

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫХ
КРАСИТЕЛЕЙ КАК РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННО-
АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ**

Ж. М. АРСТАМЯН и С. Г. МАНГАСАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 15 IX 2007

Спектрофотометрически изучено взаимодействие и экстракция меди (II) с трифенилметановыми красителями: кристаллическим фиолетовым, малахитовым зеленым, бриллиантовым зеленым, метиловым зеленым и фуксином. Изучено влияние природы реагента, кислоты, органического растворителя. Найдены спектрофотометрические характеристики окрашенных экстрактов. Показаны возможности применения двухзарядного малореакционноспособного красителя метилового зеленого и фуксина (содержащего несколько гидрофильных -NH₂-групп) для экстракционно-абсорбциометрического определения меди.

Табл. 1, библиограф. ссылок 13.

В аналитической практике трифенилметановые красители (ТФМК) занимают все большее место благодаря их высокой чувствительности и селективности.

Ранее нами были установлены оптимальные условия экстракционно-абсорбциометрического (ЭА) определения меди ТФМ красителями: кристаллическим фиолетовым [КФ] [1], малахитовым зеленым [МЗ] [2], бриллиантовым зеленым [БЗ] [3,4], метиловым зеленым [МеЗ] и фуксином [Ф]. Эти реагенты образуют с хлоридным анионным комплексом меди (I) ионные ассоциаты (ИА), но имеют структурные различия и отличаются по общей основности. МеЗ является двухзарядным, остальные – однозарядные, а Ф содержит несколько гидрофильных -NH₂-групп.

Противоречивость литературных сведений об экстракционной способности этих красителей и отсутствие единых критериев оценки реагентов не дают возможности для их объективного сравнения и выбора лучших. С этой точки зрения важными

критериями могут быть интервал кислотности водной фазы, концентрация красителя, при которой оптическая плотность (ОП) экстрактов постоянная, относительная разница между ОП экстрактов ИА и простой соли красителя («холостого опыта») при λ_{\max} ИА, коэффициент экстракции, молярный коэффициент погашения ИА в экстракте, число экстракции, время встряхивания и др.

Экспериментальная часть

Раствор меди (II) готовили растворением навески $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ марки "ч.д.а." в дистиллированной воде, добавляя по каплям разбавленный раствор H_2SO_4 для подавления гидролиза ($\text{pH} \sim 1,0$). Титр запасного раствора устанавливали комплексометрическим методом. Рабочие растворы готовили разбавлением запасного раствора водой.

Растворы красителей марки "для микроскопии" (КФ), "ч.д.а." (МЗ, БЗ, Ф), "Reanal" (MeЗ) и аскорбиновой кислоты (медицинский препарат – витамин С) растворяли в воде и отфильтровывали. Уксуснокислый буфер готовили из CH_3COOH и CH_3COONa .

Оптическую плотность (ОП) экстрактов измеряли на спектрофотометре "СФ-16", а pH растворов – на потенциометре "ЛПУ-01" со стеклянным электродом.

В качестве растворителей были испытаны продажные марки «х.ч.» и «ч.», хлорпроизводные предельных углеводов, бензол и его гомологи, сложные эфиры уксусной кислоты, а также бинарные смеси.

Выбор анионного комплекса меди (II). Известно, что при взаимодействии меди (II) и хлора образуется комплекс состава CuCl_n^{2-n} , где n может принимать значения от 1 до 4 [5]. Однако хлоридный анионный комплекс меди (II) оказался неактивным. Для изучения возможности применения хлоридного анионного комплекса меди (I) в качестве восстановителя была применена аскорбиновая кислота. Опыты показали, что восстановление меди (II) протекает в уксуснокислом буферном растворе ($\text{pH} \sim 5$). Однако уксуснокислая среда оказалась недостаточной для образования и экстракции ИА меди(I). Поэтому экстракцию проводили в присутствии HCl или H_2SO_4 (в присутствии KCl).

Методика работы

В делительной воронке к буферному раствору, содержащему медь (II), приливали аскорбиновую кислоту. Через 1-2 мин приливали HCl или H₂SO₄ (также KCl), краситель, растворитель, после минутного встряхивания разделяли и измеряли ОП органической фазы на спектрофотометре "СФ-16". Оптимальные условия образования и экстракции хлоридного анионного комплекса меди (I) с ТФМК приведены в таблице.

Обсуждение результатов

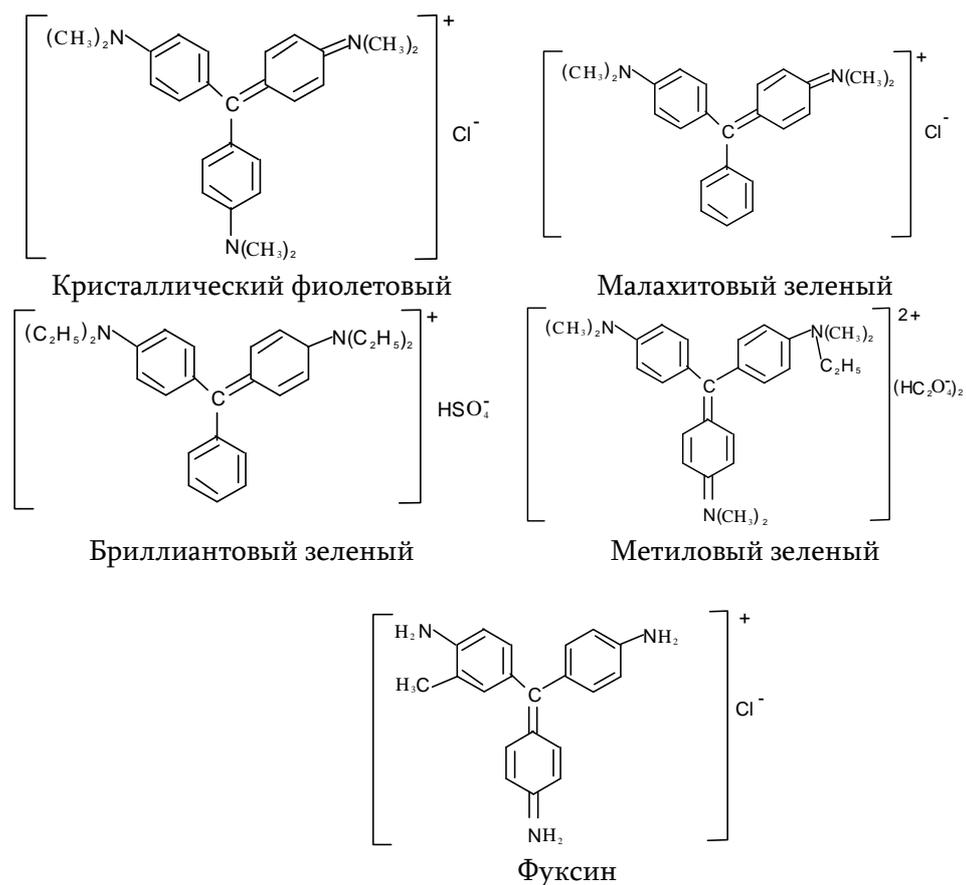
Изученные красители относятся к одному классу ТФМ – однозарядные, имеющие в своем составе электронодонорные (ЭД) заместители: -NH₂ (Ф), -N(CH₃)₂, (КФ, МЗ), -N(C₂H₅)₂ (БЗ), двухзарядный -N(CH₃)₂(C₂H₅) (МеЗ). Изучение образования и экстрагируемости ИА этих красителей с галогенидным комплексом меди (I) выявило неодинаковую склонность ТФМК к реакции с Cu (I). Одна из причин в составе и структуре красителей, в частности, в наличии и природе ЭД заместителей [6]. Известно, что ЭД заместители, обладающие неодинаковой силой электронодонорности, оказывают различное поляризующее действие на молекулы красителей с сопряженными двойными связями, вызывая различное смещение π-электронов [7]. Так, Ф, обладающий тремя ЭД аминогруппами, не образует экстрагируемого толуолом или бензолом ИА, по-видимому, из-за недостаточно сильной поляризации молекул с сопряженными двойными связями.

Алкирование аминогрупп ароматических колец красителя усиливает их электронодонорность и перемещение электронов по цепи сопряженных связей. Поэтому катионы ТФМК образуют экстрагируемые ИА с CuCl₂⁻. Те красители, которые имеют в составе два ЭД заместителя (-N(CH₃)₂) (МЗ) или более основной (БЗ), обладают большей склонностью к взаимодействию с CuCl₂⁻. Дальнейшее алкирование диметиламиногруппы (-N(CH₃)₂) красителя КФ до триметиламиногруппы (-N(CH₃)₃) выводит третье ароматическое кольцо из сопряжения цепи двойных связей с остальными кольцами, т. к. триметиламиногруппа теряет свою электронодонорность. В результате этого двухзарядный катион МеЗ не образует экстрагируемого толуолом ИА с CuCl₂⁻.

В основе взаимодействия CuCl₂⁻ с катионами красителей лежит образование ИА. Это подтверждается тем, что спектры поглощения водных растворов красителей практически идентичны спектрам экстрактов образуемых ими соединений, т.е. смещение электрона не наблюдается.

Способность ТФМК экстрагировать медь (I) хорошо объясняется предложенным Ломоносовым [8] механизмом ассоциации и экстракции.

Образование ассоциата происходит по участку катиона красителя, имеющему наибольшую плотность положительного заряда (на центральном атоме углерода катиона ТФМК). Критерием экстракционной способности красителей может служить суммарный заряд на участке ассоциации, который определяется двумя наиболее основными группами [9]. Величина зарядов на граничных группах, несущих максимальный положительный заряд, возрастает в ряду КФ–МЗ–БЗ [10]. В этом же ряду растет их способность экстрагировать медь (II).



Согласно [11], замена однозарядного катиона двухзарядным приводит к резкому уменьшению коэффициента распределения ассоциата.

Таблица

Реагент	Экстрагент	λ экстракта, <i>нм</i>	Оптимальная кислотность	Концентрация красителя, М	Подчиняе мость закону Бера, <i>мкг/мл</i>	Молярный коэффициент светопоглощения	Коэффициент экстракции
КФ	толуол	600-610	1,0-2,0 М НСl	$1,22 \cdot 10^{-3}$ - $1,96 \cdot 10^{-3}$	0,125-5,0	$8,4 \cdot 10^4 \cdot 500$	0,98
МЗ	бензол	620-630	1,0 М НСl	$1,37 \cdot 10^{-3}$ - $2,19 \cdot 10^{-3}$	0,125-5,0	$8,7 \cdot 10^4$	0,97
БЗ	дихлорэтан CCl ₄ (1:2)	625-630	0,5-1,0 М НСl	$4,16 \cdot 10^{-4}$ - $8,32 \cdot 10^{-4}$	0,0125-5,0	$1,01 \cdot 10^5$	0,97
БЗ	бензол	620-640	0,5-1,0н H ₂ SO ₄ (0,36-0,48 М KCl)	$1,04 \cdot 10^{-3}$ - $1,45 \cdot 10^{-3}$	0,20-6,25	$8,2 \cdot 10^4$	0,965
МеЗ	этилацетат	625-630	1,0-2,0 М НСl	$1,72 \cdot 10^{-4}$ - $2,58 \cdot 10^{-4}$	0,156-2,5	$1,09 \cdot 10^5$	0,98
Ф	дихлорэтан	535-545	pH= 2,0 H ₂ SO ₄ (0,36-0,48 М KCl)	$1,184 \cdot 10^{-3}$ - $2,072 \cdot 10^{-3}$	0,625-2,5	$6,1 \cdot 10^4 \cdot 700$	0,945

Однако экстракционная способность зависит также от склонности красителя к протонизации, т.е. при увеличении кислотности среды возможно образование двух или более протонизированных форм реагентов. Опыты показали, что извлечение меди бензолом или толуолом для реагентов КФ, МЗ протекает соответственно при 1,0-2,0 и 1,0 М HCl, т.е. реагенты по склонности к протонизации различаются незначительно. Двухзарядный реагент MeЗ с медью (I) не извлекается бензолом. Для количественного извлечения меди необходимо использовать более полярные растворители. Таким оказался этилацетат. Однако кислотность водной фазы также составляет 1,0-2,0 М HCl ($\epsilon=1,09 \cdot 10^5$). При применении более полярной смеси дихлорэтана с CCl₄, (1:2) для извлечения меди с БЗ также протекает при 0,5-1,0 М HCl, т.е. интервал кислотности не расширяется, но повышается чувствительность реакции ($\epsilon=1,01 \cdot 10^5$). Замена HCl на H₂SO₄ не влияет на степень протонизации. Лишь при БЗ лучшим экстрагентом является бензол, при котором извлечение меди протекает при 0,5-1,0 М H₂SO₄ в присутствии KCl ($A_{хол} = 0$), однако уменьшается чувствительность реакции ($\epsilon= 8,2 \cdot 10^4 \pm 700$).

В отличие от других красителей фуксин содержит несколько гидрофильных групп (-NH₂), которые сильно взаимодействуют с молекулами воды и ухудшают экстракцию ионов малополярными растворителями [12]. Опыты показали, что извлечение меди можно осуществить более полярным растворителем – дихлорэтаном, из pH 2 по H₂SO₄ растворов (в присутствии 0,36-0,48 М KCl). Образование соединения при более низкой кислотности характеризует сравнительно малую прочность связи R⁺-CuCl₂⁻. Метод также малочувствителен $\epsilon= 6,1 \cdot 10^4 \pm 700$).

В образовании ионных ассоциатов во всех случаях принимает участие однозарядная форма красителей. Это хорошо согласуется с теорией экстракционных процессов, поскольку мольное отношение катионов красителей к аниону меди(I) составляет 1:1, что было установлено методами прямой линии Асмуса и сдвига равновесия. Одновременно подтверждается и тот факт, что медь(I) также образует однозарядный анионный комплекс состава CuCl₂⁻. Таким образом, состав ИА можно представить так: [R⁺] [CuCl₂⁻].

Методом повторной экстракции [13] найдены коэффициенты экстракции, т.е. однократного извлечения (R). Из таблицы следует, что во всех случаях R = 0,97-0,98, лишь при фуксине R = 0,945.

Экстракция – динамичный процесс, протекающий с различной скоростью. В момент установления равновесия в системе "водный раствор – органический растворитель" скорости процессов экстракции и реэкстракции становятся равными. Опыты показали, что во всех случаях экстракционное равновесие достигается за 0,5-1,0 мин. Согласно [6], увеличение концентрации красителей уменьшает реэкстракцию ИА. Из таблицы следует, что концентрация красителей при применении бензола или толуола составляет $\sim 10^{-3}$ М, а при применении более полярных

растворителей (дихлорэтан, CCl_4 , этилацетат) составляет $\sim 10^{-4}M$. Применение полярного растворителя связано с дезагрегацией красителя, входящего в состав ИА, и образованием мономерных форм, имеющих высокий молярный коэффициент погашения. В случае MeЗ ОП экстрактов растет одновременно и за счет увеличения коэффициента экстракции.

Разработанные методы обладают сравнительно высокой селективностью, т. к. определению меди не мешают $\sim 10^4$ -кратные по сравнению с $Cu(II)$ количества многих сопутствующих меди ионов в природных объектах.

Во всех случаях замечена прямолинейная зависимость ОП экстрактов от концентрации меди, т.е. подчиняемость основному закону фотометрии, что позволяет применить разработанные методы для определения меди в природных и сточных водах.

**ՏՐԻՖԵՆԻԼՄԵԹԱՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹԵՐԻ ՀԱՄԵՄԱՏԱԿԱՆ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ՝
ՈՐՊԵՍ ԱԶԴԱՆՅՈՒԹԵՐ ՊՂՆՁԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱԲՍՈՐՔԻՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՄԱՆ
ՀԱՄԱՐ**

Ժ. Մ. ԱՌՍՏԱՄՅԱՆ և Ս. Հ. ՄԱՆԳԱՍԱՐՅԱՆ

Հետազոտված է պղնձի (II) փոխազդեցությունը տրիֆենիլմեթանային շարքի ներկանյութեր՝ բյուրեղային մանուշակագույնի (ԲՄ), մալաքիտային կանաչի (ՄԿ), շողակնյա կանաչի (ՇԿ), մեթիլկանաչի (ՄԵԿ), ֆուքսինի (Ֆ) հետ: Ցույց է տրված ներկանյութի և թթվի բնույթի, միջավայրի թթվության, օրգանական լուծիչի ազդեցությունը իոնական ասոցիատների լուծահանման ընթացքի վրա: Ցույց է տրված նաև երկլիցք մեթիլկանաչի և մի քանի ջրասեր $-NH_2$ խմբեր պարունակող ֆուքսինի կիրառման հնարավորությունը պղնձի էքստրակցիոն-աբսորբցիոմետրիկ որոշման համար: Ըստ մեթոդի զգայունության աճման հաստատված է հետևյալ շարքը. ՄԵԿ>ՇԿ>ՄԿ>ԲՄ>Ֆ:

**COMPARATIVE CHARACTER OF BASIC TRIPHENYLMETHANE DYES
AS REAGENT FOR EXTRACTION-ABSORPTIOMETRIC
DETERMINATION OF COPPER**

Zh. M. ARSTAMYAN and S. H. MANGASARYAN

The interaction and solvent extraction of copper(I) with 5 triphenylmethane dyes (TPMD) have been studied spectrophotometrically. The effect of the nature of the reagent, acid and organic solvent and the medium acidity on the extraction has been studied. Spectrophotometric characteristics of the

coloured compounds have been determined. The extractability of TPMD explain well by mechanism of association and extraction which were developed Lomonosov.

The value of the effective positive charge in the section of association of the organic cation has been considered to be the extractability criterion. The cation section limited by the two most basic groups of the dye is responsible for the association.

Quantitative extraction of copper by methylgreen (which cation have a two positive charge) carry out more polar organic solvent ethyl acetate. Unlike other dyes fuchsine content hydrofill $-NH_2$ groups and extracted by dichlorethane from $pH \sim 2$ H_2SO_4 aqueous phase because stability of ion associate with fuchsine is small.

The sensitivity of TPMD with regard copper follows the order: methylgreen >brilliant green> malachite green> crystal violet> fuchsine.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Арстамян Ж.М., Мангасарян С.Г.* // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №2, с. 48.
- [2] *Арстамян Ж.М., Мангасарян С.Г.* // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №4, с. 82.
- [3] *Арстамян Ж.М., Мангасарян С.Г.* // Хим.ж.Армении, 2007, т. 60, №3, с. 471.
- [4] *Мангасарян С.Г., Мкртчян Ш.В., Арстамян Ж.М.* // Ученые записки ЕГУ, 2007, №3, с. 103.
- [5] *Кирпичникова И.П., Налбандян Р.М.* // Журнал физической химии, 1969, т. 43, №9, с. 2256.
- [6] *Бабянскас А.А., Раманаускас Э.И., Буникене Л.В., Сапрагонене М.С.* // Научные труды вузов Литовской ССР. Химия и хим.технология, 1982, т. 24, с. 9.
- [7] *Степанов Б.И.* Введение в химию и технологию органических красителей. М., Химия, 1971, с. 32.
- [8] *Ломоносов С.А., Николаев А.В.* // ДАН СССР, 1966, т. 167, с. 354.
- [9] *Ломоносов С.А.* // Журнал аналитической химии, 1967, т.22, №8, с.1125.
- [10] *Ломоносов С.А., Звездин И.К., Инишев В.Д.* // Журнал аналитической химии, 1969, т. 24, №7, с. 1115.
- [11] *Яцимирский К.В.* // Изв. вузов. Химия и хим.технология, 1960, т. 3, с. 823.
- [12] *Щербов Д.П.* // Заводская лаборатория, 1952, т. 18, №11, с. 1310.
- [13] *Киш П.П., Букович А.М.* // Укр.хим.ж., 1969, т. 35, с. 1290.