

УДК 543.70

## ГЛИЦИНКРЕЗОЛОВЫЙ КРАСНЫЙ КАК РЕАГЕНТ ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЛЛИЯ

П. П. КИШ и Ю. К. ОНИЩЕНКО

Ужгородский государственный университет

Для фотометрического определения галлия предложено использовать 8-оксихинолин [1, 2], алюминон [3], кверцетин [4], морин [5, 6], хинализарин [7, 8], сульфоназо [9], галлион [10] и некоторые другие реагенты. Однако мало реагентов обладают одновременно высокой чувствительностью и селективностью. В поисках новых чувствительных и селективных реагентов на галлий нами был изучен глицинкрезоловый красный (ГКК).

Глицинкрезоловый красный — 3,3'-ди (N-карбоксиметиламинометил)-о-крезолсульфофталеин — предложен в качестве комплексонометрического индикатора для определения меди [11], а также был применен для фотометрического определения меди в уране [12].

Нами было обнаружено, что ГКК в слабокислой среде образует с галлием комплекс красного цвета.

Целью настоящей работы явилось исследование спектрофотометрическим методом взаимодействия ГКК с галлием и разработка метода фотометрического определения галлия.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реагенты и аппаратура.** Раствор хлорида галлия приготовлен растворением спектрально чистого металлического галлия в соляной кислоте. Соответствующим разбавлением исходного раствора получен  $10^{-3}$  M раствор  $GaCl_3$ . Раствор глицинкрезолового красного готовили по точной навеске натриевой соли реагента растворением в воде. Соответствующий pH раствора создавали добавлением аммиачно-ацетатного буферного раствора.

Контроль pH растворов проводили потенциометром ЛП-5 со стеклянным электродом.

Оптическую плотность растворов измеряли на фотоэлектроколориметре ФЭК-Н-57, кривые светопоглощения снимали на спектрофотометре СФ-10.

**Спектры поглощения.** Спектры поглощения реагента и его комплекса с галлием были сняты при различной кислотности раствора (рис. 1). Оптическую плотность измеряли относительно воды.

Из рис. 1 видно, что максимум поглощения реагента находится при 435 нм и не изменяется в области pH от 1 до 5.

Комплексообразование галлия с ГКК сопровождается батохромным эффектом с образованием новой полосы поглощения с максимумом при 510 нм.

Как видно из рис. 1, оптическую плотность растворов комплекса следует измерять при  $\lambda_{эф} = 536$  нм, где реагент почти не поглощает, а поглощение комплекса только незначительно меньше, чем в максимуме поглощения.

**Влияние pH.** Для изучения условий комплексообразования были сняты кривые зависимости оптической плотности растворов ГКК и его комплекса с галлием от pH раствора (рис. 2).

Из рис. 2 видно, что концентрация комплекса галлия с ГКК растет с увеличением рН среды, однако при рН 4—6 оптическая плотность комплекса мало изменяется. Оптимальным для образования окрашенного соединения является рН 4, где оптическая плотность комплекса мало отличается от максимальной, а индикаторные свойства реагента еще слабо проявлены.

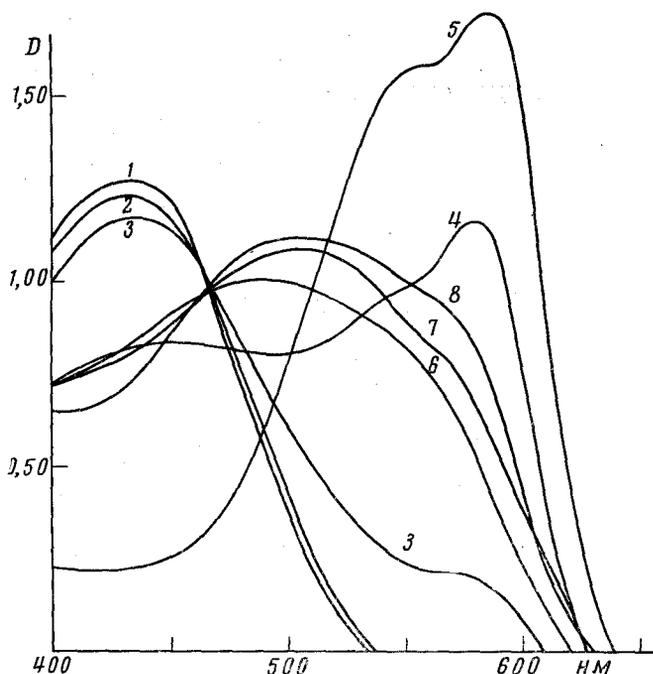


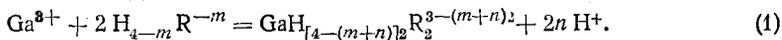
Рис. 1. Светопоглощение реагента (1—5) соответственно при рН 1, 4, 5, 6 и 13 и комплекса (6—8) соответственно при рН 4, 5, и 6  
 1 :  $10^{-4}$  M Ga; 2 :  $10^{-5}$  M ГКК

Окраска комплекса галлия с ГКК развивается за 15 мин и несколько суток остается постоянной.

**Состав комплекса.** Молярные отношения при взаимодействии ионов галлия и ГКК установлены при рН 4 методом изомолярных серий (рис. 3) и методом молярных отношений при переменной концентрации одного из компонентов (рис. 4 и 5) [13]. В изученных условиях ионы галлия взаимодействуют с ГКК в молярном отношении Ga : ГКК = 1 : 2. Резкие перегибы кривых характерны для комплексных соединений значительной прочности. Для полного связывания галлия в комплекс при фотометрическом определении достаточно двукратного избытка реагента (рис. 5).

Методом электромиграции в U-образной трубке было установлено, что окрашенный комплекс передвигается к аноду, что свидетельствует об анионной природе окрашенного соединения.

Глицинкрезоловый красный является четырехосновной кислотой  $H_4R$ , доминирующую форму диссоциации которой при данном значении рН можно обозначить  $H_{4-m}R^{-m}$  [12]. Образование соединения галлия с ГКК 1 : 2 можно представить уравнением:



Логарифмируя выражение для константы равновесия, получаем:

$$\lg \frac{[\text{GaH}_{4-(m+n)}]_2 \text{R}_2^{3-(m+n)2}}{[\text{Ga}^{3+}] [\text{H}_{4-m} \text{R}^{-m}]^2} = 2n \text{pH} + \lg K_{\text{равн.}} \quad (2)$$

Для определения числа ионов водорода  $n$ , освобождающихся в реакции, был применен логарифмический метод. В этих опытах среда создавалась с помощью соляной кислоты и аммиака.

Равновесные концентрации галлия, комплекса и реагента определялись

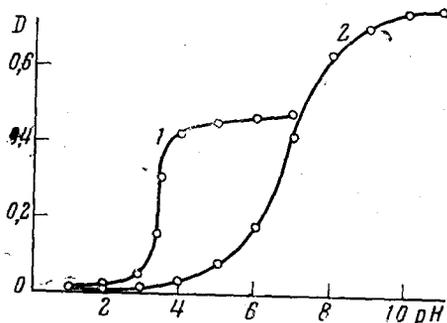


Рис. 2. Зависимость оптической плотности комплекса (1) и реагента (2) от pH

$\lambda_{\text{эф}} = 536 \text{ нм}$ ;  $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ М ГКК}$ ;  $l = 1 \text{ см}$

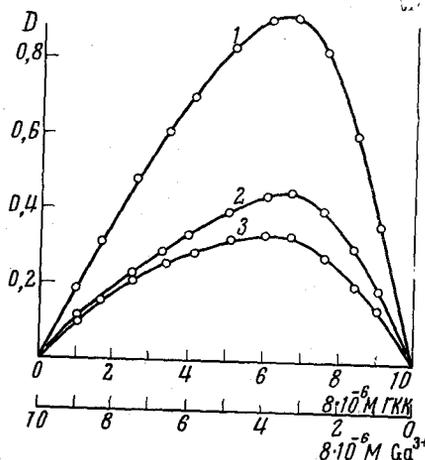


Рис. 3. Изомольные серии Ga — ГКК

1, 2 и 3 — соответственно при 536, 584 и 508 нм; pH 4;  $l = 1 \text{ см}$ ;  $[\text{Ga}^{3+}] + [\text{ГКК}] = 8 \cdot 10^{-5} \text{ М}$

ли по измеренной при 536 нм оптической плотности растворов

$$[\text{GaH}_{4-(m+n)}]_2 \text{R}_2^{3-(m+n)2} = \frac{D}{\epsilon l};$$

$$[\text{Ga}^{3+}] = C_{\text{Ga}} - [\text{GaH}_{4-(m+n)}]_2 \text{R}_2^{3-(m+n)2};$$

$$[\text{H}_{4-m} \text{R}^{-m}] = C_{\text{H}_{4-m} \text{R}^{-m}} - [\text{GaH}_{4-(m+n)}]_2 \text{R}_2^{3-(m+n)2},$$

где  $C_{\text{Ga}}$  и  $C_{\text{H}_{4-m} \text{R}^{-m}}$  — общие концентрации галлия и ГКК соответственно.

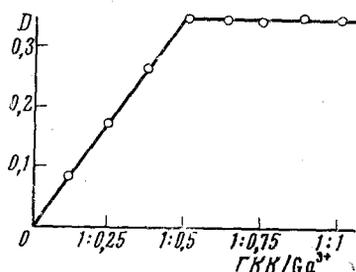


Рис. 4. Серия Ga — ГКК при переменной концентрации металла

536 нм; pH 4;  $4 \cdot 10^{-5} \text{ М ГКК}$

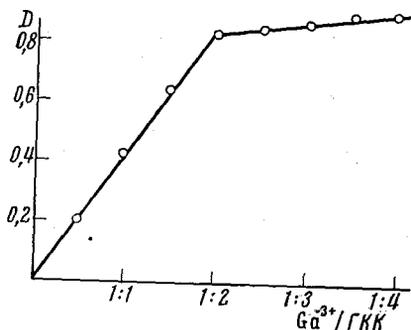


Рис. 5. Серия Ga — ГКК при переменной концентрации реагента

536 нм; pH 4;  $4 \cdot 10^{-5} \text{ М Ca}^{3+}$

Экспериментальные данные по изучению влияния концентрации водородных ионов на образование комплекса галлия с ГКК приведены на рис. 6. Наклон прямой к оси абсцисс показывает, что в уравнении (1)

$2n=2$ , т. е. в изученном интервале рН при комплексообразовании на 1 моль комплекса отщепляются 2 иона водорода.

На основании полученных данных было сделано предположение о химизме взаимодействия галлия с ГКК.

По литературным данным [12], увеличение рН раствора реагента вызывает батохромный эффект. Появление ионной формы реагента, окрашенной в фиолетовый цвет, обуславливается диссоциацией его гидроксильной группы. При комплексообразовании также наблюдается батохромный эффект, однако это не может быть обусловлено замещением

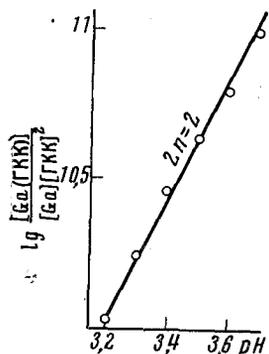


Рис. 6. Определение числа водородных ионов, отщепляемых в процессе комплексообразования

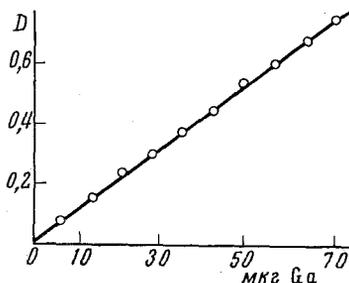


Рис. 7. Калибровочный график для определения галлия  
рН 4; 536 нм;  $l = 1$  см

водорода гидроксильной группы галлием, так как в этом случае максимум поглощения комплекса должен был бы совпадать с максимумом поглощения ионной формы реагента или смещен в еще более длинноволновую область вследствие поляризации связей Ga — ГКК.

В нашем случае максимум поглощения комплекса гипсохромно смещен от максимума поглощения ионной формы реагента. Это, по-видимому, можно объяснить тем, что при комплексообразовании галлий замещает водород карбоксильной группы, а с азотом и хинонным кислородом связан координационно.

Молярный коэффициент погашения комплекса, определенный методом насыщения [14] при рН 4 и 510 нм, оказался равным 25 000.

Глицинкрезоловый красный является чувствительным реагентом на галлий, он позволяет определять 0,05 мг/мл Ga при предельном разбавлении  $1 : 2 \cdot 10^7$ .

**Фотометрическое определение галлия.** В мерные колбы емкостью 25 мл помещают слабокислый анализируемый раствор, содержащий не более 100 мг галлия, добавляют 2 мл 0,1%-ного раствора ГКК и прибавляют ацетатно-аммиачный буферный раствор с рН 4 до метки. Через 15 мин, после перемешивания измеряют оптическую плотность на ФЭК-Н-57 со светофильтром  $\lambda_{\text{эф}} = 536$  нм относительно раствора реагента.

Количество галлия находят по калибровочному графику, построенному аналогично (рис. 7). Из рис. 7 следует, что растворы комплексов галлия с ГКК подчиняются закону Бера в пределах 5—70 мг галлия в 25 мл.

При определении галлия в растворе его чистой соли получены удовлетворительные результаты. Относительная ошибка определений не превышает  $\pm 1\%$ .

**Влияние посторонних ионов.** Глицинкрезоловый красный образует комплексы (при рН, оптимальном для каждого элемента) с  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , окрашенные в сине-фиолетовые, а с  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Zr(IV)}$ ,  $\text{U(VI)}$  в красные цвета. Другие элементы с ГКК не взаимодействуют. Наиболее чувствителен ГКК на галлий.

Нами было изучено влияние различных элементов на фотометрическое определение галлия. Определялись максимально допустимые количества посторонних элементов, которые еще не мешают определению 20 мкг галлия. Допустимым количеством элемента считали такое количество, при котором ошибка определения галлия не превышает  $\pm 3\%$ .

Определение галлия с использованием ГКК возможно в присутствии 5-кратных количеств Al, 10-кратных  $\text{In}^{3+}$  и  $\text{Sc}^{3+}$ , 25-кратных Zr(IV) и 50-кратных U(VI). При введении пиросульфата натрия допустимые количества  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$  и U(VI) увеличиваются.

В присутствии 150-кратных количеств  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  галлий определяли после маскирования меди тиосульфатом натрия (5 мл 0,1 М раствора), а железо восстанавливали аскорбиновой кислотой (1,5 мл 5%-ного раствора).

Мешают также ионы, обладающие собственной окраской ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ ). Допустимы 150-кратные количества  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ , 100-кратные Cr(III) и 1000-кратные  $\text{Mn}^{2+}$ .

Определению галлия не мешают щелочные и щелочноземельные металлы,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ , р. з. э.,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ , Sn(IV), Th(IV),  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ , V(V), Mo(VI), W(VI); они не дают окрашенных соединений с реагентом.

Определению галлия не мешают значительные (1000—10 000-кратные) количества хлоридов, бромидов, иодидов, роданидов, сульфатов, сульфитов, тиосульфатов, пиросульфатов, нитратов, нитритов, хлоратов, броматов, ацетатов и формиатов. Мешают определению галлия цитраты, тартраты, фториды, оксалаты, сульфосалицилаты и комплексон III.

**Определение галлия в металлическом цинке и в окиси цинка.** Навеску металлического цинка или окиси цинка 0,1—0,2 г растворяют в 10—20 мл соляной кислоты 1:1. При растворении, во избежание потерь галлия, добавляют 1 мл 2%-ного раствора хлорида натрия. Полученный раствор выпаривают досуха на водяной бане.

Сухой остаток растворяют в бидистилляте, переводят в мерную колбу емкостью 25 мл и определяют галлий, как описано выше для чистых солей. Содержание галлия находят по калибровочному графику или методом добавок. Результаты определения галлия удовлетворительны (см. таблицу).

Определение галлия

Образец	Навеска, г	Добавлено Ga, мкг	Найдено, Ga		Ошибка, %
			мкг	%	
Цинк	0,15	—	10	0,0066	—
		2	12	0,008	0
		5	15,5	0,010	+3,3
		10	19	0,012	-5
Окись цинка	0,2	—	8	0,004	—
		5	13,5	0,0067	+3,8
		10	17	0,0085	-5,5
Минерал 476	1,0	—	320	0,032	—
		50	386	0,038	+4,2
		100	435	0,043	+3,6
		200	507	0,057	-2,9

**Определение галлия в галлийсодержащих минералах.** В галлийсодержащих минералах спектрально были обнаружены Ca, Sr, Ba, Be, Y, Yb, Sc, Al, Cd, Zn, Pb, Sn, Co, Ni, Fe, Ag, As, Cu, Cr, Bi, Zr, Ti и Ge. Для отделения галлия от мешающих элементов использована экстракция хлорида галлия эфиром.

Навеску минерала 0,1—1 г смачивают водой, приливают 10—15 мл соляной кислоты и нагревают на водяной бане, приливают 5 мл азотной кислоты и выпаривают до получения влажного остатка. Затем приливают 4 мл соляной кислоты и раствор выпаривают досуха. Выпаривание с соляной кислотой повторяют еще два раза. Сухой остаток растворяют в 20 мл 5,5 N HCl. Полученный раствор помещают в делительную воронку и добавляют 0,5 мл свежеприготовленного 20%-ного раствора  $\text{TiCl}_3$  (для восстановления  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Tl}^{3+}$ ). К раствору приливают равный объем эфира, насыщенного

5,5 N HCl, и встряхивают 1 мин. Водную фазу сливают в другую воронку и экстракцию эфиром повторяют. Экстракты объединяют и промывают два раза 3 мл 5,5 N HCl, насыщенной эфиром. Промывную жидкость встряхивают с 2—3 мл эфира и эту эфирную фазу присоединяют к экстрактам. Объединенные эфирные экстракты два раза последовательно взбалтывают с 20 мл бидистиллята, при этом хлорид галлия переходит в водную фазу. Водные растворы помещают в мерную колбу емкостью 50 мл и доводят до метки бидистиллятом. Из этого раствора берут 5 мл и определяют галлий, как описано выше для чистых солей. Содержание галлия находят по калибровочному графику или методом добавок. Результаты определения галлия в галлийсодержащих минералах приведены в таблице.

## ВЫВОДЫ

Предложен чувствительный и селективный реагент для фотометрического определения галлия — глицинкрезоловый красный.

Спектрофотометрическим путем установлено, что при оптимальном pH 4 образуется комплекс Ga : ГКК = 1 : 2 с максимумом поглощения при 510 нм (максимум поглощения реагента при 435 нм). Молярный коэффициент погашения комплекса  $\epsilon = 25\,000$ .

Предложен фотометрический метод определения галлия в металлическом цинке, окиси цинка и галлийсодержащих минералах.

Не мешают значительные количества Zn, Cd, Pb, Mn, Co, Ni, Hg, Ag, Th, Tl, As(III), Bi(III), Sb(III), V(V), Mo(VI) и W(VI).

## Литература

1. C. L. Luke, M. C. Campbell. *Analyt. Chem.*, **28**, 1340 (1956).
2. С. Д. Гурьев, Л. Б. Гинзбург, А. П. Шибаренкова. *Сб. научн. тр. Гипцветмета*, т. 10. *Металлургиздат*, М., 1956, стр. 387.
3. Л. А. Молот, Л. М. Кульберг. *Ж. аналит. химии*, **11**, 198 (1956).
4. Gr. Pora, D. Nedoiu, C. Luka, Gh. Baiulescu. *Rev. Chim. (Romîn.)*, **6**, 87 (1961).
5. V. Patrovsky. *Chem. listy*, **47**, 1338 (1953).
6. А. И. Бусев, Э. П. Шкробот. *Вестн. Моск. ун-та. Сер. мат., механ., астрон., физ. и химии*, № 4, 199 (1959).
7. H. H. Willard, H. C. Foggt. *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 40 (1957).
8. W. C. Milner, J. Wooda, J. L. Woodheat. *Analyst*, **79**, 938 (1954).
9. Э. П. Шкробот. *Ж. аналит. химии*, **17**, 311 (1962).
10. А. М. Лукин, Т. В. Заварихина. Там же, **13**, 66 (1958).
11. J. Körbl, V. Svoboda, D. Terzijska, R. Přibil. *Chem. and Ind.*, 1624 (1957).
12. B. Buděšinský, J. Guřovič. *Collect. Czechosl. Chem. Commun.*, **28**, 1154 (1963).
13. А. К. Бабко. *Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах*. Изд-во АН УССР, Киев, 1955.
14. Он же. *Ж. общ. химии*, **15**, 745 (1945).

Поступила в редакцию  
30.XI.1964

## GLYCINECRESOL RED AS A REAGENT FOR THE PHOTOMETRIC DETERMINATION OF GALLIUM

P. P. KISH and VZ. K. ONISHCHENKO

*Uzhgorod State University*

Glycinecresol red has been suggested as a sensitive and selective reagent for the photometric determination of gallium.

It has been found spectrophotometrically that a Ga : GCR = 1 : 2 complex is formed at pH 4 with maximum absorption at 510 m $\mu$  (the absorption maximum of the reagent is at 435 m $\mu$ ). The molar extinction coefficient of the complex is  $\epsilon = 25,000$ .

A photometric method has been suggested for determining gallium in zinc metal, zinc oxide and gallium-containing minerals. Large amounts of Zn, Cd, Pb, Mn, Co, Ni, Hg, Ag, Th, Tl, As (III), Bi (III), Sb (III), V (V), Mo (VI) and W (VI) do not interfere.