

УДК 543.70

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУРЬМЫ В ВИДЕ ХЛОРСТИБАТА МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО

П. П. КИШ и Ю. К. ОНИЩЕНКО

Ужгородский государственный университет

Комплексный анион $SbCl_6^-$ образует с крупными органическими катионами малорастворимые в воде ионные ассоциаты. Эти соединения экстрагируются бензолом, толуолом, амилацетатом и др. Как реагенты для экстракционно-фотометрического определения сурьмы предложены метиловый фиолетовый [1], кристаллический фиолетовый [2, 3], бриллиантовый зеленый [4, 5], малахитовый зеленый [6], виктория голубой 4R [7], антипириновые красители [8, 9], и родамин С [10, 11]. Метиленовый голубой (МГ) для этой цели еще не был использован.

В настоящей работе изложены результаты изучения взаимодействия $SbCl_6^-$ с МГ. Найдены оптимальные условия образования окрашенного соединения, изучены условия экстракции различными экстрагентами и разработан экстракционно-фотометрический метод определения сурьмы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и аппаратура. Раствор сурьмы (III) готовили растворением 0,1 г металлической сурьмы высокой чистоты в 50 мл H_2SO_4 (пл. 1,84) и разбавлением полученного раствора в мерной колбе емкостью 1 л с добавлением еще 50 мл H_2SO_4 .

Раствор сурьмы (V) готовили растворением $SbCl_5$ в 9 N HCl; титр устанавливали иодидным методом [12].

Раствор МГ готовили по точной навеске растворением в воде. Кислотность среды создавали добавлением «х. ч.» H_2SO_4 (1:1). Необходимую концентрацию хлорид-ионов создавали добавлением NaCl марки «оч».

Для окисления сурьмы (III) до сурьмы (V) использовали 10%-ный раствор нитрита натрия, избыток которого восстанавливали насыщенным раствором мочевины. Органические растворители были х. ч. и дополнительной очистке не подвергались.

Спектры поглощения снимали на спектрофотометре СФ-10, оптическую плотность измеряли также на фотоэлектроколориметре ФЭК-56.

В кислой среде МГ взаимодействует с ионом $SbCl_6^-$, образуя синий осадок. В качестве экстрагентов образующегося соединения сурьмы изучались углеводороды, спирты, эфиры, кетоны, галоидопроизводные углеводородов и нитросоединения. Экстрагенты подбирали таким образом, чтобы они практически полностью извлекали соединение сурьмы и не извлекали простую соль МГ.

В делительную воронку емкостью 20 мл помещали 0,1 мл 10^{-3} M раствора $SbCl_5$, 1 г хлорида натрия, 3 мл 18 N H_2SO_4 , 1 мл 10^{-3} M раствора МГ и после перемешивания доводили объем до 6 мл бидистиллятом. Затем добавляли 6 мл исследуемого органического растворителя и встряхивали 1 мин. После разделения фаз органический слой отделяли, центрифугировали и измеряли оптическую плотность на ФЭК-56 при $\lambda_{эф} = 630$ нм. Параллельно проводили холостой опыт.

Оказалось, что бензол, толуол, ксилол, декан, амилацетат, дибутилфталат, ацетоуксусный эфир, ацетофенон, циклогексанон и четыреххлористый углерод не извлекают окрашенного соединения сурьмы. Это

соединение хорошо извлекается бромистым этилом, хлороформом, бромформом, хлористым бутилом, бромистым изоамилом, хлорбензолом, бромбензолом, дихлорэтаном и нитробензолом. Последние два растворителя извлекают и простую соль МГ, поэтому непригодны как экстрагенты.

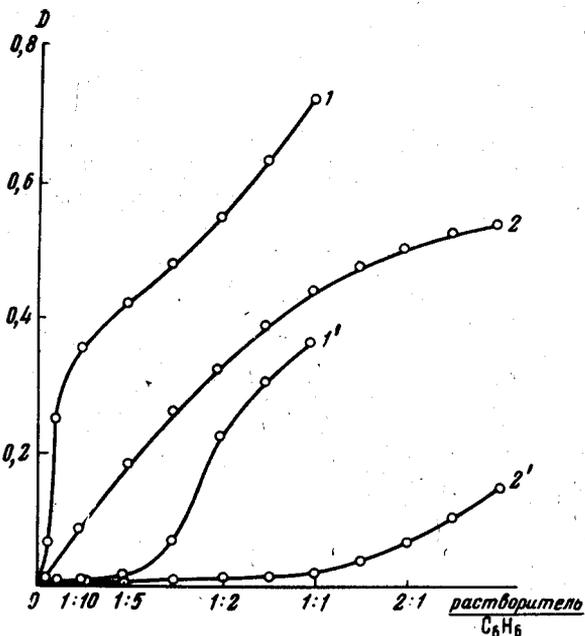


Рис. 1. Зависимость оптической плотности экстрактов от состава экстрагента

1 — бензол и нитробензол; 2 — бензол и дихлорэтан; 1', 2' — соответственно для холодных опытов. $[H^+] = 9 N$ по H_2SO_4 ; $1,66 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л $Sb(V)$; $8,3 \cdot 10^{-5}$ М МГ; $V_0 = V_B = 6$ мл; $l = 0,5$ см; 630 нм

Было изучено влияние кислотности водной фазы на оптическую плотность экстрактов комплексов и реагента при извлечении лучшими экстрагентами.

В делительную воронку к $0,1$ мл раствора 10^{-3} М $SbCl_5$ прибавляли определенное количество H_2SO_4 (1:1), 1 г хлорида натрия, 1 мл 10^{-3} М МГ и доводили объем бидистиллятом до 6 мл. Прибавляли 6 мл органического растворителя и экстрагировали 1 мин.

Предварительно было установлено, что оптимальная концентрация хлорид-ионов равна $1,5$ М и что для достижения равновесия достаточно встряхивать 1 мин. После разделения фаз экстракт центрифугировали и измеряли оптическую плотность на ФЭК-56 с $\lambda_{эф} = 630$ нм в кюветах $l = 0,5$ см относительно чистого растворителя.

Из рис. 2 видно, что при экстракции смесью бензола с дихлорэтаном (1:1) и бензола с нитробензолом (5:1) оптическая плотность экстрактов почти не изменяется в интервале $3-10 N H_2SO_4$, а при экстракции хлороформом — в интервале $5-9 N H_2SO_4$.

Спектры поглощения экстрактов окрашенного соединения сурьмы, снятые при извлечении различными экстрагентами, приведены на рис. 3. Как видно из рисунка, максимумы поглощения лежат в области $655-666$ нм. Небольшую разницу λ_{max} экстрактов, вероятно, можно объяснить явлением сольватохромии [13].

Для выбора лучших растворителей были рассчитаны условные молярные коэффициенты погашения окрашенного соединения сурьмы в экстрактах при λ_{max} . При расчете исходили из разницы оптических плотностей экстрактов окрашенного соединения сурьмы и простой соли МГ (холостой опыт), отнесенной к концентрации сурьмы в органической

В качестве экстрагентов нами исследовались и бинарные смеси растворителей в различных соотношениях. Инертным разбителем служил бензол, вторым компонентом был растворитель, который в индивидуальном состоянии хорошо экстрагирует как окрашенное соединение сурьмы, так и простую соль МГ. Зависимость экстракции окрашенного соединения сурьмы от состава бинарного экстрагента показана на рис. 1. Добавка небольших количеств нитробензола и дихлорэтана к бензолу усиливает экстракцию окрашенного соединения в несколько десятков раз и почти не влияет на экстракцию простой соли МГ. Из бинарных растворителей для извлечения окрашенного соединения лучшими являются смеси бензола с нитробензолом (5:1) и бензола с дихлорэтаном (1:1).

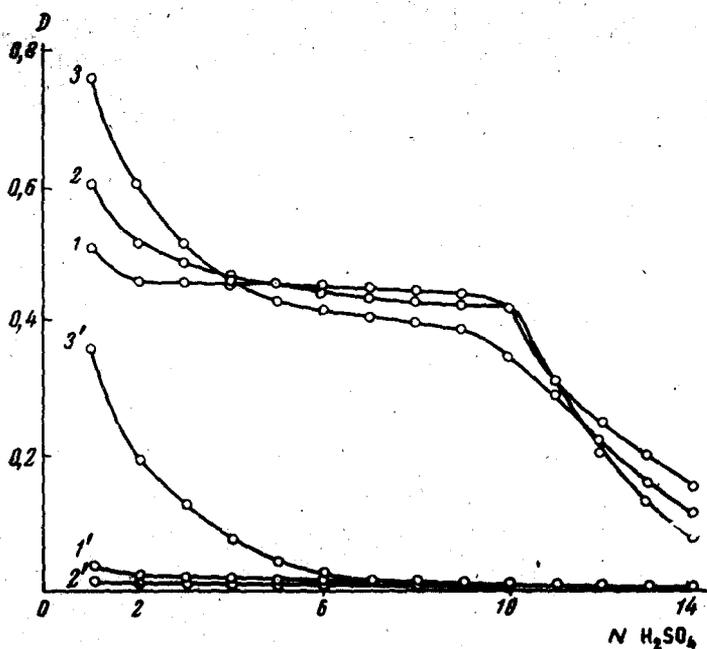


Рис. 2. Зависимость оптической плотности экстрактов от кислотности водной фазы при извлечении

1 — смесь бензола с дихлорэтаном (1:1); 2 — смесь бензола с нитробензолом (5:1); 3 — хлороформом; 1', 2', 3' — соответственно для холостых опытов

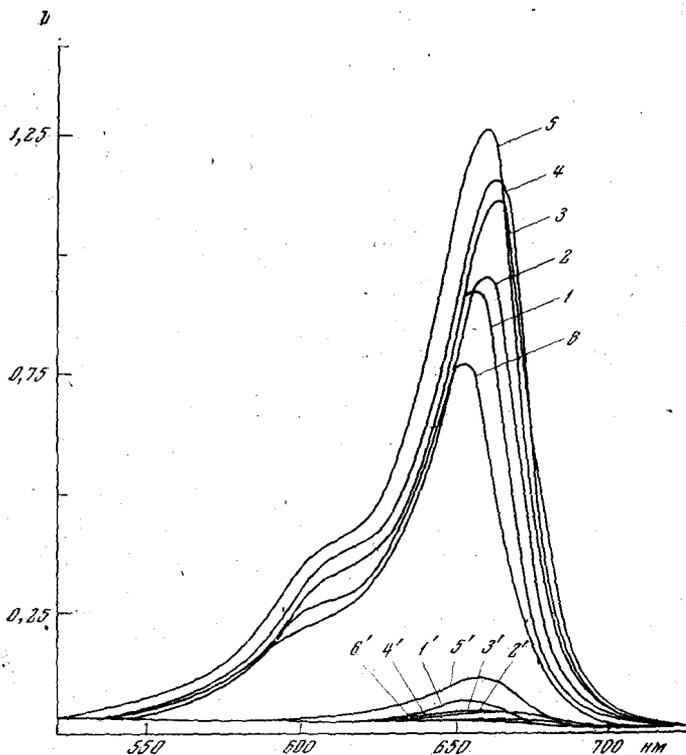


Рис. 3. Спектры поглощения экстрактов окрашенного соединения и простой соли МГ при извлечении

1 — хлороформом; 2 — хлорбензолом; 3 — бромбензолом; 4 — смесь бензола с нитробензолом (5:1); 5 — смесь бензола с дихлорэтаном (1:1); 6 — бромистым этилом; 1'—6' — соответственно для холостых опытов. $[H^+] = 9 N$ по H_2SO_4 ; $1,66 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л Sb (V); $8,3 \cdot 10^{-3} M$ МГ; $l = 1$ см, $V_0 = V_B = 6$ мл

фазе (табл. 1). Данные показывают, что МГ является чувствительным реагентом на сурьму. Чувствительность больше при извлечении окрашенного соединения сурьмы смесью бензола с дихлорэтаном (1:1), смесью бензола с нитробензолом (5:1) и бромбензолом.

Таблица 1

Экстракция хлористобата метиленового голубого различными экстрагентами

Экстрагент	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$ комплекса	K_D	$E, \%$	$\frac{D_K}{D_{хол}}$
Хлороформ	4,6	14,8	93,5	25,6
Хлорбензол	5,8	13	93,0	32
Бромбензол	6,6	15	93,7	22,2
Бромистый этил	5,6	27	96,4	19
Смесь бензола с нитробензолом (5:1)	6,9	180	99,3	23,2
Смесь бензола с дихлорэтаном (1:1)	7,0	120	99,1	11,4

Однако для выбора лучших экстрагентов важным критерием является коэффициент распределения комплексного соединения и степень экстракции. Для шести растворителей найдены коэффициенты распределения сурьмы в виде окрашенного соединения и рассчитаны степени экстракции (см. табл. 1).

Как показывают данные таблицы, при однократной экстракции и соотношении фаз 1:1 окрашенное соединение сурьмы извлекается смесью бензола с нитробензолом (5:1) и бензола с дихлорэтаном (1:1) практически полностью.

Лучшим экстрагентом является тот, который меньше извлекает простую соль МГ, т. е. дает незначительную окраску холостого раствора.

В качестве критерия при оценке и выборе экстрагентов может служить и отношение оптической плотности экстракта комплекса к оптической

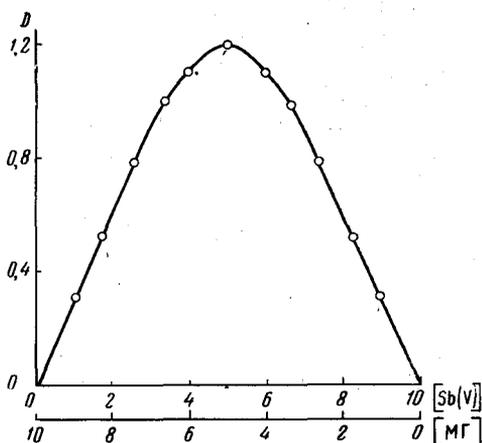


Рис. 4. Изомольная серия системы $Sb(V) - MG$

$[Sb(V)] + [MG] = 3,3 \cdot 10^{-4} M$; $[H^+] = 9 N$ по H_2SO_4 ;
 $V_0 = V_B = 6$ мл; $l = 0,3$ см

плотности экстракта реагента $\left(\frac{D_K}{D_{хол}} \right)$. По этой характеристике лучши-

ми экстрагентами для окрашенного соединения сурьмы оказались хлорбензол, хлороформ и смесь бензола с нитробензолом (5:1) (см. табл. 1).

Для полноты извлечения окрашенного комплекса имеет также значение отношение объемов водной и органической фаз. При постоянном объеме органической и переменном объеме водной фазы была изучена зависимость оптической плотности экстрактов от соотношения фаз. Наибольшая оптическая плотность экстрактов окрашенного соединения и холостого раствора наблюдается при $V_0 : V_B = 2 : 1$. С увеличением объема водной фазы оптическая плотность экстрактов падает и при соотношении $V_0 : V_B = 1 : 4$ она уменьшается на 22%. За оптимальное соотношение фаз принято $V_0 : V_B = 1 : 1$, так как в этом случае оптическая плотность экстрактов холостого раствора небольшая, а оптическая плотность окрашенного соединения уменьшается незначительно по сравнению с максимальной.

Молярные отношения при взаимодействии компонентов были установлены методом изомолярных серий при экстракции смесью бензола с нитробензолом (5:1) (рис. 4). Как видно из рисунка, комплекс образуется при молярном отношении $Sb(V) : R = 1 : 1$. Результаты изомолярной серии подтверждены также методом молярных отношений (рис. 5). В методе молярных отношений концентрация одного компонента оставалась постоянной и равной $8,4 \cdot 10^{-5} M$, а концентрация второго компонента изменялась от $8,4 \cdot 10^{-6}$ до $1,6 \cdot 10^{-4} M$.

В наших условиях (в насыщенном по $NaCl$ растворе) сурьма находится главным образом в виде ионов $SbCl_6^-$, поэтому строение образовав-

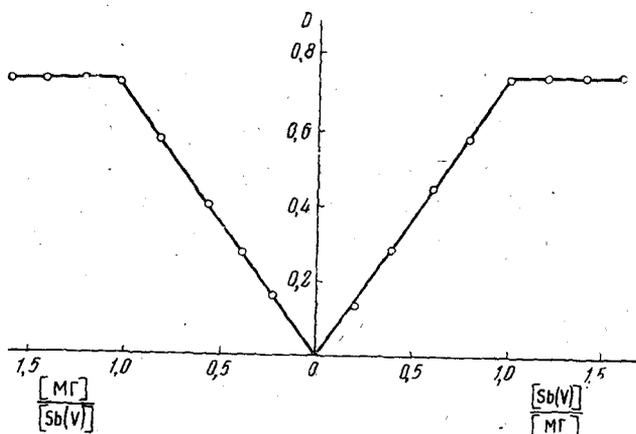


Рис. 5. Молярные отношения при взаимодействии $Sb(V)$ с Mg
 $[H^+] = 9 N$ по H_2SO_4 , $l = 0,3$ см

шегося соединения можно представить формулой $[SbCl_6]R$, где R — катион Mg . Результаты, полученные при изучении образования и экстракции окрашенного соединения сурьмы, использованы для ее экстракционно-фотометрического определения.

Выполнение определения. Анализируемый раствор помещают в делительную воронку емкостью 20 мл, добавляют 1 г $NaCl$, 3 мл H_2SO_4 (1:1) и доводят объем бидистиллятом до 5 мл. Для окисления сурьмы (III) к полученному раствору прибавляют 0,2 мл 10%-ного раствора $NaNO_2$, перемешивают и через 1 мин избыток $NaNO_2$ удаляют прибавлением 1 мл насыщенного раствора мочевины. Затем прибавляют 0,5 мл 0,1%-ного раствора Mg и после перемешивания добавляют 6 мл одного из растворов-тител — смесь бензола с дихлорэтаном (1:1), смесь бензола с нитробензолом (5:1) или хлороформ и экстрагируют 1 мин. После разделения фаз экстракт центрифугируют и измеряют оптическую плотность относительно холодного раствора на спектрофотометре при $\lambda = 666$ нм или на ФЭК-56 с $\lambda_{эф} = 630$ нм в кюветках $l = 1$ см. Количество сурьмы находят по калибровочному графику.

Для построения калибровочного графика готовят серию растворов с содержанием сурьмы (III) 1—30 мкг и поступают так же, как при определении сурьмы.

Влияние посторонних ионов. Были установлены допустимые количества посторонних элементов, в присутствии которых ошибка определения сурьмы не превышает $\pm 3\%$.

Из изученных экстрагентов наиболее избирательно извлекает окрашенное соединение сурьмы смесь бензола с нитробензолом (5:1). Установлено, что при использовании в качестве экстрагента смеси бензола с нитробензолом (5:1) определению 12 мкг сурьмы не мешают граммовые количества щелочных и щелочноземельных металлов, 50000-кратные количества Zn^{2+} и Cd^{2+} , 10000-кратные количества Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Hg_2^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , не более чем 5000-кратные количества Cu^{2+} , Bi^{3+} , $Sn(IV)$, не

более чем 1000-кратное количество Pb^{2+} , 400-кратное количество Fe^{2+} (в присутствии 1 мл конц. H_3PO_4) и не более чем 200-кратное количество In^{3+} . Не мешают также 10000-кратные количества AsO_4^{3-} , VO_3^- , SiO_3^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, MoO_4^{2-} , CH_3COO^- и Br^- . Мешают Ga^{3+} , Tl^{3+} , Au^{3+} , I^- , SCN^- и более чем 100-кратные количества NO_3^- .

Таблица 2
Определение сурьмы

Материал	Sb, мкг		Ошибка, %
	добавлено	найдено	
Металлический кадмий, 0,4 г	—	1,3	—
	1,2	2,3	—8
	2,4	3,6	—2,7
	3,6	5,1	+4
	4,8	6,2	+1,6
Оксид кадмия, 0,5 г	—	0,6	—
	1,2	1,7	—5
	2,4	3,1	+3
	3,6	4,3	+2,2
	4,8	5,7	+5,5
Сульфат кадмия, 0,8 г	—	0,8	—
	1,2	2,2	+10
	2,4	3,4	+6
	3,6	4,2	—4,5
	4,8	5,9	+5,3
	6,0	6,4	—5,9

Для определения сурьмы в сульфате кадмия навеску соли 0,8 г растворяют в 5 мл бидистиллята и далее поступают, как описано выше.

Метод дает возможность определять сурьму с чувствительностью $2 \cdot 10^{-4}\%$ с удовлетворительной точностью.

ВЫВОДЫ

Изучена реакция метиленового голубого (МГ) с ионами $SbCl_6^-$, установлено, что в экстрагируемом окрашенном соединении отношение $SbCl_6^- : МГ = 1 : 1$. Исследована экстракция соединения различными растворителями; лучшие растворители — хлороформ, хлорбензол, бромбензол, бромистый этил, смесь бензола с нитробензолом (5:1), смесь бензола с дихлорэтаном (1:1), степень однократной экстракции сурьмы этими растворителями составляют 93—99%. Установлены молярные коэффициенты погашения окрашенного соединения. Разработан экстракционно-фотометрический метод определения микрограммовых количеств сурьмы. Метод применен для определения сурьмы в металлическом кадмии и в окиси кадмия.

Литература

1. Ю. Ю. Лурье, Н. А. Филиппова. Заводская лаборатория, 18, 30 (1952).
2. Ю. Ю. Лурье. Там же, 24, 133 (1958).
3. M. Jean. *Analyt. chim. acta*, 7, 462 (1952).
4. Л. Е. Лапин, В. О. Гейн. Тр. Комис. по аналит. химии, т. 7 (110), Изд-во АН СССР, М., 1956, стр. 217.
5. Л. А. Солдатова, З. Г. Килина, П. А. Катаев. Ж. аналит. химии, 19, 1267 (1964).
6. H. Goto, J. Kakita. *Sci Repts. Res. Inst. Tohoku Univ., Ser. A*, 10, 103 (1958).
7. П. П. Киш, А. М. Букович, О. О. Монич, Ю. К. Онищенко, Ф. Ф. Пицур. Материалы республ. конф. по химии и хим. технол., вып. 1. Киев, 1966, стр. 11.
8. А. И. Бусев, Е. С. Богданова, В. Г. Типцова. Ж. аналит. химии, 20, 585 (1965).

9. А. И. Бусев, В. Г. Типцова, Е. С. Богданова, А. М. Андрейчук. Там же, 20, 812 (1965).
10. F. H. Webster, L. T. Fairhall. *J. Ind. Hyg. Toxicol.*, 28, 183 (1945).
11. T. H. Maren. *Analyt. Chem.*, 19, 487 (1947).
12. Г. Шарло. Методы аналитической химии. «Химия» М.—Л., 1965, стр. 817.
13. А. И. Кирьянов, Е. С. Тимошенко. *Ж. общ. химии*, 17, 1468 (1947).

Поступила в редакцию
19.XII.1967

EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF ANTIMONY AS CHLOROSTIBATE OF METHYLENE BLUE

P. P. KISH and Yu. K. ONISHCHENKO

Uzhgorod State University

The reaction between methylene blue (MB) and SbCl_6^- ions has been studied. It has been established that the SbCl_6^- :MB ratio in the extracted coloured compound is 1:1. The extraction of the compound by different solvents has been investigated; the best solvents are chloroform, chlorobenzene, bromobenzene, ethyl bromide, a mixture of benzene with nitrobenzene (5:1), a mixture of benzene with dichloroethane (1:1); the degree of the one-time extraction of antimony by these solvents is 93—99%.

The molar extinction coefficients of the coloured compound have been found. An extraction-photometric method for the determination of microgram amounts of antimony has been developed. The method has been applied to the determination of antimony in cadmium metal and cadmium oxide.