

УДК 543.70

## ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУРЬМЫ В ВИДЕ ХЛОРСТИБАТА МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО

П. П. КИШ и Ю. К. ОНИЩЕНКО

*Ужгородский государственный университет*

Комплексный анион  $\text{SbCl}_6^-$  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  $\text{SbCl}_6^-$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (пл. 1,84) и разбавлением полученного раствора в мерной колбе емкостью 1 л с добавлением еще 50 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Раствор сурьмы (V) готовили растворением  $\text{SbCl}_5$  в 9 N HCl; титр устанавливали иодидным методом [12].

Раствор МГ готовили по точной навеске растворением в воде. Кислотность среды создавали добавлением «х. ч.»  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (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  $\text{SbCl}_6^-$ , 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  $10^{-3}$  М раствора  $\text{SbCl}_5$ , 1 г хлорида натрия, 3 мл 18 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 мл  $10^{-3}$  М 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  $\lambda_{\text{эф}} = 630$  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.

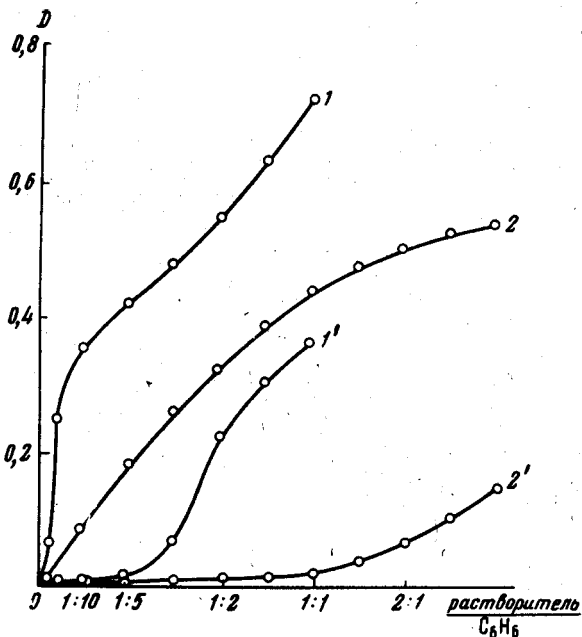


Рис. 1. Зависимость оптической плотности экстрактов от состава экстрагента

1 — бензол и нитробензол; 2 — бензол и дихлорэтан; 1', 2' — соответственно для холостых опытов.  $[\text{H}^+] = 9 \text{ N}$  по  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $1,66 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л}$   $\text{Sb(V)}$ ;  $8,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  МГ;  $V_0 = V_B = 6 \text{ мл}$ ;  $l = 0,5 \text{ см}$ ;  $630 \text{ нм}$

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

В делительную воронку к  $0,1 \text{ мл}$  раствора  $10^{-3} \text{ M}$   $\text{SbCl}_3$  прибавляли определенное количество  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1),  $1 \text{ г}$  хлорида натрия,  $1 \text{ мл}$   $10^{-3} \text{ M}$  МГ и доводили объем бидистиллятом до  $6 \text{ мл}$ . Прибавляли  $6 \text{ мл}$  органического растворителя и экстрагировали  $1 \text{ мин}$ .

Предварительно было установлено, что оптимальная концентрация хлорид-ионов равна  $1,5 \text{ M}$  и что для достижения равновесия достаточно встряхивать  $1 \text{ мин}$ . После разделения фаз экстракт центрифугировали и измеряли оптическую плотность на ФЭК-56 с  $\lambda_{\text{эф}} = 630 \text{ нм}$  в кюветах  $l = 0,5 \text{ см}$  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  $3-10 \text{ N}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а при экстракции хлороформом — в интервале  $5-9 \text{ N}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

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

Для выбора лучших растворителей были рассчитаны условные молярные коэффициенты погашения окрашенного соединения сурьмы в экстрактах при  $\lambda_{\text{max}}$ . 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 разбавителем 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).

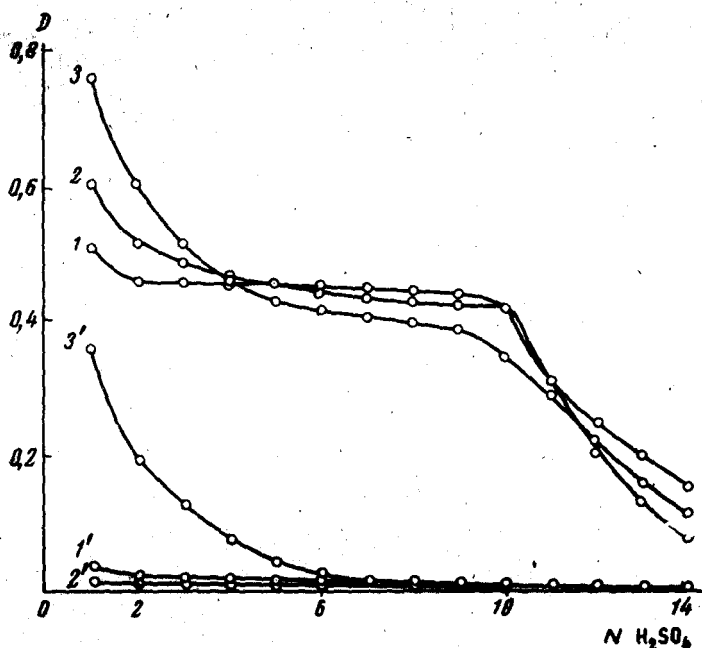


Рис. 2. Зависимость оптической плотности экстрактов от кислотности водной фазы при извлечении

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

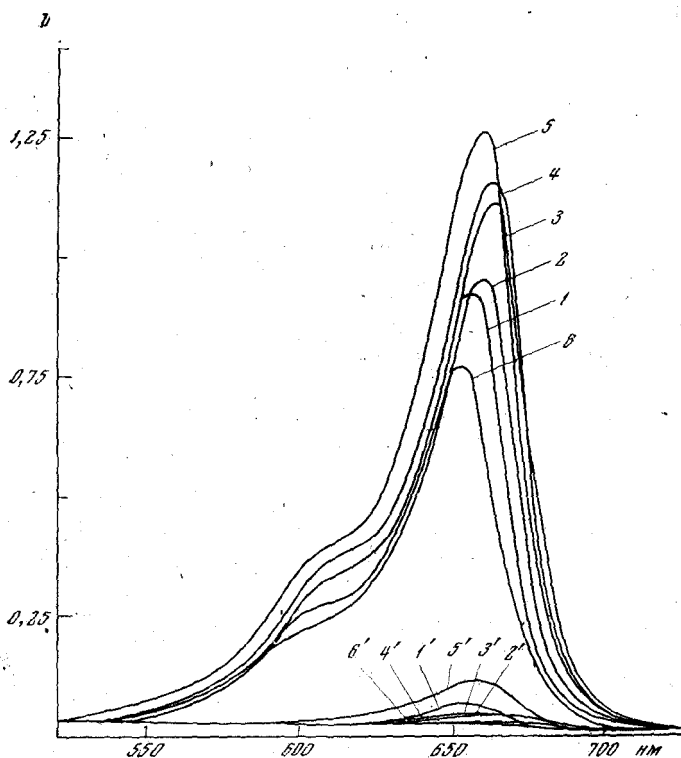


Рис. 3. Спектры поглощения экстрактов окрашенного соединения и простой соли МГ при извлечении

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

Экстрагент	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$ комплекса	$K_p$	$E, \%$	$\frac{D_k}{D_{хол}}$
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

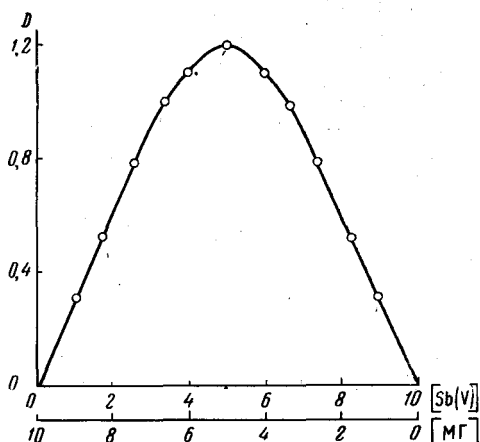


Рис. 4. Изомольная серия системы  $Sb(V) - MG$

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

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

плотности экстракта реагента  $\left( \frac{D_k}{D_{хол}} \right)$ . По этой характеристике лучшие

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-

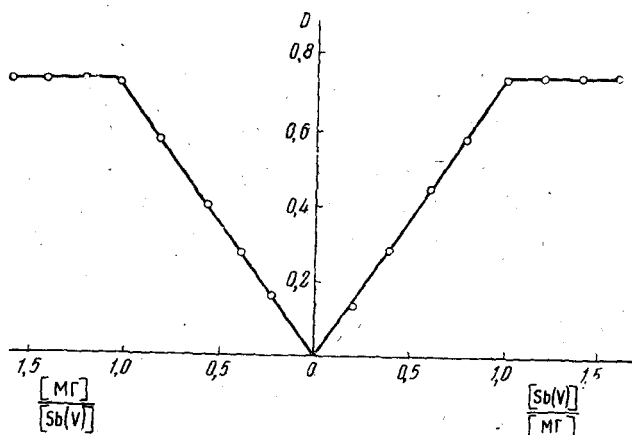


Рис. 5. Молярные отношения при взаимодействии  $Sb(V)$  с  $Mg$   
 $[H^+] = 9 N$  по  $H_2SO_4$ ,  $l = 0,3$  см

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 кюветах  $l = 1$  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  $AsO_4^{3-}$ ,  $VO_3^{3-}$ ,  $SiO_3^{2-}$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $CH_3COO^-$  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, мг		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 составили 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. М. 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. Солдатов, З. Г. Килина, П. А. Катаев. Ж. аналит. химии, 19, 1267 (1964).
6. Н. 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. Киприанов, 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  $\text{SbCl}_6^-$  ions has been studied. It has been established that the  $\text{SbCl}_6^-$ :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.

---