

УДК 543.01 : 546.86

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ КАК РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУРЬМЫ

КИШ П. П. и ОНИЩЕНКО Ю. К.

Ужгородский государственный университет

Основные трифенилметановые красители (ТФМК) — кристаллический фиолетовый, метиловый фиолетовый [1], малахитовый зеленый и бриллиантовый зеленый [2, 3], предложенные для обнаружения сурьмы, применяются и для экстракционно-фотометрического определения этого элемента [4]. Однако противоречивость литературных сведений и отсутствие единых критериев оценки реагентов не дают возможности для их объективного сравнения и выбора лучших. Отсутствие таких критериев затрудняет также поиски новых реагентов и их оценку. Кроме того, не изучен вопрос о влиянии природы органического растворителя на экстракцию трехкомпонентных соединений сурьмы.

Наиболее важными критериями оценки красителей, видимо, могут быть [5]: а) молярный коэффициент поглощения комплекса в экстракте (ϵ); б) относительная разница между оптическими плотностями экстрактов трехкомпонентного комплекса и красителя $\Delta A_{\text{н}}/\Delta A_{\text{к}}$ при λ_{max} комплекса; в) коэффициент распределения элемента (D) в виде трехкомпонентного комплекса. Кроме того, важным критерием является интервал кислотности водной фазы, при котором оптическая плотность экстракта постоянна. Этот критерий может характеризоваться изменением оптической плотности экстракта комплекса при некоторых изменениях кислотности (рН или концентрации кислоты водной фазы вблизи оптимального значения кислотности: $\Delta A/\Delta \text{pH}$ или $\Delta A/\Delta \Pi$). Существенное значение при выборе реагента имеет селективность реакции и устойчивость трехкомпонентного соединения во времени.

Названные характеристики установлены для ТФМК — бриллиантового зеленого (I), малахитового зеленого (II), кристаллического фиолетового (III), метилового фиолетового (IV), метилового зеленого (V) и иодного зеленого (VI). Эти реагенты образуют с сурьмой (V) трехкомпонентные соединения по одинаковому механизму, но имеют структурные различия (различный эффективный радиус, разные гидрофобные группы) и отличаются по общей основности. Реагенты I—IV являются однозарядными красителями, а впервые изученные нами на сурьму (V) реагенты V и VI — двухзарядными.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и аппаратура. Реагенты I—IV применялись продажные, дополнительно очищенные двукратной перекристаллизацией из метилового спирта. Красители V и VI очищали от примеси кристаллического фиолетового экстракцией хлороформом и перекристаллизовывали из метанола. Чистоту реагентов контролировали методом бумажной хро-

матографии [6] и оптическим методом. Кислотность среды создавали добавлением х. ч. H_2SO_4 (1:1) и HCl . Другие реагенты описаны в [7, 8]. Оптическую плотность окрашенных экстрагентов измеряли на ФЭК-56, спектры поглощения снимали на спектрофотометре СФ-10.

Методика работы. В пробирки с притертыми пробками помещали 0,1 мл 10^{-3} М $SbCl_5$, добавлением HCl или H_2SO_4 создавали кислотность среды, прибавляли 1 мл 10^{-3} М раствора красителя и доводили объем бидистиллятом до 6 мл. Экстрагировали 1 мин равным объемом растворителя, после разделения фаз экстракт центрифугировали и измеряли оптическую плотность в кюветах с $l=0,5$ см на ФЭК-56 при $\lambda_{эф}=584$ нм для III и IV и при $\lambda_{эф}=630$ нм для I, II, V и VI.

При экстракции сурьмы из сернокислой среды концентрация Cl^- -иона равнялась 2,5 г-ион/л.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние природы реагента. Изученные красители относятся к одному классу, и сурьма(V) экстрагируется по одному механизму, однако по экстракционной способности реагенты сильно различаются. На рис. 1 приведены результаты изучения экстракции сурьмы бензолом с красителями I—VI в зависимости от кислотности.

Различие в экстракционной способности красителей по отношению к сурьме не может быть удовлетворительно объяснено их различными размерами. Рефрактометрические радиусы красителей I (3,64А) и III (3,60А) [9] отличаются незначительно, в то время как экстракционная способность реагента I несравненно выше. Общая основность красителей также не определяет их экстракционные свойства. Так, общая основность красителей возрастает в ряду II—IV—III, а экстракция сурьмы уменьшается в ряду II—III—IV.

Способность ТФМК экстрагировать сурьму(V) хорошо объясняется предложенным Ломоносовым [10] механизмом ассоциации и экстракции. Согласно [10], образование ассоциата происходит по участку катиона красителя, имеющему наибольшую плотность положительного заряда, и суммарный заряд на участке ассоциации может служить критерием экстракционной способности красителей. Участок ассоциации определяется двумя группами, на которых наиболее вероятно образование крайней структуры с локализацией положительного заряда [11]. Методом МО ЛКАО в приближении Хюккеля было рассчитано распределение зарядов в некоторых основных красителях [12]. Величина зарядов на граничных группах, несущих максимальный положительный заряд, возрастает в ряду III—II—I, и в этом же ряду растет их способность экстрагировать сурьму (см. рис. 1).

Малую экстракционную способность реагентов V и VI по отношению к сурьме (см. рис. 1) можно объяснить их более высоким по модулю зарядом. Согласно [13], замена однозарядного катиона двухзарядным приводит к резкому уменьшению коэффициентов распределения ассоциата. Это подтверждается результатами наших опытов. Двухзарядные

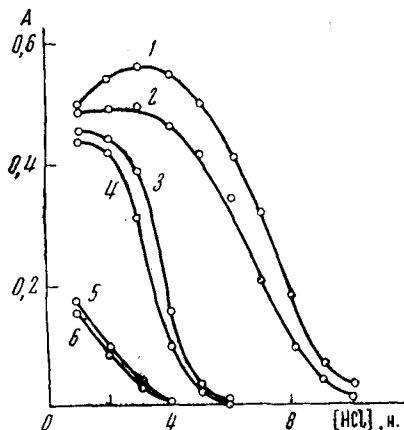


Рис. 1. Влияние кислотности на экстракцию бензолом гексахлорстибианатов трифенилметановых красителей
номера кривых соответствуют номерам красителей

реагенты V и VI и их комплексы с сурьмой слабо извлекаются бензолом; для количественного извлечения сурьмы необходимо использовать более полярные растворители — хлороформ, дихлорэтан и смесь бензола с нитробензолом.

Влияние концентрации и природы кислоты. Для выбора оптимальных условий определения сурьмы изучали экстракцию ее различными растворителями в зависимости от концентрации кислот. Данные для HCl приведены на рис. 2—4. Оптимальная кислотность зависит от природы

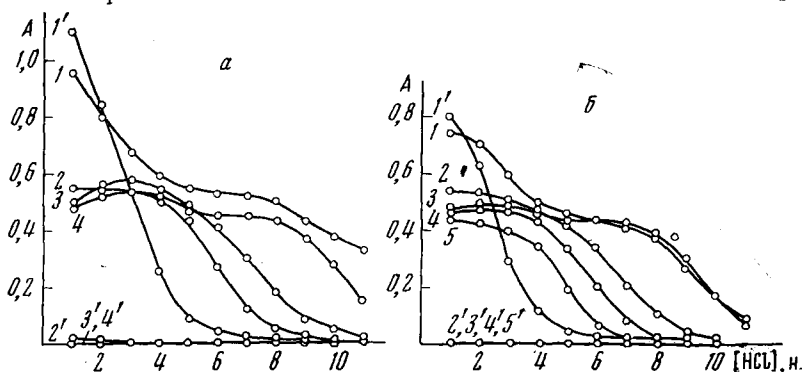


Рис. 2. Влияние кислотности на экстракцию гексахлорстибианатов бриллиантового зеленого (а) и малахитового зеленого (б) хлороформом (1), хлорбензолом (2), бензолом (3), толуолом (4), о-ксилолом (5)
1'—5' — соответственно для хлоридов реагентов

красителя и природы растворителя. Максимальная экстракция соединений сурьмы (V) с двухзарядным реагентом (рис. 4) приходится на меньшую концентрацию кислоты по сравнению с соединениями однозарядных красителей. Аналогичные данные получены и при экстракции Sb(V) с реагентом VI из среды HCl.

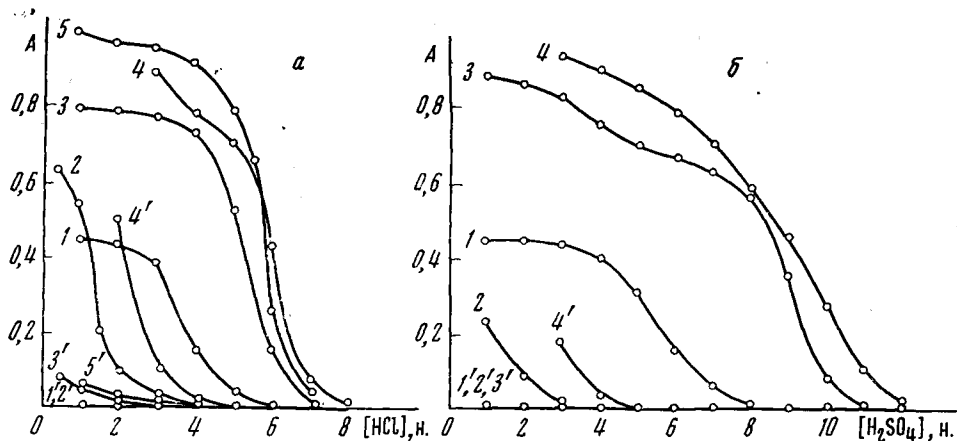


Рис. 3. Влияние кислотности на экстракцию гексахлорстибианатов кристаллического фиолетового из среды HCl (а) и H₂SO₄ (б) бензолом (1), амилацетатом (2), хлорбензолом (3), хлороформом (4), смесью (1:1) бензола с дихлорэтаном (5)
1'—5' — холостые растворы

Оптимальная кислотность и экстракционная способность реагентов зависит от склонности красителей к протонизации при увеличении кислотности (образование двух- или более протонированных форм реагентов) и, с другой стороны, от склонности к ассоциации с SbCl₆⁻ ионом. Полученные данные показывают, что по склонности к протони-

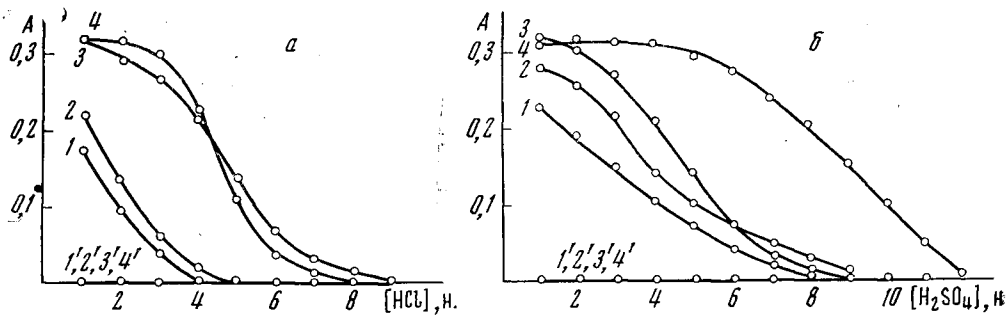


Рис. 4. Влияние кислотности на экстракцию гексахлорстибианатов метилового зеленого из среды HCl (а) и H₂SO₄ (б) бензолом (1), хлороформом (2), дихлорэтаном (3), смесью (5 : 1) бензола с нитробензолом (4)
1'-4' — холодные растворы

зации реагенты различаются незначительно и их можно расположить в убывающий ряд III—II—I, что соответствует способности реагентов извлекать сурьму из более кислой среды.

Чем более прочный ассоциат образует реагент с SbCl₆⁻-ионом, тем из более кислой среды извлекается комплексное соединение. С одним и тем же анионом более устойчивые соединения образуют те красители, в которых больше величина заряда на участке ассоциации [11]. Эта величина растет в ряду красителей III—II—I, и в этом же ряду в более кислую область сдвигается optimum экстракции. При экстракции сурьмы бензолом для реагентов I, II, III и IV максимальная экстракция приходится соответственно на 3; 2; 1 и 1 н. HCl. Действительно, образование комплекса при более высокой кислотности характеризует сравнительно большую прочность связи R⁺—SbCl₆⁻. Такая же картина наблюдается и при извлечении сурьмы другими экстрагентами.

Применение растворителя с более высокой диэлектрической проницаемостью (ДП) расширяет интервал кислотности извлечения сурьмы. В табл. 1 приведены значения кислотности водной фазы, при которой наблюдается 50%-ная экстракция сурьмы ([H⁺]₅₀). В ряду растворителей бензол — хлороформ — хлорбензол — дихлорэтан [H⁺]₅₀ сдвигается в более кислую область. Величины [H⁺]₅₀ в общем сдвигаются в

Таблица 1

Влияние кислотности водной фазы на 50%-ную экстракцию сурьмы ([H⁺]₅₀) с реагентами I—VI

Экстрагент	ДП	σ	I		II		III		IV		V		VI	
			HCl	HCl	HCl	H ₂ SO ₄	HCl	HCl	H ₂ SO ₄	HCl	H ₂ SO ₄	HCl	H ₂ SO ₄	
Бензол	2,28	9,2	6,5	6,4	3,5	5,2	3,3	2,0	3,5	2,0	—	—	—	—
Толуол	2,38	8,9	6,0	5,5	3,0	—	3,0	—	—	—	—	—	—	—
o-Ксилол	2,57	9,0	5,5	4,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Амилацетат	4,75	8,2	—	—	1,0	—	1,5	—	—	—	—	—	—	—
Хлороформ	4,8	9,3	11,0	9,0	5,8	9,0	5,1	2,2	4,0	2,2	5,8	—	—	—
Хлорбензол	5,7	9,7	9,8	9,5	5,2	8,5	5,2	—	—	—	—	—	—	—
Бензол + дихлорэтан (1:1)	6,34 *	—	—	—	5,8	—	5,5	—	—	—	—	—	—	—
Бензол + нитробензол (5:1)	7,53 *	—	—	—	5,8 **	—	5,4 **	4,5	9,0	4,5	10,3	—	—	—

* ДП рассчитана по аддитивности.

** Бензол + нитробензол (4:1)

более кислую область с увеличением ДП растворителя. Для бензола и его гомологов наблюдается обратная зависимость $[H^+]_{50}$ сдвигается в менее кислую область в ряду бензол — толуол — *o*-ксилол (см. рис. 3). Возможно, кроме ДП растворителей имеет значение их различная сольватирующая способность. Более строгая корреляция наблюдается между параметром растворимости Гильдебранда (σ) и $[H^+]_{50}$. С увеличением σ в ряду растворителей амилацетат — толуол — бензол — хлороформ — хлорбензол $[H^+]_{50}$ сдвигается в более кислую область (см. табл. 1).

В табл. 2 указаны изменения оптической плотности экстрактов комплексов (ΔA) при изменении кислотности водной фазы (ΔH) в интервале $N_{opt} \pm 0,5$. За оптимальное значение кислотности водной фазы принимали такую концентрацию кислоты, при которой наблюдается наибольшее значение A_R/A_N и незначительное изменение ΔA экстракта комплекса. По этому критерию лучшими являются реагенты I, II и III.

Изучено также влияние природы кислоты. На рис. 3 и 4 приведены результаты, полученные при экстракции $Sb(V)$ с красителями III и V из среды H_2SO_4 . В табл. 1 приведены значения $[H^+]_{50}$ для некоторых красителей при экстракции сурьмы из HCl и H_2SO_4 . Область максималь-

Таблица 2

Экстракция сурьмы (V) с трифенилметановыми красителями

Реагент	Экстрагент	$N_{opt} (HCl)$	$\frac{\Delta A}{\Delta H}$	λ_{max}	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	D	$R, \%$	$\frac{A_k}{A_R}$
Бриллиантовый зеленый	Бензол	3	0,01	644	10,8	39,3	97,5	108
	Толуол	3	0,005	644	10,6	33,6	97,1	70
	<i>o</i> -Ксилол	3	0,025	644	10,5	24,9	98,2	105
	Хлороформ	7	0,005	634	11,7	48,0	98,0	11,1
	Хлорбензол	3	0,015	640	12,0	14,1	93,3	51
	Анизол	3	—	640	11,5	13,3	93,0	95
	Бутил хлористый	3	—	632	11,9	21,3	95,0	34
Малахитовый зеленый	Бензол	3	0,03	636	7,6	16,3	94,2	128
	Толуол	3	0,02	636	7,2	14,1	93,3	120
	<i>o</i> -Ксилол	2	0,02	636	6,1	10,0	90,9	101
	Хлороформ	7	0,025	632	9,7	16,2	94,1	42
	Хлорбензол	3	0,025	624	8,3	39,3	97,6	13
	Анизол	3	—	636	9,4	15,0	93,6	41
	Бутил хлористый	3	—	624	9,0	14,6	93,4	38
Кристаллический фиолетовый	Бензол	2	0,03	610	9,3	19,0	95,9	155
	Толуол	2	—	608	8,4	9,0	90,0	140
	Хлороформ	4	0,09	592	11,5	120,0	99,0	97
	Хлорбензол	3	0,06	598	11,2	78,0	98,7	198
	Бензол + нитробензол (4:1)	3	—	600	11,6	240,0	99,5	20
	Бензол + дихлорэтан (1:1)	3	0,005	596	11,8	240	99,5	100
	Метилловый фиолетовый	Бензол	2	0,06	608	5,4	12,5	92,5
Метилловый фиолетовый	Толуол	2	—	608	4,8	10,0	90,9	80
	Хлороформ	4	0,09	590	8,0	78,0	98,7	32
	Хлорбензол	3	—	596	8,2	67,0	98,5	130
	Бензол + нитробензол (4:1)	3	0,03	598	9,5	250,0	99,6	41
	Бензол + дихлорэтан (1:1)	3	0,02	594	8,8	120,0	99,1	75
	Хлороформ	2 н. H_2SO_4	0,03	648	3,8	10,0	91,0	42
	Дихлорэтан	То же	0,015	650	3,9	9,0	90,0	48
Метилловый зеленый	Бензол + нитробензол (5:1)	3 н. H_2SO_4	0,01	650	3,9	15,5	94,0	64
	Хлороформ	2 н. H_2SO_4	0,02	650	3,9	8,9	89,8	75
	Дихлорэтан	То же	0,01	650	3,8	7,5	88,5	65
	Бензол + нитробензол (5:1)	3 н. H_2SO_4	0,01	650	4,4	14,0	93,2	63

ного извлечения сурьмы при использовании H_2SO_4 значительно расширяется. Вероятно, в зависимости от природы кислоты в различной степени происходит протонизация реагента.

Влияние природы растворителя. Комплексы $Sb(V)$ с ТФМК экстрагируют бензолом, толуолом, иногда *o*-ксилолом. При извлечении соединения с метиловым фиолетовым использовали амилацетат [14] и трихлорэтилен [15]. Критерии подбора растворителей для экстракционно-фотометрических методов с использованием основных красителей описаны ранее [16].

Оптимум экстракции амилацетатом находится в слабокислой среде (см. рис. 3), где сурьма гидролизуется с образованием ионов $Sb(OH)Cl_5^-$, $Sb(OH)_2Cl_4^-$ и др., которые не дают экстрагируемых соединений с основными красителями. Поэтому при использовании амилацетата метод дает маловоспроизводимые результаты. Бензол, толуол и *o*-ксилол довольно полно (90—95%) извлекают сурьму при использовании реагентов I—IV (см. табл. 2). Однако в этом случае молярные коэффициенты погашения комплексов, особенно для реагентов III и IV, значительно меньше, чем при использовании растворителей с более высокой ДП (например, хлороформа, хлорбензола и смеси бензола с донорноактивными растворителями), хотя степень извлечения сурьмы этими экстрагентами мало отличается от степени извлечения бензолом и его гомологами. Добавка донорноактивных растворителей к бензолу сильно увеличивает оптическую плотность экстрактов комплексов [17—19]. Такое явление наблюдается и при экстракции сурьмы. Добавление к бензолу небольших количеств нитробензола и дихлорэтана значительно увеличивает оптическую плотность экстрактов сурьмы, а добавка циклогексана и других кетонов — уменьшает. Последнее связано с тем, что кетоны лучше извлекают металлгалогенидный комплекс, чем трехкомпонентный, и с увеличением концентрации кетонов в смеси с бензолом создаются условия для конкурентной экстракции сурьмы в виде $HSbCl_6$ [20].

Трифенилметановые красители способны к агрегации, степень которой зависит от их концентрации [21—24]. Важно знать, в каком состоянии находится краситель в трехкомпонентном соединении.

На агрегацию красителей существенно влияет строение молекул красителя, температура и природа растворителя [25—26]. Легче всего красители агрегируются в водных растворах, с уменьшением ДП растворителя агрегация ослабевает и уже в спиртовых растворах мало характерна [21—27]. В оптимальных условиях экстракции $Sb(V)$ с кристаллическим фиолетовым концентрация его составляла $1,66 \cdot 10^{-4}$ М (концентрация других исследуемых реагентов была такой же). В этих концентрационных условиях кристаллический фиолетовый находится в двух формах — мономерной с $\lambda_{max} = 591$ нм и димерной с $\lambda_{max} = 540$ нм [28]. Спектры поглощения бензольных экстрактов комплексов $Sb(V)$ с реагентами I—IV также имеют два максимума. Для экстрактов $Sb(V)$ с кристаллическим фиолетовым коротковолновый максимум находится при 550 нм и длинноволновый — при 610 нм (рис. 5). Если учесть явление сольватохромии [29], можно предполагать, что эти максимумы соответствуют димерной и мономерной формам реагента.

При извлечении комплекса $Sb(V)$ с кристаллическим фиолетовым растворителями с более высокой ДП, чем у бензола (хлорбензолом, хлороформом, дихлорэтаном и др.), и смесями бензола с высокополярными растворителями в спектрах экстрактов наблюдается только один максимум, принадлежащий мономерной форме красителей (рис. 5), т. е. наблюдается явление, обратное описанному для чистых красителей [21—27]. Следовательно, увеличение оптической плотности экстрактов сурьмы с кристаллическим и метиловым фиолетовым при добавке к бензолу нитробензола, дихлорэтана и других высокополярных

растворителей связано с дезагрегацией красителей, входящих в состав тройных комплексов, и образованием мономерных форм, имеющих более высокий молярный коэффициент погашения. Для красителей I и II, которые менее подвержены димеризации в бензольных экстрактах, замена бензола растворителем с большей ДП в меньшей степени влияет на увеличение молярных коэффициентов погашения (табл. 2). В случае двухзарядных красителей V и VI замена бензола растворителем с более высокой ДП вызывает рост оптической плотности экстрактов одновременно за счет увеличения коэффициентов распределения трехкомпонентных комплексов и за счет дезагрегации димерных форм красителей. Так, соединение с метиловым зеленым извлекается бензолом на 40%, а смесью бензола с нитробензолом на 94%.

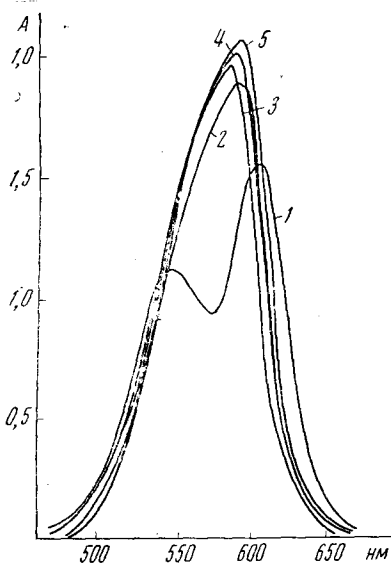


Рис. 5. Спектр поглощения гексахлорстибианата кристаллического фиолетового извлечение бензолом (1), хлорбензолом (2), хлороформом (3), смесью (1:1) бензола с дихлорэтаном (4), смесью (4:1) бензола с нитробензолом (5)

Растворители с ДП > 10 (нитробензол, спирты, нитрилы, альдегиды и др.) в качестве экстрагентов для экстракционно-фотометрического определения сурьмы непригодны, так как сильно извлекают простые соли реагентов. Для указанной цели наиболее пригодны хлорбензол, хлороформ и смеси бензола с нитробензолом и дихлорэтаном, характеризующиеся небольшой ДП (4,8—10,0). В этом случае молярный коэффициент погашения экстрактов комплексов больше, степень извлечения сурьмы выше и сурьма экстрагируется в более широком интервале кислотности.

Состав экстрагирующихся соединений. Состав экстрагирующихся соединений установлен методами изомолярных серий, молярных отношений, тангенсов угла наклона и прямой линии Асмуса. Реагенты III—VI образуют с $Sb(V)$ экстрагируемые трехкомпонентные комплексы, в которых соотношение $Sb : R = 1 : 1$, где R — однозарядный катион трифенилметановых красителей. Сурьма, очевидно, входит в состав соединения в виде $SbCl_6^-$.

Спектрофотометрические характеристики. Для снятия спектров поглощения комплексов сурьмы экстракцию проводили при $V_0 : V_{H_2O} = 1 : 1$ и оптимальной кислотности водной фазы (см. табл. 2). Реагенты I—IV и в меньшей степени реагенты V и VI, как уже говорилось, способны к агрегации, и в спектрах поглощения наблюдается два максимума — коротковолновый, соответствующий димерной форме реагентов, и длинноволновый, соответствующий мономерной форме. Как уже отмечалось выше, увеличение ДП экстрагента приводит к уменьшению димеризации реагентов, входящих в состав тройных комплексов.

Из спектров поглощения при λ_{max} (в случае бензола и его гомологов при длинноволновом λ_{max}) были по формуле $\epsilon = (A_R - A_D) / (D + 1) / DCI$ рассчитаны молярные коэффициенты погашения трехкомпонентных комплексов. Более высокие значения наблюдаются в том случае, когда в комплексах реагент находится преимущественно в мономерной форме (см. рис. 5).

По чувствительности определения сурьмы изученные реагенты располагаются в убывающий ряд: бриллиантовый зеленый > кристалли-

ческий фиолетовый > малахитовый зеленый > метиловый фиолетовый > > иодный зеленый \geq метиловый зеленый (см. табл. 2). Двухзарядные реагенты V и VI для определения сурьмы едва ли пригодны, так как они мало чувствительны.

Методом повторной экстракции [30] найдены коэффициенты распределения сурьмы и рассчитаны степени однократного извлечения ($R, \%$) сурьмы различными растворителями (см. табл. 2). Комплексы с реагентами I—VI однократной экстракцией извлекается довольно полно (90—99%). Рассчитаны также отношения A_x/A_R , характеризующие относительное извлечение хлоридов красителей в условиях извлечения трехкомпонентных комплексов. По этому критерию лучшими оказались кристаллический фиолетовый, малахитовый зеленый и бриллиантовый зеленый. Равновесие экстракции комплексных соединений сурьмы при использовании красителей I—VI достигается за 0,5—1 мин. Оптическая плотность экстрактов трехкомпонентных комплексов не изменяется несколько часов.

ВЫВОДЫ

Спектрофотометрически изучено взаимодействие и экстракция сурьмы(V) с шестью трифенилметановыми красителями (ТФМК). Изучено влияние природы реагента, кислотности среды, природы кислоты и органического растворителя. Найдены спектрофотометрические характеристики окрашенных экстрактов. По чувствительности определения сурьмы ТФМК располагаются в ряд: бриллиантовый зеленый > > кристаллический фиолетовый > малахитовый зеленый > метиловый фиолетовый > иодный зеленый \geq метиловый зеленый. Определены коэффициенты распределения и степень экстракции сурьмы. Лучшими экстрагентами при извлечении сурьмы с однозарядными ТФМК являются хлорбензол и смеси бензола с донорноактивными растворителями, а при использовании двухзарядных красителей — дихлорэтан и смесь (5:1) бензола с нитробензолом. Лучшими красителями для определения сурьмы признаны бриллиантовый зеленый, кристаллический фиолетовый и малахитовый зеленый.

Литература

1. Кузнецов В. И. Ж. аналит. химии, **2**, 179 (1947).
2. Pirge V. Compt. rend. Acad. Sci., **236**, 711 (1953).
3. Лапин Л. Н., Гейн В. О. Тр. комис. по аналит. химии, АН СССР, **7** (10), 217 (1956).
4. Блюм И. А. Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей. М., «Наука», 1970.
5. Пилипенко А. Т., Киш П. П., Онищенко Ю. К. Доповіді АН УРСР, № 3, 249 (1971).
6. Coldwell В. В. Analyst, **80**, 68 (1955).
7. Киш П. П., Онищенко Ю. К. Ж. аналит. химии, **23**, 1651 (1968).
8. Киш П. П., Онищенко Ю. К. Ж. аналит. химии, **26**, 514 (1971).
9. Краснов К. С., Каширина Ф. Д. Радиохимия, **6**, 191 (1964).
10. Ломоносов С. А., Николаев А. В. Докл. АН СССР, **167**, 354 (1966).
11. Ломоносов С. А. Ж. аналит. химии, **22**, 1125 (1967).
12. Ломоносов С. А., Звездин М. К., Инишев В. Д. Ж. аналит. химии, **24**, 1115 (1969).
13. Яцимирский К. Б. Изв. высш. учебн. завед. Химия и хим. технол., **3**, 823 (1960).
14. Goto H., Kakita J. Z. anal. chem., **139**, 220 (1953).
15. Ким Хен Нак, Ким Сен, Ким Кван. Пунсок хвахак, **2**, 92 (1963); цит. по РЖХим, 12Г69 (1964).
16. Киш П. П., Букович А. М. Ж. аналит. химии, **24**, 1653 (1969).
17. Киш П. П., Шестидесятная Н. Л., Пицур Ф. Ф. Ж. аналит. химии, **24**, 1501 (1969).
18. Киш П. П., Онищенко Ю. К. Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, **14**, 365 (1969).

19. Киш П. П., Монич О. О. В сб. «Аналитическая химия и экстракционные процессы», Киев, «Наукова думка», 1970, с. 60.
20. Киш П. П., Багреев В. В., Погойда И. И. IV конф. по химии экстракции. Тезисы докл., Донецк, 1973, с. 92.
21. Арван Х. А. Изв. АН СССР. Сер. физ., 20, 443 (1956).
22. Деркачева Л. Д. Изв. АН СССР. Сер. физ., 20, 410 (1956).
23. Левшин Л. В., Горшкова В. К. Оптика и спектроскопия, 10, 627 (1961).
24. Кравец Т. П., Песькина А. Л., Жидкова З. В. Изв. АН СССР. Сер. физ., 14, 943 (1950).
25. Левшин Л. В., Бочарова В. Г. Оптика и спектроскопия, 10, 627 (1961).
26. Левшин Л. В., Баранова Е. Г. Изв. АН СССР. Сер. физ., 20, 424 (1956).
27. Арван Х. Л., Зайцева Н. Е. Оптика и спектроскопия, 10, 272 (1961).
28. Краснов К. С., Шилова Г. В. Изв. высш. учебн. завед. Сер. Химия и хим. технол., 8, 915 (1965).
29. Киприанов А. И., Тимошенко Е. С. Ж. общ. химии, 17, 1468 (1947).
30. Киш П. П., Букович А. М. Укр. хим. ж., 35, 1290 (1969).

Поступила в редакцию
22.I.1972

STUDY OF BASIC TRIPHENYLMETHANE DYES AS REAGENTS FOR EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF ANTIMONY

P. P. KISH and Yu. K. ONISHCHENKO

Uzhgorod State University

The interaction and solvent extraction of antimony(V) with 6 triphenylmethane dyes (TPMD) have been studied spectrophotometrically. The effect of the nature of the reagent, acid and organic solvent and the medium acidity on the extraction has been studied. Spectrophotometric characteristics of the coloured complexes have been determined. The sensitivity of TPMD with regard to antimony follows the order: brilliant green > crystal violet > malachite green > methylviolet > iodic green > methylgreen. Chlorobenzene and a mixture of benzene with donor-active solvents are best extractants for extraction of antimony with single-charged TPMD. Dichloroethane and a mixture of benzene with nitrobenzene (5:1) are best ones in case of double-charged dyes. Brilliant green, crystal-violet and malachite green are best dyes for determining antimony.
