

УДК 543.062 + 546.681

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН Армянской ССР В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, А. П. Погосян

К вопросу о влиянии кислотности на экстракцию хлоргаллата основными красителями

(Представлено 11/VII 1971)

Экстрагирование хлоргаллатов красителей проводят из сильнокислых (6—6,5 и по HCl) растворов. Такие жесткие условия применяются по-видимому, как для предупреждения гидролиза соединений галлия в разбавленных растворах, так и для обеспечения низких значений оптических плотностей холостых опытов.

Согласно литературным данным, некоторые анионные комплексы и, в частности, гидроксокомплексы сурьмы, извлекаются кислородсодержащими органическими растворителями (1-5).

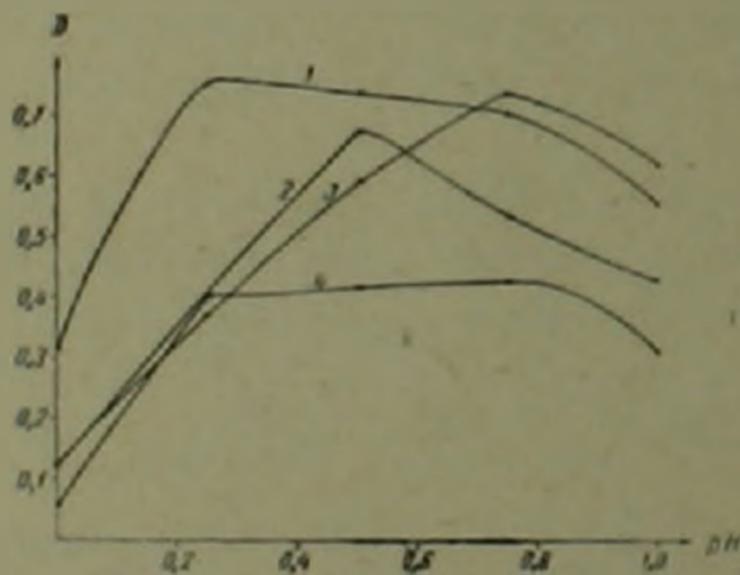


Рис. 1. Зависимость оптической плотности экстрактов хлоргаллата метилового зеленого от pH водной фазы. 1—бензол ( $D_{10.1} = 0.275$ ); 2—этилацетат ( $D_{10.1} = 0.585$ ); 3—бутилацетат ( $D_{10.1} = 0.365$ ); 4—трихлорэтилен ( $D_{10.1} = 0.375$ )  $[NaCl] = 5 M$ ,  $[кр.] = 2 \cdot 10^{-4} M$ .

$D_{10.1}$  приведено для максимального значения  $D_{\text{дифференциального}}$

В этой связи, представлялось интересным исследовать возможности извлечения галлия основными красителями из водной фазы с относительно низкой концентрацией кислоты.

Для образования соответствующих ионных ассоциатов, в качестве основных красителей были использованы краситель трифенилметанового ряда—метилловый зеленый и тиазиновый краситель метиленовый голубой.

В работе применяли  $1,43 \cdot 10^{-4}$  М запасной раствор хлорида галлия, который соответственно разбавлялся дистиллированной водой. Растворы красителей метилового зеленого и метиленового голубого готовили растворением навесок красителей в воде. Концентрацию хлор-иона регулировали добавлением хлорида натрия или хлорида лития. Органические растворители были марки «х.ч.» или «ч.д.а.» и дополнительной очистке не подвергались.

Оптическую плотность экстрактов измеряли на спектрофотометре СФ-4А, равновесные значения рН на потенциометре ЛПУ-01.

Трехкомпонентные соединения хлоргаллата с метиловым зеленым извлекали из водной фазы в интервале значений рН 0—1,0, при 5 М концентрации хлорида натрия различными органическими растворителями или их бинарными смесями. Из них наиболее эффективными оказались бензол, этилацетат, бутилацетат и трихлорэтилен (рис. 1).

Наивысшей оптической плотностью отличается бензольный экстракт соединения хлоргаллата с метиловым зеленым в интервале рН 0,25—0,5.

Для извлечения соединения хлоргаллата с метиленовым голубым наиболее пригодной оказалась бинарная смесь: дихлорэтан-бензол=1:1 в интервале значений рН 0—0,5 (рис. 2).

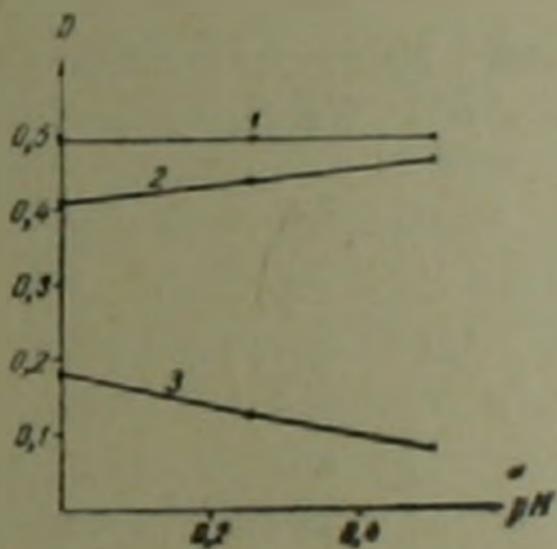


Рис. 2. Зависимость оптической плотности экстрактов хлоргаллата метиленового голубого от рН водной фазы: 1—дихлорэтан-бензол=1:1 ( $D_{\text{х}0,1} = 0,218$ ); 2—дихлорэтантрихлорэтилен=1:1 ( $D_{\text{х}0,1} = 0,290$ ); 3—дихлорэтан-четырёххлористый углерод=1:1 ( $D_{\text{х}0,1} = 0,130$ ).

$D_{\text{х}0,1}$  приведено для максимального значения  $D_{\text{дифференциального}}$

На рис. 3 показаны спектры поглощения экстрактов хлоргаллата метилового зеленого при рН 0,25—0,5 (кривая 1) и метиленового голубого при рН 0—0,5 (кривая 2). Оба спектра совершенно аналогичны ранее полученным при высокой кислотности (6н НСl) (6.7) (рис. 3).

Далее было исследовано влияние концентрации хлор-иона на оптическую плотность экстрактов системы: галлий—хлор-ион—метиловый зеленый—бензол (рис. 4, а).

При этом концентрация хлор-иона регулировалась хлоридом натрия (рис. 4, а кривая 1). Одновременно, поскольку растворимость хлорида натрия не превышала 6М, пришлось для дальнейшего повышения концентрации хлор-иона, использовать хлорид лития, растворимость которого позволяла довести концентрацию адденда до 11,0 М (рис. 4, а, кривая 3)

и тем самым достичь заметно большего извлечения образующегося ионного ассоциата в органическую фазу. Достояна внимания и большая разница в значениях оптических плотностей экстрактов «холостых» (рис. 4, а кривые 2 и 4), которые в случае с хлоридом лития заметно ниже.

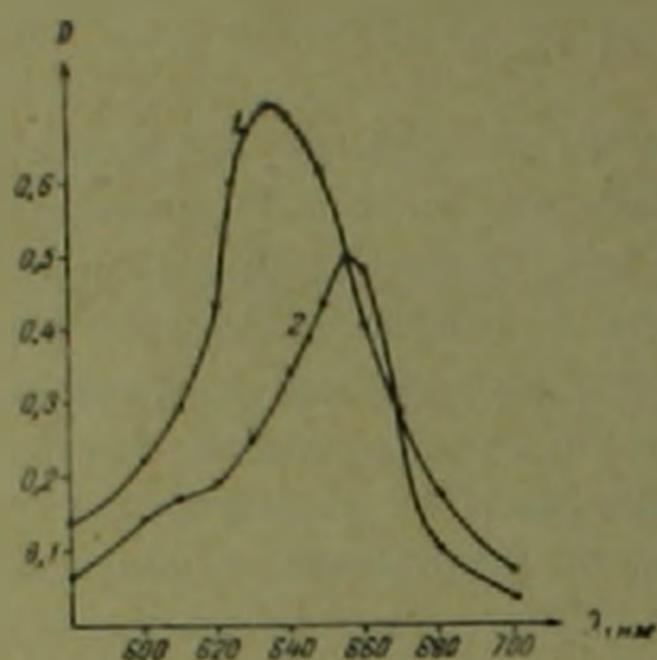


Рис. 3. Абсорбционные спектры ассоциатов галлия с метиловым зеленым (1— $\text{pH}=0,5$ ) и метиленовым голубым (2— $\text{pH}=0,25$ ).  $[\text{GaCl}_4]^- = 7,15 \cdot 10^{-6}$  М.  $[\text{NaCl}] = 5$  М.

Аналогично, при изучении системы: галлий—хлор-ион—метиленовый голубой-экстрагент (изообъемная смесь дихлорэтан-бензол), была отме-

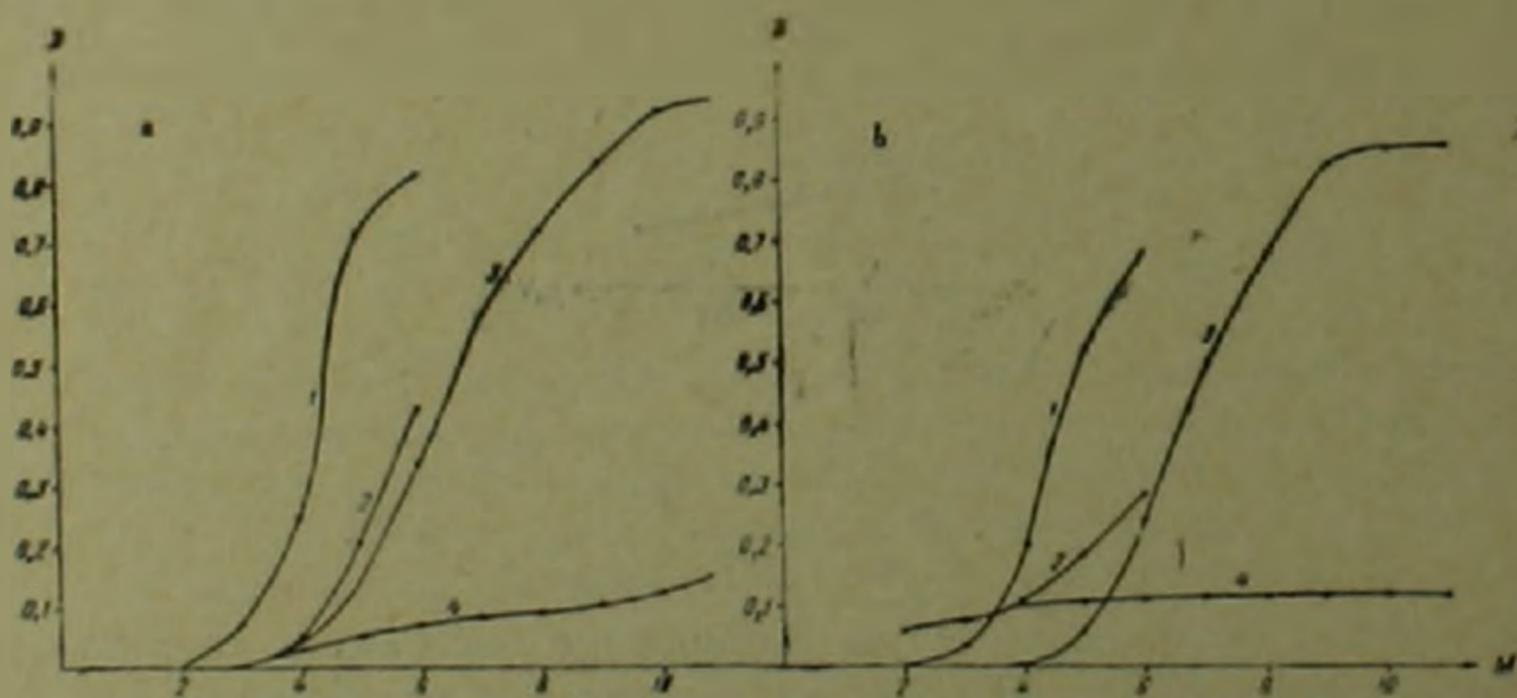


Рис. 4. Зависимость оптической плотности экстрактов от содержания хлорида в водной фазе. а— $[\text{кр.}] = 2 \cdot 10^{-4}$  М, метиловый зеленый, экстрагент-бензол,  $\text{pH} = 0,5$ ; б— $[\text{кр.}] = 3 \cdot 10^{-4}$  М, метиленовый голубой, экстрагент-дихлорэтан-бензол = 1:1,  $\text{pH} = 0,25$ . 1—дифференциальные значения оптической плотности (NaCl); 2—значения оптической плотности холостого опыта; 3—дифференциальные значения оптической плотности (LiCl); 4—значения оптической плотности холостого опыта

чена та же закономерность извлечения трехкомпонентного соединения (рис. 4, б, кривые 1 и 3) и соответствующей соли красителя (рис. 4, б кривые 2 и 4).

По-видимому, влияние добавления упомянутых солей, в особенности хлорида лития, может быть объяснено его высаливающим действием. Как известно, первой и наиболее важной функцией высаливателя является создание высокой концентрации комплексообразующего аниона, которая согласно закону действующих масс, увеличивает концентрацию анионного комплекса и таким образом способствует экстракции. Следующими факторами являются: связывание воды ионами высаливателя, а также уменьшение диэлектрической постоянной водной фазы с возрастанием концентрации соли, что способствует образованию ионных ассоциатов. Последнее хорошо подтверждается экспериментальными данными, а именно с повышением концентрации высаливателя возрастает оптическая плотность исследуемых экстрактов и соответственно значения кажущихся молярных коэффициентов погашения. Так, для экстракта метилового зеленого при  $\text{pH}$  концентрации  $\text{HCl } \bar{\Sigma} = 10^5$  (1), а для метиленового голубого при той же кислотности  $\bar{\Sigma} = 8,5 \cdot 10^4$ . Соответственно при  $\text{pH } 0,25-0,5$  для экстракта соединения метилового зеленого,  $\bar{\Sigma} = 1,25 \cdot 10^5$  и для экстракта соединения метиленового голубого ( $\text{pH } 0-0,5$ )  $\bar{\Sigma} = 1,2 \cdot 10^5$ .

Молярные отношения компонентов катион красителя: хлоргаллат-ион, в образующихся соединениях были определены методами: изомолярных серий, сдвига равновесия и прямой линии Асмуса.

Во всех случаях результаты однозначны и искомое отношение оказалось равным 1 : 1. Состав анионного комплекса галлия был определен методом сдвига равновесия. При этом было установлено, что отношение иона галлия к хлор-иону в анионном комплексе равно 1 : 4. Последнее указывает на то, что реакционноспособным является  $\text{GaCl}_4^-$ -анионный комплекс. В отсутствие катионов красителей извлечение галлия теми же экстрагентами в органическую фазу, практически не имеет места.

Проверена также избирательность экстракции по отношению к железу (III), алюминию и цинку. Показано, что экстракция практически неосуществима в присутствии указанных ионов.

Из вышесказанного следует, что экстракцию галлия основными красителями проводят при высоких кислотностях не для предупреждения гидролиза, а для обеспечения избирательности.

Поэтому представляется интересным исследовать возможности повышения избирательности экстракции, что несомненно повысит практическое значение вышеописанного, более чувствительного варианта экстракционно-фотометрического определения галлия.

Ереванский государственный  
университет

Հիմնային նեոկանյուրերի հետ էլոբգալատի էֆստրակցիայի վրա  
թթվության ազդեցության ճաբցի շուբջր

Ուսումնասիրված է գալիումի էքստրակցիայի հնարավորությունը հիմնային ներկանյութերի՝ մեթիլային կանաչի (էքստրադենտ-րենզոլ,  $pH=0,50$  և մեթիլենային կապույտի (էքստրադենտ—դիբլորէթան—րենզոլ= $1:1$ ,  $pH=0,25$ ) հետ:

Ցույց է տրված, որ ջրային ֆազում բլորիդի ( $NaCl$ ,  $LiCl$ ) համապատասխան կոնցենտրացիայի ապահովումը գալիումի էքստրակցիայի պայման է ստեղծում նաև ցածր թթվության տակ, կիթումի բլորիդի կիրառությունը հնարավորություն է ստեղծում մեծացնելու գալիումի կորզումը ջրային ֆազից՝ հասարակ աղի հարաբերորեն ցածր կորզման դեպքում:

Բարձր ու ցածր թթվությունների տակ կորզվող միացություններն ունեն նույն բաղադրությունը, ինչը հաստատվում է կլանման սպեկտրների անալոզիայով և ներկանյութի կատիոնի նկատմամբ բլորգալատ անիոնի մոլային հարաբերության որոշմամբ:

Հավասարակշռության տեղաշարժի եղանակով որոշված է նաև գալիումի մոլային հարաբերությունը բլոր անիոնի նկատմամբ, ինչն հավասար է  $1:4$ : Մոլային մարման թվացող գործակիցները հավասար են  $\Sigma = 1,2 \cdot 10^5$  մեթիլենային կապույտ և  $\Sigma = 1,25 \cdot 10^5$  մեթիլային կանաչ ներկանյութերի համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А — Գ Ր Ա Վ Ա Ն Ո Ւ Ր Յ Ո Ւ Ն

- <sup>1</sup> Н. М. Неуманн, J. Amer. Chem. Soc., 76, 2611 (1954) <sup>2</sup> Г. М. Дакар, Б. З. Иофа, А. Н. Несмеянов, «Радиохимия», № 5, 428, 1963 <sup>3</sup> Б. З. Иофа, Г. М. Дакар, «Радиохимия», № 6, 411, 1964. <sup>4</sup> В. А. Брюханов, Б. З. Иофа, С. И. Семенов, «Радиохимия», № 11, 362, 1969. <sup>5</sup> Г. М. Дакар, Б. З. Иофа, «Радиохимия», № 7, 125, 1965. <sup>6</sup> В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, А. Н. Погосян, «Заводская лаборатория», № 6, 656, 1970. <sup>7</sup> В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, А. Н. Погосян, «Арм. хим. журнал», т. 23, 996 (1970).