

УДК 543.066

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН Армянской ССР В. М. Тараян.

Ф. В. Мирзоян, Ж. В. Саркисян

Особенности экстракции перренат-иона основным красителем акридиновым оранжевым

(Представлено 15/VI 1976)

Ранее было установлено, что при экстракционно-фотометрическом определении микрограммовых количеств некоторых элементов основными красителями, одновременно с образующимся трехкомпонентным соединением, в органическую фазу извлекается и простая соль реагента-красителя (1^{-2}). При этом была показана зависимость соэкстракции от основных факторов: кислотности среды, концентрации реагента-красителя и анионного лиганда, а также от природы органического растворителя. Следовало дополнить ранее проведенные исследования изучением влияния природы основного красителя на явление соэкстракции. Данная статья посвящена изучению особенностей экстракции в системе перренат-ион, основной краситель акридиновый оранжевый (АО)-органический растворитель.

Запасной раствор перрената натрия готовили растворением соответствующей навески в дистиллированной воде. Его титр устанавливали гравиметрически, хлоридом тетрафениларсония.

Раствор АО готовили растворением навески препарата в рассчитанном объеме дистиллированной воды. Кислотность водной фазы регулировали фосфорной кислотой. Оптическую плотность (ОП) экстрактов измеряли на спектрофотометре СФ—4А, а рН водной фазы—стеклянным электродом с помощью потенциометра ЛПУ-01. В качестве экстрагентов были использованы: 1,2-дихлорэтан, этилацетат и смесь дихлорэтана с ацетоном (1:1). Экстракцию проводили в пробирках емкостью 25 мл с притертыми пробками, в которые вводили определенные количества рабочего раствора перрената натрия, растворов H_3PO_4 и АО, объем водной фазы доводили до 10 мл и встряхивали в течение 1 минуты с равным объемом органического растворителя. После разделения фаз экстракты фотометрировали при длине волны 500 нм, и измеряли рН водной фазы. Оптическая плотность «холостых» опытов практически равнялась нулю.

При изучении влияния кислотности были использованы растворы АО трех различных концентраций (рис. 1,а). Из приведенных данных

следует, что ОП дихлорэтановых экстрактов перрената АО в зависимости от рН, развивается почти одинаково, т. е. максимальное извлечение образующегося соединения при указанных концентрациях АО имеет место в интервале рН 1,0—2,5. В отличие от ранее исследованных систем (1—7) в рассматриваемом случае сдвиг рН области насыщения при изменении концентрации реагента не наблюдается. Это, по-видимому, объясняется природой основного красителя АО, не подвергающегося

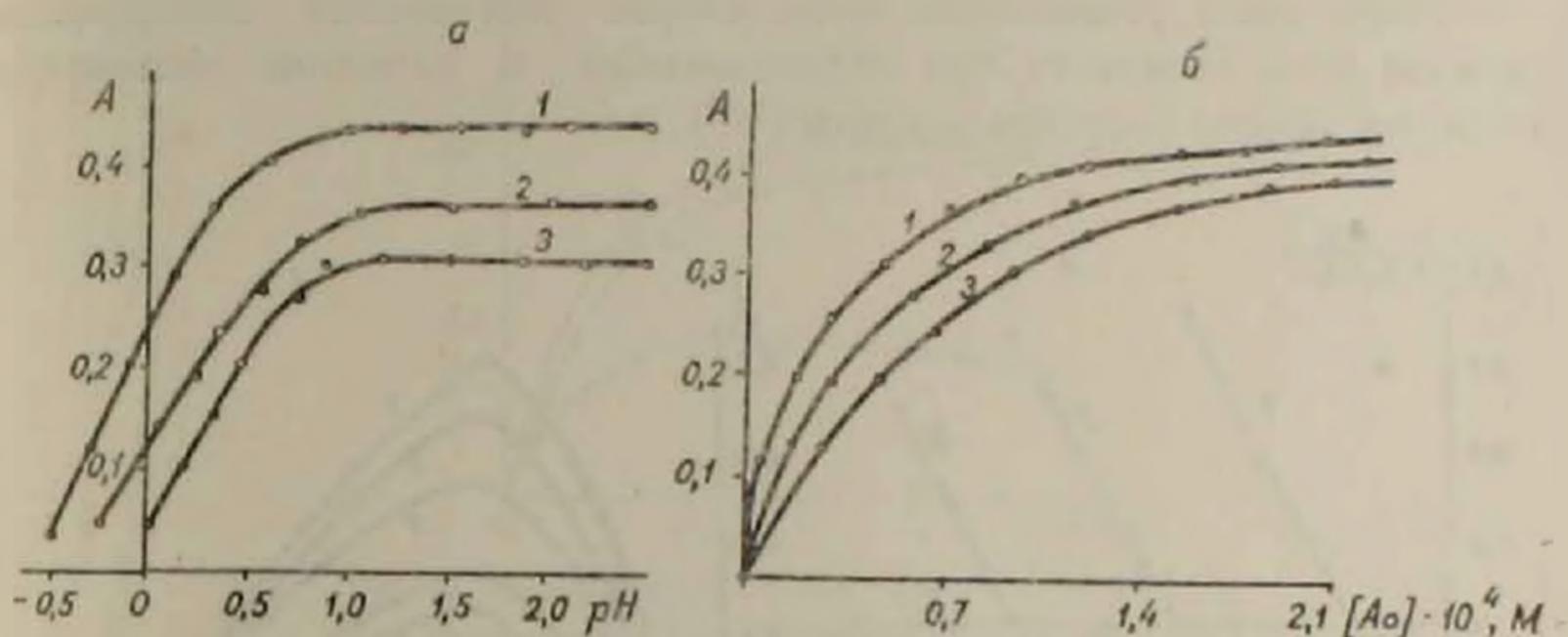


Рис. 1. Зависимость оптической плотности дихлорэтановых экстрактов от кислотности (а) и концентрации реагента-красителя (б) в водной фазе.

$$[\text{ReO}_4^-] = 1,075 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л.}, \quad \nu = 0,5 \text{ см}$$

$$\text{а) } [\text{АО}], \text{ М: } 1 - 4 \cdot 10^{-4} \text{ М; } 2 - 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ М; } 3 - 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ М}$$

$$\text{б) рН: } 1 - 2,20; 2 - 1,0; 3 - 0,5$$

при изучаемых значениях рН, протонизации. Спад ОП области насыщения при уменьшении концентрации АО от $4 \cdot 10^{-4}$ до $0,66 \cdot 10^{-4}$ М объясняется недостаточной экстракцией перренат-иона. Дальнейшее увеличение концентрации АО не приводит к росту ОП области насыщения.

Влияние концентрации АО на светопоглощение дихлорэтановых экстрактов изучали при различной кислотности водной фазы в пределах рН 0,5—2,2. Из приведенных на рис. 1, б данных следует, что область насыщения наблюдается при $> 1 \cdot 10^{-4}$ М концентрации АО. Следует отметить, что во всех изученных условиях дихлорэтановые экстракты, соответствующих областей насыщения, обладают одинаковым значением ОП ($\sim 0,4$), что указывает на постоянное отношение компонентов в извлекаемом при различных условиях, трехкомпонентном соединении. Последнее было подтверждено методами сдвига равновесия (рис. 2, а) и изомолярных серий (рис. 2, б). Из рис. 2 следует, что отношение компонентов ($\text{ReO}_4^- : \text{АО}$) в экстрагируемом соединении равно 1 : 2*. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что это отношение компонентов, наблюдается как при относительно высокой кислотности (рН 0,5) и наличии в водной фазе более высокой концентрации АО, так и при значительно более низкой кислотности (рН 2,2), когда оптимальная концентрация красителя сравнительно ниже.

* Анализ спектров поглощения соответствующих экстрактов, подтвердил однозарядность применяемого органического катиона (АО).

Таким образом данные, полученные двумя различными спектрофотометрическими методами однозначны. По-видимому, в органическую фазу одновременно с перренатом АО извлекается и простая соль реагента-красителя.

Выбор органического растворителя, для систем, подобных рассматриваемой, весьма ограничен поскольку многие из них как спирты, нитробензол и др. не пригодны из-за значительного извлечения ими простых солей основных красителей.

Ранее была установлена возможность подавления соэкстракции простой соли красителя при использовании в качестве экстрагента сложных эфиров уксусной кислоты (4-6).

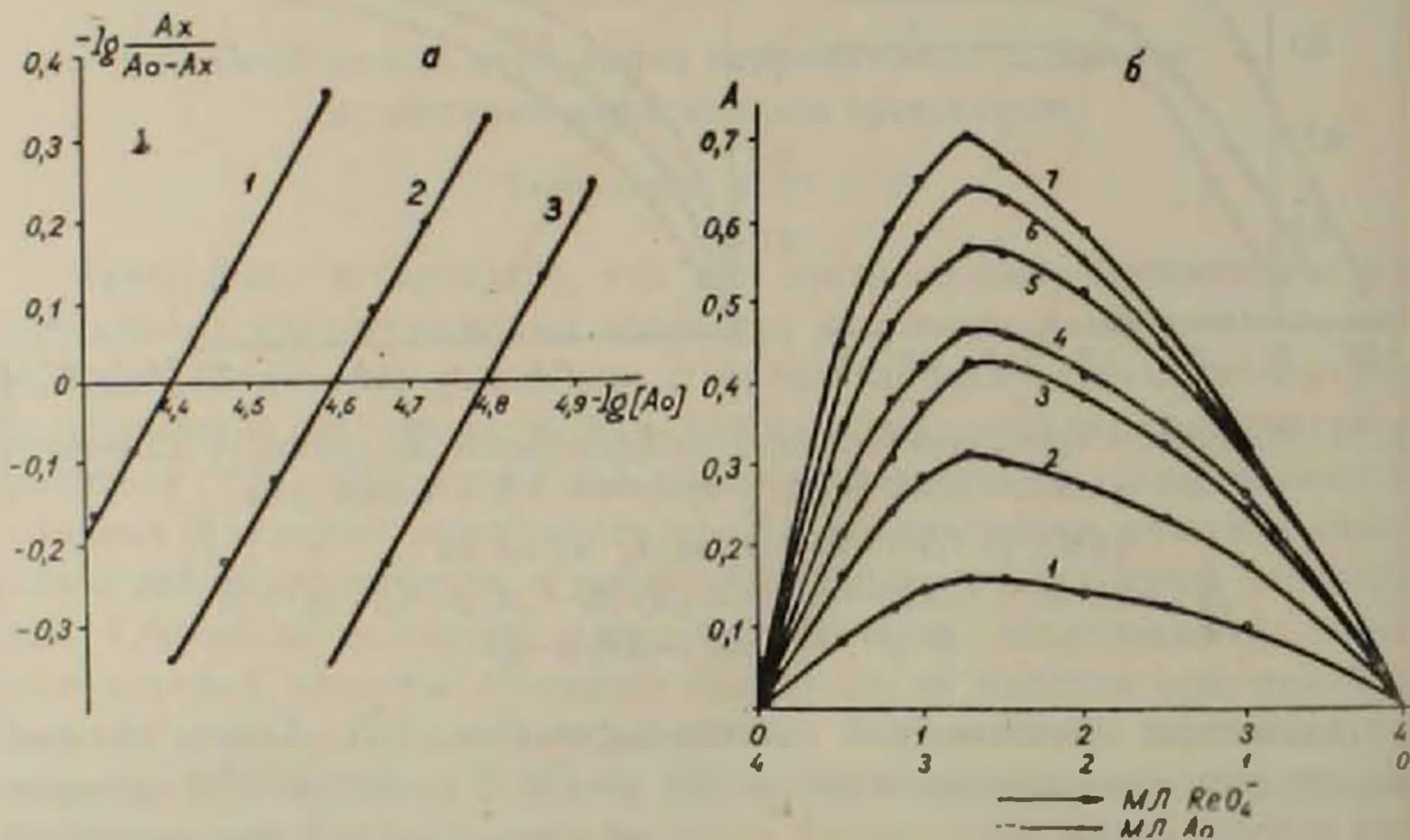


Рис. 2. Определение мольного отношения компонентов и экстрагируемого перрената АО методами сдвига равновесия (а) и изомолярных серий (б).

а) pH: 1—0,5; 2—1,0; 3—2,2

$n = \operatorname{tg} \alpha = AO : ReO_4^- = 2.$

б) 1,2,4,6—pH 1,0; 3,5—pH 0,5; 7—pH 2,2

$\sum [AO] + [ReO_4^-], M: 1-2,15 \cdot 10^{-5}; 2-4,30 \cdot 10^{-5}; 3,6,7-8,60 \cdot 10^{-5};$

4— $6,45 \cdot 10^{-5}; 5-1,72 \cdot 10^{-4}.$

В данном исследовании были использованы: этилацетат, бутилацетат, изоамилацетат и изообъемная смесь дихлорэтана с ацетоном. Бутилацетат и изоамилацетат даже при варьировании концентрационных условий в широком интервале практически не извлекают образующийся ионный ассоциат и поэтому не пригодны для объективной оценки их влияния. Результаты изучения зависимости оптической плотности экстрактов от концентрации АО (при pH—2,2), с использованием трех различных экстрагентов: дихлорэтана, изообъемной смеси дихлорэтана с ацетоном и этилацетата приведены на рис. 3.

Меньшая оптическая плотность этилацетатных экстрактов (рис. 3, кривая 1) по сравнению с ОП дихлорэтан-ацетонового (рис. 3, кривая 2) и дихлорэтанового экстрактов (рис. 3, кривая 3) говорит об отсут-

ствии соэкстракции простой соли АО. Одновременно был определен фактор извлечения перрената АО указанными экстрагентами. Он оказался равным 0,74, 0,82 и 0,90 соответственно. При 100% извлечении оптическая плотность этилацетатного экстракта могла бы быть равной 0,23, дихлорэтан-ацетонового-0,46 и дихлорэтанового-0,45. Это позволяет принять, что применением этилацетата происходит практически пол-

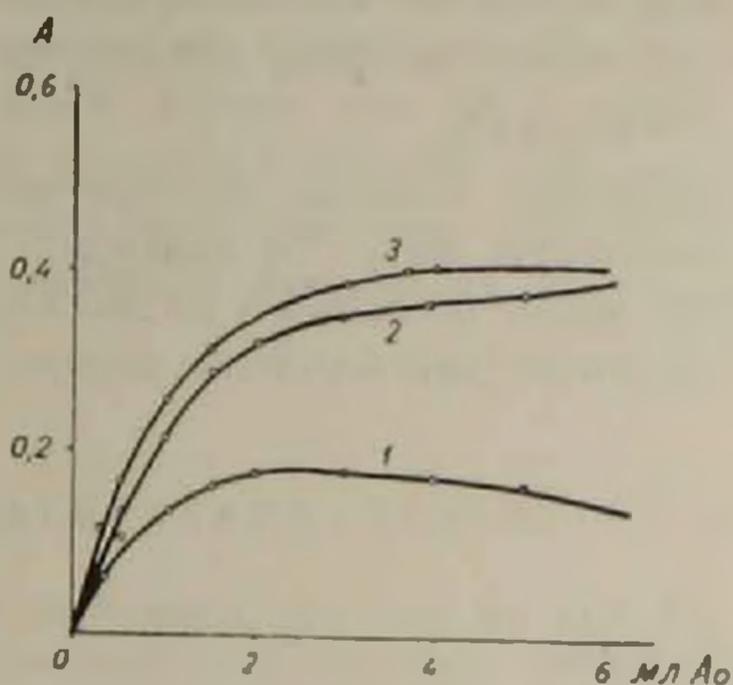


Рис. 3. Зависимость оптической плотности экстрактов от концентрации реагента-красителя в водной фазе.

Экстрагент: 1—этилацетат; 2—дихлорэтан-ацетон (1 : 1); 3—дихлорэтан

$[ReO_4^-] = 1,075 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л; pH 2,2; $v = 0,5$ см

$[AO]_{исх.}$, М: 1 — $1,65 \cdot 10^{-3}$; 2 — $1,075 \cdot 10^{-4}$

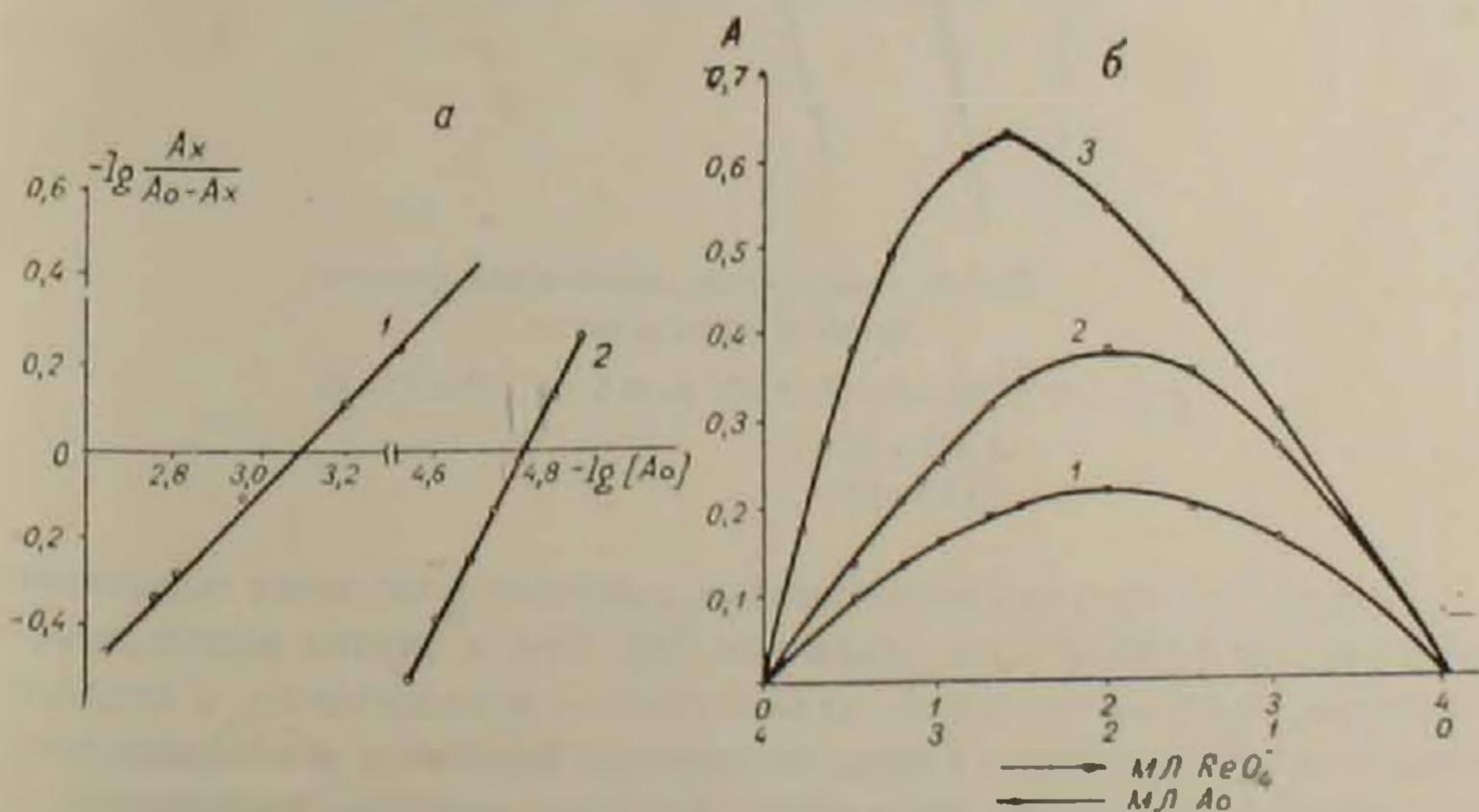


Рис. 4. Определение мольного отношения компонентов в экстрагируемом перренате АО методами сдвига равновесия (а) и изомолярных серий (б).

Экстрагенты: а) 1—этилацетат; 2—дихлорэтан-ацетон 1 : 1.

pH 2,2; $n = \text{tg} z = AO : ReO_4^-$; 1—1,0; 2—2,0.

б) 1, 2—этилацетат, 3—дихлорэтан-ацетон (1 : 1)

1—pH 1,0; 2, 3—pH 2,2

$\Sigma [AO] + [ReO_4^-]$; М: 1, 2 — $3,64 \cdot 10^{-4}$; 3 — $0,86 \cdot 10^{-4}$

ное подавление соэкстракции простой соли красителя. Последнее было подтверждено методами сдвига равновесия (рис. 4, а) и изомолярных серий (рис. 4, б), согласно которым отношение компонентов в исследуемом ионном ассоциате для этилацетатного экстракта равно 1 : 1, а для дихлорэтан-ацетонового и дихлорэтанового 1 : 2.

По-видимому, при использовании в качестве экстрагента дихлорэтана, одновременно с перренатом АО сольватруется и простая соль реагента-красителя и в органическую фазу извлекается смешанный сольват $R^+ReO_4^-R^+X^- \cdot \cdot \cdot nC_2H_4Cl_2$.

Изучено сольватирующее влияние дихлорэтана по отношению к извлекаемому в органическую фазу соединения. По данным рис. 5 (кривая 1), сольватное число последнего по дихлорэтаноу (с использованием в качестве инертного растворителя четыреххлористого углерода), равно 5.

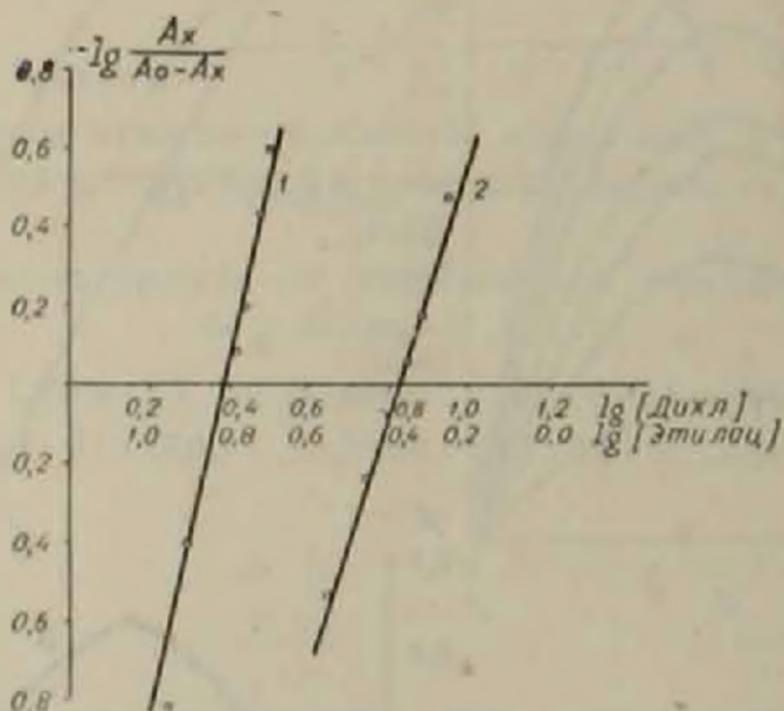


Рис. 5. Графическое определение степени влияния этилацетата.

$pH=1.0$, $[AO]=5 \cdot 10^{-3}$ М, $v=0,5$ см. $[ReO_4^-]$, М:
 1 — $1,075 \cdot 10^{-3}$;
 2 — $2,150 \cdot 10^{-3}$

Замена дихлорэтана этилацетатом приводит к полному подавлению соэкстракции простой соли красителя АО. Так, в случае использования в качестве экстрагента смеси дихлорэтана с этилацетатом, с возрастанием доли этилацетата в смеси, оптическая плотность соответствующих экстрактов закономерно снижается. Степень влияния этилацетата на оптическую плотность дихлорэтановых экстрактов иллюстрирована рис. 5 (кривая 2). Из приведенных данных следует, что на фоне дихлорэтана сольватное число по этилацетату равно 3.

Ереванский государственный университет
 Институт общей и неорганической химии
 Академии наук Армянской ССР

Ակրիդինային օրանժ հիմնային ներկանյութով պերոենատ իոնի էֆստրակցիայի
առանձնահատկությունները

Ուսումնասիրվել է պերոենատի էֆստրակցիան ալրիդինային օրանժ (ԱՌ) հիմնային ներկանյութով կախված ջրային ֆազի թթվությունից, ԱՌ-ի կոնցենտրացիայից և օրգանական լուծիչի բնույթից:

Թթվության իջեցման, ինչպես նաև ԱՌ-ի կոնցենտրացիայի մեծացման դեպքում օպտիկական խտության կրկնակի աճը պայմանավորված է ներկի հասարակ աղի հարակից էֆստրակցիայով: Վերջինս ճնշվում է դիբլորեթանը էթիլացետատով փոխարինելիս: Որոշված են համապատասխան սովատային թվերը:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, Арм. хим. ж., т. 26, 903 (1973). ² В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, ДАН Арм. ССР, т. 56, 239 (1973). ³ В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, стр. 65 (1973). ⁴ В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, Ж. В. Саркисян, Арм. хим. ж., т. 27, 825 (1974). ⁵ В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, С. П. Лебедева, В. В. Бигресс, Ю. А. Золотов, ЖАХ, т. 29, 2372 (1974). ⁶ В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, Ж. В. Саркисян, Арм. хим. ж., т. 28, 985 (1975). ⁷ В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, Ж. В. Саркисян, Арм. хим. ж., т. 28, 992 (1975).