

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.062+546681

ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ ОСНОВНЫМ КРАСИТЕЛЕМ ПИРОНИНОМ Ж

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

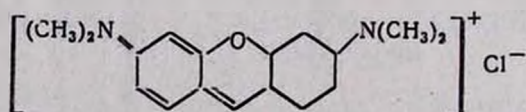
Ереванский государственный университет
 Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 8 II 1978

Разработан экстракционно-абсорбциометрический метод определения микроколичеств галлия ксантеновым красителем пиронином Ж (ПЖ). В качестве экстрагента использована смесь бензол-дихлорэтан (9:1). Установлены оптимальные кислотность и концентрация красителя. Изучены избирательность определения и влияние кислотности водной фазы на состав экстрагируемого хлоргаллат-аниона. Показано, что в интервале кислотности 4,0—6,0 HCl в органическую фазу извлекается $[\text{Ga}(\text{OH})\text{Cl}_3]^-$ -анион, а при 7—9 HCl —тетрахлоргаллат-анион $[\text{GaCl}_4]^-$.

Рис. 4, табл. 3, библи. ссылок 10.

Для абсорбциометрического определения микрограммовых количеств галлия предложены различные красители, в том числе ксантеновые, прочно вошедшие в практику аналитического определения галлия. Литературные данные о простейшем представителе указанного ряда красителей—пиронине Ж, как реагенте для экстракционно-абсорбциометрического определения галлия, весьма ограничены [1,2].



Разработанные методы не отличаются чувствительностью, характерной для методов определения с использованием родаминовых (ксантеновых) красителей. В этой связи представлялось перспективным провести детальное исследование свойств красителя пиронина Ж как реагента на галлий.

Экспериментальная часть

Стандартный раствор галлия готовили растворением точной навески металлического галлия марки «х. ч.» в конц. соляной кислоте. Дальнейшее разбавление до требуемого объема проводили 6 H соляной кис-

лотой. Оптическую плотность экстрактов измеряли на спектрофотометре СФ-4А.

Раствор красителя готовили растворением его навески в 6 н НСl. В ходе работы использовали его 0,2 и 0,5 % растворы.

В качестве экстрагентов были использованы следующие органические растворители и их бинарные смеси: дихлорэтан, бензол, толуол, четыреххлористый углерод и др. Соответствующие данные сведены в табл. 1, из которой видно, что смеси бензол-дихлорэтан (9 : 1), толуол-дихлорэтан (9 : 1) и бутилацетат почти не извлекают простую соль красителя и одновременно обеспечивают довольно высокое извлечение исследуемого соединения ($R^* = 0,96-1,0$). Максимум на спектрах поглощения наблюдается при 525—530 нм (рис. 1).

Таблица 1

Зависимость оптической плотности экстракта от природы экстрагента
 $[Ga] = 1,19 \cdot 10^{-5}$ М, 6 н НСl, $\lambda_{\text{max}} = 530$ нм, $l = 0,5$ см, $[ПЖ] = 1,16 \cdot 10^{-3}$ М

Растворитель		$A_{\text{хол}}$	$A_{\text{дифф}}$
Бензол	10:0	0,005	0,530
Бензол : дихлорэтан	9:1	0,018	0,600
"	8:2	0,050	0,650
"	7:3	0,168	0,610
"	6:4	0,310	0,570
Толуол	10:0	0,000*	0,375
Толуол—дихлорэтан	9:1	0,020	0,480
"	8:2	0,050	0,510
"	7:3	0,128	0,555
Бутилацетат	10:0	0,058	0,400
Бутилацетат—дихлорэтан	9:1	0,285	0,430
"	8:2	0,810	0,500
Четыреххлористый углерод	10:0	0,0	0,0
Четыреххлористый углерод—дихлорэтан	9:1	0,005	0,285
"	8:2	0,045	0,445
"	7:3	0,160	0,480
"	6:4	0,510	0,510

Установлена оптимальная кислотность водной фазы. В случае применения смесей бензол-дихлорэтан и толуол-дихлорэтан область оптимальной кислотности составляет 5,5—8,0 и 4,0—7,0 н НСl, соответственно, и несколько сужается при использовании в качестве экстрагента бутилацетата (рис. 2).

* R — фактор извлечения.

В качестве оптимальной в дальнейшем использована 6,0 н по HCl водная фаза. При экстракции смесью бензол-дихлорэтан максимальное и постоянное значение оптической плотности экстрактов наблюдается при $1,1 \cdot 10^{-3}$ — $2,75 \cdot 10^{-3}$ М концентрации реагента-красителя в водной фазе и $2,75 \cdot 10^{-3}$ — $6,90 \cdot 10^{-3}$ М при извлечении бутилацетатом или смесью толуол-дихлорэтан.

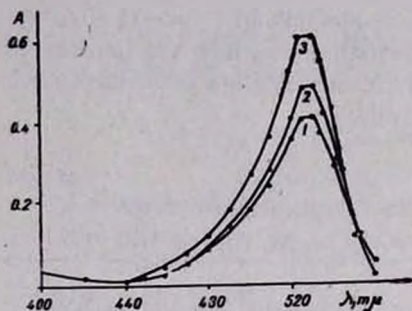


Рис. 1. Светопоглощение экстрактов хлоргаллата пиронина Ж и простой соли реагента. Экстрагенты: 1 — бутилацетат, 2 — толуол:дихлорэтан, 9:1, 3 — бензол:дихлорэтан, 9:1 [Ga] = $1,19 \cdot 10^{-5}$ М, [ПЖ] = $1,16 \cdot 10^{-3}$ М, [HCl] = 6 н.

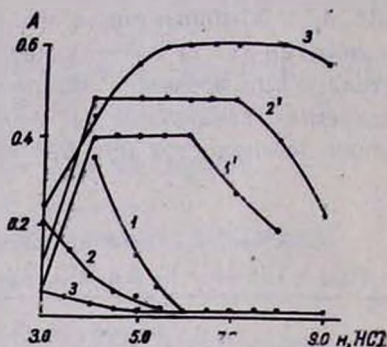


Рис. 2. Зависимость A экстрактов от кислотности водной фазы. [Ga] = $1,19 \cdot 10^{-5}$ М, [ПЖ] = $1,16 \cdot 10^{-3}$ М, $\lambda_{\max} = 530$ нм. Экстрагенты: 1 — бутилацетат; 2 — толуол:дихлорэтан, 9:1; 3 — бензол:дихлорэтан, 9:1. 1, 2, 3 — „холостые“, 1', 2', 3' — дифференциальные значения ОП экстрактов,

Прямая пропорциональность между концентрацией галлия в водной фазе и оптической плотностью экстракта сохраняется в интервале 0,07—7,0 мкг Ga/мл. Кажущиеся коэффициенты молярного светопоглощения, рассчитанные по данным калибровочного графика, равны $1 \cdot 10^5$ (бензол-дихлорэтан), $0,9 \cdot 10^5$ (бутилацетат) и $0,86 \cdot 10^5$ (толуол-дихлорэтан). Объем водной фазы можно варьировать от 6 до 15 мл, сохраняя оптимальную концентрацию реагента. Результаты получаются аналогичными, т. е. создается возможность концентрирования исходного раствора примерно в 2,5 раза. Оптическая плотность экстракта постоянна в течение рабочего дня. Для извлечения ионного ассоциата достаточна однократная экстракция в течение 1 мин.

Молярное отношение катиона красителя к хлоргаллат-аниону, определенное методом сдвига равновесия, составило 1:1 (рис. 3). Для получения убедительных данных о составе ионного ассоциата мы прибегли к помощи метода Асмуса (метод прямой линии), учитывая его следующие преимущества [3]: возможность правильного определения состава комплекса в условиях, когда концентрации исходных растворов реагирующих компонентов определены неточно и даже вообще неизвестны, работы с загрязненными препаратами (при условии, что сами примеси не образуют комплексов с компонентами основной реакции). Метод

Асмуса повторил данные, полученные методом сдвига равновесия (рис. 4), т. е. состав ионного ассоциата = 1 : 1.

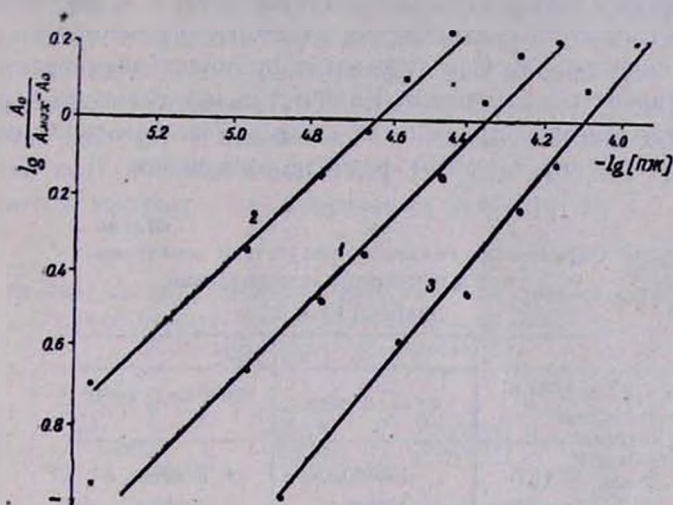


Рис. 3. Определение отношения компонентов в экстрагируемом соединении методом сдвига равновесия. $[\text{Ga}] = 1,19 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{HCl}] = 6 \text{ н}$. Экстрагенты: 1 — бутилацетат, 2 — толуол : дихлорэтан, 9 : 1; 3 — бензол : дихлорэтан, 9 : 1.

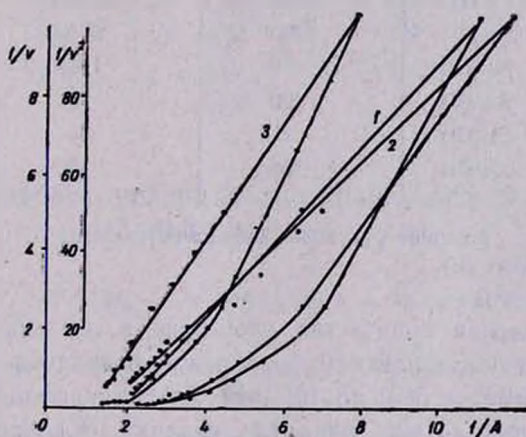


Рис. 4. Графическое определение стехиометрического коэффициента методом Асмуса. Экстрагенты: 1 — бутилацетат, 2 — толуол : дихлорэтан, 9 : 1, 3 — бензол : дихлорэтан, 9 : 1.

При избранных оптимальных условиях изучено влияние сопутствующих и посторонних ионов на точность определения микроколичеств галлия (табл. 2).

Ранее было установлено [4,5], что в зависимости от кислотности водной фазы изменяется состав ацидокомплекса галлия, взаимодействующего с катионом основного красителя. При снижении кислотности наблюдается ступенчатый гидролиз хлоргаллат-аниона с образованием

соединений формулы $[\text{GaCl}_{4-x}(\text{OH})_x]^-$. Поэтому была поставлена задача изучить 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 пиронина Ж. Согласно ранее примененной методики [4—10] была поставлена серия опытов. Количество извлекаемого в органическую фазу галлия определяли по предварительно заготовленному калибровочному графику с учетом фактора извлечения.

Таблица 2

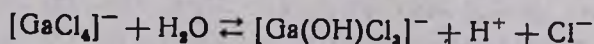
Определение галлия в присутствии посторонних ионов разными растворителями
 $[\text{Ga}] = 1,19 \cdot 10^{-5} \text{ М}$

И о н	[Ион]/[Ga]	
	бутилацетат	бензол—дихлорэтан, 9:1
Al (III)	130000	520000
Mg (II)	145000	145000
Zn (II)	110000	110000
Ca (II)	90000	90000
Ni (II)	5000	1250
Cd (II)	5000	1250
Co (II)	2500	600
Fe (III)	120	120
As (V)	90	90
In (III)	17	34
Au (III)	106	10

Мешают ртуть (II), сурьма (V), таллий (III), медь (II).

Для определения количества хлор-иона в извлекаемом в органическую фазу трехкомпонентном соединении несколько экстрактов (содержащих в сумме от 50,0 до 100 $\mu\text{г}$ Ga) объединяли и тщательным центрифугированием и отстаиванием отделяли от следов водной фазы. Затем объединенный экстракт выпаривали на водяной бане до влажного состояния, перегидролем окисляли реагент-краситель, остаток разбавляли водой и нитратом серебра амперометрически определяли количество хлор-иона. Полученные данные приведены в табл. 3.

Приведенные в таблице данные говорят о том, что образование $[\text{GaCl}_4]^-$ -аниона имеет место при кислотности водной фазы свыше 6 н. При извлечении из менее кислой водной фазы (4,0—6,0 н HCl) галлий переходит в органическую фазу преимущественно в виде гидроксо-комплекса $[\text{Ga}(\text{OH})\text{Cl}_3]^-$, т. е. имеет место первая ступень гидролиза.



Подтвердить образование более гидролизированных анионов галлия не удалось, поскольку для этого пришлось бы провести экстракцию при кислотности ниже 4 n 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, бриллиантового зеленого [8] или родамина 6Ж [9] указывает на аналогичную зависимость между кислотностью водной фазы и составом хлоргаллат-иона. Тем самым подтверждается достоверность полученных результатов.

Таблица 3

Влияние кислотности водной фазы на состав извлекаемого в органическую фазу хлоргаллат-аниона ($n=3-4$), экстрагент бензол—дихлорэтан, 9:1

Кислотность HCl	Содержание Ga в экстракте, 10^{-6} г-ион/л	Содержание Cl в экстракте, 10^{-6} г-ион/л	Мольное отношение	Состав извлекаемого в органическую фазу хлоргаллат-аниона
4	0,87	2,32	1:2,7	$[Ga(OH)Cl_3]^-$
5	1,27	3,44	1:2,7	.
6	1,14	3,28	1:2,9	.
7	1,04	4,06	1:3,9	$[GaCl_4]^-$
8	1,00	3,86	1:3,9	.
9	0,91	3,70	1:4,1	.

ԳԱԼԻՈՒՄԻ ԷՔՍՏՐԱԿՏԻՈՆ-ԱՐՍՈՐԲԻՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՊԻՐՈՆԻՆ Խ-ՈՎ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ, Ա. Ն. ՊՈՂՈՍՅԱՆ և Ժ. Մ. ԱՐՍԱՄՅԱՆ

Մշակված է գալիումի միկրոքանակների որոշման էքստրակցիոն-արսորբիոմետրիկ եղանակ քսանտենային ներկանյութ պիրոնին Խ-ով, Որպես էքստրագենտ կիրառվում է դիքլորէթանի և բենզոլի խառնուրդ 1:9 ծավալային հարաբերությամբ:

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

Ուսումնասիրված է ջրային ֆազի թթվության ազդեցությունը կորզվող քլորգալատ-իոնի բաղադրության վրա: Հաստատված է, որ 4—6 և ըստ աղաթթվի ջրային ֆազից էքստրագվում է $[Ga(OH)Cl_3]^-$ բաղադրությամբ անիոն, իսկ 7—9 և ըստ աղաթթվի ջրային ֆազից $[GaCl_4]^-$ բաղադրությամբ անիոն:

EXTRACTIVE-ABSORPTION DETERMINATION OF GALLIUM WITH PYRONIN-J

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

An extractive-absorption method for the determination of traces of gallium by extracting with a mixture of dichloroethane-benzene in the ratio of 1:9 has been studied.

Optimal concentrations of the basic dye and the aqueous phase acidity have been found and concentrations of gallium subject of the fundamental law of photometry have been determined.

It has been shown that the composition of the chlorogallate anion corresponds to $[\text{Ga}(\text{OH})\text{Cl}_2]^-$ in case of aqueous phase acidity being equal to 4–6 N HCl. In more acidic conditions the extractable ion was found to be $(\text{GaCl}_4)^-$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Gr. Popa, C. Patroescu, D. Petra, Ann. Univ. Bucuresti chim., 21, № 1, 65 (1972).
2. G. Vanateanu, P. Costinescu, Bull. Inst. Petrol. si Gaze, № 2, 45 (1975).
3. М. И. Булатов, И. П. Калинин, Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа, Изд. «Химия» Л., 1972, стр. 200.
4. В. М. Тараян, А. Н. Погосян, ДАН Арм. ССР, 62, 115 (1976).
5. В. М. Тараян, А. Н. Погосян, Ж. М. Арстамян, Арм. хим. ж., 30, 940 (1977).
6. В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, ДАН Арм. ССР, 53, 231 (1971).
7. В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, Арм. хим. ж., 26, 124 (1973).
8. В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, Л. А. Манучарян, Сб. Успехи аналит. химии, Изд. «Наука», М., 1974, стр. 188.
9. В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, Арм. хим. ж., 27, 557 (1974).
10. В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 88 (1974).