ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIII, № 11, 1970

УДК 543.062+546.681

ЭКСТРАКЦИЯ АЦИДОКОМПЛЕКСОВ ГАЛЛИЯ НЕКОТОРЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ТИОНИНА

В. М. ТАРАЯН, Е. Н. ОВСЕПЯН и А. Н. ПОГОСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 22 I 1970

Исследована экстракция галогенгаллатов с основными красителями тиазинового ряда: диметилтионином, триметилтионином и тетраметилтионином. Найдены оптимальные условия образования и экстракции соответствующих тройных соединений: кислотность водной фазы, экстрагент, концентрация реагента и т. д.

Определены границы подчиняемости основному закону фотометрии и рассчитаны средние значения мольных коэффициентов светопоглощения экстрактов образующихся ионных ассоциатов) $\bar{\varepsilon}=3{,}2\cdot10^4$, $5{,}5\cdot10^4$ и $8{,}5\cdot10^4$). Различными спектрофотометрическими методами определено мольное отношение анионного комплекса галлия к катиону реагента.

Рис. 5. табл. 3, библ. ссылок 3.

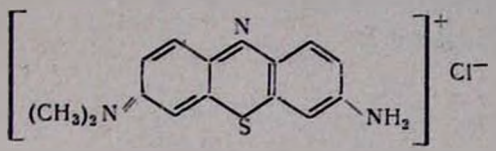
Общеизвестно применение основных красителей для целей экстракционно-фотометрического определения микрограммовых количеств некоторых элементов. В отличие от трифенилметановых и ксантеновых красителей, тиазиновые красители для указанной цели достаточного распространения еще не получили.

Наиболее изученным из них является тетраметилтионин (метиленовый голубой), который образует с хлоргаллат-анионом соединение, экстрагируемое различными органическими растворителями. Извлечение этого тройного соединения из солянокислой среды позволяет определять галлий в широком интервале концентраций, но экстракционное равновесие в системе создается в течение 40 минут, а подготовка проб к определению весьма трудоемка [1].

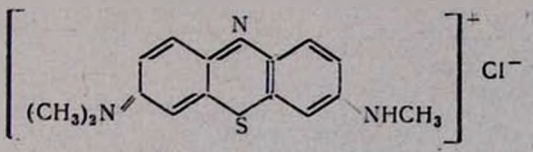
Довольно обстоятельно процесс экстракции хлоргаллата тетраметилтионина изучен и другими авторами [2]. При всей полноте этого исследования обращает на себя внимание значение оптической плотности экстрактов холостых проб. Последнее обстоятельство сужает возможности применения метода для массовых анализов при определении гаммовых количеств галлия.

Настоящее исследование посвящено поиску новых возможностей практического применения тетраметилтионина (МГ) к определению микроколичеств галлия, что, по-видимому, требует установления более оптимальных условий для экстракции хлоргаллата исследуемым основным красителем. Одновременно было проведено и сравнительное изу-

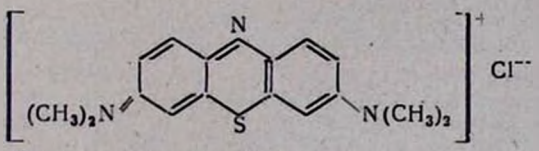
чение реакционноспособности двух других аналогов тетраметилтионина: диметилтионина (азур I) и триметилтионина (азур II).



диметилтионин



триметилтионин



тетраметилтионин

Перечисленные красители далее будут называться: диметилтионин—АЗ I, триметилтионин—АЗ II и тетраметилтионин—МГ. Извлечение образующихся соединений проводили как из солянокислой, так и из сернокислой и бромистоводородной водной фазы.

Экспериментальная часть

Исходные растворы галлия готовили растворением точной навески безводного сернокислого галлия, марки «х. ч». в нескольких каплях концентрированной серной кислоты и разбавляли 6*н* соляной кислотой до соответствующего объема. Титр полученного раствора был проверен косвенно по стандартным алюмосиликатным образцам контрольно-эталонной лаборатории опытного завода ИОНХП АН УССР. Растворы красителей готовили растворением соответствующей навески в 6*н* соляной кислоте.

Экстракция хлоргаллата АЗ I, АЗ II и МГ из солянокислой среды. Из использованных органических растворителей дибромэтан, хлороформ, бромоформ, бензол и его гомологи, трихлорэтилен, эфир, четыреххлористый углерод, хлорбензол и сложные эфиры уксусной кислоты не экстрагируют тройные соединения галлия и простую соль красителя-реагента. Дихлорэтан хорошо извлекает соединение, но оптическая плотность экстракта простой соли реагента оказалась недопустимо высокой. Более применимыми оказались бинарные смеси 1,2-дихлорэтана с некоторыми из названных растворителей (табл. 1).

Сопоставление данных, приведенных в таблице 1, говорит в пользу бинарной смеси дихлорэтан-трихлорэтилен. Для АЗ I эта смесь была применена с отношением компонентов 2:1, в случае же с АЗ II и МГ—та же смесь с отношением 3:2.

Таблица 1

Выбор экстрагента для извлечения хлоргаллата АЗ I, АЗ II и МГ из солянокислой среды

Система	Экстрагент	$D_{хол.}$	$D_{диф.}$
6 *н* HCl [Ga] = $7{,}15 \cdot 10^{-6}$	АЗ I ($\lambda_{макс.}$ = 645 *нм*)		
	дихлорэтан	0,67	0,39
	дихлорэтан : дибромэтан 1 : 1	0,18	0,30
	дихлорэтан : четыреххлористый углерод 3 : 1	0,14	0,26
	дихлорэтан : трихлорэтилен 3 : 1	0,24	0,30
	дихлорэтан : трихлорэтилен 3 : 2	0,06	0,19
	дихлорэтан : бензол 3 : 1	0,20	0,27
	дихлорэтан : хлорбензол 3 : 1	0,29	0,19
	дихлорэтан : трихлорэтилен 2 : 1	0,09	0,24
	АЗ II ($\lambda_{макс.}$ = 655 *нм*)		
	дихлорэтан	0,57	1,1
	дихлорэтан : трихлорэтилен 7 : 3	0,16	0,45
	дихлорэтан : трихлорэтилен 3 : 2	0,07	0,30
	дихлорэтан : дибромэтан 1 : 1	0,10	0,41
	дихлорэтан : хлороформ 1 : 1	0,12	0,39
	дихлорэтан : бромоформ 1 : 1	0,16	0,38
	дихлорэтан : бутилацетат 5 : 1	0,21	0,41
	дихлорэтан : бензол 7 : 3	0,12	0,35
	МГ ($\lambda_{макс.}$ = 655 *нм*)		
	дихлорэтан	0,53	0,77
	дихлорэтан : трихлорэтилен 1 : 1	0,06	0,25
	дихлорэтан : трихлорэтилен 2 : 1	0,24	0,55
	дихлорэтан : трихлорэтилен 3 : 2	0,12	0,61
	дихлорэтан : четыреххлористый углерод 3 : 1	0,28	0,61
	дихлорэтан : четыреххлористый углерод 3 : 2	0,04	0,29
	дихлорэтан : хлороформ 3 : 1	0,64	0,60

С повышением кислотности извлечение соединения в органическую фазу увеличивается при одновременном снижении оптической плотности экстракта «холостого». Наибольшие дифференциальные значения оптической плотности для экстрактов хлоргаллатов исследуемых красителей наблюдаются при экстракции из 5,5—6,5 *н* по соляной кислоте водной фазы (рис. 1, 2, 3). Максимумы на полученных спектрах поглощения наблюдаются при 645 *нм* для соединения АЗ I и при 655 *нм* для соединений с АЗ II и МГ. Оптическая плотность экстрактов «холостых» для АЗ I, АЗ II и МГ равна 0,09; 0,13; 0,12.

Оптимальную концентрацию реагентов в водной фазе определяли методом насыщения. Для АЗ I и АЗ II она оказалась равной $6{,}4 \cdot 10^{-4}$ *М*, а для МГ—$1{,}2 \cdot 10^{-3}$ *М*. Равновесие при экстракции для систем, содержащих АЗ I и АЗ II, достигается в течение 1 минуты. Воспроизводимые данные для системы, содержащей МГ, получаются при встряхивании в течение 5 минут. Практически количественное, однократное извлечение образующегося тройного соединения имеет место при отношении фаз 1:1. Объем каждой из них 10 *мл*.

Прямолинейная зависимость между концентрацией галлия в водной фазе и оптической плотностью экстрактов, содержащих образующиеся ионные ассоциаты, наблюдается в интервале 0,02—1,0 *мкг* для АЗ I, 0,02—4,0 для АЗ II и 0,1—5,0 *мкг* Ga/мл для МГ.

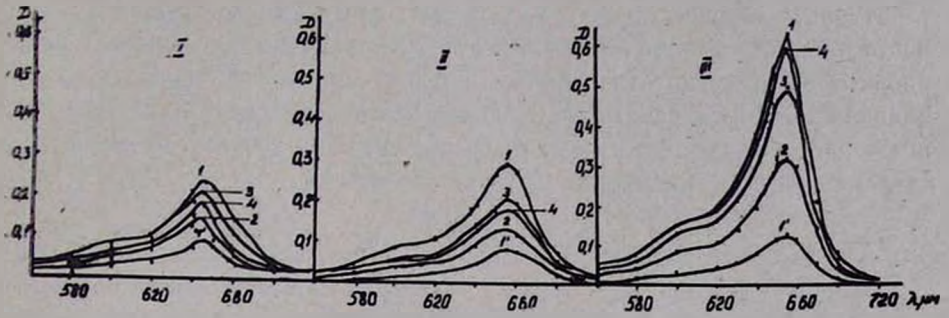


Рис. 1. Спектры поглощения дихлорэтан-трихлорэтиленовых экстрактов хлоргаллата I — АЗ I: 1, 2, 3, 4—6, 4, 5 и 7 *н* HCl; I′ — тоже для экстракта красителя при 6 *н* HCl; [Ga] = $7{,}15 \cdot 10^{-6}$ М, [Кр] = $6{,}4 \cdot 10^{-4}$ М. II — спектры поглощения экстрактов хлоргаллата АЗ II: 1, 2, 3, 4—6, 4, 5, 7 *н* HCl; I′ — тоже для экстракта красителя при 6 *н* HCl; [Ga] = $7{,}15 \cdot 10^{-6}$ М, [Кр] = $3{,}2 \cdot 10^{-4}$ М. III — спектры поглощения экстрактов хлоргаллата МГ: 1, 2, 3, 4—6, 4, 5, 7 *н* HCl; I′ — тоже для экстракта красителя при 6 *н* HCl; [Ga] = $7{,}15 \cdot 10^{-6}$ М, [Кр] = $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ М.

Средние значения кажущихся коэффициентов мольного погашения экстрактов образующихся ассоциатов галлия, рассчитанные на основании данных калибровочного графика, равны: $3{,}2 \cdot 10^4$, $5{,}5 \cdot 10^4$ и $8{,}5 \cdot 10^4$ для АЗ I, АЗ II и МГ, соответственно.

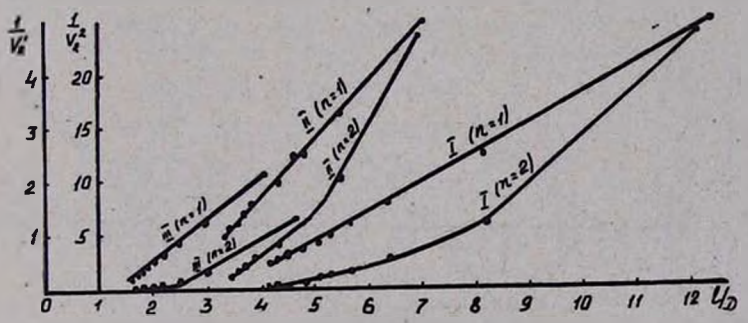


Рис. 2. Определение мольного отношения ацидокомплекса галлия к катиону красителя методом прямой линии Асмуса: I — АЗ I; II — АЗ II; III — МГ, при $n = 1$ функция прямолинейная.

По-видимому, отмеченную разницу в чувствительности исследованных реагентов следует объяснить различной степенью метилирования этих производных тионина. Последовательное замещение атома водорода в аминных группах на метильный радикал повышает молекулярный вес органического катиона и способствует увеличению его гидрофобности.

Мольное отношение катиона реагента к хлоргаллат-аниону в экстрагируемом соединении устанавливали тремя различными спектро-

фотометрическими методами. На изомольной диаграмме состав—оптическая плотность экстремальной точке соответствует отношение компонентов, равное 1:1 (рис. 2). Аналогичные данные были получены методом Асмуса (рис. 3) и методом сдвига равновесия (рис. 4). Согласно литературным данным, более целесообразно при подборе условий, кислотность раствора регулировать кислотой с кислородным анионом, нереакционноспособным по отношению к катиону красителя, а концентрацию аниона-адденда создавать нейтральной солью. Этот прием даст возможность найти наилучшие для данного определения условия и откроет новые возможности повышения избирательности [3].

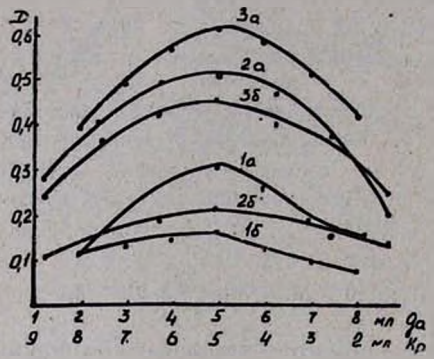


Рис. 3. Определение мольного отношения анионного комплекса галлия к катиону красителя методом изомольных серий: 1а, 1б—АЗ I, суммарная мольная концентрация $1{,}43\cdot10^{-4}$, $7{,}15\cdot10^{-5}$; 2а, 2б — АЗ II, суммарная мольная концентрация $1{,}14\cdot10^{-4}$, $5{,}72\cdot10^{-5}$; 3а, 3б — МГ, суммарная мольная концентрация $1{,}14\cdot10^{-4}$, $1{,}43\cdot10^{-4}$ М.

Поэтому были изучены возможности экстракции галлия из сернокислой среды в присутствии хлорид- или бромид-ионов, а также из бромистоводородной среды.

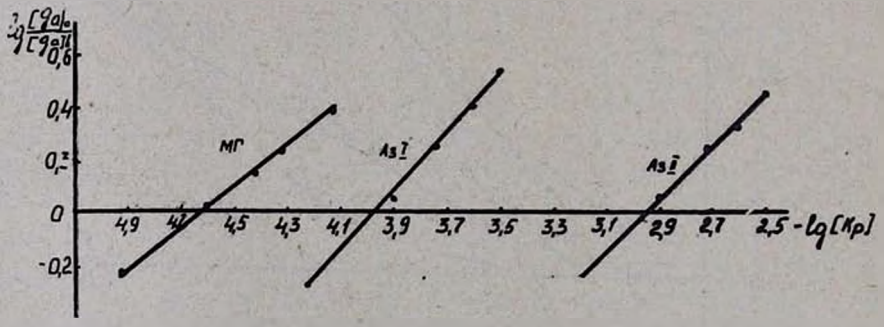


Рис. 4. Определение мольного отношения анионного комплекса галлия к катиону красителя методом сдвига равновесия.

Экстракция галогенгаллата АЗ I, АЗ II и МГ из сернокислой и бромистоводородной среды. Необходимую кислотность создавали добавлением соответствующего количества серной кислоты. Хлор- или бромгаллат-анионы получали добавлением в водную фазу хлорида натрия или бромида калия. При выборе оптимальной концентрации кислоты или лиганда концентрация одного из них поддерживалась постоянной. Наибольшее извлечение соединений хлоргаллата и бромгаллата с МГ наблюдалось при кислотности 6—7 М (рис. 5). Спектры поглощения эк-

страктов аналогичны ранее полученным (рис. 1). Экспериментальные данные, касающиеся выбора наиболее эффективного экстрагента, приведены в таблице 2.

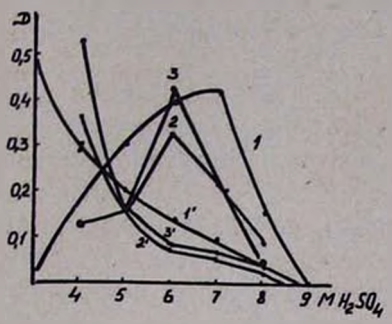


Рис. 5. Зависимость оптической плотности дихлорэтановых экстрактов галогенгаллатов метиленового голубого (среда сернокислая) от кислотности водной фазы: 1 — хлоргаллата [NaCl] = =0,6 М; 1′ — красителя [NaCl]=0,6 М; 2 — бромгаллата [HBr]=0,35 М; 2′ — красителя [HBr]= =0,35 М; 3 — бромгаллата: [KBr] = 0,5 М; 3′ — красителя [KBr]=0,5 М [Ga]=$7{,}15\cdot10^{-6}$ М.

Из данных таблицы 2 следует, что наиболее пригодным экстрагентом для тройного соединения галлия с МГ является дихлорэтан. Однако он извлекает заметное количество простой соли красителя. Использование соответствующих бинарных смесей дихлорэтана с бензолом и некоторыми хлорсодержащими растворителями, как-то: трихлорэтиленом, четыреххлористым углеродом и хлороформом снижает оптическую плотность экстрактов как «холостого» опыта, так и соединения. Поэтому предпочтение было отдано бинарной смеси дихлорэтан—трихлорэтилен (5:1).

Таблица 2

Выбор экстрагентов для извлечения галогенгаллатов МГ из сернокислой и бромистоводородной среды [Ga] = $7{,}15\cdot10^{-6}$ М

Реагент	Система	Экстрагент	$D_{хол.}$	$D_{диф.}$
Метиленовый голубой	NaCl 3,0 М H_2SO_4 7,0 М	дихлорэтан	0,30	0,60
		дихлорэтан : трихлорэтилен 3 : 1	0,07	0,37
		дихлорэтан : трихлорэтилен 3 : 2	0,04	0,15
		дихлорэтан : трихлорэтилен 5 : 1	0,10	0,44
		дихлорэтан : бензол 5 : 1	0,10	0,40
		дихлорэтан : четыреххлористый углерод 5 : 1	0,07	0,35
		дихлорэтан : хлороформ 5 : 1	0,06	0,21
	KBr 0,5 М H_2SO_4 6,0 М	дихлорэтан	0,09	0,44
		дихлорэтан : хлороформ 3 : 1	0,05	0,19
		дихлорэтан : трихлорэтилен 3 : 1	0,03	0,11
	HBr 6,0 М	дихлорэтилен	0,54	0,40
		дихлорэтан : дибромэтан 3 : 1	0,19	0,15
		дихлорэтан : хлороформ 3 : 1	0,30	0,20

Для извлечения бромгаллата метиленового голубого из сернокислой среды был применен дихлорэтан, обладающий явными преимущест-

вами по сравнению с бинарными смесями: дихлорэтан—хлороформ и дихлорэтан—трихлорэтилен.

Данные по экстракции из бромистоводородной водной фазы говорят о том, что этот вариант вряд ли может быть рекомендован как в виду высокого значения холостых, так и по причине низкой оптической плотности экстрактов тройного соединения.

Исследование экстракции хлор- и бромгаллата с АЗ II и АЗ I из сернокислой и бромистоводородной среды показало, что при извлечении соответствующих соединений с АЗ II получаются недопустимо высокие значения для «холостых» опытов, а оптическая плотность тройного соединения экстрактов АЗ I в указанных условиях настолько низка, что не может обеспечить достаточную чувствительность определения. Поэтому для полноты исследования была изучена избирательность экстракции ионных ассоциатов МГ из солянокислой и сернокислой среды (табл. 3).

Таблица 3

Избирательность экстракции хлоргаллата с МГ $[Ga] = 1{,}43 \cdot 10^{-6}$ М

Элемент	Солянокислая среда	Сернокислая среда
	$K = (\text{ион})^*/[GaCl_4^-]$, *мг*	$K = (\text{ион})/[GaCl_4^-]$, *мг*
Al	5200	600
Zn	7000	12000
Ca	87000	3000
Mg	14000	3000
Mn	1200	2500
As(V)	4600	1000
As(III)	4600	100
Sb(V)	80	мешает
Sb(III)	3500	мешает
Cu	300	110
Ni	3000	265
Sc	3100	30
Zn	3300	30
Tl(III)	35	мешает
Te(IV)	15	мешает
Se(IV)	800	150
Y	80	мешает
Co	3000	110
Cd	15000	620
Be	1500	30
Ge	200	мешает
SO_4	4000	—
Au(III)	мешает	мешает
Fe(III)	мешает	мешает

* Концентрация постороннего иона, не мешающая определению.

В отличие от существующего в литературе мнения, избирательность экстракции хлоргаллата метиленового голубого из солянокислой среды значительно выше избирательности извлечения хлоргаллата МГ из сернокислой водной фазы. Экстракция из солянокислой среды имеет и дру-

гие преимущества: сравнительно низкое значение оптической плотности экстрактов «холостых» опытов, легкая и быстрая разделяемость фаз и более высокое дифференциальное значение оптической плотности экстракта соединения благодаря чему чувствительность определения галлия МГ в разработанных условиях не уступает ранее описанным.

Из всего вышеизложенного следует, что из исследованных тиазиновых красителей наибольший практический интерес представляет экстракционно-фотометрическое определение галлия МГ (тетраметилтионином) в солянокислой среде.

ԳԱԼԻՈՒՄԻ ԱՅԻԴԱԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻԱ ԹԻՈՆԻՆԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱԶԱՆՑՅԱԼՆԵՐՈՎ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ, Ն. Ն. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ և Ա. Ն. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Ուսումնասիրված է հալոգենագալատների էքստրակցիան թիազինային շարքի հիմնային ներկերով՝ դիմեթիլթիոնինով, տրիմեթիլթիոնինով, տետրամեթիլթիոնինով։ Գտնված են համապատասխան եռակի միացությունների գոյացման և էքստրակցիայի օպտիմալ պայմանները՝ ջրային ֆազի թթվությունը, էքստրագենտը, ռեագենտի կոնցենտրացիան և այլն։

Որոշված են ֆոտոմետրիայի հիմնական օրենքի ենթարկվելու սահմանները և հաշված են գոյացող իոնական ասոցիատների էքստրակտների լուսակլանման մոլային գործակիցների միջին արժեքները $\Sigma = 3{,}2 \cdot 10^4$, $5{,}5 \cdot 10^4$, $8{,}5 \cdot 10^4$։

Սպեկտրաֆոտոմետրիկ տարբեր հղանակներով որոշված է գալիումի անիոնային կոմպլեքսի մոլային հարաբերությունը ռեագենտի կատիոնին։

ЛИТЕРАТУРА

1. *Хуа-Узюй-жу, Хуасюе тунбао,* 1963, № 3, 183; РЖХ 1964, 22 Г 103.
2. *П. П. Киш, А. М. Букович,* ЖАХ, 24, 1653 (1969).
3. *И. А. Блюм, И. Т. Соловьян, Г. Н. Щебалкова,* Зав. лаб., 27, 950 (1961).