

УДК 546.683+547.86

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН Армянской ССР В. М. Тараян  
 Ф. В. Мирзоян, Ж. В. Саркисян, Ж. М. Арстамян

К особенностям экстракции хлорталлат-аниона

(Представлено 29/X 1979)

Известно, что реакционноспособной формой по отношению к катиону основного красителя (ОК) является  $\text{TlCl}_2^-$  — анион, который образует с ОК хорошо экстрагирующиеся ионные ассоциаты. Характерно, что экстракция этих соединений обычно осуществляется из сравнительно кислых по  $\text{HCl}$  растворов (1). Замена соляной кислоты смесью  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{KCl}$  позволила установить возможность количественного извлечения таллия (III) также и из слабокислых сред, если одновременно регулируется концентрация реагента-красителя (2).

В настоящем исследовании проведено изучение процесса извлечения хлорталлата ОК в зависимости от кислотности, при различной исходной концентрации хлорид-иона и постоянной концентрации ОК. При этом преследовалась цель выяснить вопрос, имеющий сугубо теоретический интерес: как изменяется состав извлекаемого хлорталлат-аниона в зависимости от кислотности среды и концентрации хлорид-иона. Этому могла бы способствовать легкая гидролизуемость солей таллия (3), тем более, что возможность экстракции гидроксокомплексных анионов в виде их ионных ассоциатов с ОК ранее была описана (4-11).

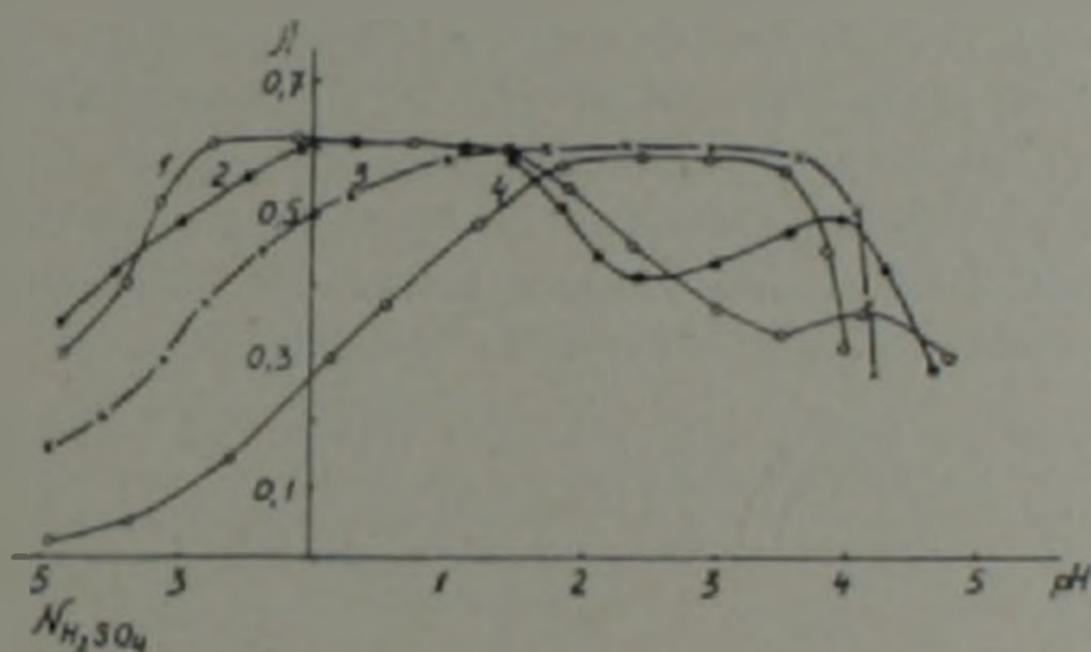
В качестве ОК использован краситель трифенилметанового ряда метиловый зеленый (МЗ).

*Реагенты и аппаратура.* Запасной раствор таллия (I) готовили растворением сульфата таллия (I), марки «ч» в определенном объеме дистиллированной воды. Титр раствора устанавливали броматометрически (12-13). Разбавлением этого раствора получали растворы заданной концентрации. Окисление таллия (I) проводили хлорной водой в солянокислой среде.

Раствор красителя готовили растворением навески препарата марки Reanal (Colour Index № 42590) в рассчитанном объеме дистиллированной воды. В связи с некоторой его неустойчивостью во времени использовали только свежеприготовленные растворы красителя. Кислотность регулировали серной кислотой, хлорид-ионы вводили в виде хлорида калия.

Оптическую плотность (ОП) экстрактов измеряли спектрофотометром СФ-4А, а рН равновесной водной фазы — стеклянным электродом (потенциометр ЛПУ-01). В качестве наиболее подходящего органического растворителя, извлекающего таллий однократной экстракцией практически полностью и не экстрагирующего простую соль МЗ, был использован бензол. Экстракционное равновесие устанавливалось за 1 мин. Оптическая плотность бензольных экстрактов остается постоянной длительное время.

*Влияние кислотности и [КСl] на экстракцию таллия* Была изучена зависимость ОП исследуемых экстрактов от кислотности среды, при различных исходных концентрациях хлорид-иона и постоянной концентрации реагента-красителя. Результирующие данные приведены на рисунке.



Зависимость ОП исследуемых экстрактов от кислотности среды.

$[Tl(III)] = 4,9 \cdot 10^{-5}$  М,  $[MЗ] = 5,1 \cdot 10^{-5}$  М,

$[KCl]$ , М: 1— $10^{-3}$ ; 2— $10^{-2}$ ; 3— $10^{-3}$ ; 4— $10^{-4}$

При снижении исходной концентрации хлорид-иона область оптимальной для извлечения хлорталлата МЗ кислотности смещается в сторону менее кислых сред. Так, при  $1 \cdot 10^{-4}$  М концентрации хлорид-иона эта область включает значения рН от 2 до 3,5 (рисунок, кривая 4). Десятикратное повышение исходной концентрации хлорид-иона расширяет область оптимальной кислотности — рН 1,0—3,7 (кривая 3). При заметно большей кислотности 3 н  $H_2SO_4$  — рН 1,5 (кривая 1) и 1 н  $H_2SO_4$  — рН 1,4 (кривая 2) увеличение исходной концентрации хлорид-иона приводит к максимальному извлечению хлорталлата МЗ. Далее степень извлечения хлорталлата МЗ падает и начиная с рН 2,5 вновь возрастает, достигая максимального значения в области рН 4,0 (кривая 2). Появление «минимума», по-видимому, связано с подавлением экстракции рассматриваемого соединения в результате конкурирующих реакций в водной фазе. Увеличение времени контакта фаз в данном

случае не привело к сглаживанию минимума на кривых 1 и 2, что позволяет считать его равновесным (19).

Возможность количественного извлечения хлорталлата МЗ при весьма различных кислотностях интересна и в дальнейшем может быть использована для повышения избирательности определения таллия (III). С другой стороны, факт извлечения таллия из слабокислых сред, и тем более при заметно малых концентрациях хлорид-иона, наводит на мысль о возможном изменении состава извлекаемого хлорталлат-иона, т. е. о возможности экстракции гидроксхлоридов таллия (III).

*Состав извлекаемого анионного комплекса.* После извлечения хлорталлата МЗ при определенных концентрационных условиях соответствующие экстракты были проанализированы на содержание Тl (III) и хлорид-иона. Методика заключалась в следующем: несколько экстрактов хлорталлата МЗ (условия получения приведены в таблице), содержащих в сумме 80—120 мкг таллия, центрифугированием и продолжительным отстаиванием тщательно отделяли от остатков водной фазы. Затем экстракты выпаривали на водяной бане до сухих остатков, добавляли 5 мл 1,0 N не содержащей хлорид-иона азотной кислоты, и нагревание продолжали до полного обезличивания реагента-красителя\*. Полученные растворы разбавляли водой до 25—30 мл и амперо-

Влияние кислотности водной фазы на состав извлекаемого в органическую фазу анионного комплекса таллия,  $[MЗ] = 5,1 \cdot 10^{-5} M$

Кислотность водной фазы	Степень извлечения, %	Концентрация хлорид-ионов	Содержание в экстракте $z$ -ион $\cdot 10^4$		Отношение $[Tl(III)]:[Cl^-]$	Состав преимущественно извлекаемого в органическую фазу гидрокомплекса таллия
			Tl (III)	Cl <sup>-</sup>		
1,0 N	100	0,01 M	0,49	1,96	1:4,00	[TlCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>
			0,49	2,00	1:4,08	
			0,49	2,00	1:4,08	
pH 1,2	100	0,01 M	0,45	1,21	1:2,69	[Tl(OH)Cl <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>
			0,45	1,20	1:2,67	
			0,44	1,16	1:2,64	
			0,44	1,23	1:2,79	
pH 3,2	75	0,01 M	0,44	1,01	1:2,29	[Tl(OH) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
			0,44	1,01	1:2,29	
			0,59	1,30	1:2,20	
			0,59	1,29	1:2,19	
pH 4,2	83	0,01 M	0,34	0,24	1:0,71	[Tl(OH) <sub>3</sub> Cl] <sup>-</sup>
			0,34	0,24	1:0,71	
			0,47	0,38	1:0,81	

\* Предварительными опытами было установлено, что в описанных условиях потеря хлор-иона не имеет места.

метрическим титрованием  $10^{-4}$  М раствором  $\text{AgNO}_3$  определяли концентрацию хлорид-иона. Параллельно проводили холостой опыт и в полученные результаты вносили поправку. Концентрацию перешедшего в экстракт таллия устанавливали с помощью соответствующего градуировочного графика. При этом, и в особенности при отклонении от оптимальной кислотности, учитывали также фактор извлечения хлор-таллата МЗ.

Состав хлоридного комплекса таллия меняется с изменением концентрации кислоты в водной фазе, а именно, с ее повышением содержание хлорид-иона в экстрагируемом анионном комплексе таллия повышается (таблица).

Полученные данные свидетельствуют о том, что из 1N раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при соответствующей концентрации хлорид-иона извлекается анионный ассоциат, содержащий  $\text{TlCl}_4^-$ -анионный комплекс. С понижением кислотности извлекаются гидроксокомплексы таллия состава  $[\text{Tl}(\text{OH})\text{Cl}_3]^-$  и  $[\text{Tl}(\text{OH})_2\text{Cl}_2]^-$  (рН 1.2—3.2), а при рН 4.2  $[\text{Tl}(\text{OH})_3\text{Cl}]^-$ -анион. При  $10^{-4}$  М концентрации хлорид-иона гидроксокомплекс последнего состава извлекается в области рН 2.5—3.0.

Вышеизложенное позволяет принять, что хлоридные комплексы таллия, как и ранее описанные комплексы сурьмы и таллия ( $4^{-11}$ ), могут извлекаться в органическую фазу и в координационно ненасыщенном по хлорид-иону состоянии.

Ереванский государственный университет  
ИОИХ Академии наук Армянской ССР

Հայկական ՍՍՀ ԳԱ ԳԱԳՐԱԳՐ-ՎԵՐՈՒՄ Գ. Մ. ԲԱՅԱՅԱՆ, Ն. Վ. ՄԻՋՈՑՅԱՆ, Ժ. Վ. ՍԱԲՆՅԱՆ,  
Ժ. Մ. ԱՌԻՏԱՄՅԱՆ

Հիմնային ներկանյութի նեո իոնական ասոցիատի նեոլ էկստրակցիոզ լյուրա-  
չատ իոնի բաղադրություն մասին

Ուսումնասիրվել է հիմնային ներկանյութ մեթիլ կանաչի (ՄԿ) նեո լյուրա-  
չատ իոնի առաջացրած իոնական ասոցիատի էքստրակցիան՝ կախված ջր-  
րաչին ֆազի թթվա-թյունից հիմնային ներկանյութի հաստատուն և լյուրիզ իո-  
նի փոփոխական կոնցենտրացիաների պայմաններում: Քլորիդ-իոնի 0.01 Մ  
կոնցենտրացիայի դեպքում լյուրիզաչատ-իոնի մաքսիմալ կորզում նկատվում է  
ուժեղ թթվային միջավայրում՝ рН 1.5—3 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : Քլորիդ-իոնի կոնցենտ-  
րացիան աստիճանաբար փոքրացնելիս ( $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$  Ն) լյուրիզաչատ-  
իոնի քանակական կորզումը աստիճանաբար է ավելի ու ավելի ցածր թթվաթ-  
յուն պայմաններում (рН 1.5-ից մինչև рН 4.2): Դա հիմք է ապրու ենթա-  
դրելու տարբեր բաղադրամասեր իոնական ասոցիատների էքստրակցիան հե-  
րափոխելու մասին:

Քլորիդ-իոնի 0.01M կոնցենտրացիայի պայմաններում՝ կախված թթվա-  
թյունից, էքստրակցվում են  $[\text{TlCl}_4]^-$  (1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),  $[\text{Tl}(\text{OH})\text{Cl}_3]^-$  (рН=1, 2),

$[Ti(OH)_2Cl_2]^-$  (pH=3.2) և  $[Ti(OH)_3Cl]^-$  (pH=4.2) հիդրոքսո-կոմպլեքսները, որոնց բաղադրությունը հաստատվել է համապատասխան էքստրակցիաներում  $[Ti]:[Cl]$  հարաբերության որոշմամբ

#### ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- <sup>1</sup> В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, В. Ж. Арцруни, Арм. хим. журн., т. 22, № 9 (1969) <sup>2</sup> В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, Ж. В. Саркисян, В. Ж. Арцруни, ЖАХ, т. 32, № 7 (1977). <sup>3</sup> Ю. Б. Яковлев, Ф. Я. Кульба, В. Е. Миронов, в сб.: «Проблемы современной химии координационных соединений», вып. 2, Ленинградский гос. ун-т (1968). <sup>4</sup> В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, ДАН Арм. ССР, т. 53, № 4 (1971). <sup>5</sup> В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, Арм. хим. журн., т. 26, № 2 (1973). <sup>6</sup> В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, Арм. хим. журн., т. 27, № 7 (1974) <sup>7</sup> В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, Л. А. Молучарян, в сб. «Успехи аналитической химии», «Наука», М., 1974. <sup>8</sup> В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, Уч. зап. ЕГУ, № 3 (1974). <sup>9</sup> В. М. Тараян, А. Н. Погосян, ДАН Арм. ССР, т. 62, № 2 (1976). <sup>10</sup> В. М. Тараян, А. Н. Погосян, Ж. М. Арстамян, Арм. хим. журн., т. 30, № 11 (1977). <sup>11</sup> В. М. Тараян, А. Н. Погосян, Ж. М. Арстамян, Арм. хим. журн., т. 31, № 7 (1978). <sup>12</sup> I. M. Kolthoff, Rec. trav. chim., 41, 189 (1922). <sup>13</sup> H. Marshall, I. Soc. chem. Ind., 1, 194 (1900). <sup>14</sup> Л. А. Золотов, Экстракция внутрикомплексных соединений, «Наука», М., 1968.