

УДК 543062 + 546 681

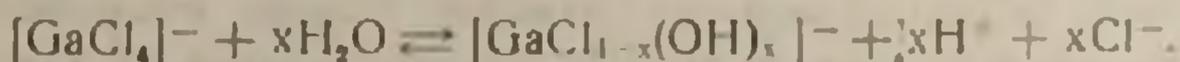
АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

О влиянии кислотности на химизм экстракции галлия с
 основными красителями

(Представлено 11/XII 1975)

Взаимодействие хлоридного анионного комплекса галлия с катионами различных основных красителей широко используется для экстракционно-фотометрического определения галлия. Принято считать, что при этом реакционноспособной формой галлия является хлоргаллат-анион $[GaCl_4]^-$. Вместе с тем, известна склонность солей галлия к гидролизу. В этой связи, возникает, не лишенный как теоретического, так и практического интереса, вопрос: как влияет кислотность водной фазы на извлечение галлия в органическую фазу? Не происходит ли при снижении кислотности, ступенчатый гидролиз этого комплекса с образованием соединений общей формулы:



Насколько реакционноспособны эти гидроксокомплексы по отношению к катионам основных красителей и соответственно извлекаются ли они в органическую фазу? Ранее подобное исследование было проведено по отношению к хлорантимонат-аниону и было показано, что сурьма извлекается в органическую фазу при различной кислотности в виде гидроксокомплекса, состав которого меняется в зависимости от концентрации кислоты (1-5).

Исходя из вышесказанного, была поставлена задача исследовать влияние концентрации кислоты в водной фазе на состав экстрагируемого в органическую фазу хлоргаллат-аниона, т. е. изучить механизм экстракции галлия из солянокислых растворов в присутствии основных красителей.

Из основных красителей были избраны трифенилметановые красители: метиловый зеленый (МЗ) марки «С.І.№ 42590» и бриллиантовый зеленый (БЗ). В качестве экстрагентов для хлоргаллата МЗ использовали бензол или смесь бензола с дихлорэтаном (6:4), а для хлоргаллата БЗ-бензол, достаточно хорошо извлекающие образующиеся трех-

компонентные соединения не извлекая при этом, простую соль реагента. Кривые светопоглощения соответствующих экстрактов приведены на рисунке.

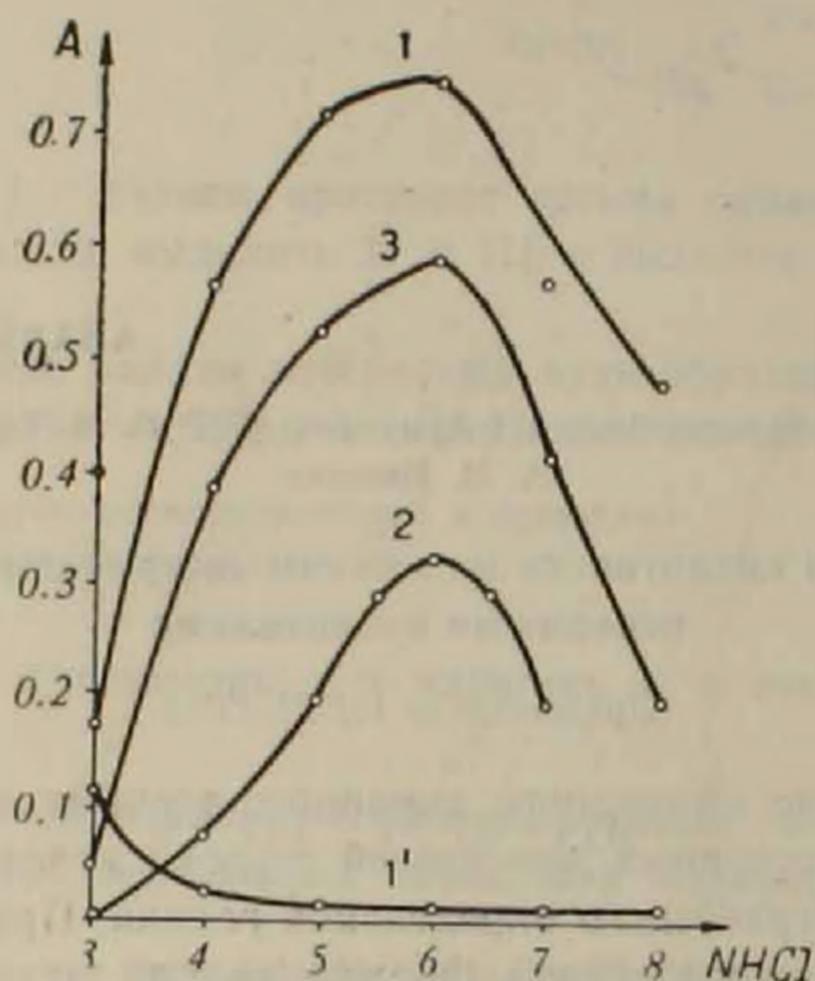


Рис. 1. Кривые светопоглощения: 1—бензол-дихлорэтанового экстракта хлоргаллата МЗ; 1'—экстракта соответствующего «холостого»; 2—бензольного экстракта хлоргаллата МЗ; 3—бензольного экстракта хлоргаллата БЗ. $[Ga]=7,15 \cdot 10^{-6}$ М; $V_{\text{водн.}}=V_{\text{орг.}}=10$ мл

Оптическая плотность этих экстрактов свидетельствует о том, что бинарная смесь бензол-дихлорэтан, заметно больше извлекает образующееся трехкомпонентное соединение галлия (кривая 1). Однако ход всех кривых (1, 2, 3) аналогичен, т. е. извлечение ионного ассоциата галлия в органическую фазу в основном имеет место в интервале кислотности 4,0—8,0 н HCl. Поэтому исследование состава хлоргаллатов МЗ и БЗ проводили регулируя кислотность водной фазы в указанном интервале концентрации HCl.

С целью установления состава комплексного аниона галлия в экстрагируемых с основными красителями его соединениях, была поставлена серия опытов согласно ранее примененной методике (1-5). Количество извлекаемого в органическую фазу галлия определяли по предварительно заготовленному калибровочному графику, а также методом реэкстракции (6).

Для определения количества хлор-иона в извлекаемом в органическую фазу трехкомпонентном соединении, несколько экстрактов (содержащих в сумме от 200 до 400 мкг галлия) объединяли и тщательным центрифугированием и отстаиванием отделяли от следов водной фазы. Затем объединенный экстракт выпаривали на водяной бане до влажно-

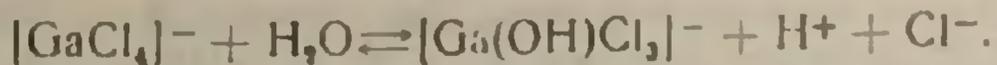
го состояния и добавляли 20—25 мл дистиллированной воды. В полученном растворе концентрацию хлор-иона определяли амперометрическим титрованием раствором нитрата серебра*. Одновременно известными спектрофотометрическими методами определяли соотношение компонентов в экстрагируемом ионном ассоциате. Оно равно 1 : 1 и не изменяется с изменением кислотности водной фазы. Таким образом, суммарный заряд образующегося хлоридного комплексного аниона галлия равен единице.

Полученные результаты приведены в таблице и представляют собою среднее из трех параллельно проведенных опытов.

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

Краситель	Растворитель	Кислотность водной фазы	Содержание галлия в экстракте $г-ион/л$	Содержание хлор-иона в экстракте $г-ион/л$	Отношение Ga : Cl-	Состав извлекаемого в органическую фазу хлоргаллат-аниона
Бриллиантовый зеленый	Дихлорэтан бензол (4 : 6)	4 н. HCl	$2,46 \cdot 10^{-6}$	$6,82 \cdot 10^{-6}$	1 : 2,8	$[Ga(OH)Cl_3]^-$
		5 н. HCl	$2,51 \cdot 10^{-6}$	$6,60 \cdot 10^{-6}$	1 : 2,6	$[Ga(OH)Cl_3]^-$
		6 н. HCl	$2,90 \cdot 10^{-6}$	$9,30 \cdot 10^{-6}$	1 : 3,2	$[Ga(OH)Cl_3]^-$
		7 н. HCl	$2,59 \cdot 10^{-6}$	$9,70 \cdot 10^{-6}$	1 : 3,9	$[GaCl_4]^-$
		8 н. HCl	$1,90 \cdot 10^{-6}$	$7,92 \cdot 10^{-6}$	1 : 4,2	$[GaCl_4]^-$
Метиловый зеленый	Бензол	5 н. HCl	$6,04 \cdot 10^{-6}$	$15,40 \cdot 10^{-6}$	1 : 2,5	$[Ga(OH)Cl_3]^-$
		6 н. HCl	$3,43 \cdot 10^{-6}$	$10,83 \cdot 10^{-6}$	1 : 3,2	$[Ga(OH)Cl_3]^-$
		7 н. HCl	$2,57 \cdot 10^{-6}$	$9,23 \cdot 10^{-6}$	1 : 3,6	$[GaCl_4]^-$
Бриллиантовый зеленый	Бензол	4 н. HCl	$3,59 \cdot 10^{-6}$	$9,24 \cdot 10^{-6}$	1 : 2,6	$[Ga(OH)Cl_3]^-$
		5 н. HCl	$2,41 \cdot 10^{-6}$	$7,85 \cdot 10^{-6}$	1 : 3,1	$[Ga(OH)Cl_3]^-$
		6 н. HCl	$2,80 \cdot 10^{-6}$	$8,20 \cdot 10^{-6}$	1 : 2,9	$[Ga(OH)Cl_3]^-$
		7 н. HCl	$2,54 \cdot 10^{-6}$	$10,04 \cdot 10^{-6}$	1 : 4,1	$[GaCl_4]^-$
		8 н. HCl	$2,76 \cdot 10^{-6}$	$10,03 \cdot 10^{-6}$	1 : 3,7	$[GaCl_4]^-$

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



Обращает на себя внимание и то обстоятельство, что степень извлечения указанного гидроксокомплекса находится в четкой зависимости от природы экстрагента, о чем говорят приведенные на рисунке кривые светопоглощения исследуемых экстрактов. Определение фактора извлече-

* Предварительно было установлено, что в исследуемом интервале кислотности использованные органические растворители не экстрагируют соляную кислоту или ее простую соль с катионом реагента.

ния галлия (⁵) при использовании бинарной смеси бензол-дихлорэтан показало, что ионный ассоциат гидрохлорид-галлия с катионом основного красителя МЗ практически полностью извлекается из б. н. по HCl водной фазы (кривая 1).

Подтвердить образование более гидролизированных анионов галлия не удалось, поскольку для этого пришлось бы провести экстракцию галлия при кислотности ниже 4 н. HCl, что ввиду низкой степени извлечения галлия не позволило бы сделать определенные выводы.

Сопоставление описанных результатов с ранее полученными для сурьмы (¹⁻⁵) указывает на относительно меньшую склонность хлоргаллат-аниона к гидролизу. Образующийся гидрохлорид-анион галлия достаточно хорошо извлекается в органическую фазу в виде ионного ассоциата с катионом основного красителя.

Ереванский государственный университет
и Институт неорганической химии
Академии наук Армянской ССР

Հայկական ՍՍՀ ԳԱ քղաղից-անդամ Վ. Մ. ԹԱԻԼԱՅԱՆ, Ա. Ն. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

Հիմնային ներկանյութերով գալիումի էստրակցիայի էմիզի
վրա քվոնային ազդեցության մասին

Ուսումնասիրված է հիմնային ներկանյութի կատիոնի հետ (մեթիլ կանաչ, բրիլյանտ կանաչ) իոնական ասոցիատի ձևով օրգանական ֆազ լուծաճանվող գալիումի քլորիդային անիոնային կոմպլեքսի բաղադրությունը Ցույց է արված, որ $[GaCl_4]^-$ բաղադրություն ունեցող գալիումի անիոնային կոմպլեքսը լուծաճանվում է օրգանական լուծիչներով (բենզոլ, բենզոլ-դիքլորիթան) 7,0—8,0 ն. ըստ աղաթթվի ջրային ֆազից:

Թթվությունն իջեցնելիս իոնական ասոցիատ գոյացնելուն մասնակցում է $[Ga(OH)Cl_3]^-$ հիդրօքսոկոմպլեքս անիոնը:

Նկ. 1, աղյուսակ 1, գրական անուն 6:

ЛИТЕРАТУРА — ԿՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, ДАН Арм. ССР, т. 53, № 4 (1971). ² В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, Арм. хим. ж., т. 26, № 2 (1973). ³ В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян и Л. А. Манучарян, Успехи аналитической химии, Изд. «Наука», М., с. 188—191, 1974. ⁴ В. М. Тараян и Ж. М. Арстамян, Арм. хим. ж., т. 27, № 7 (1974). ⁵ В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, Ученые записки ЕГУ, № 3, с. 88—93 (1974). ⁶ И. А. Блюм, Экстракционно-фотометрические методы анализа, стр. 34, М., 1970.