

Химия

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

О ЯВЛЕНИИ СОЭКСТРАКЦИИ В СИСТЕМЕ
ХЛОРТАЛЛАТ-ИОН — ОСНОВНОЙ КРАСИТЕЛЬ ВИКТОРИЯ
ГОЛУБАЯ 4R — ОРГАНИЧЕСКИЙ РАСТВОРИТЕЛЬ

Исследовано влияние кислотности, концентрации основного красителя виктория голубая 4R (ВГ4R) и хлорид-иона на экстракцию хлорталлата ВГ4R. Установлено, что максимальное и постоянное значение оптической плотности бензольных экстрактов находится в зависимости от всех вышеуказанных факторов.

Соотношение компонентов (ВГ4R и хлорталлат-ион) в образующемся ионном ассоциате равно 2:1. Последнее объясняется соэкстракцией простой соли реагента-красителя одновременно с экстракцией ионного ассоциата.

При использовании в качестве экстрагента этилацетата соэкстракция реагента подавляется. Однако с повышением концентрации красителя избежать соэкстракции простой соли реагента даже в случае применения этилацетата не удастся.

Опубликованные за последние годы литературные данные о составе трехкомпонентных соединений, образующихся при экстракционно-фотометрическом определении некоторых элементов основными красителями, свидетельствуют о том, что нередко соотношение катиона основного красителя и анионного комплекса определяемого элемента в экстрагируемом ионном ассоциате равно 2:1 [1—11].

Это явление было объяснено соэкстракцией простой соли красителя с извлекаемым в органическую фазу ионным ассоциатом. Было высказано предположение о природе связи в этом соединении [1]. Установлено также, что вышеуказанное явление соэкстракции и соответственно состав извлекаемого в органическую фазу трехкомпонентного соединения находятся в четкой зависимости от кислотности водной фазы, концентрации анионного лиганда, реагента-красителя, а также от природы органического растворителя [7—11].

Явление соэкстракции заметно повышает чувствительность определения, поскольку оптическая плотность соответствующих экстрактов определяется количеством извлекаемого в органическую фазу катиона красителя. Одновременно предварительные данные говорят и о том, что способность к соэкстракции свойственна не каждому из используемых в экстракционно-фотометрическом анализе основных красителей. Для установления влияния природы красителя на процесс его соэкстракции несомненно требуется накопление соответствующего экспериментального материала, который был бы достаточен для приближенного теоретического объяснения влияния природы красителя на процесс его соэкстракции с извлекаемым в органическую фазу ионным ассоциатом.

Нижеприведенное исследование посвящено детальному рассмотрению системы хлорталлат-ион — основной краситель, виктория голубая 4R — органический растворитель.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и методика работы. Исходный раствор таллия [1] готовили растворением препарата сульфата таллия в воде. Титр раствора устанавливали броматометрически [12, 13]. Таллий (I) окисляли хлорной водой в солянокислой среде. Раствор ВГ4R готовили растворением навески его препарата в горячей дистиллированной воде. Кислотность водной фазы регулировали серной кислотой. Хлорид-ионы вводили в виде хлорида калия. Оптическую плотность (ОП) экстрактов измеряли на спектрофотометре СФ-4А, а рН равновесной водной фазы — стеклянным электродом на потенциометре ЛПУ-01.

В качестве экстрагентов были использованы бензол, этиловый, бутиловый и изоамиловый эфиры уксусной кислоты.

Экстракцию проводили в пробирках емкостью 25 мл с притертыми пробками, в которые вводили определенные количества рабочего раствора таллия (III), растворов H_2SO_4 , KCl, ВГ4R; объем водной фазы доводили до 10 мл и встряхивали в течение 1 минуты с равным объемом органического растворителя. После разделения фаз фотометрировали экстракты при соответствующей длине волны и измеряли рН водной фазы. Параллельно ставили «холостые» опыты.

Влияние кислотности, концентрации ВГ4R и хлорид-ионов на экстракцию хлорталлата ВГ4R бензолом. По имеющимся в литературе данным хлорталлат ВГ4R экстрагируется из достаточно сильноокислых сред — 7 н H_2SO_4 [14]. Однако нами экспериментально была установлена возможность извлечения его в широком интервале кислотности от 8—9 н H_2SO_4 до рН 3,0. Зависимость ОП бензольных экстрактов от кислотности водной фазы в графическом варианте представлена на рис. 1 (а). Она отличается своеобразным ходом. Максимальное извлечение хлорталлата ВГ4R наблюдается в сильноокислой среде. При переходе к слабоокислым растворам происходит значительное уменьшение ОП экстрактов, которая достигает минимального значения при рН 0,3—0,7. Дальнейшее уменьшение кислотности водной фазы приводит к новому росту интенсивности окраски экстрактов при той же длине волны.

В интервале рН 1,2—1,8 достигается вторая область насыщения, при которой экстракты обладают такими же значениями ОП, что и в сильноокислой среде.

Наличие минимумов на кривых насыщения обуславливается, как известно, подавлением экстракции в результате конкурирующих реакций в водной фазе [15].

Увеличение времени контакта фаз в данном случае не привело к сглаживанию минимума на кривой, хотя, как известно, для некоторых систем оно наблюдается [15].

При рН 2,0 ОП экстрактов уменьшается, что, по-видимому, объясняется агрегацией красителя в водной фазе, приводящей к подавлению образования и экстракции хлорталлата ВГ4R*.

Приведенной на рис. 1а зависимостью объясняется то обстоятельство, что авторами работы [14] исследовалась именно сильноокислая среда. В то же время она указывает на возможность извлечения хлор-

* Наблюдается прилипание частиц красителя к стенкам пробирки.

таллата ВГ4R в области значений pH. При использовании красителя ВГ4R для извлечения перренат-ионов при такой же кислотности была замечена соэкстракция его простой соли [16]. Исходя из этого, при различных кислотностях водной фазы и постоянной концентрации хлорид-ионов было изучено влияние концентрации ВГ4R на величины ОП бензольных экстрактов.

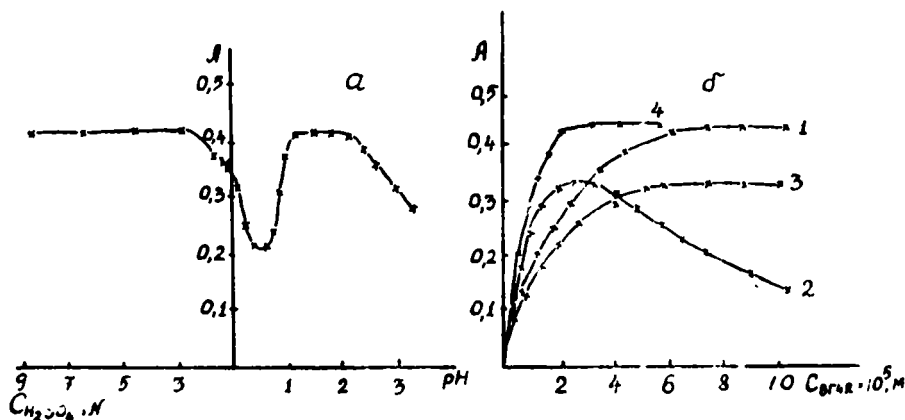


Рис. 1. Влияние кислотности водной фазы (а) и концентрации ВГ4R (б) на ОП бензольных экстрактов $[Ti(III)] = 4,9 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л, $[KCl] = 10^{-3}$ М; $b = 1$ см; $\lambda = 605$ нм; а) $[ВГ4R] = 3,8 \cdot 10^{-5}$ М. б) 1 — pH 1,25—1,5; 2 — pH 0,35; 3 — pH 2,0; 4 — pH 0,35, $[KCl] = 0,01$ М.

Результаты опытов в графическом варианте приведены на рис. 1 (б). При pH 1,25—1,50 насыщение наблюдается при $\geq 5,7 \cdot 10^{-5}$ М концентрации красителя (кр. 1). Увеличение кислотности водной фазы (кр. 2), а также уменьшение ее (кр. 3) приводят к спаду экстрагируемости хлорталлат-ионов, что объясняется изменением состояния ВГ4R и таллия (III) в водной фазе, в результате чего подавляется экстракция исследуемого ионного ассоциата бензолом. В последнем случае важную роль играет концентрация хлорид-ионов. Увеличение концентрации хлорид-ионов до 0,01 М приводит к максимальному извлечению таллия и при pH 0,35 (кр. 4). При этом оптимальная концентрация ВГ4R заметно ниже, чем при pH 1,25—1,50, а именно $\geq 2,0 \cdot 10^{-5}$ М.

Таким образом, максимальное и постоянное значение ОП бензольных экстрактов находится в зависимости как от pH, так и от концентрации ВГ4R и хлорид-ионов.

Следует отметить, что во всех изученных условиях бензольные экстракты, соответствующие области насыщения, обладают одинаковым значением ОП (0,42—0,44). Последнее указывает на постоянный состав экстрагирующегося при различных условиях трехкомпонентного соединения.

Состав экстрагирующегося соединения. При различных кислотностях водной фазы и при различных концентрациях ВГ4R и хлорид-ионов методами сдвига равновесия (рис. 2а) и изомолярных серий (рис. 2б) был определен состав экстрагирующегося бензолом трехкомпонентного соединения. Результаты, полученные двумя различными методами, — однозначны. В экстракт переходит соединение с соотношением компонентов (ВГ4R и хлорталлат-ион) 2:1.

На основании полученных результатов с учетом однозарядности примененного органического катиона (на что указывали спектры по-

глошения соответствующих экстрактов, имеющие максимумы при 605 нм) можно представить экстракцию двухзарядного комплексного аниона $TiCl_5^{2-}$. Однако по существующим теоретическим соображениям [17] и многим экспериментальным данным экстракция такого комплексного аниона должна была бы характеризоваться невысоким значением фактора извлечения. При определении последнего оказалось, что он достаточно высок и равен 0,91 (рис. 16, кр. 1 и 4). Последнее обстоятельство, а также некоторые особенности красителя ВГ4R как экстракционного реагента, выявленные нами ранее [16], говорят об ином химизме их взаимодействия, а именно: о возможности соэкстракции простой соли ВГ4R одновременно с экстракцией ионного ассоциата $ВГ4RTiCl_4$, т. е. об образовании своеобразного сольвата состава $ВГ4RTiCl_4 \cdot ВГ4RCl$.

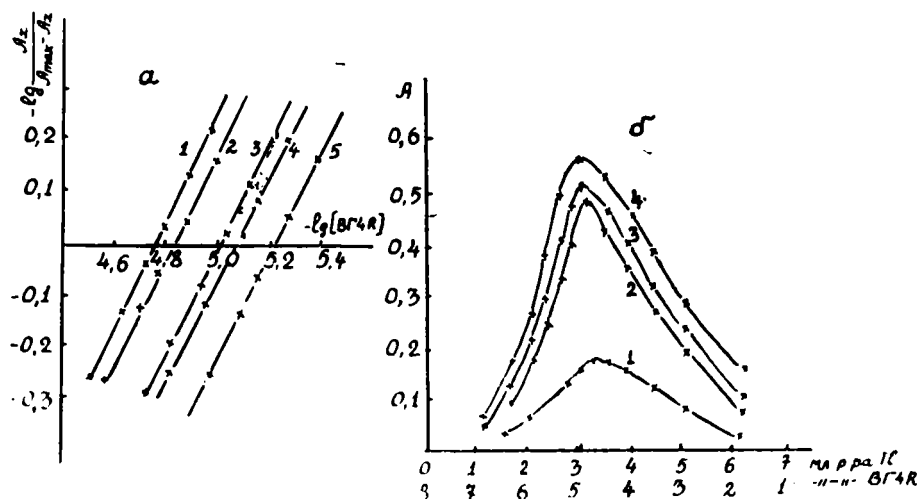


Рис. 2. Определение соотношения компонентов ($n = ВГ4R : Ti(III)$) в бензольных экстрактах методами сдвига равновесия (а) и изомолярных серий (б).

- а) $[Ti(III)] = 4,9 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л; 1, 2 — $[KCl] = 10^{-3}$ М; рН: 1 — 1,25; 2 — 1,50; 3, 4 — $[KCl] = 10^{-4}$ М; рН: 3 — 1,25; 4 — 1,50; 5 — $[KCl] = 10^{-2}$ М; рН 0,35.
 б) $\Sigma [Ti(III)] + [ВГ4R] = 7,8 \cdot 10^{-5}$ М; 1 — рН 0,35 — $[KCl] = 10^{-2}$ М, $b = 0,1$ см; 2, 3 — $[KCl] = 10^{-2}$ М; $b = 0,3$ см; 2 — рН 2,0; 3 — рН 1,50; 4 — $[KCl] = 0,1$ М; рН 1,25, $b = 0,3$ см.

Влияние природы экстрагента. Ранее было показано, что соэкстракция в системах, подобных рассматриваемой, в значительной степени зависит от природы экстрагента. В частности было замечено подавление соэкстракции простой соли красителя при использовании активных экстрагентов [10, 16]. В данном исследовании было изучено влияние этилового, бутилового и изоамилового эфиров уксусной кислоты на соэкстракцию простой соли красителя. Экстракцию проводили из слабых кислотных растворов (рН 1,0—1,5). Была изучена зависимость значений ОП соответствующих экстрактов от концентрации ВГ4R (рис. 3). Максимальная и постоянная экстракция хлорталлат-ионов обеспечивает такое же значения ОП, что и в случае бензола ($0,42 \pm 0,02$) несмотря на то, что для извлечения $Ti(III)$ бутилацетатом (изоамилацетатом) необходимы значительно меньшие концентрации красителя — $\geq 1 \cdot 10^{-5}$. Ход кривой и величина ОП экстрактов свидетельствуют о том, что при использовании этих экстрагентов не наблюдается подавления соэкст-

ракции простой соли ВГ4R. Это подтверждается также результатами определения состава экстрагирующегося трехкомпонентного соединения методами сдвига равновесия (рис. 4а) и изомолярных серий (рис. 4б). Соотношение компонентов, определенное двумя различными методами, одинаково: ВГ4R:Тl(III) = 2:1.

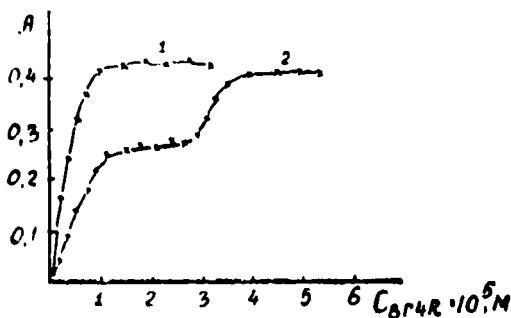


Рис. 3. Влияние [ВГ4R] на ОП изоамилацетатных, бутилацетатных (1) и этилацетатных (2) экстрактов. [Тl(II)] = $4,9 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л; $b = 1$ см; $\lambda = 595$ нм. [KCl] = 10^{-3} М; $pH_0^* = 1,50$.

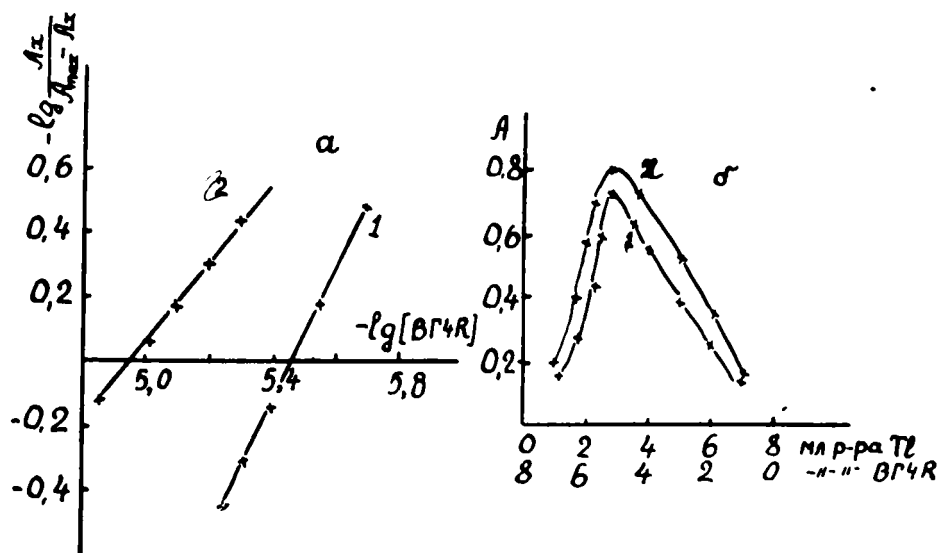


Рис. 4. Определение соотношения компонентов ($n = \text{ВГ4R} : \text{Tl(III)}$) в экстрактах методами сдвига равновесия (а) и изомолярных серий (б); $pH = 1,50$. а) 1 — изоамилацетат и бутилацетат, 2 — этилацетат; б) $\Sigma [\text{ВГ4R}] + [\text{Tl(III)}] = 7,8 \cdot 10^{-5}$ М, $b = 1$ см; $pH = 1,50$; 1 — изоамилацетат; 2 — бутилацетат.

Иными оказались результаты, полученные при использовании в качестве экстрагента этилацетата. Соответствующая зависимость (рис. 3, кр. 2) характеризуется двумя «ступенями» насыщения со значениями ОП 0,25 и 0,44. Рост оптической плотности экстрактов от 0,25 до 0,44 происходит заметно медленнее, и значение 0,44 достигается при сравнительно высокой концентрации ВГ4R: $\geq 1 \cdot 10^{-4}$ М.

Наличие первой «ступени», по-видимому, объясняется тем, что при сравнительно малых концентрациях ВГ4R конкурирующим действием

экстрагента подавляется соэкстракция простой соли ВГ4R. Это подтверждается определением состава соединения, экстрагирующегося в условиях, соответствующих первой «ступени». Полученные результаты представлены на рис. 4а (кр. 2), и, следовательно, соотношение ВГ4R и таллия (III) в экстрагирующемся соединении равно 1:1, т. е. соэкстракция простой соли ВГ4R подавляется.

Таким образом, из примененных экстрагентов наиболее активным оказался этилацетат ($ДП=6,02$ [18]), который приводит к подавлению соэкстракции при относительно низких концентрациях ВГ4R ($\leq 5,0 \cdot 10^{-5} M$). Однако с повышением концентрации реагента красителя, даже в случае применения этого экстрагента, в заметной мере происходит соэкстракция простой соли ВГ4R (образование второй «ступени» на кр. 2, рис. 3).

*Кафедра аналитической
химии*

Поступила 17. 11. 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Алимарин И. П. и др., Вестник МГУ, № 5, 551, 1972.
2. Киш П. П., Онищенко Ю. К., Ж. Всесоюз. хим. общ., 14, 355, 1969.
3. Пилипенко А. Т., Киш П. П., Желтвай И. И., Укр. хим. ж., 37, вып. 1, стр. 477, 1971.
4. Пилипенко А. Т., Ольхович П. Ф., Бондаренко В. Ю., Укр. хим. ж., 39, вып. 5, стр. 480, 1973.
5. Пилипенко А. Т., Киш П. П., Зимомря И. И., Укр. хим. ж., 37, вып. 2, стр. 186, 1971.
6. Киш П. П., Кремнева С. Г., ЖАХ, 25, вып. 11, стр. 2200, 1970.
7. Тараян В. М., Мирзоян Ф. В., Арм. хим. ж., 26, № 11, 903, 1973.
8. Тараян В. М., Мирзоян Ф. В., ДАН Арм. ССР, 56, № 4, 239, 1973.
9. Тараян В. М., Мирзоян Ф. В., Уч. зап. ЕГУ, № 1, стр. 65, 1973.
10. Тараян В. М., Мирзоян Ф. В., Саркисян Ж. В., Арм. хим. ж., 27, № 10, 825, 1974.
11. Тараян В. М., Мирзоян Ф. В., Лебедева С. П., Багреев В. В., Золотов Ю. А., ЖАХ, 29, 12, 2372, 1974.
12. Kolthoff J. M., Rec. trav. chim., 41, 189, 1922.
13. Marchall H., J. soc. chem. Ind., 19, 994, 1900.
14. Киш П. П., Монич Е. Е., ЖАХ, 25, вып. 2, стр. 272, 1970.
15. Золотов Ю. А., Экстракция внутрикомплексных соединений, изд. «Наука», М., 1968.
16. Тараян В. М., Мирзоян Ф. В., Саркисян Ж. В., Арм. хим. ж., 28, 1975.
17. Кузнецов В. П., Химические основы экстракционно-фотометрических методов анализа, Госполитехиздат, М., 1963.
18. Вайсбергер А., Проскауер Э., Риддик Дж., Тупс Э., Органические растворители. Физические свойства и методы очистки, изд. ИЛ, М., 1956.

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ, Յ. Վ. ՄԻՐԶՅԱՆ, Ժ. Վ. ՍԱՐԳՅԱՆ

ՔՆՐԻԹԱԼԱՏ-ԻՈՆ-ՎԻԿՏՈՐԻԱ ԵՐԿԱԳՈՒՅՆԻ ԶԻՄԱՅԻՆ

ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹ-ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԼՈՒԾԻԶ ԶԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ ԶԱՐԱԿԻՑ ԷՔՏՐԱԶՄԱՆ
ԵՐԵՎՈՒՅԹԻ ՄԱՍԻՆ

Ա մ փ ո փ ո մ

Ուսումնասիրվել է թթվոթթյան, վիկտորիա երկնագույն (ՎԵ4R) հիմնային ներկանյութերի և քլորիդ-իոնի կոնցենտրացիաների ազդեցությունը ՎԵ4R-ի

քլորթալատի էքստրահման վրա: Յույց է տրված, որ բենզոլային էքստրակտների օպտիկական խտության մաքսիմալ և հաստատուն արժեքի մեծությունը կախված է վերոհիշյալ բոլոր ֆակտորներից:

Առաջացող իոնական ասոցիատում կոմպոնենտների հարաբերությունը (ՎՅՔ-ի և քլորթալատ-իոնի) հավասար է 2:1: Վերջինս բացատրվում է հետազոտվող իոնական ասոցիատի էքստրահման ժամանակ ներկանյութ-ոեազենտի հասարակ աղի հարակից էքստրակցիայով: էթիլացետատը որպես էքստրահենտ կիրառելիս ոեազենտի հարակից էքստրակցիան ճնշվում է: Սակայն ներկանյութի կոնցենտրացիայի մեծացման դեպքում նույնիսկ էթիլացետատի կիրառմամբ ոեազենտի հասարակ աղի հարակից էքստրակցիայից խուսափել հնարավոր չէ: