

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.062+546.681

ХИМИЗМ ЭКСТРАКЦИИ ХЛОРТАЛЛАТ-ИОНА  
 АКРИДИНОВЫМ ОРАНЖЕВЫМ

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

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

Поступило 23 III 1977

Исследована экстракция хлорталлата акридинового оранжевого (АО) в зависимости от кислотности водной фазы, концентрации АО и природы органического растворителя. При понижении кислотности, а также повышении концентрации АО увеличение оптической плотности в 2 раза обусловлено соэкстракцией простой соли АО. Последняя подавляется при замене дихлорэтана этилацетатом и одновременном увеличении кислотности водной фазы.

Рис. 3, библиографических ссылок 13.

Согласно теории экстракционно-фотометрических методов определения элементов основными красителями (ОК), благоприятные для практически полного извлечения образующихся ионных ассоциатов условия создаются при соотношении компонентов катион ОК: анионный комплекс определяемого элемента, равном 1:1. Возможность существования ассоциатов со стехиометрическим коэффициентом, отличным от единицы, отрицалась [1].

Детальным изучением ряда систем нами установлен факт экстракции ионных ассоциатов, содержащих два катиона реагента-красителя [2—12]. При этом было показано, что соэкстракция простой соли ОК зависит: как от природы органического катиона и растворителя-экстрагента, так и от кислотности, концентрации анионного лиганда и реагента-красителя. Тем самым было показано, что общепринятая методика выбора условий, благоприятных для экстракционно-фотометрического определения основными красителями, недостаточна. Этой методикой не учитывается сложная взаимосвязь между основными параметрами (кислотность, концентрация анионного лиганда и реагента-красителя). Так, например, изменение исходной концентрации красителя приводит к изменению оптимальной для экстракции кислотности. По-видимому, вышеизложенная особенность экстракции ионных ассоциатов ОК с металлосложными анионами скорее всего является

закономерностью, но не исключением. Недавно аналогичные результаты были получены Блюмом и Бруштейн [13] при извлечении  $Tl(I)$ ,  $Tl(III)$  и  $Te(IV)$  из хлорид- и бромидсодержащих растворов этилпроламином С. Факт образования ионных ассоциатов, содержащих два катиона реагента-красителя, был отмечен и другими авторами, но детально не исследован.

Явление соэкстракции простой соли красителя при извлечении соответствующего ионного ассоциата, несомненно, может быть использовано для повышения чувствительности определения. Тщательным подбором условий для экстракционно-фотометрического определения ОК можно обеспечить и избирательность определения. Однако для использования наблюдаемого явления с указанной целью литературные данные недостаточны и следует тщательно исследовать особенности наиболее распространенных методов экстракционно-фотометрического определения отдельных элементов с использованием ОК.

В данном сообщении приводятся результаты исследования соэкстракции простой соли акридинового оранжевого при извлечении его хлорталлата.

### Экспериментальная часть

Исходный раствор таллия готовили растворением препарата  $TlSO_4$  в воде. Титр раствора устанавливали броматометрически. Таллий (I) окисляли хлорной водой. Раствор красителя акридинового оранжевого готовили растворением соответствующей навески его препарата в горячей дистиллированной воде. Оптическую плотность (ОП) экстрактов измеряли на спектрофотометре СФ-4А при толщине слоя в 1 см, а рН водной фазы—стеклянным электродом на потенциометре ЛПУ-01. В качестве экстрагентов использовали этилацетат и бутилацетат.

*Методика.* Экстракцию проводили в пробирках емкостью 25 мл с притертыми пробками, в которые вводили определенное количество стандартного раствора таллия (III). Создавали заданную кислотность, вводили рассчитанные количества хлор-иона и красителя, довели объем до 10 мл и встряхивали 1 мин. с равным объемом органического растворителя. После разделения фаз ОП экстрактов измеряли при  $\lambda = 495$  нм. Одновременно проводили «холостые» опыты, контролирующие экстракцию простой соли АО.

*Влияние кислотности и концентрации АО на извлечение хлорталлата АО в органическую фазу.* Извлечение хлорталлата АО в органическую фазу изучали из солянокислых растворов с рН 2,0, рН 1,0, 0,35, 0,5 и 1 н (рис. 1).

Изменение кислотности водной фазы в интервале рН 2,0—0,35 н HCl (рис. 1, кр. 1 и 2) не приводит к изменению оптимальной концентрации реагента-красителя и оптическая плотность бутилацетатных

экстрактов сохраняется практически постоянной (0,32—0,34), а фактор извлечения  $R^* = 0,95—1,0$ . Дальнейшее повышение кислотности раствора до 0,5 н и 1 н вызывает необходимость в заметном повышении концентрации АО (рис. 1, кр. 3 и 4). При этом значения ОП экстрактов, отвечающих максимальному извлечению хлорталлат-иона, заметно снижаются (0,22—0,23). Этот спад обусловлен не изменением состава экстрагирующегося соединения, а уменьшением фактора его извлечения ( $R^* = 0,80$ ).

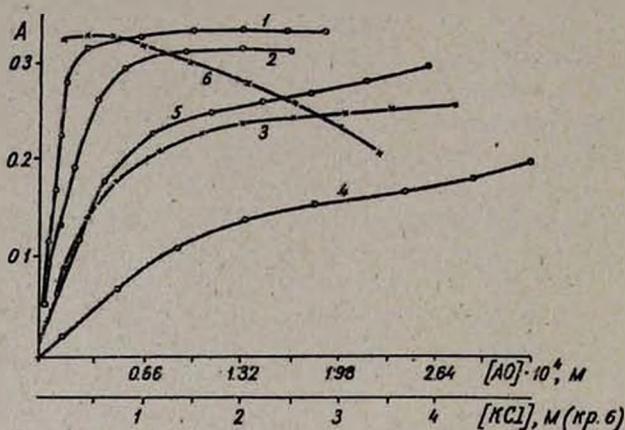


Рис. 1. Зависимость ОП экстрактов от концентрации АО (при различных исходных кислотностях водной фазы) и хлорид-иона:  $[Ti(III)] = 4,9 \cdot 10^{-6}$  М, 1 — рН 2,0; рН 1,0, 2 — 0,35 н HCl, 3 — 0,5 н HCl, 4 — 1 н HCl, 5 — 1 н  $H_2SO_4$ ; 0,01 н KCl, 6 —  $[АО] = 1 \cdot 10^{-4}$  М, рН 1,3.

**Влияние концентрации хлорид-иона.** Подавление экстракции хлорталлат-иона из 1н HCl может быть объяснено как влиянием кислотности на «эффективную» концентрацию АО, так и изменением состояния таллия (III) в водной фазе. Так, замена соляной кислоты серной при заметно меньшей концентрации хлорид-иона приводит к значительному уменьшению оптимальной концентрации реагента-красителя и сопровождается возрастанием ОП бутилацетатного экстракта (рис. 1, кр. 5). Параллельно было исследовано влияние концентрации хлорид-иона при низкой кислотности (рН 1,0—2,0), но при возрастающей концентрации хлорид-иона (рис. 1, кр. 6).

Из приведенных данных следует, что несмотря на низкую кислотность возрастающая концентрация хлорид-иона приводит к значительному спаду ОП исследуемых экстрактов. Тем самым становится очевидным, что подавление экстракции хлорталлата АО в условиях вы-

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

сокой концентрации хлорид-иона в основном связано с влиянием последнего, способствующего образованию слабо экстрагирующегося  $[\text{TlCl}_5]^{2-}$ -аниона.

**Состав экстрагирующегося соединения.** Соотношение компонентов в экстрагируемом трехкомпонентном соединении было определено методами изомольных серий (рис. 2а) и сдвига равновесия (рис. 2б). Установлено, что независимо от кислотности среды и концентрации реагирующих компонентов в экстрагируемом соединении отношение основных компонентов (АО:Тl(III)) практически равно 2, т. е. второй катион реагента-красителя переходит в фазу органического растворителя вследствие соэкстракции простой соли АО.

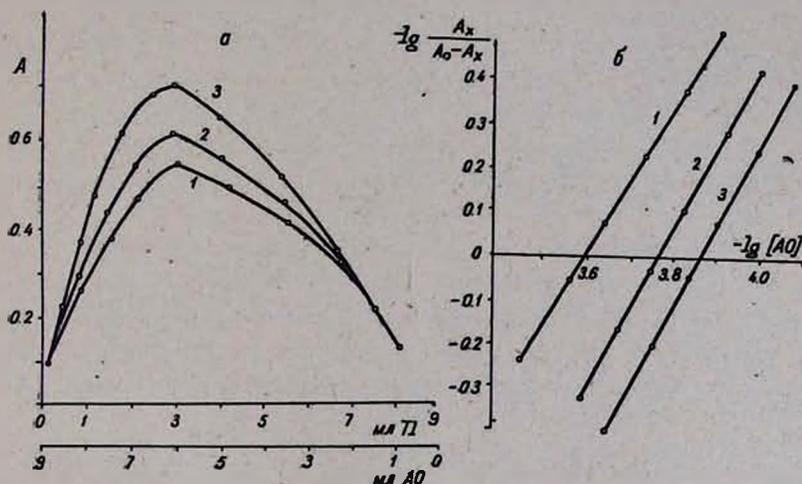


Рис. 2. Определение состава экстрагирующегося соединения методами изомольных серий (2а): 1 — 1 н  $\text{HCl}$ ,  $\Sigma [\text{Tl(III)}] + [\text{AO}] = 1,568 \cdot 10^{-5}$  М,  $n = 1:2$ ; 2 —  $\text{pH}$  1,65,  $\Sigma [\text{Tl(III)}] + [\text{AO}] = 8,82 \cdot 10^{-5}$  М,  $n = 1:2$ ; 3 —  $\text{pH}$  1,0,  $\Sigma [\text{Tl(III)}] + [\text{AO}] = 7,84 \cdot 10^{-5}$  М,  $n = 1:2$  и сдвига равновесий (2б): 1 —  $\text{pH}$  0,35,  $n = 1,7$ ; 2 —  $\text{pH}$  2,0,  $n = 2$ ; 3 —  $\text{pH}$  1,0,  $n = 2$ .

Ранее было показано, что при выделении из водных растворов твердофазного хлормеркуриата метилового зеленого [8] в присутствии большого избытка хлор-иона и катиона-красителя образуются соединения с соотношением основных компонентов (1:1). Второй катион реагента-красителя переходит в фазу органического растворителя вследствие соэкстракции простой соли красителя.

Возможность образования соединения подобного состава была подтверждена следующим экспериментом. Хлорталлат-анион преимущественно количественно извлекался бутилацетатом из 3н по  $\text{HCl}$  водной фазы. Затем отделяли таллийсодержащую органическую фазу, встряхивали ее с водной фазой, содержащей реагент-краситель, хлорид калия и соляную кислоту в оптимальных концентрациях.

ОП этого экстракта практически совпадала с ОП экстракта, полученного обычным путем ( $A=0,34$ ) (рис. 1, кр. 1), что свидетельствовало о составе  $[AO]:[Ti(III)]=2:1$ . Эти данные довольно убедительно подтверждают возможность образования соединения с отношением компонентов  $[AO]:[Ti(III)]=2:1$  и свидетельствуют о воспроизводимости его состава.

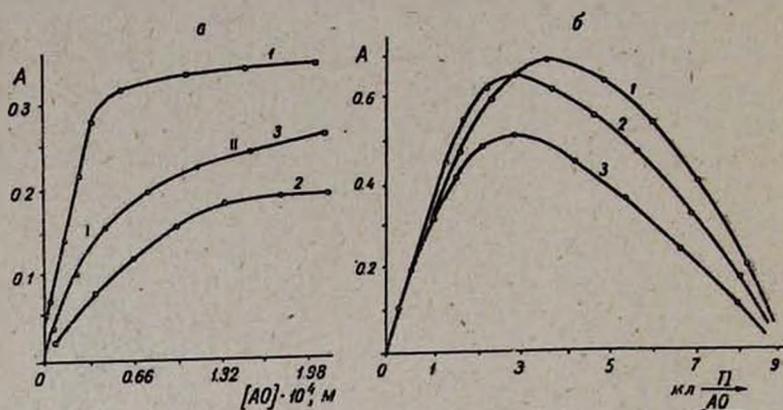


Рис. 3. Влияние концентрации АО на ОП этилацетатных экстрактов (а): 1 — рН 2,0, 2 — рН 1,0, 3 — рН 1,4,  $[Ti(III)]=4,9 \cdot 10^{-6}$  М;  $[AO]=3,31 \cdot 10^{-4}$  М и изомольная серия этой системы (б): 1 — рН 1,0,  $\Sigma [Ti(III)] + [AO]=8,82 \cdot 10^{-5}$  М,  $n=1:1,2$ ; 2 — рН 2,0,  $\Sigma [Ti(III)] + [AO]=8,82 \cdot 10^{-5}$  М,  $n=1:2$ ; 3 — рН 2,0,  $\Sigma [Ti(III)] + [AO]=4,41 \cdot 10^{-5}$  М;  $n=1:2$ .

*Влияние природы экстрагента.* Предварительными опытами было установлено, что заметная экстракция хлорталлата наблюдается также при использовании этилацетата в качестве экстрагента. Малые размеры молекул этилацетата по сравнению с бутилацетатом и большая основность должны благоприятствовать его сольватирующей способности по отношению к экстрагируемому соединению. Применением этилацетата в качестве экстрагента была изучена зависимость значений ОП соответствующих экстрактов от концентрации реагента-красителя при различных кислотностях водной фазы (рис. 3а).

Экстракты хлорталлата АО, полученные при рН 2,0 (кр. 1), обеспечивают такие же значения ОП, что и соответствующие бутилацетатные экстракты (0,32—0,34) (рис. 1). Это указывает на один и тот же состав экстрагирующихся при этом соединений ( $AO:Ti(III)=2:1$ ), что подтверждается методом изомольных серий (рис. 3б). Увеличение кислотности водной фазы до рН 1,0 (кр. 2) приводит к уменьшению вдвое отношения основных компонентов (рис. 3б, кр. 1). Таким образом, соэкстракция простой соли АО при использовании в качестве экстрагента этилацетата проявляется в зависимости от кислотности водной фазы. Своеобразный ход зависимости, полученной при рН 1,4 (рис. 3а, кр. 3), иллюстрирует, очевидно, конкурирующие сольвати-

рующие действия простой соли АО и экстрагента-этилацетата: при меньшей концентрации АО четче проявляется действие этилацетата, а увеличение концентрации АО благоприятствует соэкстракции простой соли АО. Вместо ожидаемой при этом области «насыщения» наблюдается медленный рост ОП экстрактов, стремящийся к отношению компонентов АО и ТI(III), равному 2:1.

ԱԿՐԻՊԻՆԱՅԻՆ ՕՐԱՆՃՈՎ ՔԼՈՐԹԱԼԱՏ ԻՈՆԻ  
ԷՔՍՏՐԱԶՄԱՆ ՔԻՄԻՉՄԻ ՄԱՍԻՆ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ, Յ. Վ. ՄԻՐՉՈՅԱՆ և Ժ. Վ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է ակրիդինային օրանժով (ԱՕ) քլորթալատի էքստրահումը կախված ԱՕ-ի կոնցենտրացիայից, ջրային ֆազի թթվությունից և օրգանական լուծիչի բնույթից: Հաստատվել է, որ թթվության  $\text{pH}=2,0-0,35$  N HCl միջակայքում էքստրահվող միացության կոմպոնենտների (ներկի կատիոն: քլորթալատ կոմպլեքսային անիոն) հարաբերությունը կազմում է 2:1: Յուրջ է տրվել, որ հարակից էքստրահվում է նաև ներկանյութի հասարակ աղը: Բուտիլացետատի փոխարինումը էթիլացետատով բերում է համապատասխան էքստրակտների օպտիկական խտության կրկնակի նվազման և կոմպոնենտների վերահիշյալ հարաբերության փոփոխության (1:1):

Ներկանյութի բացակայությամբ քլորթալատ իոնի նախնական քանակական կորզումը բուտիլացետատով և ներկ պարունակող ջրային ֆազի հետ օրգանական ֆազի հետագա թափահարումը նույնպես բերում է կոմպոնենտների 2:1 հարաբերությամբ միացության առաջացման, որը վկայում է էքստրահվող միացության բաղադրության վերարտադրելիության մասին:

ON THE CHEMISTRY OF EXTRACTION OF CHLOROTHALLATE  
ION BY ACRIDINE ORANGE

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

The extraction of chlorothallate with acridine orange (AO) depending on AO concentration, aqueous phase acidity and nature of organic solvent has been investigated. It was established that the ratio of the components to be extracted in the acidity interval of  $\text{pH}=2,0-0,35$  is equal to 2:1. It was shown that the simple salt of the reagent dye is also extracted together with the ionic associate. Substitution of butyl acetate by ethyl acetate at  $\text{pH}=1,0$  leads to a twofold decrease in optical density and the ratio of the components becomes equal to 1:1.

A preliminary quantitative removal of the chlorothallate anion with butyl acetate in the absence of the dye and further shaking of the organic phase with the aqueous phase containing the dye leads to the same results ascertaining the reproducibility in the composition of the extracted compound.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. А. Блюм, Л. И. Опарина, Зав. лаб., 36, 897 (1970).
2. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, С. П. Лебедева, ДАН Арм. ССР, 51, 219 (1970).
3. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, С. П. Лебедева, ЖАХ, 26, 1745 (1971).
4. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, ДАН Арм. ССР, 56, 239 (1973).
5. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, Арм. хим. ж., 26, 903 (1973).
6. В. М. Тараян, Ф. М. Мирзоян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 65 (1973).
7. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, С. П. Лебедева, В. В. Багреев, Ю. А. Зологов, ЖАХ, 29, 2372 (1974).
8. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, Ж. В. Саркисян, Арм. хим. ж., 27, 825 (1974).
9. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, Ж. В. Саркисян, Арм. хим. ж., 28, 992 (1975).
10. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, Ж. В. Саркисян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 69 (1976).
11. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, Ж. В. Саркисян, ДАН Арм. ССР, 63, № 1, 36 (1976).
12. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, Дж. А. Микаелян, Ж. В. Саркисян, Тезисы IV Всесоюзн. конф. «Орг. реагенты в аналит. химии», Киев, 1976, часть 2, стр. 150.
13. И. А. Блюм, Н. А. Бруштейн, ЖАХ, 31, 1669 (1976).