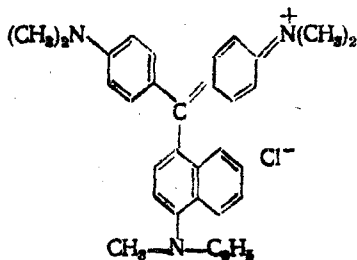


✓ Экстракционно-фотометрическое определение сурьмы в двуокиси германия

П. П. КИШ, Ю. К. ОНИЩЕНКО

(Ужгородский государственный университет)

В настоящее время известно небольшое число реактивов для экстракционно-фотометрического определения сурьмы¹⁻⁴. Ранее нами установлено⁵, что виктория голубой 4Р (ВГ4Р) является чувствительным реактивом на $SbCl_6^-$ ион. В настоящей статье приведены результаты исследования реакции $SbCl_6^-$ иона с ВГ4Р.



В кислой среде $SbCl_6^-$ ион образует с ВГ4Р тройной комплекс синего цвета, нерастворимый в воде, но растворимый в различных органических растворителях. Тройное соединение сурьмы экстрагируется бензолом, толуолом и ксилолом. Однако коэффициент распределения сурьмы в виде тройного соединения при экстракции этими растворителями небольшой, поэтому была изучена экстракция сурьмы бинарными смесями растворителей. Установлено, что добавка к бензолу небольших количеств растворителей с большой диэлектрической постоянной значительно увеличивает экстрагируемость тройного соединения сурьмы и почти не влияет на экстра-

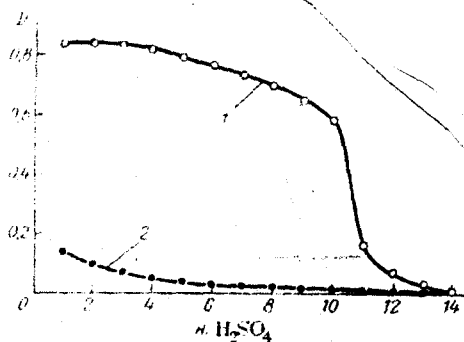
гируемость простой соли красителя. Лучшие экстрагенты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Экстракция тройного соединения сурьмы различными экстрагентами

Экстрагент	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	K_D	E, %	$\frac{D_{\text{компл.}}}{D_{\text{холост.}}}$
Бензол	5,6	3,8	79	10,6
Бензол + бромистый изоамил (10:1)	6,5	9,0	83	13,5
Бензол + хлористый гексил (10:1)	7,1	11	91	9,1
Бензол + амилацетат (5:1)	7,5	14,1	93	14,2
Бензол + ацетофенон (10:1)	7,3	11	91	14,0
Бензол + изобутилбензоат (5:1)	8,0	9,9	90	14,3

Экстрагирование проводили из сернокислых растворов. На рисунке представлены кривые, характеризующие зависимость оптической плотности бензол-амилацетатных (5:1) экстрактов тройного соединения сурьмы (кривая 1) и ВГ4Р (кривая 2) от концентрации серной кислоты. Оптимальной кислотностью среды является 5—9 н. по H_2SO_4 .



Исследования показали, что концентрация хлорид-ионов в водном растворе должна быть 3 М по NaCl, а реактива 10^{-2} М. Равновесие экстракции достигается за 1 мин и оптическая плотность экстрактов не изменяется на протяжении суток.

При оптимальных условиях методом изомольярной серии и переменной концентрации одного из компонентов установлено, что $SbCl_5$ взаимодействует с ВГ4Р в мольярном отношении 1:2.

Спектры поглощения тройного комплекса и реактива при извлечении различными экстрагентами при оптимальных условиях имеют два максимума поглощения при 555 и 608 нм. Из спектров поглощения рассчитаны молярные коэффициенты поглощения при $\lambda = 608$ нм (табл. 1). Лучшими экстрагентами для тройного соединения сурьмы являются смеси бензола с изобутилбензоатом (5:1), бензола с амилацетатом (5:1) и бензола с ацетофеноном (10:1).

Для характеристики степени извлечения простой соли реактива различными экстрагентами в услови-

ях извлечения комплекса в табл. 1 приведены отношения оптических плотностей экстрактов комплекса к оптическим плотностям реактива ($\frac{D_{\text{компл.}}}{D_{\text{холост.}}}$). По этому критерию подбора экстрагентов лучшими оказались те же, что и по чувствительности.

Методом повторной экстракции определены степени экстракции E% и коэффициенты распределения сурьмы в виде тройного соединения при извлечении различными экстрагентами (табл. 1).

Экстрагирование окрашенного тройного соединения сурьмы смесью бензола с амилацетатом (5:1) применено для определения сурьмы. Закон Бера для окрашенных экстрактов соблюдается при концентрации Sb 0,16—4 мкг/мл.

Методика определения. Анализируемый раствор, содержащий Sb (III), помещали в делительную воронку емкостью 50 мл, добавляли 2 г NaCl, 4,5 мл H_2SO_4 (1:1) и доводили объем бидистиллятом до 10 мл. Затем окисляли Sb (III) прибавлением 0,2 мл 10%-ного раствора $NaNO_2$, избыток которого после перемешивания разлагали прибавлением 1 мл насыщенного раствора мочевины. Затем прибавляли 1 мл 0,1%-ного раствора ВГ4Р, 6 мл смеси бензола с амилацетатом и экстрагировали 1 мин. После разделения фаз органический слой центрифугировали и измеряли оптическую плотность на спектрофотометре при $\lambda = 608$ нм или на ФЭК-56 при $\lambda_{\text{эф}} = 590$ нм в кюветах $l = 1$ см относительно холостого опыта.

Определению 10 мкг Sb не мешают граммовые количества щелочных и щелочноземельных металлов, 10 000-кратные количества Al^{3+} , Cr^{3+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , U (VI), Sc^{3+} , PЗЭ и 100-кратные количества Fe^{2+} , In^{3+} и Sn (IV).

Мешают определению сурьмы Au^{3+} , Ga^{3+} , Tl^{3+} , а также SCN^- и I^- .

Определение сурьмы в двуокиси германия заключается в сочетании предварительного химического концентрирования ее и последующего экстракционно-фотометрического определения. Сурьма концентрируется путем отделения основы отгонкой в виде тетрахлорида германия из солянокислого раствора пробы.

Навеску двуокиси германия помещали в дистилляционную кварцевую колбу и растворяли в 20 мл концентрированной HCl. Затем отгоняли $GeCl_4$ на водяной бане до 1—1,5 мл и остаток переносили в делительную воронку емкостью 50 мл. Дистилляци-

Таблица 2

Определение сурьмы в двуокиси германия (5 г)

Добавлено мкг	Найдено мкг	Ошибка, %
—	1,2	—
0,5	1,8	+5,5
1,0	2,1	+4,7
2,0	3,3	+3,3
3,0	4,1	+2,4
4,0	5,0	+1,0

онную колбу тщательно споласкивали два раза водой (по 1,5 мл) и промывные воды присоединяли к концентрату в делительной воронке. Далее поступали так же, как при определении сурьмы в чистых солях.

Дистиллят хлорида германия собирали в приемнике, соединенном с холодильником. Количество Sb находили по калибровочному графику или методом добавок (табл. 2). Чувствительность метода $2 \cdot 10^{-5}\%$.

Литература

1. Ю. Ю. Лурье, Н. А. Филиппова, Зав. лаб., 18, 30 (1952).
2. M. Jean, Anal. Chim. acta, 7, 462 (1952).
3. F. H. Webster, L. T. Fairhall, J. Ind. Hyd. Toxicol., 28, 183 (1945).
4. Л. Н. Лапин, В. О. Гейн, Труды комиссии по аналитической химии, т. 7 (10), изд. АН СССР, 1956, стр. 217.
5. П. П. Киш и др., Матер. респ. конф. по химии и хим. технол., вып. 1, Киев, 1953, стр. 11.

Поступила в редакцию 12.IX.1968 г.