ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVIII, № 12, 1975

УДК 543.70

К ОСОБЕННОСТЯМ ЭКСТРАКЦИИ ПЕРРЕНАТ-ИОНА ОСНОВНЫМ КРАСИТЕЛЕМ—ВИКТОРИЕЙ ГОЛУБОЙ 4R

В. М. ТАРАЯН, Ф. В. МИРЗОЯН и Ж. В. САРКИСЯН

Ереванский государственный университет.
ИОНХ АН Армянской ССР

Поступило 26 III 1975

Исследована экстракция перрената виктории голубой 4R (ВГ4R), в зависимости от концентрации ВГ4R, кислотности среды и природы органического растворителя. Максимальное и постоянное значение оптической плотности бензольных экстрактов определяется величиной pH и концентрацией реагента-красителя. При повышении концентрации ВГ4R «насыщение» наблюдается в более кислой среде и наоборот. Методами сдвига равновесия и изомольных серий установлено, что соотношение компонентов ($n=ReO_4^-$: :ВГ4R) в бензольном экстракте равно 1:2, что обусловлено соэкстракцией простой соли красителя.

Рис. 4, библ. ссылок 8.

Ранее при исследовании экстракции меркуро-, меркури- и перренат-ионов красителем трифенилметанового ряда—метиловым зеленым, было установлено, что в зависимости от концентрационных условий, кислотности среды и природы органического растворителя одновременно с экстракцией ионных ассоциатов перрената и галогеномеркурната метилового зеленого соэкстрагируется и простая соль красителя [1—6]. Указанное явление в некоторой мере должно было бы зависеть и от природы основного красителя. В связи с этим возникла необходимость в проведении аналогичного исследования с использованием других основных красителей.

В качестве наиболее подходящей была избрана система перренат-ион—виктория голубая (ВГ4R)—органический растворитель. Она представляла интерес, поскольку краситель (ВГ4R), подобно метиловому зеленому, принадлежит к трифенилметановому ряду и, следовательно, может проявить аналогичное поведение. Теоретически следовало ожидать, что образование нейтральной молекулы между однозарядным перренат-ионом и катионом красителя должно было бы осуществляться при их отношении, равном 1:1. Однако, согласно авторам, впервые исследовавшим эту систему, это отношение равно 1:2 [7]. Вместе с тем приведенные экспериментальные данные не совсем достаточны для интерпретации химизма соответствующего процесса экстракции.

В настоящем сообщении приводятся результаты изучения химизма экстракции перренат-иона основным красителем—ВГ4R.

Экспериментальная часть

Реагенты и методика работы. Нами применялся 10^{-3} М запасной раствор перрената натрия, приготовленный растворением соответствующей навески в дистиллированной воде. Концентрацию перрената натрия устанавливали гравиметрически—хлоридом тетрафениларсония. Рабочие растворы необходимой концентрации приготовляли разбавлением заласного раствора. Раствор ВГ4R готовили растворением навески препарата в рассчитанном объеме горячей дистиллированной воды. Оптическую плотность экстрактов измеряли на спектрофотомертре СФ-4А, а pH водной фазы—стеклянным электродом на потенциометре ЛПУ-01. В качестве органических растворителей были использованы бензол, бутиловый и изоамиловый эфиры уксусной кислоты.

Экстракцию проводили в пробирках емкостью 25 *мл* с притертыми пробками, в которые вводили определенное количество стандартного раствора $NaReO_4$. Кислотность водной фазы регулировали добавлением H_2SO_4, затем вводили необходимое количество 0,1 или 0,01% раствора ВГ4R, доводили объем до 5 *мл* (в некоторых опытах до 10 *мл*) и встряхивали 1 мин. с равным объемом органического растворителя. После разделения фаз измеряли оптическую плотность экстрактов при длине волны 610 *нм* [7]. Параллельно ставили холостые опыты.

Влияние кислотности водной фазы и концентрации реагента-красителя на оптическую плотность бензольных экстрактов перрената ВГ4R. При изучении влияния pH на светопоглощение бензольных экстрактов были использованы растворы ВГ4R двух различных концентраций (рис. 1 а).

Из приведенных данных следует, что оптическая плотность бензольных экстрактов, представленная в виде обычных «кривых насыщения», в зависимости от pH развивается неодинаково. При $2 \cdot 10^{-4}$ М концентрации ВГ4R максимальное для данных условий и постоянное значение оптической плотности достигается при значении pH, равном 0,4, и далее не изменяется. Снижение концентрации красителя в пять раз сдвигает начало области насыщения до pH 1.

Таким образом, максимальное и постоянное значение оптической плотности бензольных экстрактов находится в зависимости как от pH, так и от концентрации реагента-красителя. С повышением концентрации ВР4R «насыщение» наступает в более кислой среде и наоборот.

Влияние концентрации ВГ4R на светопоглощение бензольных экстрактов изучали при трех различных кислотностях водной фазы—2 *н* H_2SO_4, 1 *н* H_2SO_4 и pH 2. Из приведенных на рис. 1б данных следует, что область насыщения при 2 *н* и 1 *н* H_2SO_4 (кр. 2,3) наблюдается, начиная с $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ М концентрации ВГ4R в водной фазе (A=0,42). С понижением кислотности водной фазы до pH 2 область насыщения на кривой бензольных экстрактов (кр. 1) проявляется, начиная с $6 \cdot 10^{-5}$ М концентрации ВГ4R (A=0,45—0,46). При этом результаты вполне согласуются с данными, полученными при изучении влияния кислотности,

и представляют практический интерес, т. е. указывают на оптимальный интервал кислотности водной фазы (с pH 2 до 2 *н* H_2SO_4) и концентрации реагента-красителя.

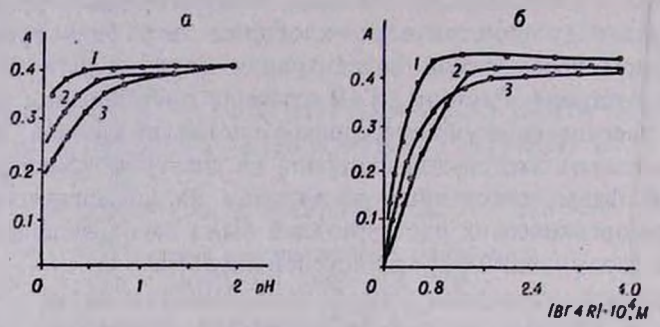

Рис. 1. Влияние кислотности водной фазы (а) и концентрации ВГ4R (б) на оптическую плотность бензольных экстрактов. $[ReO_4^-] = 5{,}4 \cdot 10^{-6}$ М; b=1 *см*, а) [ВГ4R], М: 1 — $2 \cdot 10^{-4}$, 2 — $8 \cdot 10^{-5}$, 3 — $4 \cdot 10^{-5}$; б) 1 — pH 2, 2 — 1 *н* H_2SO_4, 3 — 2 *н* H_2SO_3.

Предварительно было установлено, что в вышеуказанных концентрационных условиях перренат-ион бензолом вовсе не извлекается. Методами реэкстракции и многократной экстракции [8] был определен фактор извлечения перрената ВГ4R бензолом, который оказался равным в среднем 0,82—0,84.

Состав экстрагирующегося соединения. Соотношение компонентов в экстрагируемом бензолом соединении определяли методом сдвига равновесия при различных кислотностях водной фазы—2 *н* H_2SO_4, 1 *н* H_2SO_4 и pH 2 (рис. 2а).

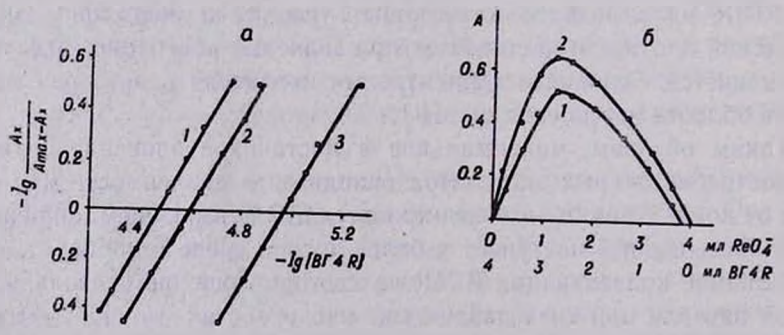

Рис. 2. Определение соотношения компонентов (n = ВГ4R : ReO_4^-) в бензольных экстрактах методами сдвига равновесия (а) и изомольных серий (б). а) 1 — 2 *н* H_2SO_4, 2 — 1 *н* H_2SO_4, 3 — pH 2; $n = \operatorname{tg}\alpha = 2$; б) Σ[ВГ4R] + + $[ReO_4^-] = 0{,}86 \cdot 10^{-4}$ М; b=0,3 *см*. 1 — pH 2, 2 — 1 *н* H_2SO_4.

При этом оказалось, что соотношение компонентов (ВГ4R и перрената) в экстрагируемом соединении равно 2. Следует отметить, что это соотношение компонентов наблюдается как при 2 *н* H_2SO_4 и наличии в

водной фазе более высокой концентрации красителя, так и при pH 2, когда оптимальная концентрация красителя значительно ниже.

Для подтверждения объективности полученных результатов был применен и метод изомольных серий при двух различных кислотностях водной фазы—1*н* H_2SO_4 и pH 2 (рис. 2б).

Из зависимости выхода комплекса от состава водной фазы следует, что экстремальной точке соответствует соотношение компонентов ВГ4R: : ReO_4^- = 2 : 1.

Таким образом, данные, полученные двумя различными спектрофотометрическими методами, однозначны.

Состав твердофазного препарата ионного ассоциата, полученного из водных растворов (при оптимальных условиях), проверенный на содержание C, N и H микроаналитическим методом (C 56,8, N 5,40 H 4,85%), отвечает соотношению компонентов, равному 1:1. При однозарядности перренат-иона следовало бы ожидать такого же соотношения компонентов и в извлекаемом бензолом соединении. Однако вышеприведенные результаты состава экстрагируемого соединения показывают, что при извлечении перрената ВГ4R бензолом, по-видимому, одновременно соэкстрагируется и простая соль красителя.

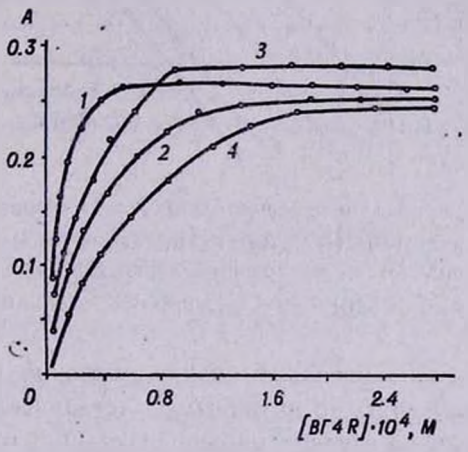

Рис. 3. Влияние концентрации ВГ4R на оптическую плотность бутилацетатных (1, 2) и изоамилацетатных (3, 4) экстрактов. $[ReO_4^-] = 1{,}08 \cdot 10^{-5}$ M, $b = 0{,}5$ *см*. 1,3 — 1 *н* H_2SO_4. 2. 4 — 2 *н* H_2SO_4.

Влияние природы экстрагента. Явление соэкстракции простой соли красителя при извлечении образовавшегося ионного ассоциата, несомненно, в определенной мере зависит и от природы применяемого для экстракции органического растворителя. В вышеописанных опытах был использован бензол, т. е. неполярный растворитель. Поэтому было испытано влияние более полярных органических растворителей, бутил- и изоамилацетатов, на явление соэкстракции*.

Была изучена зависимость значений оптических плотностей соответствующих экстрактов от концентрации реагента-красителя при 1 *н* и 2 *н* H_2SO_4 (рис. 3). Как видно из данных рис. 3, концентрации ВГ4R, необ-

* Предварительно было установлено, что перренат в отсутствие красителя названными растворителями не экстрагируется.

ходимые для максимального извлечения перрената использованными экстрагентами (активными и бензолом), почти соизмеримы. Однако следует отметить, что значения оптической плотности экстрактов, отвечающих максимальному извлечению перрената, в данном случае значительно уступают по величине аналогичным значениям, полученным в случае использования в качестве экстрагента бензола. Одновременно были поставлены опыты по определению фактора извлечения перрената в виде ионного ассоциата с ВГ4R изоамилацетатом (бутилацетатом). Последний оказался равным 0,89—0,90. Оптическая плотность экстрактов в пересчете на 100% извлечение перрената (исходя из значений фактора извлечения и A_{max}) должна была бы отвечать значениям 0,52—0,54 в случае бензола и 0,28—0,29 при использовании активных растворителей.

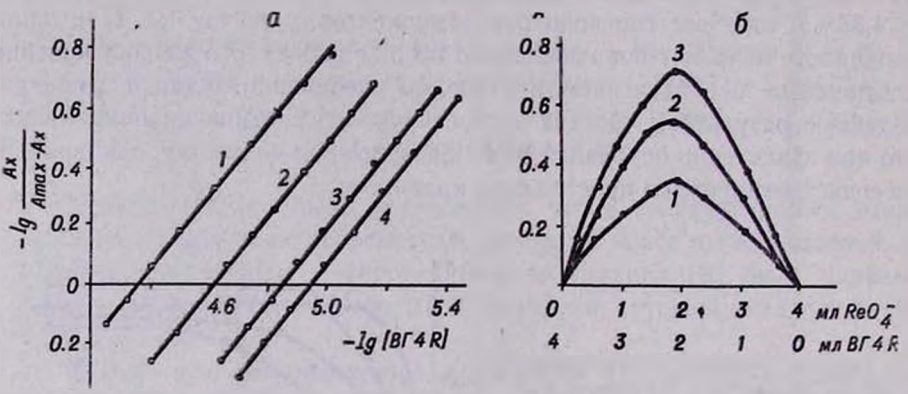

Рис. 4. Определение соотношения компонентов ($n = BГ4R : ReO_4^-$) в изоамилацетатных (1, 2) и бутилацетатных (3, 4) экстрактах методами сдвига равновесия (а) и изомольных серий (б). а) 1, 3 — 2 *н* H_2SO_4, 2, 4 — 1 *н* H_2SO_4; б) $\Sigma\,[BГ4R] + [ReO_4^-] = 0{,}86 \cdot 10^{-4}$ М, $b = 0{,}5$ *см*. 1—2 *н* H_2SO_4, 2, 3—1 *н* H_2SO_4.

Сравнительно низкие значения оптической плотности экстрактов, полученных с активными растворителями, нельзя объяснить величиной фактора извлечения перрената. Они, очевидно, обусловлены подавлением соэкстракции простой соли ВГ4R. Это подтверждается и определением соотношения компонентов в ионном ассоциате, извлеченном бутилацетатом (изоамилацетатом) ($BГ4R:ReO_4^- = 1:1$). Последнее было установлено методами сдвига равновесия (рис. 4 а) и изомольных серий (рис. 4 б).

Таким образом, результаты вышеприведенного исследования, подобно ранее проведенным [1—6], подтверждают, что при экстракции трехкомпонентного соединения исследуемого элемента соэкстрагируется и простая соль красителя. Тем самым находят себе объяснение данные, указывающие на экстракцию ионных ассоциатов со стехиометрическим коэффициентом, отличным от единицы. Наблюдаемое явление нашло подтверждение на примере трифенилметановых красителей (метиловый зеленый, виктория голубая 4R). Несомненный интерес представляют даль-

нейшие исследования указанного явления в зависимости от природы основного красителя, чему и будут посвящены наши дальнейшие сообщения.

ՎԻԿՏՈՐԻԱ ԵՐԿՆԱԳՈՒՅՆ 4R ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹՈՎ ՊԵՐՌԵՆԱՏ-ԻՈՆԻ ԱՐՏԱՀԱՆՄԱՆ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ, Ֆ. Վ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ և Ժ. Վ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է վիկտորիա երկնագույն 4R (Վ64R) ներկանյութի օգնությամբ պերռենատի էքստարկցիան կախված Վ64R-ի կոնցենտրացիայից, միջավայրի բթվայնությունից և օրգանական լուծիչի բնույթից։ Ցույց է տրված, որ բենզոլային էքստրակտների օպտիկական խտության մաքսիմալ և հաստատուն արժեքը պայմանավորված է ինչպես pH-ի մեծությամբ, այնպես էլ ներկանյութի կոնցենտրացիայով։ Վ64R-ի կոնցենտրացիան մեծացնելիս «հագեցումը» նկատվում է ավելի բթվային միջավայրում և հակառակը։ Հավասարակշռության տեղաշարժի և իզոմոլյար սերիաների եղանակնեբով հաստատված է, որ բենզոլային էքստրակտում բաղադրիչների հարաբերությունը (ReO_4^-:Վ64R) հավասար է 1:2, որը պայմանավորված է ներկանյութի հասարակ աղի հարակից էքստրակցիայով։ Այդ մասին են խոսում ջրային ֆազից պինդ վիճակում անջատված Վ64R-ի պերռենատի բաղադրությունը (ReO_4^-:Վ64R=1:1), ինչպես նաև Վ64R-ի պերռենատի էքստարկտնեբի օպտիկական խտության և բաղադրիչների հարաբերության կրկնակի իշեցումը բենզոլը ավելի ակտիվ լուծիչներով (բուտիլացետատ, իզոամիլացետատ) փոխարինելիս։

ON THE PECULIARITIES OF EXTRACTION OF PERRHENATE-ION BASIC DYE OF VICTORIA BLUE 4R

V. M. TARAYAN, F. V. MIRZOYAN and Zh. V. SARKISSIAN

It has been shown, that in extraction of perrhenate of Victoria blue 4R with benzene a simple salt of the dye is coextracted and the relation of the components in the extracted associate is equal to 1 : 2. If instead of benzene a more palar solvent (butyl acetate or amyl acetate) is used coextraction of the simple salt of the dye is decreased.

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, С. П. Лебедева, В. В. Багреев, Ю. А. Золотов*, ЖАХ, 29, 2372 (1974).
2. *В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян*, Арм. хим. ж., 26, 903 (1973).
3. *В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян*, ДАН Арм ССР, 56, 239 (1973).
4. *В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян*, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 65 (1973).
5. *В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, Ж. В. Саркисян*, Арм. хим., ж., 27, 825 (1974).
6. *В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, С. П. Лебедева*, ЖАХ, 26, 1745 (1971).
7. *А. Т. Пилипенко П. П. Киш, И. И. Желтвай*, Укр. хим. ж., 37, 447 (1971).
8. *И. А. Блюм*, Экстракционно-фотометрические методы анализа, Изд. «Наука», М., 1970, стр. 34.