Из органических растворителей были использованы бензол, этилацетат, бутилацетат и четыреххлористый углерод.

Равновесные значения рН водной фазы измеряли стеклянным электродом на потенциометре ЛПУ-01, а оптическую плотность (ОП)—при помощи спектрофотометра СФ-4А.

Методика исследования. В 25 мл пробирку с притертой пробкой помещали измеренные объемы растворов золотохлористоводородной кислоты, реагента-красителя, соляной кислоты и разбавляли водой до 10 мл. Подготовленный раствор встряхивали 1—2 мин. с равным объемом органического растворителя, затем отделяли органическую фазу и измеряли ее оптическую плотность.

Влияние кислотности водной фазы и концентрации МЗ на соотношение компонентов в экстрагируемом ионном ассоциате. Для построения кривых насыщения соответствующие точки снимали при аналогичных концентрациях МЗ, но при различной кислотности водной фазы: рН 1,0 и 2 и по HCl (рис. 1).

Перегиб на кривых насыщения наступает практически при одной и той же концентрации красителя ($\approx 2 \cdot 10^{-4}$ М). Однако область насыщения при 2и HCl характеризуется более низким значением ОП экстрактов. Определение фактора извлечения (R^*) показало, что при 1-кратной экстракции из водной фазы с рН 1,0 $R=0,87$. Аналогично в случае с 2и по HCl водной фазой $R=0,93$.

Следовательно, количество извлекаемого золота независимо от кислотности водной фазы практически одинаково; вдвое большую ОП экстрактов при низкой кислотности водной фазы (рН 1,0) следует объяснить соэкстракцией простой соли красителя. Этот вывод был подтвержден определением соотношения компонентов в соответствующих экстрактах методом сдвига равновесия (рис. 2).

Как известно, ионные ассоциаты анионных комплексов с катионами основных красителей образуются в водной фазе и только затем извлекаются в органическую. Поэтому с целью определения соотношения компонентов в образующихся ионных ассоциатах из водных растворов был выделен твердофазный хлораурат МЗ. При соотношении $K^+ : AuCl_4^- = 1:1^{**}$ он должен был содержать 43% углерода. Опре-

* Использована терминология, рекомендованная в ЖАХ, 24, 1019 (1971).

** K^+ —катион красителя.

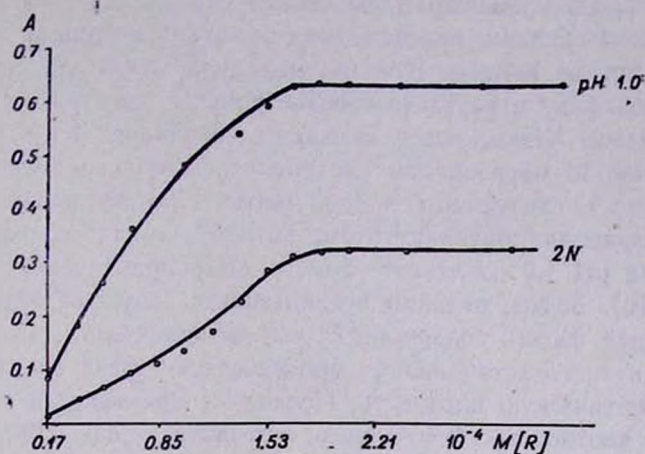


Рис. 1. Влияние кислотности водной фазы и концентрации МЗ на ОП бензольных экстрактов хлораурата МЗ. $[Au(III)] = 4,11 \cdot 10^{-6} M$, $b = 1$ см, $\lambda_{max} = 640$ нм.

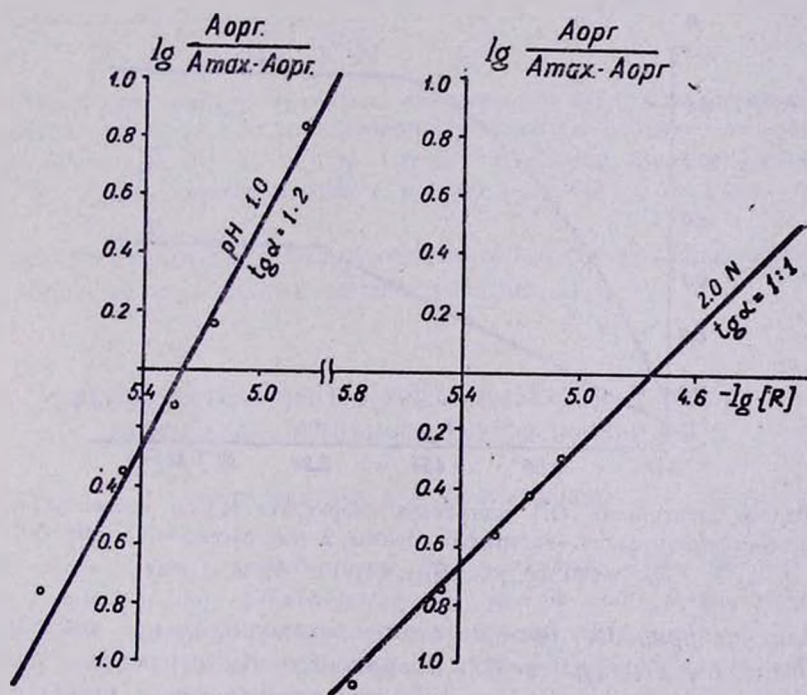


Рис. 2. Определение мольного отношения компонентов в бензольных экстрактах методом сдвига равновесия; $[Au(III)] = 4,11 \cdot 10^{-6} M$, $\lambda_{max} = 640$ нм, $b = 1$ см.

деление углерода элементарным анализом указало на его содержание 42,80%. Таким образом, при заметном избытке хлор-иона и МЗ образуется соединение KAuCl_4 . Вторая молекула красителя переходит в органическую фазу в результате соэкстракции с экстрагируемым ионным ассоциатом. Извлекается, очевидно, соединение $\text{KAuCl}_4 \cdot \text{KCl}$.

Возможность образования соединения подобного состава была подтверждена и следующим экспериментом. Хлораурат-анион предварительно извлекали бутилацетатом, который, согласно литературным данным, при pH 1,0 извлекает золото (III) практически полностью ($R=1,0$) [10]. Затем, отделив органическую фазу, встряхивали ее с другой водной фазой, содержащей реагент-краситель (МЗ) (pH 1,0). После 1-минутного встряхивания органическую фазу отделяли и измеряли ее оптическую плотность. Последняя практически совпадала с оптической плотностью бензольного экстракта (0,63—0,64). Несмотря на различные условия образования и различную природу органического растворителя эти данные довольно убедительно подтверждают возможность образования соединения с соотношением компонентов $\text{K}^+ : \text{AuCl}_4 = 2 : 1$ и свидетельствуют о воспроизводимости его состава.

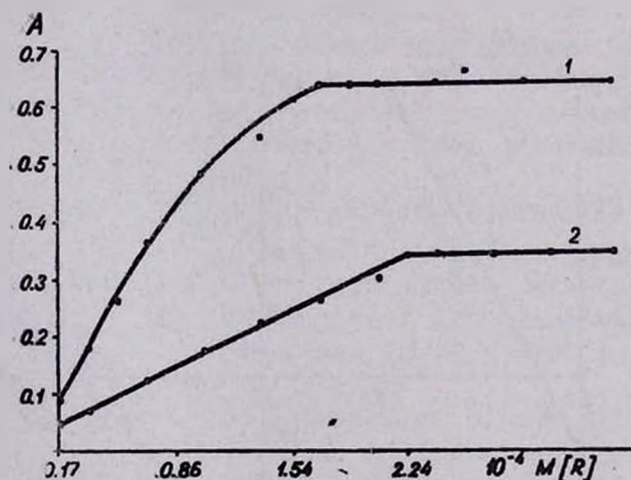


Рис. 3. Зависимость ОП экстрактов хлораурата МЗ от концентрации реагента-красителя: 1—экстрагент—бензол, 2—экстрагент— CCl_4 , pH=1,0.

$\lambda_{\text{max}}=640 \text{ нм}$, $[\text{Au(III)}]=4,11 \cdot 10^{-6} \text{ М}$, $b=1 \text{ см}$.

Влияние природы органического растворителя на соотношение компонентов в хлораурате МЗ. Возможность соэкстракции реагента-красителя должна зависеть от природы растворителя, применяемого для извлечения ионного ассоциата. В описанных опытах применяли бензол ($R=0,87$). Интересно было проверить, не изменится ли соотношение компонентов при замене бензола другим растворителем, например, четыреххлористым углеродом ($R=0,91$). Изменение ОП экстрактов исследовали в зависимости от концентрации МЗ при кислотности водной фазы, равной pH 1,0 (рис. 3, кр. 1).

Независимо от природы примененного растворителя золото (III) извлекается из водной фазы почти в одинаковой мере, поэтому меньшая ОП экстрактов в четыреххлористом углеводе по сравнению с экстрактами в бензоле (кр. 2) говорит об отсутствии соэкстракции простой соли МЗ.

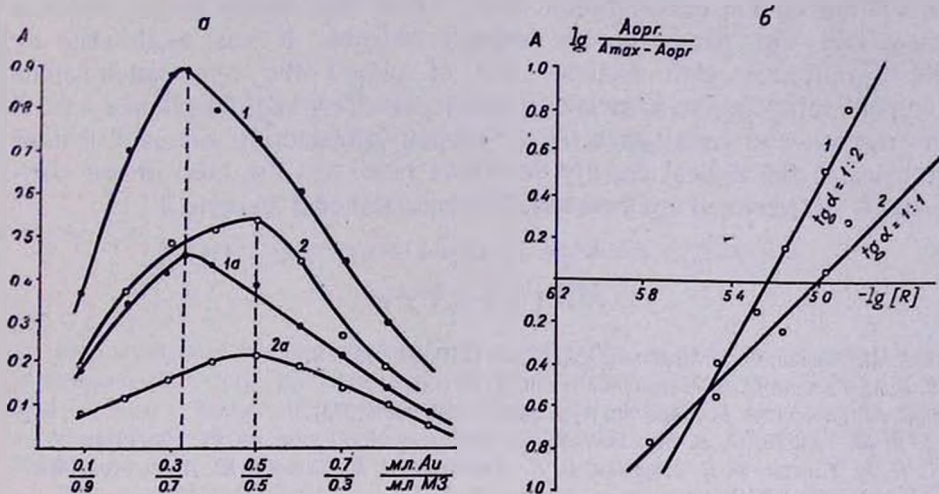


Рис. 4. Определение мольного отношения компонентов в экстрактах хлораурата МЗ. Экстрагент: 1 — бензол, 2 — четыреххлористый углевод. а — методом изомольных серий, конц. 1 и 2 = $2,74 \cdot 10^{-4}$ М, 1а и 2а = $1,37 \cdot 10^{-4}$ М, рН = 1,0, $\lambda_{\max} = 640$ нм, $b = 1$ см. б — методом сдвига равновесия. рН = 1,0, $\lambda_{\max} = 640$ нм, $b = 1$ см.

Последнее подтверждается и определением соотношения компонентов в образующихся ионных ассоциатах (рис. 4).

ՀԱՄԱՏԵՂ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻԱՆ ՔԼՈՐԱՈՒՐԱՏ-ԱՆԻՈՆ—ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹ—ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԼՈՒԾԻԶ ՍԻՍՏԵՄՈՒՄ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ և Զ. Ա. ՄԻՔԱՅԵԼՅԱՆ

Ուսումնասիրված է քլորաուրատի էքստրակցիան մեթիլ կանաչի հետ կախված մեթիլ կանաչի կոնցենտրացիայից, ջրային ֆազի թթվայնությունից և օրգանական լուծիչի բնույթից: Հավասարակշռության տեղաշարժի եղանակով հաստատվել է, որ $\text{pH} = 1,0$ դեպքում կոմպոնենտների հարաբերությունը (ներկի կատիոն:անիոնային կոմպլեքս) առաջացած ասոցիատում հավասար է 2:1 և այս դեպքում համատեղ էքստրակտվում է ռեագենտի հասարակ աղը: Բենզոլի փոխարինումը տիտրաքլորածխածնով իջեցնում է օպտիկական խտությունը երկու անգամ և կոմպոնենտների հարաբերությունը (հաստատված երկու անկախ եղանակներով) դառնում է 1:1:

COEXTRACTION IN THE CHLOROAUROATE ANION—BASIS
DYE—ORGANIC SOLUTION SYSTEM

V. M. TARAYAN and J. A. MIKAELIAN

The chloroaurate extraction has been investigated with Methyl Green depending on the concentration of the latter, the acidity of the aqueous phase and the nature of the organic solvent. It was established by the equilibrium shift method that at $\text{pH}=1$ the dye cation:anion complex ratio in the associate formed was 2:1 and the simple salt of the reagent was coextracted. When carbon tetrachloride was used instead of benzene the optical density decreased twice and the ratio of the components (determined by two independent methods) became 1:1.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, ДАН Арм. ССР, 56, 239 (1973).
2. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, Уч. зап. ЕГУ, 1, 65 (1973).
3. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, Арм. хим. ж., 28, 903 (1973).
4. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, Ж. В. Саркисян, Арм. хим. ж., 27, 10 (1974).
5. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, С. П. Лебедева, В. В. Багреев, Ю. А. Золотов, ЖАХ, 29, 2372 (1974).
6. В. М. Тараян, А. Н. Погосян, Арм. хим. ж., 28, 985 (1975).
7. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, Ж. В. Саркисян, Арм. хим. ж., 28, 992 (1975).
8. В. М. Тараян, Г. Н. Шапошникова, Г. С. Ачарян, Зав. лаб., 34, 522 (1968).
9. В. М. Тараян, Г. Н. Шапошникова, Г. С. Ачарян, Арм. хим. ж., 27, 350 (1974).
10. В. М. Тараян, Дж. А. Микаелян, Ж. М. Арстамян, Зав. лаб., 34 1281 (1968).