

УДК 543.21 : 546.86

СЕЛЕКТИВНОСТЬ ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУРЬМЫ(V) С ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

П. П. КИШ, Ю. К. ОНИЩЕНКО и И. И. ПОГОЙДА

Ужгородский государственный университет

Трифенилметановые красители (бриллиантовый, малахитовый, метиловый и иодный зеленый, а также метиловый и кристаллический фиолетовый) изучались как реагенты для экстракционно-фотометрического определения сурьмы. Лучшими признаны бриллиантовый зеленый, кристаллический фиолетовый и малахитовый зеленый. Однако при выборе и оценке реагентов необходимо учитывать и их селективность.

Трифенилметановые красители (ТФМК) не селективны на сурьму. Экстракционно-фотометрическому определению сурьмы в виде $SbCl_6^-$ мешают элементы, которые образуют хлоридные комплексы и реагируют с ТФМК аналогично сурьме.

При использовании метилового и кристаллического фиолетового определению сурьмы мешают Ga(III) [1], Au(III), Tl(III), Re(VII), Hg(II) и значительные количества Cu(II), Al(III) и Zn(II), [2, 3], Fe(III) [4], Sn(IV) и As(V) [5].

В присутствии этих элементов сурьму отделяют экстракцией: в виде купфероната [6], амилацетатом или диэтиловым эфиром в виде иодида [7], этилацетатом в виде хлорида [8]. Применяют также дистилляцию сурьмы в виде стибина [9] и хлорида [10]. Для разделения сурьмы и таллия используют различные рН осаждения аммиаком [11].

Экстракционно-фотометрическому определению сурьмы с использованием бриллиантового зеленого мешают Au(III), Tl(III) [12, 13, 14], Ga(III), In(III) и Zn(II) [15], Cd(II), Bi(III), Hg(II), Sn(II) [15]. Сурьму отделяют цементацией на металлическом олове [14, 16] или соосаждением с гидроокисью железа [17].

Некоторые пути повышения селективности основных красителей описаны [18]. Влияние природы ТФМК на селективность экстракционно-фотометрического определения элементов не рассматривалось. Между тем в ряду ТФМК возможны различия в реакционной способности реагентов и в экстрагируемости образованных ими ионных ассоциатов, обусловленные тонкими различиями в структуре красителей. Устойчивость ионных ассоциатов, образованных анионными комплексами различных металлов с одним и тем же красителем, зависит от природы металла. Прочность связи в звеньях кристаллический фиолетовый — хлоридный анионный комплекс металла уменьшается в ряду $SbCl_6^- > AuCl_4^- > TlCl_4^-$ [19]. Можно найти такую кислотность, при которой $SbCl_6^-$ будет извлекаться, а ионы, образующие менее стойкие комплексы с основными красителями, не будут экстрагироваться.

Нами исследованы некоторые приемы повышения селективности экстракционно-фотометрического определения сурьмы с использованием ТФМК: регулирование кислотности среды и подбор кислоты, подбор растворителя и красителя. Изучено влияние природы основного красителя,

экстрагента, кислотности среды и природы кислоты на экстракцию хлоридных комплексов Ga(III), Tl(III), Au(III), Hg(II) и Fe(III) с ТФМК.

В качестве реагентов на сурьму лучшими среди ТФМК [1] признаны однозарядные бриллиантовый зеленый и кристаллический фиолетовый, а также двухзарядный краситель — метиловый зеленый. Кислотность водной фазы создавали HCl или H₂SO₄ х.ч. Концентрация ионов Cl⁻

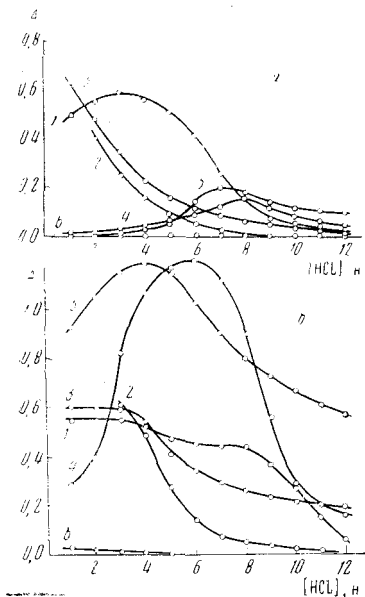


Рис. 1

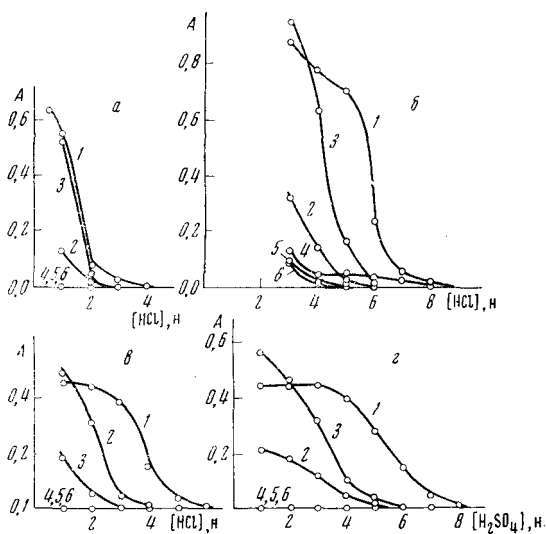


Рис. 2

Рис. 1. Экстракция бензолом (а) и хлорбензолом (б) хлоридных анионных комплексов элементов с бриллиантовым зеленым в зависимости от кислотности среды 1 — 12 мкг Sb(V); 2 — 20 мкг Tl(III); 3 — 20 мкг Au(III); 4 — 70 мкг Ga(III); 5 — 56 мкг Fe(III); 6 — холостой опыт; $l = 0,5$ см; $\lambda_{эфф} = 630$ нм

Рис. 2. Зависимость оптической плотности экстрактов при извлечении амилацетатом (а), хлороформом (б) и бензолом (в и г) соединений кристаллического фиолетового с хлоридными анионными комплексами элементов от кислотности водной фазы 5 — 80 мкг Fe(III); $\lambda_{эфф} = 580$ нм; др. обозначения на рис. 1.

в случае H₂SO₄ составляла 0,5 г-ион/л. Концентрация реагентов в водной фазе составляла $1,6 \cdot 10^{-4}$ М. Экстракцию проводили 1 мин при равных объемах фаз (6 мл). В качестве экстрагентов использовали бензол и амилацетат, а также признанные лучшими [1] при извлечении SbCl₆⁻ с ТФМК — хлорбензол, хлороформ, дихлорэтан и смесь (5:1) бензола с нитробензолом.

Данные, характеризующие зависимость извлечения бензолом и хлорбензолом хлоридных комплексов некоторых элементов с бриллиантовым зеленым от концентрации HCl в водной фазе, приведены на рис. 1. При использовании бензола (см. рис. 1, а) сурьму можно определять в присутствии железа, если извлечение окрашенного комплекса проводить при кислотности < 2 н. по HCl. Незначительное влияние оказывает и галлий при кислотности < 1 н. по HCl. Таллий и золото мешают определению сурьмы во всем интервале кислотности. Применение в качестве экстрагента хлорбензола (рис. 1, б) менее удобно, так как в этом случае посторонние элементы сильно мешают определению сурьмы во всем интервале кислотности (1—12 н. по HCl).

По селективности к SbCl₆⁻ малахитовый зеленый мало отличается от бриллиантового зеленого.

На рис. 2 приведена зависимость экстракции различными растворителями хлоридных комплексов некоторых элементов с кристаллическим фиолетовым от кислотности водной фазы и природы кислоты. Железо не мешает экстракционно-фотометрическому определению сурьмы при использовании всех изученных растворителей. Сурьму в присутствии галлия можно определять при извлечении окрашенного комплекса бензолом (в широком интервале кислотности (1—4 н. по HCl) и амилацетатом (1—2 н. HCl). Сурьму в присутствии таллия можно определять при использовании бензола (кислотность >3 н. по HCl). Если для улучшения экстракции сурьмы используют растворители с более высокой диэлектрической проницаемостью, например, амилацетат (см. рис. 2, а) или хлороформ (см. рис. 2, б), то это приводит к снижению селективности.

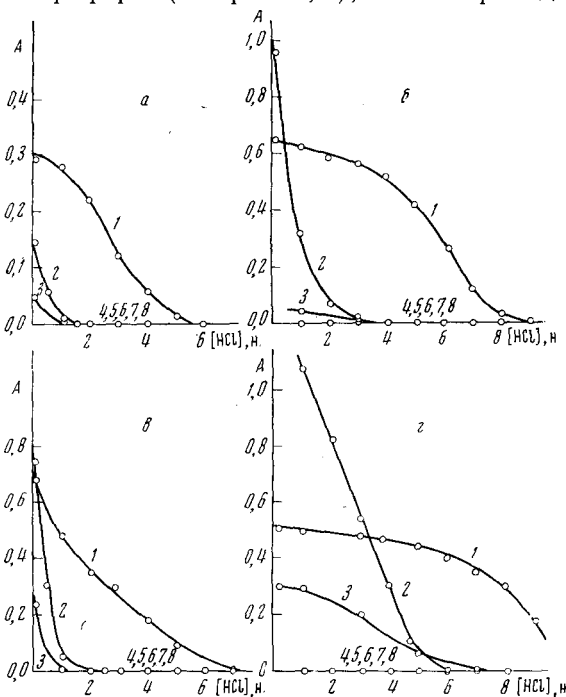


Рис. 3. Зависимость оптической плотности экстрактов при извлечении бензолом (а), смесью (5:1) бензола с нитробензолом (б), хлороформом (в) и дихлорэтаном (г) соединений метилового зеленого с хлоридными анионными комплексами некоторых элементов от кислотности водной фазы

1—12 мкг Sb(V); 2—20 мкг Tl(III); 3—20 мкг Au(III); 4—70 мкг Ga(III); 5—112 мкг Fe(III); 6—170 мкг In(III); 7—200 мкг Hg(II); 8—холостой опыт; l=1 см; $\lambda_{эфф}$ = 630 нм

проводить экстракцию окрашенного соединения сурьмы бензолом (см. рис. 3, а) при кислотности >3 н. по HCl, смесью (5:1) бензола с нитробензолом (см. рис. 3, б) в интервале кислотности 3—7 н. по HCl, хлороформом (см. рис. 3, в) при кислотности >1 н. по HCl и дихлорэтаном (см. рис. 3, г) при кислотности >7 н. по HCl. Определение сурьмы возможно в присутствии золота(III) при использовании в качестве экстрагента бензола (1—4 н. HCl), хлороформа (1,5—5 н. HCl), дихлорэтана (6—8 н. HCl), а также смеси (5:1) бензола с нитробензолом (3—7 н. HCl). Лучшим экстрагентом при определении сурьмы с метиловым зеленым следует считать смесь (5:1) бензола с нитробензолом. В этом случае чувствительность больше и оптическая плотность экстракта комплекса сурьмы незначительно изменяется с изменением кислотности среды:

Золото мешает определение сурьмы при использовании всех изученных растворителей. Применение H_2SO_4 в качестве среды (рис. 2, г) расширяет интервал извлечения сурьмы (1—8 н. по H_2SO_4), однако не повышает селективность. При изучении экстракции хлоридных комплексов элементов с метиловым фиолетовым получены данные, аналогичные экстракции комплексов этих элементов с кристаллическим фиолетовым.

Кривые на рис. 3 характеризуют зависимость экстракции различными растворителями хлоридных комплексов некоторых элементов с метиловым зеленым от концентрации HCl в водной фазе. Ga(III), Fe(III), In(III) и Hg(II) не мешают экстракционно-фотометрическому определению сурьмы при использовании всех изученных растворителей во всем интервале кислотности среды (0,1—8 н. по HCl). Мешающее влияние таллия(III) устраняется, если

вблизи оптимального значения, а простая соль реагента практически не извлекается.

Двухзарядные реагенты метиловый и иодный зеленый образуют экстрагируемые соединения только со SbCl_6^- — ионом, который дает более прочные соединения с катионами двухзарядных красителей, чем AuCl_4^- и TlCl_4^- . Данные, полученные при экстракции сурьмы с метиловым зеленым, аналогичны данным для иодного зеленого. Двухзарядные трифенилметановые красители — метиловый зеленый и иодный зеленый при определенных условиях являются избирательными реагентами на сурьму.

Для экстракционно-фотометрического определения сурьмы (V) в присутствии Ga(III), Tl(III), In(III), Au(III), Hg(II) и Fe(III) следует использовать метиловый зеленый, а в качестве экстрагента смесь (5:1) бензола с нитробензолом. Однократной экстракцией извлекается до 94% сурьмы. Определению сурьмы не мешают также граммовые количества щелочных и щелочноземельных металлов, Zn, Cd, Co, Ni, Al, Bi(III), Cr(III), Sn(IV), Te(IV), Se(IV), As(V) и др. элементов.

Исходя из полученных данных, ТФМК по селективности при экстракции SbCl_6^- могут быть расположены в убывающий ряд: метиловый зеленый \approx иодный зеленый $>$ кристаллический фиолетовый \geq метиловый фиолетовый $>$ малахитовый зеленый $>$ бриллиантовый зеленый. Этот ряд противоположен ряду ТФМК, расположенных по реакционной способности к SbCl_6^- [1], т. е. по селективности и реакционной способности, а также чувствительности ТФМК располагаются в обратном порядке.

ВЫВОДЫ

Изучено влияние природы трифенилметанового красителя (ТФМК), растворителя, природы кислоты и кислотности среды на экстракцию хлоридных ацидокомплексов Sb(V), Au(III), Tl(III), Ga(III), Hg(II), Fe(III) и др. элементов с ТФМК. По селективности при экстракции SbCl_6^- изученные ТФМК можно расположить в ряд: метиловый зеленый \approx иодный зеленый $>$ кристаллический фиолетовый \geq метиловый фиолетовый $>$ малахитовый зеленый $>$ бриллиантовый зеленый. По чувствительности ТФМК располагаются в обратном порядке.

Литература

1. Elvers H., Lab.—Prax., 15, 21 (1963).
2. Jean M. Chim. anal., 31, 271 (1949).
3. Jean M. Analyt. chim. acta, 7, 462 (1952).
4. Коваленко П. Н., Моричева Н. П. Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технология, 6, 913 (1963).
5. Нарушнявичус Л., Казлаускас Р. Научн. тр. высш. учебн. заведений. Лит. ССР. Сер. Химия и хим. техн., № 8, 45 (1967).
6. Sуганковска М., Довнагович J. Chem. analyt. (PRL), 10, 67 (1965).
7. Гурьев С. Д., Сараева Н. Ф. В кн.: «Сб. научн. тр. н.-и. ин-та цветн. металлов». Т. 18, 1961, с. 37.
8. Барбанель Д. Г., Чжан хуан-ли. В сб.: «Методы колич. определения элементов». Изд-во Ленингр. ун-та, 1964, с. 96.
9. Jenik J. Collect. Czech. Chem. Commun., 23, 1056 (1958).
10. Chetkowski W. Prace Inst. hutn., 18, 109 (1966).
11. Марченко П. В., Вдовенко М. Е., Набиванец Б. И. и др. Заводск. лаборатория, 27, 638 (1961).
12. Лапин Л. Н., Гейн В. О. Тр. комисс. по аналит. химии, т. 7(10). М., Изд-во АН СССР, 1956, 217.
13. Burke R. W., Menis O. Analyt. chem., 38, 1719 (1966).
14. Солдатова Л. А., Килина З. Г., Катаев Г. А. Ж. аналит. химии, 19, 1267 (1964).
15. Кристалева Л. Б. Тр. Томск. ун-та, 154, 271 (1962).
16. Солдатова Л. А., Килина З. Г., Катаев Г. А. В кн.: «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, с. 177.