

ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ РОДАМИНОМ 6Ж

В. М. ТАРАЯН, А. Н. ПОГОСЯН и Ж. М. АРСТАМЯН

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

Поступило 13 V 1977

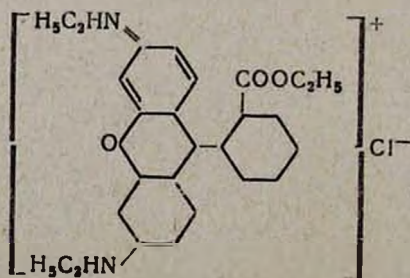
Разработан экстракционно-абсорбциометрический метод определения микроколичеств галлия ксантеновым красителем родамином 6Ж (Р6Ж).

Установлены оптимальные условия определения: кислотность и концентрация реагента-красителя. Определены границы подчиняемости основному закону фотометрии. Изучена избирательность определения галлия в присутствии посторонних и сопутствующих ионов.

Исследовано влияние кислотности на состав извлекаемого бензолом хлоргаллата 6Ж. Установлено, что из 4—6 н по соляной кислоте водной фазы в органическую фазу переходит анионный комплекс состава $[Ga(OH)Cl_3]^-$, т. е. хлоргаллат-анион при указанной кислотности частично гидролизуется, но тем не менее принимает участие в образовании ионного ассоциата с катионом Р6Ж. При дальнейшем повышении кислотности (7 н HCl) гидролиз подавляется и состав анионного комплекса соответствует теоретически ожидаемому $[GaCl_4]^-$.

Рис. 3, табл. 3, библ. ссылок 7.

Основные красители ксантенового ряда (родамины) широко применяются для экстракционно-фотометрического определения микроколичеств золота, галлия, рения и других элементов. Определение осуществляется как в абсорбциометрическом, так и флуориметрическом варианте. Литературные данные о применении родамина 6Ж для экстракционно-абсорбциометрического определения галлия отсутствуют. Имеются лишь данные, свидетельствующие о том, что, уступая родамину С в избирательности, родамин 6Ж превосходит его в чувствительности [1]. Данное исследование имеет целью детально изучить особенности экстракционно-абсорбциометрического определения галлия родамином 6Ж.



Экспериментальная часть

Исходные растворы галлия готовили растворением соответствующей навески металлического галлия марки «х.ч.» в соляной кислоте, 0,5% раствор родамина 6Ж—растворением навески реагента в 6*н* HCl. Оптическую плотность экстрактов измеряли на спектрофотометре СФ-4А. При выборе экстрагента были испытаны различные органические растворители и их бинарные смеси (табл. 1).

Таблица 1

Экстракция хлоргаллата родамина 6Ж различными экстрагентами
 $[\text{GaCl}_4]^- = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ нм}$, $l = 0,5 \text{ см}$, $V_{\text{орг}} = 6 \text{ мл}$, $V_{\text{водн}} = 6 \text{ мл}$

Экстрагент	Объемн. отнош.	$A_{\text{хол}}$	$A_{\text{лиф}}$
Бензол		0,015	0,560
Бензол-диэтиловый эфир	3:1	0,020	0,570
Бензол-бутилацетат	8:2	0,030	0,600
"	6:4	0,070	0,640
Четыреххлористый углерод		0,015	0,020
Четыреххлористый углерод-бутилацетат	8:2	0,028	0,480
"	6:4	0,075	0,520
Четыреххлористый углерод-дихлорэтан	8:2	0,410	0,000
Хлороформы-четыреххлористый углерод	1:9	0,430	0,125
Хлороформ	}	Заметно экстрагируют простую соль красителя	
Дихлорэтан			
Бутилацетат			

На основании полученных данных предпочтение было оказано бензолу, поскольку он, практически не экстрагируя простую соль реагента-красителя, обеспечивал достаточно высокое значение дифференциальной ОП. Для спектра поглощения экстракта образующегося соединения характерна полоса поглощения при $\lambda_{\text{max}} = 530\text{—}535 \text{ нм}$ (рис. 1).

Для определения оптимальных условий экстракции была изучена зависимость оптической плотности бензольных экстрактов от кислотности и концентрации красителя в водной фазе. Исследовались солянокислая и содержащая хлорид натрия сернокислая среды. Оптимальной оказалась кислотность водной фазы в интервале 4,5—6,0 *н* по соляной кислоте и 5,5—7,0 *М* по H_2SO_4 (рис. 2).

В обоих случаях оптической плотностью экстракта «холостого» можно пренебречь. Максимальное и постоянное значение оптической плотности экстрактов наблюдается при $5,5 \cdot 10^{-4}$ — $1,30 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ концентрации реагента-красителя в водной фазе. Объем органической фазы 6 *мл*. Объем водной фазы при соблюдении оптимальной концентрации красителя можно изменять в пределах 6—15 *мл*, результаты

получаются аналогичными, т. е. создается возможность концентрирования примерно в 2,5 раза. Однократной экстракцией достигается практически полное извлечение образующегося трехкомпонентного соединения в органическую фазу ($R \approx 1,0$). Оптическая плотность экстрактов сохраняется постоянной в течение рабочего дня. Границы подчиняемости основному закону фотометрии (в найденных оптимальных условиях) 0,07—7,0 мкг Ga/мл. Кажущийся молярный коэффициент поглощения равен $9,0 \cdot 10^4$. Методом изомольных серий установлено, что стехиометрические коэффициенты компонентов в образующемся соединении равны 1:1 (рис. 3). Избирательность определения галлия родамином 6Ж иллюстрируется данными табл. 2.

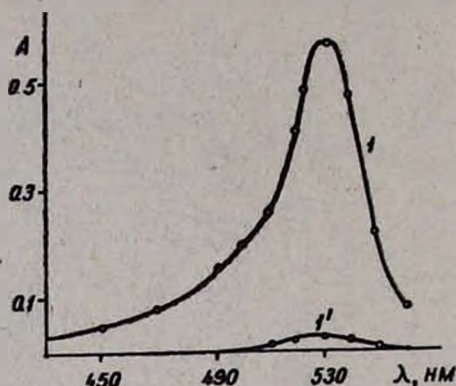


Рис. 1. Спектры поглощения хлоргаллата родамина 6Ж (1) и простой соли красителя (1'), $[\text{GaCl}_4]^- = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{HCl}] = 6 \text{ н}$.

Таблица 2

Ион	$\frac{[\text{ион}]}{[\text{GaCl}_4]^-}$
Fe^{3+}	60
Cu^{2+}	50
$\text{Te}^{\text{IV}+}$	2800
$\text{As}^{\text{V}+}$	4600
Al^{3+}	120000
Mg^{2+}	144000
Zn^{2+}	64000
In^{3+}	170
Ca^{2+}	17000
Ni^{2+}	170
Co^{2+}	590
Cd^{2+}	620

Ранее было установлено [2], что в зависимости от кислотности среды изменяется и состав ацидокомплекса галлия, взаимодействующего с катионом основного красителя. При снижении кислотности наблюдается ступенчатый гидролиз хлоргаллат-аниона с образованием соединений общей формулы: $[\text{GaCl}_{4-x}(\text{OH})_x]^-$. Поэтому была поставлена задача исследовать влияние кислотности водной фазы на состав экстрагирующегося в органическую фазу хлоргаллат-аниона, т. е. выяснить химизм экстракции галлия из солянокислых растворов в присутствии основного красителя родамина 6Ж. Была поставлена серия опытов согласно ранее примененной методике [2—7]. Количество извлекаемого в органическую фазу галлия определяли по предварительно заготовленному калибровочному графику с учетом фактора извлечения (R).

Для определения количества хлор-иона в извлекаемом в органическую фазу трехкомпонентном соединении несколько экстрактов (содержащих в сумме от 60,0 до 120 мкг галлия) объединяли и тщательным центрифугированием и отстаиванием отделяли от следов водной

фазы, затем объединенный экстракт выпаривали на водяной бане до влажного состояния, пергидролем окисляли реагент-краситель, остаток разбавляли водой и нитратом серебра амперометрически определяли количество хлор-иона (табл. 3).

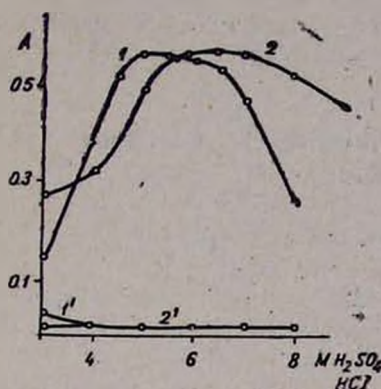


Рис. 2. Кривые светопоглощения бензольных экстрактов хлоргаллат родиамина 6Ж (1, 2) и простой соли красителя (1', 2'), $[GaCl_4]^- = 1,2 \cdot 10^{-5}$ М; $[HCl] = 6$ н. 1 — среда солянокислая; 2 — среда сернокислая $[NaCl] = 3,0$ М.

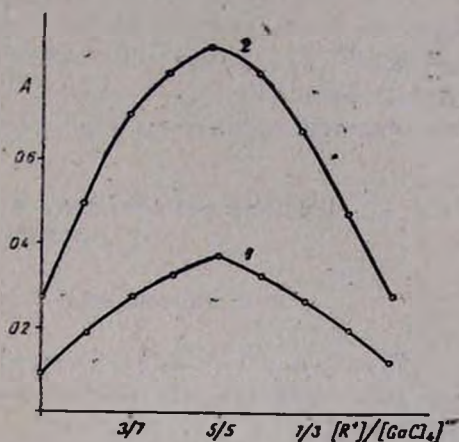


Рис. 3. Определение молярного отношения $[R^+]:[GaCl_4]^-$ методом изомольных серий, $[HCl] = 6$ н. Суммарная молярность: 1 — $1,19 \cdot 10^{-4}$ М, 2 — $2,38 \cdot 10^{-4}$ М.

Приведенные в таблице данные говорят о том, что образование $[GaCl_4]^-$ -аниона имеет место при кислотности водной фазы свыше 6н. При извлечении из менее кислой водной фазы (4,0—6,0н HCl) галлий переходит в органическую фазу в виде гидроксокомплекса $[Ga(OH)Cl_3]^-$, т. е. имеет место первая ступень гидролиза:

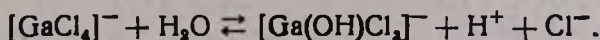


Таблица 3

Влияние кислотности водной фазы на состав извлекаемого в бензольный слой хлоргаллат-аниона ($n=3-4$)

Кислотность водной фазы	Содержание галлия в экстракте, г-ион/л	Содержание хлор-иона в экстракте, г-ион/л	Отношение $Cl^- : Ga^{III}$	В органическую фазу преимущественно извлекается хлоргаллат-анион состава
4 н HCl	$2,16 \cdot 10^{-6}$	$5,64 \cdot 10^{-6}$	2,6:1	$[Ga(OH)Cl_3]^-$
5 н HCl	$2,58 \cdot 10^{-6}$	$7,40 \cdot 10^{-6}$	2,9:1	$[Ga(OH)Cl_3]^-$
6 н HCl	$3,44 \cdot 10^{-6}$	$10,64 \cdot 10^{-6}$	3,1:1	$[Ga(OH)Cl_3]^-$
7 н HCl	$2,25 \cdot 10^{-6}$	$9,03 \cdot 10^{-6}$	4,0:1	$[GaCl_4]^-$

Подтвердить образование более гидролизированных анионов галлия не удалось, поскольку для этого пришлось бы провести экстракцию галлия при кислотности ниже 4н HCl, что ввиду низкой степени извлечения галлия не позволило бы сделать определенные выводы. Сопоставление описанных результатов с ранее полученными, при применении в качестве реагента-красителя метилового зеленого и бриллиантового зеленого [2], указывает на аналогичную зависимость между кислотностью водной фазы и составом хлоргаллат-аниона. Тем самым подтверждается достоверность полученных результатов.

ԳԱԼԻՈՒՄԻ ԷՔՍՏՐԱԿՏԻՈՆ-ԱՐՍՈՐԲՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՌՈԴԱՄԻՆ 6Ջ-ՈՎ

Վ. Մ. ԹԱՐԱՅԱՆ, Ա. Ն. ՊՈԴՈՍՅԱՆ և Ժ. Մ. ԱՐՍՏԱՄՅԱՆ

Մշակված է գալիումի միկրոքանակների որոշման էքստրակցիոն-արսորբիոմետրիկ որոշման եղանակ քսանտենային շաբթի ներկանյութ ռոդամին 6Ջ-ով:

Հաստատված են որոշման օպտիմալ պայմանները՝ թթվությունը և ռեագենտ-ներկանյութի կոնցենտրացիան: Որոշված են ֆոտոմետրիայի հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները: Ուսումնասիրված է գալիումի որոշման ընտրողականությունը ուղեկցող և կողմնակի իոնների ներկայությամբ:

Ուսումնասիրված է թթվության ազդեցությունը բենզոլով կորզվող թլորգալատ 6Ջ-ի բաղադրության վրա: Հաստատված է, որ 4—6 ն ըստ աղաթթվի ջրային ֆազից օրգանական ֆազ է անցնում $[Ga(OH)Cl_3]^-$ բաղադրության անիոնային կոմպլեքս, այսինքն նշված թթվության տակ թլորգալատ անիոնը մասամբ հիդրոլիզվում է և շնայած դրան մասնակցում ռոդամին 6Ջ-ով իոնական ասոցիատ գոյացնելուն: Թթվության հետագա բարձրացումից (7 ն HCl) հիդրոլիզը ճնշվում է, անիոնային կոմպլեքսի բաղադրությունը համապատասխանում է տեսականորեն սպասվելիք $[GaCl_4]^-$ բաղադրությանը:

AN EXTRACTIONAL-ABSORPTIONOMETRIC DETERMINATION OF GALLIUM BY RHODAMINE 6G

V. M. TARAYAN, A. N. POGHOSIAN and Zh. M. ARSTAMIAN

An extractional-absorptionometric method for the determination of traces of gallium by extraction with benzene has been studied.

The optimal conditions of the determination, i. e. the acidity and the reagent-dye concentration have been established and the limits subjected to the fundamental law of photometry have been determined.

It has been shown that the composition of the chlorogallate anion corresponds to $[Ga(OH)Cl_3]^-$, when the acidity of the aqueous phase was from 4 to 6 N HCl. In a more acidic aqueous phase the extractable anion turned to be $[GaCl_4]^-$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. П. Щербов, А. И. Иванкова, Зав. лаб., 62, № 2, 115 (1976).
2. В. М. Тараян, А. Н. Погосян, ДАН Арм. ССР, 22, № 2, 115 (1976).
3. В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, ДАН Арм.ССР, 53, № 4, 231 (1971).
4. В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, Арм. хим. ж., 26, 124 (1973).
5. В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, Л. А. Манучарян, Сб. «Успехи аналит. химии», Изд. «Наука», М., 1974, стр. 188—191.
6. В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, Арм. хим. ж., 27, № 7, 557 (1974).
7. В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 1974, стр. 88—93.