

УДК 543.70

1,4-ДИМЕТИЛ-1, 2, 4-ТРИАЗОЛИНИИ-(3-АЗО-4)-N, N-ДИЭТИЛАНИЛИН КАК РЕАГЕНТ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУРЬМЫ (V)

П. П. КИШ и Ю. К. ОНИЩЕНКО

Ужгородский государственный университет

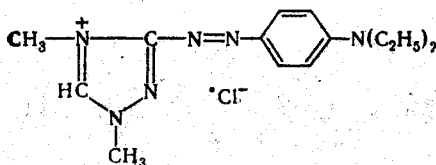
Для экстракционно-фотометрического определения сурьмы применяются основные трифенилметановые красители кристаллический и метиловый фиолетовый, бриллиантовый и малахитовый зеленый [1—4] и другие реагенты. Однако некоторые из них в кислых средах, в условиях экстракции комплекса сурьмы (V) неустойчивы и дают плохо воспроизводимые результаты.

Представляло интерес исследовать в качестве реагентов на сурьму (V) основные азосоединения, которые устойчивы к кислотам и для определения сурьмы и других элементов еще не применялись. Ниже приведены результаты исследования взаимодействия $SbCl_6^-$ -иона с 1,4-диметил-1,2,4-триазолиний-(3-азо-4)-N,N-диэтиланилином, изучены условия экстракции образующегося соединения сурьмы (V) различными растворителями и разработан экстракционно-фотометрический метод определения сурьмы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление исходных растворов и методика окисления Sb (III) до $SbCl_6^-$ опубликованы ранее [5]. Водный раствор реагента готовили по точной навеске из дважды перекристаллизованной из метилового спирта солянокислой соли. Сурьму (V) экстрагировали в пробирках с притертыми пробками встряхиванием 1 мин при равных объемах водной и органической фаз (6 мл). Оптимальная концентрация хлоридо-ионов в водном растворе равна 2,5 г-ион/л. Экстракты фильтровали в кюветы и измеряли их оптическую плотность на СФ-4А и ФЭК-56.

1,4-диметил-1,2-триазолиний-(3-азо-4)-N,N-диэтиланилин (ДТАД) в кислой среде образует с анионами $SbCl_6^-$, $AuCl_4^-$, $TiCl_4^-$ и $GaCl_4^-$ красно-фиолетового цвета соединения, которые экстрагируются некоторыми органическими растворителями.



Подбор экстрагентов. Критерии для подбора экстрагентов при использовании основных красителей описаны ранее [5, 6]. В качестве органических растворителей испытаны ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилол), спирты (бутиловый, нонилловый, бензиловый), эфиры (дибутиловый, изоамилацетат, этилбензоат), кетоны (накловисанол, метилбутилкетон), галогенопроизводные углеводородов (хлороформ,

бутил, хлорбензол, хлороформ, дихлорэтан) и нитросоединения (нитробензол, *o*-нитротолуол).

Эфиры и кетоны не извлекают, а спирты, нитросоединения и дихлорэтан хорошо извлекают как тройное соединение сурьмы (V), так и реагент, поэтому непригодны для работы. Лучшими экстрагентами для тройного соединения сурьмы (V) оказались бензол, толуол, хлорбензол, хлористый бутил и хлороформ.

Влияние концентрации и природы кислоты. Для выбора оптимальных условий определения сурьмы (V) изучали экстрагируемость тройного соединения различными растворителями в зависимости от концентрации кислот. Как видно из рис. 1, бензол, хлорбензол и хлористый бутил практически не извлекают простую соль реагента, смесь бензола с нитробензолом (5:1) извлекает незначительно, а хлороформ при малых кислотностях в значительной степени извлекает простую соль реагента. Оптимальной кислотностью водной среды при экстракции тройного соединения сурьмы бензолом и хлористым бутилом является 1—4 *N* по H_2SO_4 . Область максимального извлечения сурьмы (V) расширяется при использовании хлорбензола и смеси бензола с нитробензолом (5:1).

Было изучено влияние природы кислоты на экстракцию тройного соединения сурьмы (рис. 2). В зависимости от природы кислоты в различной степени происходит протонизация реагента, что в свою очередь влияет на экстрагируемость тройного соединения сурьмы (V). Область максимального извлечения сурьмы наибольшая в случае фосфорной и серной кислот, соляная кислота менее удобна для создания среды, так как уже в 2 *N* HCl и выше извлечение тройного соединения падает с увеличением кислотности.

Коэффициент распределения сурьмы. Коэффициент распределения сурьмы (V) в виде тройного соединения при извлечении различными экстрагентами был определен методом многократной экстракции. Полученные данные приведены в табл. 1. Однократной экстракцией при соотношении фаз 1:1 хлороформом и хлорбензолом извлекается до 99, а бензолом до 90% сурьмы. Добавка к бензолу небольших количеств нитробензола и дихлорэтана увеличивает коэффициент распределения сурьмы от 10 соответственно до 250 и 240 и не увеличивает степень извлечения простой соли реагента (рис. 3).

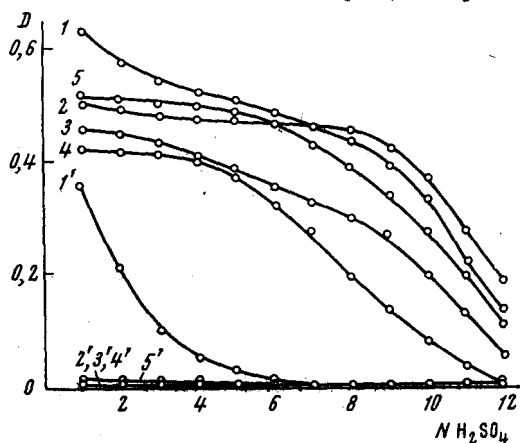


Рис. 1. Зависимость оптической плотности экстрактов соединения сурьмы (V) и реагента от кислотности водной фазы при экстракции 1 — хлороформом; 2 — хлорбензолом; 3 — хлористым бутилом; 4 — бензолом; 5 — смесью бензола с нитробензолом (5:1). 1', 2', 3', 4', 5' — соответственно для «холостых» опытов $1,66 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л $SbCl_6^-$; $1,66 \cdot 10^{-4}$ М ДТАД; $l = 0,5$ см

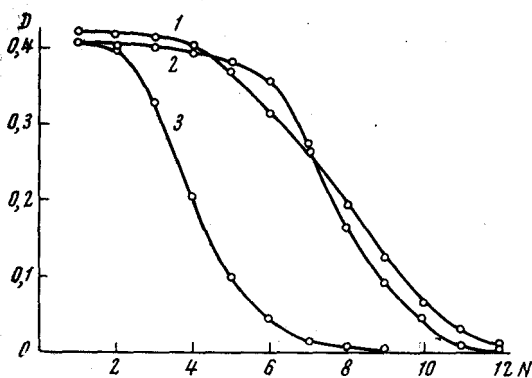


Рис. 2. Влияние природы кислоты на экстрагируемость соединения сурьмы (V) 1 — H_2SO_4 , 2 — H_3PO_4 , 3 — HCl $1,66 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л $SbCl_6^-$; $1,66 \cdot 10^{-4}$ М ДТАД; $l = 0,5$ см

Экстракция $SbCl_6^-$ с использованием ДТАД

Экстрагент	K_p	$E, \%$	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\frac{D_K}{D_R}$
Бензол	10,0	90,9	6,2	83
Толуол	9,5	90,4	6,1	75
Хлороформ	120,0	99,1	6,97	25
Хлористый бутил	14,0	93,0	6,91	49
Хлорбензол	300,0	99,7	6,7	49
Смесь бензола с дихлорэтаном (2:1)	240,0	99,6	6,72	98
Смесь бензола с нитробензолом (5:1)	250,0	99,6	6,8	33

Коэффициент распределения сурьмы (V) не изменяется при изменении $V_b:V_o$ от 1 до 10, что дает возможность увеличивать чувствительность при экстракционно-фотометрическом определении сурьмы.

Равновесие экстракции наступает при встряхивании 1 мин, и оптическая плотность экстрактов не изменяется сутки.

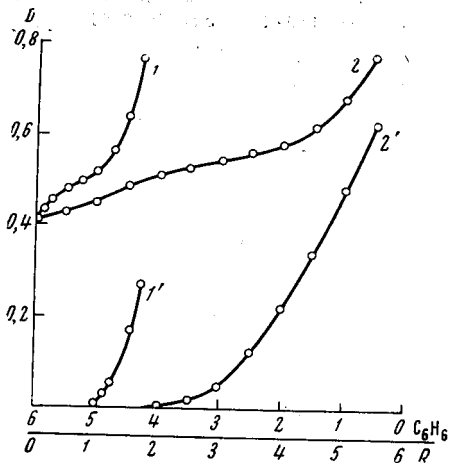


Рис. 3. Зависимость оптической плотности экстрактов от состава смеси бензола с:

1 — нитробензолом; 2 — дихлорэтаном, 1', 2' — соответственно для «холостых» опытов. $1,66 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л $SbCl_6^-$, $1,66 \cdot 10^{-4}$ М ДТАД, 3 N H_2SO_4 ; $l=0,5$ см

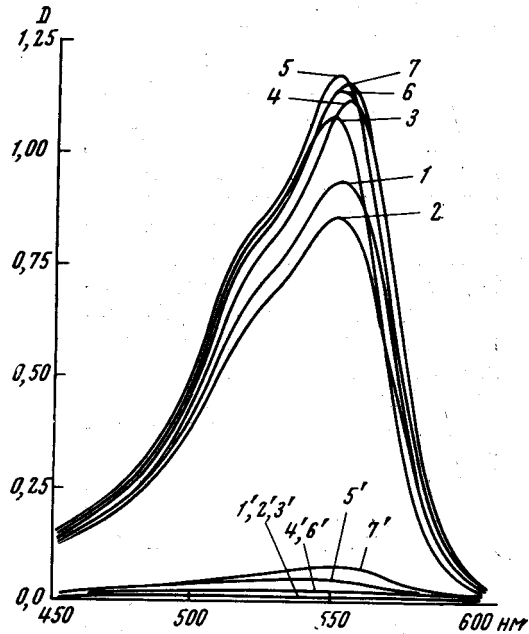


Рис. 4. Спектры поглощения экстрактов соединения сурьмы (V) и хлорида красителя при экстракции

1 — бензолом, 2 — толуолом, 3 — хлористым бутилом, 4 — хлорбензолом, 5 — хлороформом, 6 — смесью бензола с дихлорэтаном (2:1), 7 — смесью бензола с нитробензолом (5:1)
1', 2', 3', 4', 5', 6', 7' — соответственно для холодных опытов $1,66 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л $SbCl_6^-$; $1,66 \cdot 10^{-4}$ М ДТАД; $l=1$ см

Спектрофотометрические характеристики. Для снятия спектров поглощения экстракты тройного комплекса сурьмы и реагента при извлечении хлороформом получали при кислотности водной фазы 6 N по H_2SO_4 , а для других экстрагентов 3 N по H_2SO_4 .

Спектры поглощения экстрактов комплекса и реагента, полученные при извлечении лучшими растворителями, приведены на рис. 4. Макси-

мум поглощения экстрактов комплекса и реагента при извлечении различными экстрагентами находится при 546—554 нм. Экстракты реагента поглощают незначительно, что имеет значение в экстракционно-фотометрическом анализе.

Из спектров поглощения были рассчитаны молярные коэффициенты поглощения комплексного соединения сурьмы с учетом холостого опыта и коэффициента распределения сурьмы. Используя значения коэффициента распределения, молярный коэффициент поглощения экстракта комплекса при равных объемах водной и органической фаз можно выразить

$$\varepsilon = \frac{(D_{\text{компл}} - D_{\text{холост}})(K_p + 1)}{K_p C_l}$$

Значения молярных коэффициентов поглощения комплекса сурьмы в различных растворителях приведены в табл. 1.

В табл. 1 приведены также значения отношения оптической плотности экстрактов комплекса к оптической плотности экстрактов реагента D_k/D_R , которые характеризуют относительную степень извлечения реагента [5]. По этой характеристике лучшими экстрагентами для тройного соединения сурьмы является смесь бензола с дихлорэтаном (2:1), бензол и толуол.

Молярные отношения. Соотношение $SbCl_6^-$ и ДТАД в экстрагируемом комплексе при извлечении смесью бензола с нитробензолом (5:1) устанавливали методом изомолярных серий (рис. 5) и методом молярных отношений при переменной концентрации одного из компонентов (рис. 6). В методе переменной концентрации одного из компонентов концентрация его изменялась от $8,3 \cdot 10^{-6}$ до $1,6 \cdot 10^{-4}$ М, а концентрация второго компонента оставалась постоянной и равной $3,3 \cdot 10^{-5}$ М. Из рис. 4 и 5 видно, что при взаимодействии $SbCl_6^-$ -иона с ДТАД образуется два соединения, в которых молярные отношения компонентов равны 1:1 и 1:2.

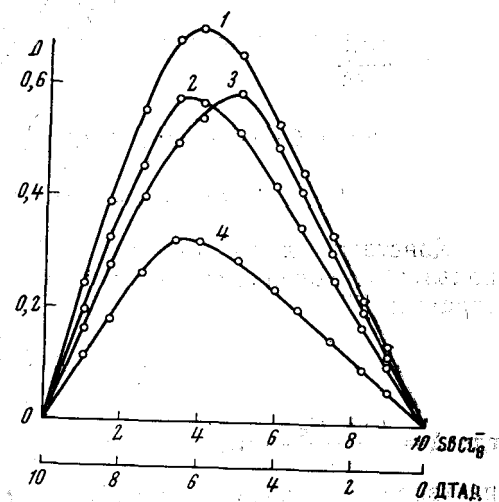


Рис. 5. Изомолярная серия $SbCl_6^-$ — ДТАД

1, 2, 3 и 4 — соответственно при 550, 560, 520 и 570 нм; $[SbCl_6^-] + [ДТАД] = 3,33 \cdot 10^{-4}$ М; 3 N H_2SO_4 ; $l = 0,1$ см $V_B = V_0 = 6$ мл

Соединения $SbCl_6^-$ с ДТАД были выделены из экстрактов и после высушивания анализировались на сурьму, хлор и азот. Соотношение компонентов в комплексе в твердом виде такое же, как в растворе.

Для соединения $SbCl_6^-$: ДТАД 1:1 найдено: 20,3% Sb, 35,40% Cl, 13,55% N, 44,7% краситель, вычислено: 20,0% Sb, 34,96% Cl, 13,81% N, 45,03% краситель.

Для соединения $SbCl_6^-$: ДТАД = 1:2 найдено 13,5% Sb, 27,4% Cl, 9,10% N, 59,05% краситель; вычислено: 13,25% Sb, 27,02% Cl, 9,25% N, 59,68% краситель.

В образующихся соединениях $Sb : Cl : ДТАД = 1 : 6 : 1$ и $1 : 7 : 2$ и строение в общем виде может быть представлено формулой $[SbCl_6]R$ и $[SbCl_6]R \cdot Cl$, где R — однозарядный катион ДТАД.

Спектры поглощения комплекса, полученные при различных соотношениях $SbCl_6^-$ и реагента, приведены на рис. 7. При избытке в растворе $SbCl_6^-$ образуется комплекс 1:1, а при избытке реагента — соотно-

шения $SbCl_6^-$: ДТАД = 1:2 с максимумами поглощения соответственно при 546 и 552 нм.

Для полного извлечения сурьмы достаточно иметь в водном растворе двухкратный избыток реагента.

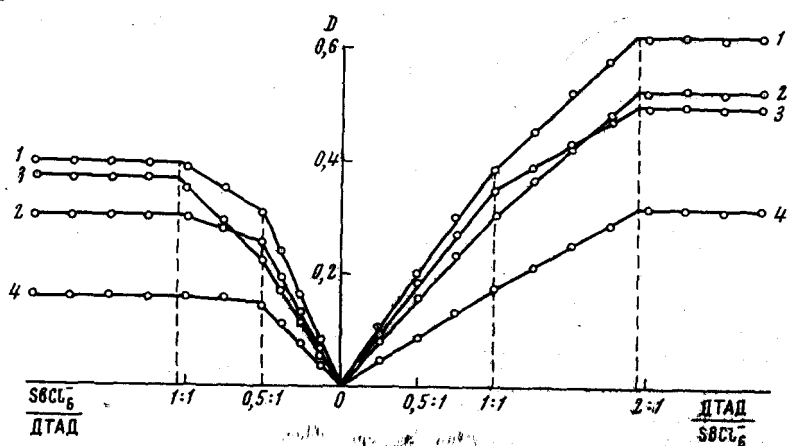


Рис. 6. Серия системы $SbCl_6^-$ —ДТАД с переменной концентрацией одного из компонентов

1, 2, 3 и 4 — соответственно при 550, 560, 520 и 570 нм; 3 N H_2SO_4 ; $l=0,1$ см

Константы диссоциации образующихся соединений определяли, используя отклонение от закона Бера при разбавлении окрашенных экстрактов [7]:

$$\Delta = \sqrt{\frac{K_d}{C}} (\sqrt{n} - 1),$$

где $\Delta = \frac{D_1 - D_n}{D_1}$ — относительное уменьшение оптической плотности раствора при разбавлении; K_d — константа диссоциации; C — исходная концентрация комплекса.

Растворы комплексов разбавляли в 2, 5 и 10 раз. Средние значения константы диссоциации, вычислялись по формуле

$$K_d = \frac{(D_1 - D_n)^2 C}{(\sqrt{n} - 1)^2 \cdot D_1^2}.$$

При извлечении смесью бензола с нитробензолом (5:1) для комплексов 1:1 и 1:2 оказались соответственно равными $3,83 \cdot 10^{-10}$ и $2,2 \cdot 10^{-8}$. При использовании хлороформа и хлорбензола получены аналогичные значения констант диссоциации для комплексов различного состава.

Экстракционно-фотометрический метод определения сурьмы в чистых солях. Исследуемый раствор, содержащий до 20 мкг $Sb^{(III)}$ помещают в делительную воронку емкостью 50 мл, прибавляют 6 мл H_2SO_4 (1:1) и доводят объем бидистиллятом до 10 мл. Прибавляют 1 г NaCl и после его растворения окисляют Sb (III) прибавлением 0,2 мл 10%-ного раствора $NaNO_2$ на протяжении 1 мин при перемешивании. Избыток $NaNO_2$ разрушают прибавлением 1 мл насыщенного раствора мочевины, затем прибавляют 1 мл 0,1%-ного водного раствора ДТАД и доводят объем водной фазы бидистиллятом до 36 мл, чтобы кислотность раствора в конечном объеме водной фазы была 3 N по H_2SO_4 . Затем прибавляют 6 мл смеси бензола с нитробензолом (5:1) и экстрагируют образовавшееся тройное соединение сурьмы. После разделения фаз экстракт отделяют, фильтруют и измеряют оптическую плотность на спектрофотометре при 550 нм или на ФЭК-56 при $\lambda_{эф} = 540$ нм в кюветах с $l=0,5$ см относительно экстракта из холостого опыта. Количество Sb находят по калибровочному графику, построенного аналогично или методом добавок.

При избытке реагента экстракты тройных соединений $SbCl_6^-$ с ДТАД подчиняются закону Бера в пределах 0,1—5 мг/мл Sb.

Метод дает возможность определять сурьму в водном растворе с чувствительностью $2 \cdot 10^{-6}\%$ с удовлетворительной точностью и хорошей воспроизводимостью.

Определению Sb с ДТАД при использовании в качестве экстрагента смеси бензола с нитробензолом (5:1) не мешают граммовые количества щелочных и щелочноземельных металлов, Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Bi^{3+} , $Sn(IV)$, $As(V)$, $Te(VI)$, CH_3COO^- , SiO_3^{2-} , VO_3^{3-} и PO_4^{3-} , 10000-кратные количества Pb^{2+} и Bg^- 500-кратные количества In^{3+} , 200-кратные количества Cu^{2+} , Hg^{2+} и Fe^{3+} (в присутствии 1 мл H_3PO_4), а также 10-кратные количества Ga^{3+} . Мешают определению сурьмы $TlCl_4^-$, $AuCl_4^-$, а также I^- и SCN^- .

Экстракционно - фотометрический метод определения Sb с ДТАД применен для определения сурьмы в полупроводниковом сплаве Sb—Bi—S—I.

Для определения Sb в сплаве Sb—Bi—S—I навеску 0,1 г растворяют при нагревании на водяной бане в 10 мл конц. HNO_3 и раствор упаривают досуха. К сухому остатку прибавляют 10 мл H_2SO_4 (1:1) и снова упаривают досуха. Затем сухой остаток растворяют в бидистилляте, раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, подкисляют прибавлением 16 мл H_2SO_4 (1:1) и доводят объем бидистиллятом до метки. 10 мл полученного раствора переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, прибавляют 16 мл H_2SO_4 (1:1) и доводят до метки бидистиллятом. Из полученного раствора отбирают 1 мл и выполняют определение, как описано выше для чистых солей. Результаты определения, обработанные методом математической статистики [8, 9], приведены в табл. 2.

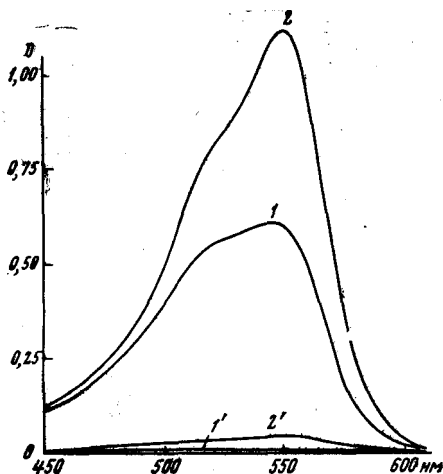


Рис. 7. Спектры поглощения экстрактов комплексов сурьмы (V) различного состава

1 — $3,33 \cdot 10^{-5}$ г-ион $SbCl_6^-$; $1,66 \cdot 10^{-5}$ М ДТАД; 2 — $1,66 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л $SbCl_6^-$; $1,66 \cdot 10^{-4}$ М ДТАД; 3 N H_2SO_4 ; $V_B = V_0 = 6$ мл; $l = 1$ см

Таблица 2

Определение сурьмы в сплаве Sb—Bi—S—I

($n=6$, $\alpha=0,95$, $t_\alpha=2,571$)

Номер опыта	Найдено Sb, мг	Средний результат \bar{x}	Выборочная дисперсия $s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}$	Стандартное отклонение $s_x = \sqrt{\frac{s^2}{n}}$	Точность $\varepsilon = t_\alpha s_x$	Доверительный интервал $a = t_\alpha s_x$	Погрешность $\varepsilon_a \cdot 100 = \frac{\Delta}{a}$
1	17,1	16,7	0,464	0,278	0,715	$16,7 \pm 0,715$	4,3
2	17,0						
3	15,4						
4	17,3						
5	16,6						
6	16,8						
Сумма	86,32						

ВЫВОДЫ

Предложен чувствительный реагент на сурьму (V)-1,4-диметил-1,2,4-триазаолий-(3-азо-4)-N,N-диэтиланилин, который в кислой среде образует с SbCl_6^- -ионом ионный ассоциат, экстрагируемый бензолом, толуолом, хлороформом, хлористым бутилом и хлорбензолом.

При избытке SbCl_6^- образуется соединение 1:1, а при избытке реагента — SbCl_6^- : ДТАД=1:2; при извлечении смесью бензола с нитробензолом (5:1) максимумы поглощения образующихся соединений находятся соответственно при 546 и 552 нм, а константы диссоциации равны $3,83 \cdot 10^{-10}$ и $2,2 \cdot 10^{-8}$.

Степень однократного извлечения сурьмы (V) лучшими экстрагентами достигает 90—99%, а молярные коэффициенты поглощения имеют значения $6,2 \cdot 10^4$ — $6,9 \cdot 10^4$.

Найдены оптимальные условия образования и экстракции соединения сурьмы и разработан экстракционно-фотометрический метод ее определения в растворах солей и полупроводниковом сплаве.

Литература

1. M. Jean. *Analyt. Chim. acta*, 7, 462 (1952).
2. Ю. Ю. Лурье, Н. А. Филиппова. *Заводская лаборатория*, 18, 30 (1952).
3. Л. П. Лапин, В. О. Гейн. *Тр. Комис. по аналит. химии*, т. 7 (10). М., Изд-во АН СССР, 1956, стр. 217.
4. H. Goto, J. Kakita. *Sci. Repts. Res. Inst. Tôhoku Univ.*, A10, 103 (1958).
5. П. П. Киш, Ю. К. Онищенко. *Ж. аналит. химии*, 23, 1653 (1968).
6. П. П. Киш, А. М. Букович. *Ж. аналит. химии*, 24, 1653 (1969).
7. А. К. Бабко. *Заводская лаборатория*, 13, 10 (1947).
8. Л. П. Адамович. *Рациональные приемы составления аналитических прописей*. Изд-во Харьковск. ун-та, 1966, стр. 54.
9. Н. П. Комарь. *Ж. аналит. химии*, 7, 325 (1952).

Поступила в редакцию
8.XII.1968

1, 4-DIMETHYL-1,2,4-TRIAZOLINIUM-(3-AZO-4)-N,N-DIETHYLANILINE AS A REAGENT FOR THE EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF ANTIMONY (V)

P. P. KISH and Yu. K. ONISHCHENKO

Uzhgorod State University

A sensitive reagent for antimony (V) 1,4-dimethyl-1,2,4-triazolinium-(3-azo-4)-N,N-diethylaniline (DTAD) is suggested. In an acid medium the reagent forms an ionic associate with SbCl_6^- which can be extracted with benzene, toluene, chloroform, butyl chloride and chlorobenzene.

In the presence of the SbCl_6^- excess a 1:1 compound is formed; in the presence of the reagent excess SbCl_6^- : DTAD=1:2. On the extraction with a mixture of benzene and nitrobenzene (5:1) the maximum absorption of the compounds formed is respectively at 546 and 552 nm, their dissociation constants are $3.83 \cdot 10^{-10}$ and $2.2 \cdot 10^{-8}$.

By means of the best extractants antimony is extracted to the extent of 90—99%; the molar extinction coefficients are $6.2 \cdot 10^4$ — $6.9 \cdot 10^4$.

Optimum conditions have been found for the formation and extraction of antimony compounds, an extraction-photometric method has been developed for antimony determination in solutions of salts and in a semiconducting alloy.