

УДК 543.062+546.681

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

К вопросу о влиянии кислотности на экстракцию хлоргаллата основными красителями

(Представлено 11/VII 1971)

Экстрагирование хлоргаллатов красителей проводят из сильноокислых (6—6,5 н по HCl) растворов. Такие жесткие условия применяются по-видимому, как для предупреждения гидролиза соединений галлия в разбавленных растворах, так и для обеспечения низких значений оптических плотностей холостых опытов.

Согласно литературным данным, некоторые анионные комплексы и, в частности, гидроксокомплексы сурьмы, извлекаются кислородсодержащими органическими растворителями (1—5).

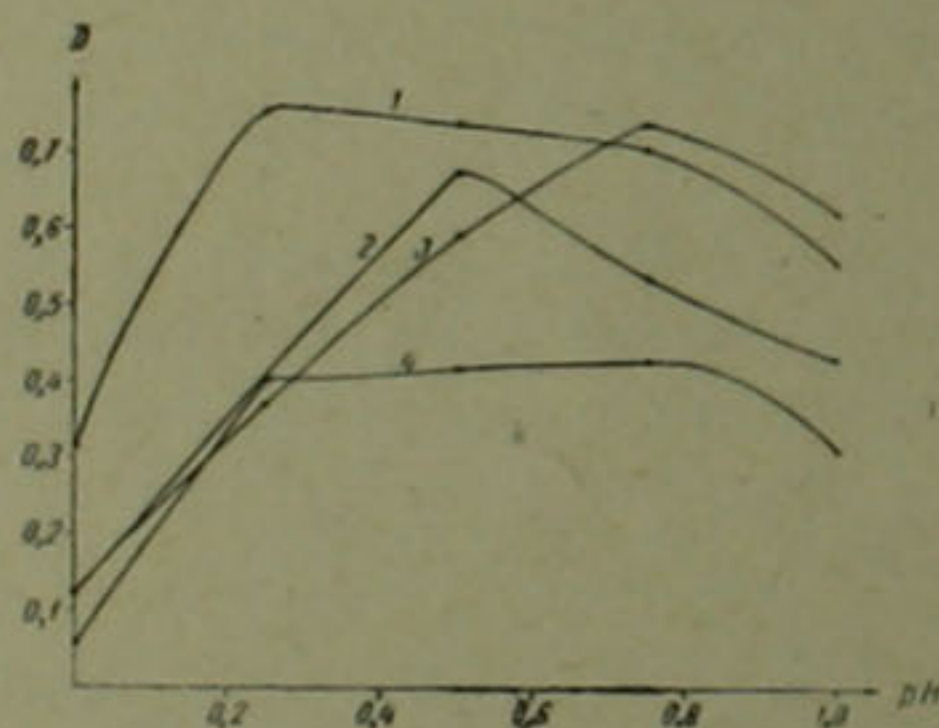


Рис. 1. Зависимость оптической плотности экстрактов хлоргаллата метилового зеленого от pH водной фазы. 1—бензол ($D_{хол} = 0,275$); 2—этилацетат ($D_{хол} = 0,585$); 3—бутилацетат ($D_{хол} = 0,365$); 4—трихлорэтилен ($D_{хол} = 0,375$) $[NaCl] = 5 M$; $[кр.] = 2 \cdot 10^{-4} M$.

$D_{хол}$ приведено для максимального значения $D_{дифференциального}$

В этой связи, представлялось интересным исследовать возможности извлечения галлия основными красителями из водной фазы с относительно низкой концентрацией кислоты.

Для образования соответствующих ионных ассоциатов, в качестве основных красителей были использованы краситель трифенилметанового ряда—метилловый зеленый и тиазиновый краситель метиленовый голубой.

В работе применяли $1,43 \cdot 10^{-4}$ М запасной раствор хлорида галлия, который соответственно разбавлялся дистиллированной водой. Растворы красителей метилового зеленого и метиленового голубого готовили растворением навесок красителей в воде. Концентрацию хлор-иона регулировали добавлением хлорида натрия или хлорида лития. Органические растворители были марки «х.ч.» или «ч.д.а.» и дополнительной очистке не подвергались.

Оптическую плотность экстрактов измеряли на спектрофотометре СФ-4А, равновесные значения рН на потенциометре ЛПУ-01.

Трехкомпонентные соединения хлоргаллата с метиловым зеленым извлекали из водной фазы в интервале значений рН 0—1,0, при 5 М концентрации хлорида натрия различными органическими растворителями или их бинарными смесями. Из них наиболее эффективными оказались: бензол, этилацетат, бутилацетат и трихлорэтилен (рис. 1).

Наивысшей оптической плотностью отличается бензольный экстракт соединения хлоргаллата с метиловым зеленым в интервале рН 0,25—0,5.

Для извлечения соединения хлоргаллата с метиленовым голубым наиболее пригодной оказалась бинарная смесь: дихлорэтан-бензол=1:1 в интервале значений рН 0—0,5 (рис. 2).

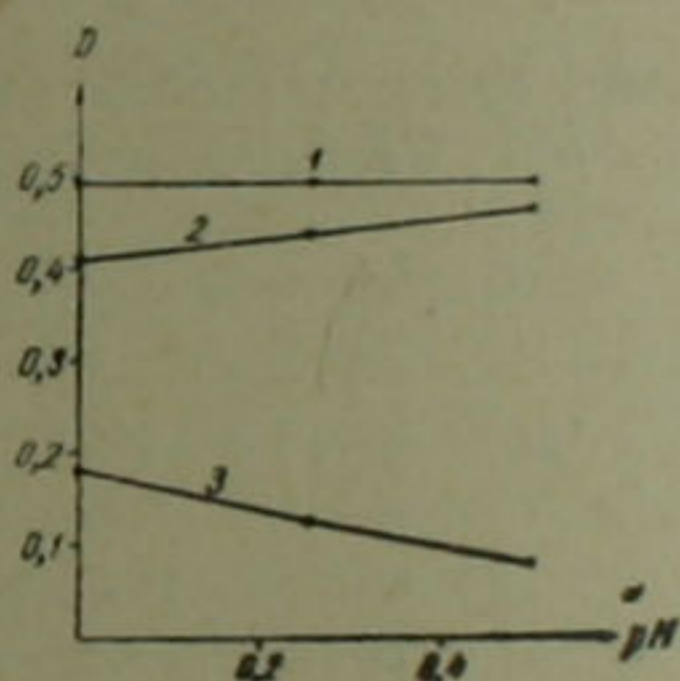


Рис. 2. Зависимость оптической плотности экстрактов хлоргаллата метиленового голубого от рН водной фазы. 1—дихлорэтан-бензол=1:1 ($D_{хол} = 0,218$); 2—дихлорэтантрихлорэтилен=1:1 ($D_{хол} = 0,290$); 3—дихлорэтан-четырёххлористый углерод=1:1 ($D_{хол} = 0,130$).

$D_{хол}$ приведено для максимального значения $D_{дифференциального}$

На рис. 3 показаны спектры поглощения экстрактов хлоргаллата метилового зеленого при рН 0,25—0,5 (кривая 1) и метиленового голубого при рН 0—0,5 (кривая 2). Оба спектра совершенно аналогичны ранее полученным при высокой кислотности (6н НСl) (^{6,7}) (рис. 3).

Далее было исследовано влияние концентрации хлор-иона на оптическую плотность экстрактов системы: галлий—хлор-ион—метиловый зеленый—бензол (рис. 4, а).

При этом концентрация хлор-иона регулировалась хлоридом натрия (рис. 4, а кривая 1). Одновременно, поскольку растворимость хлорида натрия не превышала 6М, пришлось для дальнейшего повышения концентрации хлор-иона, использовать хлорид лития, растворимость которого позволяла довести концентрацию адденда до 11,0 М (рис. 4, а, кривая 3)

а тем самым достичь заметно большего извлечения образующегося ионного ассоциата в органическую фазу. Достояна внимания и большая разница в значениях оптических плотностей экстрактов «холостых» (рис. 4, а кривые 2 и 4), которые в случае с хлоридом лития заметно ниже.

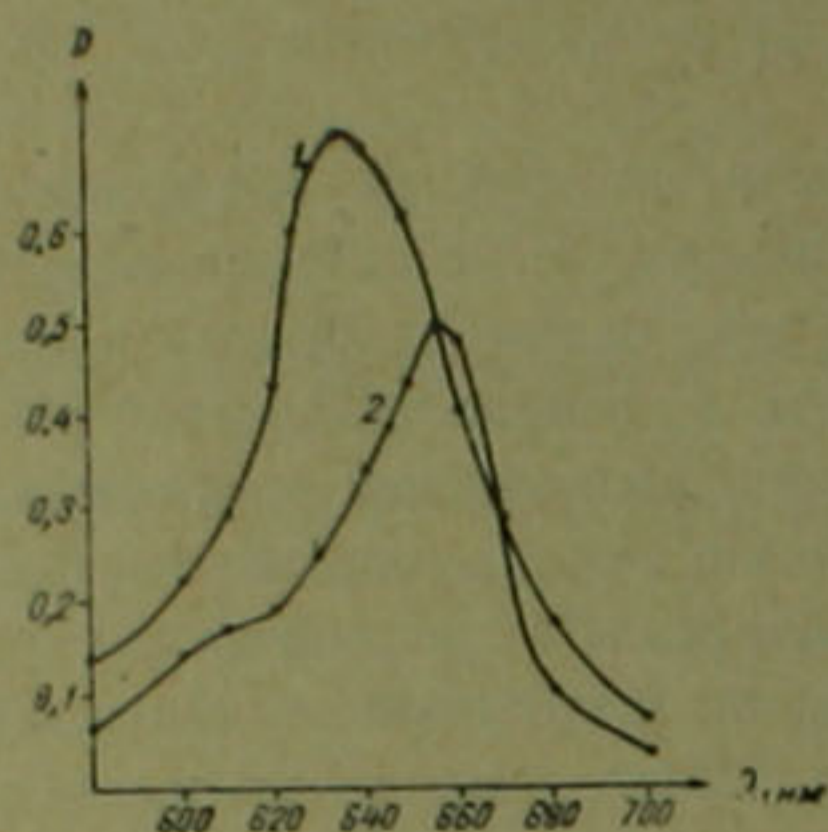


Рис. 3. Абсорбционные спектры ассоциатов галлия с метиловым зеленым (1— $\text{pH}=0,5$) и метиленовым голубым (2— $\text{pH}=0,25$). $[\text{GaCl}_4]^- = 7,15 \cdot 10^{-6}$ М; $[\text{NaCl}] = 5$ М.

Аналогично, при изучении системы: галлий—хлор-ион—метиленовый голубой-экстрагент (изообъемная смесь дихлорэтан-бензол), была отме-

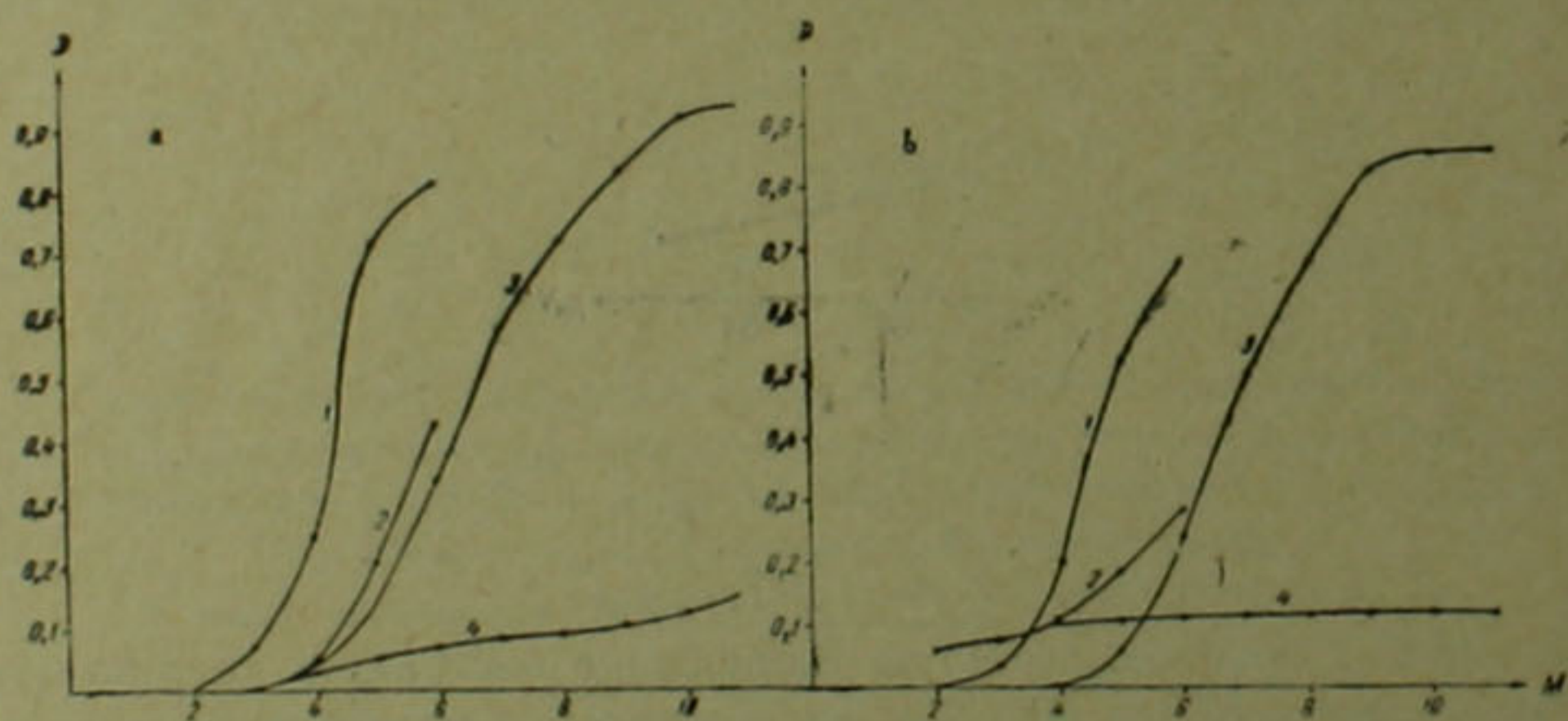


Рис. 4. Зависимость оптической плотности экстрактов от содержания хлорида в водной фазе. а— $[\text{кр.}] = 2 \cdot 10^{-4}$ М, метиловый зеленый, экстрагент-бензол, $\text{pH}=0,5$; б— $[\text{кр.}] = 3 \cdot 1 \cdot 10^{-4}$ М, метиленовый голубой, экстрагент-дихлорэтан-бензол=1:1, $\text{pH}=0,25$. 1—дифференциальные значения оптической плотности (NaCl); 2—значения оптической плотности холостого опыта; 3—дифференциальные значения оптической плотности (LiCl); 4—значения оптической плотности холостого опыта

чена та же закономерность извлечения трехкомпонентного соединения (рис. 4, б, кривые 1 и 3) и соответствующей соли красителя (рис. 4, б кривые 2 и 4).

По-видимому, влияние добавления упомянутых солей, в особенности хлорида лития, может быть объяснено его высаливающим действием. Как известно, первой и наиболее важной функцией высаливателя является создание высокой концентрации комплексообразующего аниона, которая согласно закону действующих масс, увеличивает концентрацию анионного комплекса и таким образом способствует экстракции. Следующими факторами являются: связывание воды ионами высаливателя, а также уменьшение диэлектрической постоянной водной фазы с возрастанием концентрации соли, что способствует образованию ионных ассоциатов. Последнее хорошо подтверждается экспериментальными данными, а именно с повышением концентрации высаливателя возрастает оптическая плотность исследуемых экстрактов и соответственно значения кажущихся молярных коэффициентов погашения. Так, для экстракта метилового зеленого при 6N концентрации HCl $\bar{\Sigma} = 10^5$ (1), а для метиленового голубого при той же кислотности $\bar{\Sigma} = 8,5 \cdot 10^4$. Соответственно при рН 0,25—0,5 для экстракта соединения метилового зеленого, $\bar{\Sigma} = 1,25 \cdot 10^5$ и для экстракта соединения метиленового голубого (рН 0—0,5) $\bar{\Sigma} = 1,2 \cdot 10^5$.

Молярные отношения компонентов катион красителя: хлоргаллат-ион, в образующихся соединениях были определены методами: изомолярных серий, сдвига равновесия и прямой линии Асмуса.

Во всех случаях результаты однозначны и искомое отношение оказалось равным 1 : 1. Состав анионного комплекса галлия был определен методом сдвига равновесия. При этом было установлено, что отношение иона галлия к хлор-иону в анионном комплексе равно 1 : 4. Последнее указывает на то, что реакционноспособным является GaCl_4^- -анионный комплекс. В отсутствие катионов красителей извлечение галлия теми же экстрагентами в органическую фазу, практически не имеет места.

Проверена также избирательность экстракции по отношению к железу (III), алюминию и цинку. Показано, что экстракция практически неосуществима в присутствии указанных ионов.

Из вышеизложенного следует, что экстракцию галлия основными красителями проводят при высоких кислотностях не для предупреждения гидролиза, а для обеспечения избирательности.

Поэтому представляется интересным исследовать возможности повышения избирательности экстракции, что несомненно повысит практическое значение вышеописанного, более чувствительного варианта экстракционно-фотометрического определения галлия.

Հիմնային ներկանյութերի հետ բյուրգալատի էֆստրակցիայի վրա
քվոլության ազդեցության հարցի շուրջը

Ուսումնասիրված է գալիումի էքստրակցիայի հնարավորությունը հիմնային ներկանյութերի՝ մեթիլային կանաչի (էքստրագենտ-բենզոլ, $pH=0,50$ և մեթիլենային կապույտի (էքստրագենտ—դիբրոմէթան—բենզոլ $=1:1$, $pH=0,25$) հետ:

Ցույց է տրված, որ ջրային ֆազում բրոմիդի ($NaCl$, $LiCl$) համապատասխան կոնցենտրացիայի ապահովումը գալիումի էքստրակցիայի պայման է ստեղծում նաև ցածր թթվության տակ: Լիթիումի բրոմիդի կիրառությունը հնարավորություն է ստեղծում մեծացնելու գալիումի կորզումը ջրային ֆազից՝ հասարակ աղի հարաբերորեն ցածր կորզման դեպքում:

Բարձր ու ցածր թթվությունների տակ կորզվող միացություններն ունեն նույն բաղադրությունը, ինչը հաստատվում է կլանման սպեկտրների անալոզիայով և ներկանյութի կատիոնի նկատմամբ բրոմալատ անիոնի մոլային հարաբերության որոշմամբ:

Հավասարակշռության տեղաշարժի եղանակով որոշված է նաև գալիումի մոլային հարաբերությունը բրոմ անիոնի նկատմամբ: Այն հավասար է $1:4$: Մոլային մարման թվացող գործակիցները հավասար են $\Sigma = 1,2 \cdot 10^5$ մեթիլենային կապույտ և $\Sigma = 1,25 \cdot 10^5$ մեթիլային կանաչ ներկանյութերի համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А — Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Ք Յ Ո Ւ Ն

- ¹ Н. М. Neumann, J. Amer. Chem. Soc., 76, 2611 (1954) ² Г. М. Дакар, Б. З. Иофа, А. Н. Несмеянов, «Радиохимия», № 5, 428, 1963. ³ Б. З. Иофа, Г. М. Дакар, «Радиохимия», № 6, 411, 1964. ⁴ В. А. Брюханов, Б. З. Иофа, С. И. Семенов, «Радиохимия», № 11, 362, 1969. ⁵ Г. М. Дакар, Б. З. Иофа, «Радиохимия», № 7, 125, 1965. ⁶ В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, А. Н. Погосян, «Заводская лаборатория», № 6, 656, 1970. ⁷ В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, А. Н. Погосян, «Арм. хим. журнал», т. 23, 996 (1970).