

ВН и СЗО УССР и МН УССР

Ужгородский государственный университет и Литовский государственный педагогический институт им. И. Янко

В.Н. ОНИЩЕНКО

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
СУРЬМЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОСНОВНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук
/Специальность 02.00.02 - Аналитическая химия /

Научный руководитель
кандидат химических наук,
доцент Н.Н. КУШ

Литовск - 1973

О Г Л А В Л Е Н И Е.

Введение	I
Глава I. Литературный обзор	4
Глава II. Методика эксперимента	40
Глава III. Изучение состояния основных красителей в водных растворах	49
Глава IV. Влияние кислотности среды на экстракцию трехкомпонентных комплексов сурьмы	54
Глава V. Влияние природы растворителя на экстракцию трехкомпонентных комплексов сурьмы	64
Глава VI. Состав трехкомпонентных соединений и константы диссоциации	79
Глава VII. Спектрофотометрические характеристики окрашен- ных трехкомпонентных комплексов сурьмы	84
Глава VIII. Вопросы селективности при экстракции $SbCl_6^-$ с основными реагентами	95
Глава IX. Аналитическое применение экстракции $SbCl_6^-$ с основными красителями	106
Выводы	114
Литература	120

В В Е Д Е Н И Е

Сурьма широко применяется во многих отраслях промышленности в виде различных соединений и сплавов. Галогениды сурьмы применяются в текстильной промышленности и при производстве герметов. Оксиды и сульфиды сурьмы находят применение в резиновой, а также керамической и лакокрасочной промышленности.

В последние годы в связи с развитием полупроводниковой промышленности сурьма приобрела первостепенное значение. Чистую сурьму (сумма примесей $1 \cdot 10^{-4} \%$) применяют для легирования полупроводников. Антимонид индия InSb используется для изготовления фотоэлементов с высокой чувствительностью, в качестве фильтра и регистратора инфракрасного излучения. InSb применяется как материал для термоэлектрических генераторов, датчиков Холла и др. На основе AlSb и GaSb созданы высокочастотные диоды и триоды. AlSb применяют для построения солнечных батарей [1]. В качестве материала для положительной ветви термоэлементов применяется ZnSb [2]. Кристаллы SbS_2 могут найти применение в тензометрии, как чувствительные сопротивления, как автостабилизатор температуры [3]. Кристаллы Sb_2S_3 могут применяться как чувствительные фотосопротивления в электрофотографии [4].

В связи с широким применением сурьмы в различных отраслях промышленности важное значение имеет аналитическая химия сурьмы.

Ассортимент методов количественного определения сурьмы не широк. Для определения больших количеств сурьмы используют, главным образом, объемные методы, так как весовые методы определения ее в виде Sb_2S_3 и Sb_2O_3 имеют невысокую точность.

Трехвалентную сурьму определяют титрованием перманганатом [5], а также иодом [5] и броматом [6-8]. Для определения Sb(V) рекомендован иодометрический метод [9].

При определении микроколичеств сурьмы наибольшее значение имеют колориметрические методы. Среди них методы, основанные на фотометрировании внутрикомплексных соединений, встречаются редко. Известны методы с использованием триоксифлуоронов [10-14], пирокатехинового фиолетового [15, 16], пиридилазосоединений [17-19], тиазолилазосоединений [20] и кампферола [21], которые широкого применения не нашли.

Для определения сурьмы используется метод, основанный на фотометрировании SbJ_4^- [22-24] и тройных комплексов SbJ_4^- с пиридином и тиомочевинной [29-31], предложено также экстрагировать диантипириллиметаном галогенидные комплексы трехвалентной [32] и роданидные комплексы пятивалентной сурьмы [33, 34].

Известен также метод определения сурьмы, основанный на образовании молибденовой сини [35].

Экстракционно-фотометрические методы с использованием основных красителей отличаются большой чувствительностью и селективностью. Для определения сурьмы предложены некоторые трифенилметановые и ксантеновые красители. Однако, отсутствуют данные по сравнительному изучению различных красителей в качестве реагентов на сурьму, нет критериев оценки реагентов, что затрудняет поиск новых и выбор лучших из них. В ряде случаев сведения о применении одного и того же реагента для определения сурьмы противоречивы. Поэтому сравнительное изучение реагентов для экстракционно-фотометрического определения сурьмы и разработка критериев оценки реагентов представляет как практический, так и теоретический интерес.

В литературе также нет сведений о влиянии природы основного красителя и органического растворителя на экстракцию трехкомпонентного комплекса сурьмы.

Целью настоящего исследования было:

1. Разработка критериев оценки реактивов в экстракционно-фотометрическом анализе с использованием основных красителей.
2. Изучение экстракции тройных комплексов сурьмы с катионами различных основных красителей и сравнение их экстракционной способности.
3. Изучение влияния органического растворителя на экстракцию трехкомпонентного комплекса, образованного $SbCl_6^-$ -ионом и основными красителями.
4. Исследование вопросов селективности при экстракции сурьмы основными красителями.

В результате этих исследований получены некоторые физико-химические характеристики трехкомпонентных комплексов сурьмы, которые позволили предложить ряд чувствительных и селективных реагентов на сурьму и разработать экстракционно-фотометрические методы определения сурьмы в высококачественных веществах и в различных полупроводниковых сплавах.

В данной работе проведено сравнительное изучение большинства известных реактивов на сурьму-кристаллического и метилового фиолетового, бриллиантового и малахитового зеленого и родамина С. Впервые в качестве реагентов на сурьму нами изучены: виолетин голубой 4R, метиловый и иодный зеленый, роданин Ж, роданин Б Ж, пиронин Ж, бутилроданин С, 6-метоксн-3-метилбензотиазол - азо- 4N - метилдифениламины, 1,4-диметил-1,2,4-триазолин - /3-azo-4/-N,N-дизтианилин, аэриджонный оранжевый, метиленовый голубой, нильский голубой А и астразон розовый ОГ.

Глава I . Литературный обзор .

I. Современное состояние теории экстракции ионных ассоциатов.

По классификации Кузнецова [36] ионные ассоциаты относятся ко второй группе экстрагирующихся соединений, экстракция которых основана на потере средотвза и воде. Такие соединения являются нейтральными молекулами, не содержащими гидрофильных групп, и соли с такими молекулами, как правило, нерастворимы или плохо растворимы в воде и хорошо растворимы в органических растворителях. Коэффициенты распределения таких соединений между водой и органической фазой достаточно велики и позволяют довольно полно отделять небольшие количества элементов, причем экстракция эффективна даже из очень разбавленных растворов.

На экстрагируемость органическими растворителями ионных ассоциатов, под которыми подразумеваются соединения типа солей (KaI^+An^-), влияют многие факторы: величина и заряд ионов, их природа, природа органического растворителя, кислотность водной фазы и некоторые другие термодинамические факторы. Некоторые из этих факторов мы рассмотрим подробнее.

а/. Влияние размера катиона, аниона.

Экстрагируемость ионных ассоциатов прежде всего зависит от соотношения их растворимости в воде и в органической фазе. Так как между растворимостью солей и размерами ионов существует определенная связь, обоснованная Личмюрским [37], естественно предположить, что экстрагируемость ионных ассоциатов также определенным образом будет зависеть от величины ионов, образующих ионный ассоциат.

Имеющиеся экспериментальные данные показывают, что экстрагируемость ионных ассоциатов увеличивается с увеличением радиуса ионов. Так, отмечено [38], что растворимость продуктов реакции роданиновых красителей с анионными комплексами металлов уменьшается при утяжелении заместителя карбоксильной группы, что, в свою очередь, способствует экстракции образуемых соединений. Такая же тенденция наблюдается и в ряду -малахитовый зеленый -метилловый фиолетовый -кристаллический фиолетовый [39].

Аналогичная картина наблюдается и при увеличении размера аниона. Кузнецов [38, 40] показывает, что при прочих равных условиях экстрагируемость солей хлоридов, бромидов и иодидов увеличивается в ряду $\text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$, т.е. совпадает с расположением их в порядке увеличения радиусов ионов (1.81 ; 1.96 и 2.20 Å⁰ соответственно).

Связывая величину ассоциации ионов с диэлектрической постоянной, авторы [41] приходят к выводу, что экстракция увеличивается с увеличением размеров ионов. Чем крупнее получается молекула ассоциата, тем лучше будет она экстрагироваться [42, 43].

Термодинамической величиной, определяющей выгодность экстракционного процесса, является изменение химического потенциала при переходе экстрагируемого вещества из водной фазы в органическую [44]. Величина изменения потенциала связана с константой распределения ассоциата K следующим образом [45]:

$$\Delta Z_2 = -RT \ln K \quad (1)$$

Величина изменения потенциала ΔZ_2 связана с тепловым эффектом экстракции ΔH_2 :

$$\Delta Z_2 = \Delta H_2 - T \Delta S_2 \quad (2), \text{ где}$$

ΔS_2 - изменение энтропии при экстракции.

Если предположить, что изменение энтропии при экстракции однотипных соединений будет постоянным, то величина изменения потенциала будет симпатна тепловому эффекту реакции.

Образование ионного ассоциата можно представить и следующим образом (для однозарядных ионов):

а/. Ионы R^+ и A^- переносятся из водной фазы в газообразную; при этом изменение энтальпии равно сумме теплот сольватации L_R и L_A ;

б/. Ионы R^+ и A^- образуют газообразную молекулу с изменением энтальпии $-U_{RA}$

в/. При переходе газообразной молекулы RA в слой органического растворителя происходит изменение энтальпии λ .

Выражая величины $L_R, L_A, -U_{RA}$ и λ как функции зарядов и радиусов ионов, Нидмировский [45] получил уравнение теплового эффекта реакции:

$$\Delta H_2 = A \left[\frac{1}{2(\varphi_R + 0,8)} + \frac{1}{2(\varphi_A + 0,4)} - \frac{1}{\varphi_R + \varphi_A} \right] + \lambda \quad (3), \text{ где}$$

A - постоянная; φ_R, φ_A - радиусы ионов.

Чтобы проследить, как изменяется ΔH_2 с изменением радиуса одного из ионов, например катиона, можно продифференцировать уравнение (3), тогда:

$$\frac{\partial \Delta H_2}{\partial \varphi_R} = A \left[\frac{1}{(\varphi_R + \varphi_A)^2} - \frac{1}{2(\varphi_R + 0,8)^2} \right] \quad (4)$$

Анализ полученного уравнения показывает, что производная превращается в нуль при условии, если размеры ионов будут близкими. На основании этого Нидмировский делает вывод, что для экстракции соединений с крупными анионами необходимо подбирать крупные катионы.

Экстракция небольших анионов лучше всего будет проходить с близкими по размеру катионами.

Если же величины радиусов ионов изменяются одновременно, экстракция улучшается при увеличении размеров обоих ионов.

Экспериментальная проверка [46] подтвердила сделанные выводы. Исследована экстракция солей катионов основных трифенилметановых красителей - фуксина, малахитового зеленого и кристаллического фиолетового с анионами Cl^- , Br^- , I^- , а также NO_3^- , SCN^- , ClO_4^- и SO_4^{2-} . При экстракции хлороформом при постоянной температуре коэффициент распределения увеличивается с увеличением радиуса аниона в ряду $Cl^- < Br^- < I^-$ при условии экстракции их с одним и тем же катионом. Так, для солей фуксина величины коэффициента распределения равны 0,09; 0,43; 6,70 соответственно для хлорид - бромид - и иодид ионов.

Для анионов NO_3^- , SCN^- и ClO_4^- также наблюдается аналогичная зависимость:

	NO_3^-	SCN^-	ClO_4^-
Анион			
радиус, $\text{\AA}^0$	1,83	1,95	2,36
коэффициент распределения	0,4	3,8	5,8

Такая же закономерность наблюдается и в ряду катионов красителей. Для сравнения размеров катионов красителей использованы величины эффективных, т.е. усредненных радиусов [46]. Катионы красителей не являются сферическими частицами, поэтому трудно определить их истинные радиусы. Рассчитанные по молекулярной рефракции эффективные радиусы катионов фуксина, малахитового зеленого и кристаллического фиолетового имеют значения 3,36; 3,46 и 3,60 $\text{\AA}^0$ соответственно. С увеличением радиуса катиона красителя в ряду фуксин-малахитовый зеленый-кристаллический фиолетовый

закономерно увеличивается и величина коэффициента распределения. При экстракции хлороформом хлоридов коэффициент распределения равен 0,09, 114 и 1300 соответственно для фуксина, малахитового зеленого и кристаллического фиолетового.

Такая же закономерность наблюдается и при экстракции изоамиловым спиртом [47]. Однако, в этом случае уже наблюдаются и некоторые отклонения. Так, в ряду NO_3^- , SCN^- и ClO_4^- выпадает из общей последовательности роданид. Для фуксина с этими анионами коэффициент распределения соответственно равен 170 ; 700 и 560 [48]. С другой стороны, размеры бромид и роданида почти равны ($1,96 \text{ \AA}^0$ и $1,95 \text{ \AA}^0$), однако, значение коэффициента распределения при экстракции роданида значительно больше.

Таким образом, при экстракции изоамиловым спиртом сказывается природа аниона. Эти отклонения, вероятно, связаны с наличием неподеленной пары электронов у азота роданида, вследствие чего роданид имеет возможность образовывать водородные связи с органическим растворителем [48].

В ряду хлоридов фуксина, малахитового зеленого и кристаллического фиолетового изменением коэффициента распределения при экстракции изоамиловым спиртом также не наблюдается общей закономерность, которая характерна при экстракции хлороформом. В этом случае несколько завышенное значение коэффициента распределения наблюдается для фуксина. Это обусловлено наличием дополнительных сил, главным образом, образованием водородной связи между аминогруппами фуксина и молекулами изоамилового спирта. Эффект водородных связей в этом случае приводит к резкому возрастанию экстракции солей фуксина. Для малахитового зеленого и кристаллического фиолетового образование водородных связей с растворителем невозможно, ибо аминогруппы там полностью метилированы. При использова-

нии других растворителей, в молекулах которых не содержится кислород, в частности хлороформа, экстрагируемость солей фуксина гораздо меньше.

Определенные экспериментальным путем [46, 48] величины теплоты экстракции ΔH , показывают, как и следует из уравнения (3), что ΔH , тем меньше, чем больше радиус ионов. Это объясняется тем, что дегидратация больших молекул требует меньше энергии, а при сольватации образовавшейся молекулы в хлороформе выделяется одна и та же энергия, или даже больше, чем больше молекула. Для хлоридов фуксина, малахитового зеленого и кристаллического фиолетового получены значения $-\Delta H$, соответственно 3600 ; 9700 и 16300 кал/моль и для хлорида, бромиды и иодида фуксина соответственно 3600 ; 6900 и 10500 кал/моль.

Возрастание радиуса катиона на 0,10-0,15 Å⁰ приводит к уменьшению теплоты экстракции примерно на 6000 кал/моль, однако это относится только к системам, близким к идеальным. Результат аналогичного анализа для ряда катионов не может быть приведен в соответствие с наблюдаемыми разностями тепловых эффектов, так как ионы реальных красителей не являются сферическими.

Таким образом, в простейшем случае, при прочих равных условиях, коэффициент распределения ионного ассоциата растет с ростом радиуса аниона и катиона. Однако такая зависимость часто искажается наличием в системе водородных связей и других факторов, таких как гидрофобность ассоциатов, диссоциация молекул ассоциатов в органической фазе (при использовании растворителей с большой диэлектрической постоянной [49] и др.).

Такой вывод сделан и в работе [50] : если коэффициент распределения ионного ассоциата практически не изменяется в широком интервале рН, то его величина симбатна эффективному радиусу катиона (при одном и том же анионе) и эффективному радиусу аниона

при одном и том же катионе основного красителя.

6/1. Влияние зарядов ионов.

Многие авторы отмечают, что экстрагируемость ионных ассоциатов зависит от величины зарядов ионов, образующих ассоциат [41, 43, 51-53]. Известно, что двухзарядные анионы, например, $ZnCl_4^{2-}$, $CoCl_4^{2-}$ очень слабо экстрагируются растворителями с небольшой диэлектрической постоянной, в то время как такие однозарядные анионы, как $FeCl_4^-$, $AuCl_4^-$, $GaCl_4^-$, $AlCl_4^-$, $JnBr_4^-$ экстрагируются хорошо [51].

Соединения двухзарядных катионов основных красителей практически не экстрагируются [52], или экстрагируются значительно слабее однозарядных [53].

Ионные ассоциаты, образованные ионами с еще более высоким зарядом - не экстрагируются. Так, например, трехзарядные ионы молибдата $[H_3Mo_6O_{21}]^{3-}$ совершенно не экстрагируются органическими растворителями с катионами пинацианола [54].

Свойство двухзарядных ионов значительно слабее экстрагироваться, чем однозарядные, может быть использовано для отделения однозарядных ионов от двухзарядных, например, ReO_4^- от MoO_4^{2-} [42]. Более того, при работе в одинаковых условиях различие экстрагируемости солей ионов одного состава, но разного заряда проявляется настолько четко, что этим различием можно пользоваться для установления заряда ионов, а также и для препаративных целей [40].

Для характеристики экстрагируемости ионов в виде ионных ассоциатов предложено [40] использовать "удельный заряд иона", т.е. отношение заряда иона к числу атомов в нем. Еще более удобно было бы пользоваться относительной плотностью заряда (отношением заряда иона к его радиусу), однако размеры ионов часто

неизвестны. Величина "удельный заряд иона" показывает среднюю величину заряда, приходящуюся на каждый атом сложного иона. Это понятие очень условно, так как очень часто заряд иона распределен между атомами неравномерно и размеры атомов, входящих в состав иона, часто неодинаковы. Однако, в случае идентичных условий экстракции, особенно при одинаковом ионе-партнере, величины удельных зарядов являются достаточно надежными.

Для небольших, простейших неорганических ионов имеются значительные расхождения. Так, для SO_4^{2-} , Cl^- , B_4^- и J^- величины удельных зарядов равны соответственно 0,4; 1; 1; 1. Казалось, галогениды должны экстрагироваться слабее сульфата, в действительности сульфаты экстрагируются наиболее слабо. В этом случае можно воспользоваться значениями плотностей зарядов ионов, которые для SO_4^{2-} , Cl^- , B_4^- и J^- соответственно равны $2/2,98$; $1/1,81$; $1/1,96$ и $1/2,20$, которые соответствуют истинной склонности к экстракции этих ионов.

Для крупных неорганических анионов MnO_4^- , FeO_4^- , ReO_4^- , $AuCl_4^-$, $SaCl_4^-$, $TlCl_4^-$, $SbCl_6^-$ удельный заряд составляет 0,14 - 0,20. Эти анионы хорошо экстрагируются с крупными однозарядными катионами. Двухзарядные анионы SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , $HgCl_4^{2-}$, $PtCl_6^{2-}$ с удельным зарядом 0,28 - 0,40 в тех же условиях не экстрагируются. Это подтверждается примером экстракции с метиловым фиолетовым анионов $SbCl_6^-$ (удельный заряд = 0,14) и $SnCl_6^{2-}$ (уд. заряд = 0,28), из которых последний не экстрагируется.

Наиболее минимальные значения удельных зарядов должны наблюдаться для крупных однозарядных ионов, которые, поэтому, и должны экстрагироваться лучше [40].

Личмировский [45] установил связь между теплотой экстракции ΔH и структурными характеристиками ионов (R^+ и A^-), зарядом z и радиусом r :

$$\Delta H = A \left[\frac{z_R^2}{2(\gamma_R + 0,8)} + \frac{n z_A^2}{2(\gamma_A + 0,4)} - \frac{z_R \cdot z_A}{\gamma_R + \gamma_A} \right] + \lambda;$$

Если рассматривать процесс образования только газообразной молекулы без переноса ее в органическую фазу (стр. 6), можно ограничиться только первым членом уравнения, т.е.:

$$\Delta H' = A \left[\frac{z_R^2}{2(\varphi_R + 0,8)} + \frac{z_A^2}{2(\varphi_A + 0,4)} - \frac{z_R \cdot z_A}{\varphi_A + \varphi_R} \right]$$

Из последнего уравнения следует, что $\Delta H'$ растет по абсолютной величине при увеличении зарядов ионов, следовательно экстрагируемость ионных ассоциатов при этом уменьшается. ΔH будет минимальной (а значит минимальная экстракция) при минимальных зарядах ионов, образующих ассоциат.

Как показано в работах [46, 47], двухзарядные анионы SO_4^{2-} экстрагируются с однозарядными катионами трифенилметановых красителей в десятки-сотни раз слабее, чем однозарядные анионы Cl^- , $B\bar{4}$, J^- , NO_3^- и др. В работе [55] также сделан вывод, что чем меньше заряд иона, тем он лучше экстрагируется в виде солей. Однако, при экстракции ионных соединений чрезвычайно важным является не только заряд иона, но и состав образующихся соединений. Из систем, в которых могут образовываться экстрагирующиеся соли различного состава, наиболее хорошо экстрагируются соединения состава 1:1, т.е. для однозарядного катиона наиболее пригодным анионом-партнером является однозарядный ион, двухзарядные лучше всего экстрагируются с двухзарядными, а трехзарядные - с трехзарядными [55, 56]. Причем при экстрагировании солей двух- и более зарядных ионов имеет значение сосредоточенность зарядов на ионах. Если заряды сосредоточены у обоих ионов-партнеров, экстракция идет хорошо, когда заряды сосредоточены только у одного партнера - слабее, при рассредоточенных зарядах у обоих партнеров экстракция их не наблюдается [55].

Несколько отличный подход к вопросу влияния величины

заряда ионов на экстратигуемость ионных ассоциатов в работах Ломоносова и Николаева [44] и Ломоносова [50], в которых константа распределения ассоциата связывается с радиусом и эффективным зарядом ионов. Эффективный заряд частицы — это некоторый гипотетический заряд, равный формальному заряду сферически симметричной конфигурационно частицы, размеры которой определяются эффективным радиусом. Снижение симметрии частицы обуславливает отклонение эффективного заряда от валового. Эффективный заряд многоатомной молекулы можно рассматривать как комбинацию эффективных зарядов на отдельных атомах.

Электростатическое взаимодействие многоатомных молекул со средой или другими частицами обуславливается в первую очередь периферийными атомами, поэтому авторы считают эффективным зарядом сложной частицы сумму по модулю эффективных зарядов на периферийных атомах, т.е. эффективный периферийный заряд. Так как все атомы или группы атомов основного красителя соприкасаются с окружающей средой, его периферийный заряд, в случае однозарядных красителей, не содержащих электроакцепторных групп, постоянен и равен $+e$. Электронная плотность в катионе красителя распределена неравномерно, поэтому его комплексообразующая способность определяется имеющимися наиболее основными группами. Ответственным за комплексообразование является участок катиона красителя, расположенный между двумя наиболее основными группами [57]. Суммарный положительный заряд этого участка наибольший и определяется величиной положительных зарядов на граничных группах.

При одном и том же анионе эффективный периферийный заряд ассоциата будет тем меньше, чем выше суммарный положительный заряд на участке ассоциации, поскольку участок ассоциации экранирован от среды анионом. Таким образом, для близких по размерам

катионов основных красителей константа распределения ассоциата связана с величиной положительного эффективного заряда на участке ассоциации и антибатза величине периферийного эффективного заряда.

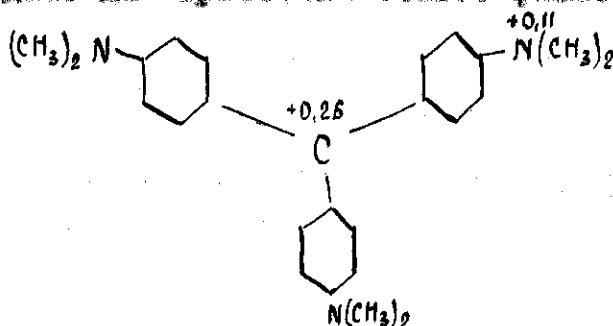
Различные методы квантово-механического расчета катиона трифенилметилля показывают, что, даже в случае отсутствия яро- выраженных электроно-донорных групп, эффективный заряд на центральном углеродном атоме невелик и сравним по величине с эффективными зарядами на отдельных атомах фенильных циклов. При наличии электроно-донорных групп в пара-положениях фенильных циклов происходит снижение заряда на центральном атоме с увеличением донорности заместителей [50]. При этом экстрагируемость ионных ассоциатов увеличивается. Как участок ассоциации центральный углеродный атом (в катионах трифенилметановых красителей) по мнению [57] не может рассматриваться.

Сравнительный расчет распределения электронной плотности в катионах трифенилметановых красителей методом МО ЛКАО (в приближении Хюккеля) [58] подтверждает сделанные выводы. В ряду кристаллический флюоресцентный -малахитовый зеленый -бриллиантовый зеленый-роданин БХ суммарный положительный заряд на участке ассоциации увеличивается и имеет значения +0,376; +0,392; +0,468 ; +0,528 . В том же порядке увеличивается экстрагируемость ассоциатов, образованных катионами этих красителей с комплексными хлорталлат- и хлоретанилат- ионами [50].

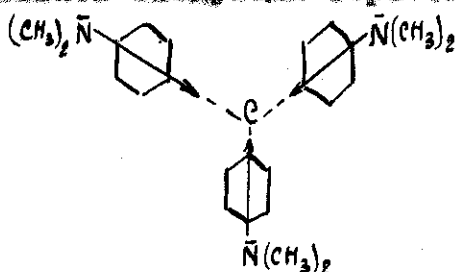
При образовании ионных ассоциатов очень существенным может оказаться не только распределение электронной плотности в свободном красителе, но и поляризуемость электронной оболочки красителей, что необходимо учитывать [59]. Авторы [59]

считают, что при образовании ионного ассоциата имеет место взаимодействие : ион-ионное, ион-дипольное и диполь-дипольное, из которых наиболее существенным является последнее. Общий дипольный момент многих симметрических красителей невелик, поэтому существенным является локальные дипольные моменты. Распределения π -электронной плотности в катионах основных красителей подтверждает выводы авторов [59]. Так, у катиона кристаллического фиолетового суммарный дипольный момент невелик, однако локальные дипольные моменты, направленные к центральному углеродному атому, имеют существенное значение.

Расчет π -электронной плотности простым методом МО ЛКАО дает для кристаллического фиолетового следующие значения:

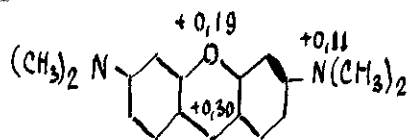


π локальные дипольные моменты кристаллического фиолетового можно представить следующим образом:

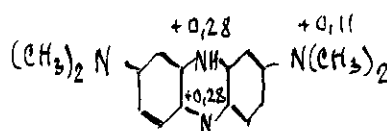


Сравнение величин разностей зарядов на центральном атоме и электронодонорном заместителе (аминогруппах красителей в β -положениях) дает следующие значения: для кристаллического фиолетового + 0,15, для малахитового зеленого + 0,17, для акридинового оранжевого + 0,19. В таком же порядке увеличивается и экстрагируемость ионных ассоциатов, образуемых катионами этих красителей с $J_n J_4^-$ [59,60].

Для акридинового оранжевого и пиронина X величины диполей между центральным углеродным атомом и аминогруппами различаются незначительно, однако диполь между центральным углеродным атомом и гетероатомом у пиронина X /а/ значительно больше, чем у аналогичного диполя акридинового оранжевого /б/:



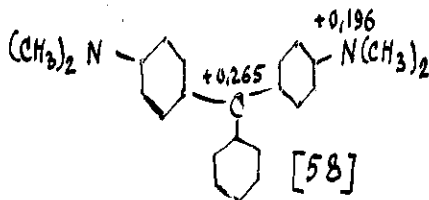
а



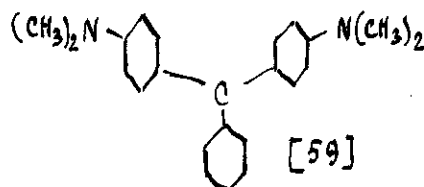
б

Это должно привести к большей экстрагируемости соединений с пиронином X. Действительно, $Jn B_4^-$ при одинаковых условиях экстрагируется с пиронином X значительно лучше, чем с акридиновым оранжевым [59].

Оба взгляда на образование ионных ассоциатов [50,59] подтверждаются данными расчета распределения электронной плотности в катионах основных красителей. В обоих случаях был использован метод МО ЛКАО в приближении Хюккеля. Однако полученные данные значительно отличаются для одних и тех же красителей. Так, например, для катиона малахитового зеленого получены данные:



[58]



[59]

Это различие свидетельствует о большой приближенности метода МОЛКАО. Однако, несомненно, что экстрагируемость ионных ассоциатов для одинаковых анионов зависит не только от величин зарядов катионов, но и от распределения их на различных атомах в катионах основных красителей.

Заряд анионов также влияет на экстрагируемость ионных ассоциатов. Экстрагируемость их при одном и том же катионе зависит от периферийной электронной плотности анионов. Для

комплексного анiona ML_n величина суммарного периферийного заряда аддитивно складывается из эффективных отрицательных зарядов на лигандах. С увеличением последних константа распределения уменьшается, т.е. она антибатна устойчивости ассоциата [50].

Однозарядные анiony легче образуют ионный ассоциат и экстрагируются органическими растворителями. Однако, известны данные, когда в составе ионных ассоциатов экстрагируются и двухзарядные анiony как $[Zn(SCN)_4]^{2-}$ [61-63], $[SnCl_6]^{2-}$ [64], $[HgJ_4]^{2-}$ [65], $[I_2B_4]^{2-}$ [66] и др.

Также имеются данные об экстракции ионных ассоциатов, образованных двухзарядными катионами красителей. Метилловый зеленый используется для экстракционно-фотометрического определения ряда элементов [67 - 70].

Имеются указания, что в некоторых случаях ионные ассоциаты, образованные двухзарядными катионами, экстрагируются лучше, чем соответственно однозарядными [60]. Установлено, что JnJ_4^- экстрагируется с малахитовым зеленым из среды $>3N$ по HCl в виде $RH(JnJ_4)_2$ лучше, чем в виде $RJnJ_4$.

в/. Влияние природы растворителя.

Проблема влияния природы органического растворителя на экстрагируемость ионных ассоциатов является одной из наиболее важных при экстракции ионных ассоциатов. В то же время этот вопрос является наименее изученным. Несмотря на то, что экстракция ионных ассоциатов широко используется уже около 20 лет, до сих пор нет теории, позволяющей подбирать наиболее эффективные растворители в качестве экстрагентов ионных ассоциатов.

Главным требованием к экстрагенту в экстракционно-фотометрическом анализе является необходимость достаточно полной экст-

рации комплексного соединения (краситель-металл-лиганд) при практическом отсутствии экстракции свободного красителя [71] .

В ранних работах отмечается, что при экстракции ионных ассоциатов природа растворителя не оказывает существенного влияния на экстракцию [36] . Высказано также мнение, что тройные соединения лучше всего экстрагируются бескислородными растворителями [72] . В большинстве случаев ионные ассоциаты являются гидрофобными, поэтому наиболее удобно извлекать их малополярными углеводородами или их замещенными [73,74] . Такие экстрагенты и использовались до недавнего времени - бензол и его гомологи, амилловый и др. эфиры уксусной кислоты, а также диизопропиловый эфир, иногда хлороформ и дихлорэтан [39,72,75] .

Даймонд и Так [42] считают, что при экстракции соединений этого типа определяющей является величина диэлектрической постоянной. Так как сила взаимодействия между молекулами растворителя, а также между ионами и молекулами растворителя является прежде всего электростатической, то она тем больше, чем выше диэлектрическая постоянная растворителя. Таким образом, ионные ассоциаты должны лучше всего экстрагироваться растворителями с большой диэлектрической постоянной.

Такой вывод делается и в других работах [76-78] . Однако часто экспериментальные данные противоречат высказанному предположению. При экстракции различными растворителями ионного ассоциата фторотанталагата кристаллического фиолетового [79] не обнаружено зависимости степени экстракции от диэлектрической проницаемости растворителя. Не найдено такой зависимости и при экстракции перрената с антипиринными красителями [80] . Так, при экстракции этого соединения бензолом (ДП-2,26), хлороформом (ДП-4,8) и амилацетатом процент экстракции составляет соответственно 88,5 ; 57 и 32,8 %. Не найдено зависимости коэффициента

распределения хлореталлата антразе от ДП растворителя при экстракции его различными растворителями, хотя в некоторых случаях экстрагируемость ионных ассоциатов с увеличением ДП растворителя увеличивается [81] .

В некоторых работах [60,81,82] указывается на уменьшение коэффициентов распределения ионных ассоциатов при увеличении ДП растворителя в ряду бензол-толуол-ксилон.

Таким образом, имеющиеся литературные данные показывают, что только диэлектрическая проницаемость растворителя не может определять его экстракционную способность.

Высказаны предположения о влиянии на экстракцию ионных ассоциатов и других факторов. Исследуя экстракцию металлокомплексных кислот с полиэтиленгликолем, Дайгер и Ванилер [83] заметили, что экстрагируемость их не зависит от величины дипольного момента растворителя. Так CCl_4 , хлорбензол и 1.1 - дихлорэтилен указанных соединений не экстрагируют, в то время, как хлороформ и 1.2 - дихлорэтан экстрагируют. Исследование ИК спектров поглощения экстрактов показало на образование этими растворителями сольватов благодаря наличию водородных связей. Сольваты могут образовывать только галогенпроизводные с группировкой $Hal-C-H$.

Предположения о возможности взаимодействия растворителя с экстрагируемыми соединениями имеются и в работах [84-86] .

Важным является также способность молекул растворителей к донорно- акцепторному взаимодействию.

Высказано также предположение, что многие донорные растворители могут значительно ассоциироваться [82-84] , вследствие чего уменьшается их экстракционная способность.

Все эти предположения приемлемы не во всем случае экстракции, и, как правило, не могут объяснить имеющихся эксперименталь-

ных данных, определенной связи между экстрагируемостью ионных ассоциатов и природой растворителя пока не обнаружено.

Большие перспективы для выбора эффективного экстрагента открываются при использовании смесей растворителей, позволяющих комбинировать различные пары, получить экстрагент, обладающий любыми заданными свойствами.

В последнее время широко используются бинарные смеси растворителей, известно использование и тройной смеси растворителей [87] .

Использование смесей растворителей во многих случаях приводит к значительному увеличению коэффициента распределения экстрагирующихся соединений по сравнению с чистыми растворителями [88] или вообще к отклонению от аддитивности действия растворителей [82, 86, 88-91] .

Высказывались предположения, что это связано с взаимным действием молекул растворителей путем образования водородных связей [92] , или путем сольватации молекул одного из растворителей другим [93] , или же кислотно-основными взаимодействиями между молекулами растворителей [94] . Отклонение от аддитивности при экстракции смесью растворителей объясняется способностью растворителей образовывать азеотропы [86] .

При экстракции ионных ассоциатов каждое из высказанных предположений имеет достаточные возражения.

Использование в качестве разбавителя активных растворителей наряду с бензолом и др. четыреххлористого углерода [89, 95] свидетельствует об отсутствии водородных или других взаимодействий между молекулами растворителей.

Тот факт, что оптимальное соотношение одних и тех же растворителей при экстракции различных соединений различно [88, 96, 97], свидетельствует против предложения об образовании азеотропов.

г/. Влияние температуры и других факторов.

Из факторов, влияющих на экстракцию ионных ассоциатов, следует прежде всего остановиться на влиянии температуры.

В литературе сведений о влиянии на экстракцию температуры имеется мало. В известной монографии [41] указывается, что влияние температуры на ассоциацию ионов зависит от характера изменения ДП растворителя с изменением температуры. У растворителей с большой ДП последняя с повышением температуры сильно понижается, что приводит к увеличению ассоциации. В растворителях с невысоким значением ДП последняя мало изменяется с изменением температуры. В этом случае увеличение температуры должно привести к уменьшению ассоциации.

Установлено [46-48], что при экстракции солей некоторых триарилметановых красителей коэффициент распределения ассоциатов изменяется с изменением температуры в различной степени в зависимости от природы растворителя. В случае растворителей с небольшой ДП, например хлороформа, экстрагируемость ионных ассоциатов с ростом температуры уменьшается. В этом случае для фуксина, малахитового зеленого, кристаллического фиолетового изменение энтропии при экстракции отрицательно, $\Delta S < 0$.

При экстракции система упорядочивается (ионы соединяются в полярную молекулу, ориентирующую молекулы растворителя). Таким образом дегидратация ($\Delta S > 0$) перекрывается этими двумя эффектами, вследствие чего процесс в целом является экзотермическим. Дальнейшее увеличение температуры ухудшает его прохождение.

При экстракции растворителями с большой ДП, например, изоамиловым спиртом, повышение температуры не оказывает заметного влияния на экстрагируемость солей малахитового зеленого и кристаллического фиолетового, однако уменьшает экстрагируемость солей фуксина [47, 48]. Изоамиловый спирт имеет высокую ДП (ДП=14) и

ионные ассоциаты в нем частично диссоциируют. Независимость экстракции от температуры указывает, что процесс не сопровождается изменением энтальпии, т.е. $\Delta H_2 \approx 0$. Экстракция сопровождается уменьшением термодинамического потенциала ($\Delta Z_2 < 0$), и на основании равенства $\Delta Z_2 = \Delta H_2 - T\Delta S$ следует, что изменение энтропии должно быть положительным, т.е. $\Delta S > 0$, так как эффект дегидратации ионов ($\Delta S > 0$) не перекрывается эффектом сольватации их в органической фазе и ассоциация ионов в органической фазе неполная. Движущей силой является рост неупорядоченности системы, т.е. энтропии.

Особенность экстракции солей фуксина, вероятно, связана с ослаблением с ростом температуры имеющихся водородных связей с молекулами растворителя.

Таким образом, характер влияния температуры на экстракцию ионных ассоциатов зависит от природы растворителя, основного красителя и др.

Очень важным фактором, определяющим экстрагируемость ионных ассоциатов, является соотношение величин лиофильности и гидрофильности данных соединений. Для хорошей экстрагируемости ионных соединений необходимо, чтобы извлекаемое соединение было слабо гидратировано молекулами воды и хорошо растворимо в применяемом экстрагенте, т.е. ионы, образующие ассоциат, должны прежде всего быть наименее гидрофильными [36, 43].

В литературе не имеется данных, позволяющих оценивать гидрофильность соединений. Указывается [36], что экстрагируются только те анионы, которые не являются сильно гидрофильными. Поэтому такие сильно гидрофильные анионы как сульфат, почти не экстрагируются. Что касается катионов основных красителей, то они не должны содержать гидрофильных группировок типа $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NH}_2$ и др. Неорганические соединения не будут гидрофильными в том случае, если не будут содержать $-\text{OH}$ -группы и не будут на-

ходиться в ионном состоянии.

Наличие в молекулах экстрагирующихся соединений гидрофильных групп сильно изменяет их экстрагируемость. Наличие у фенила незамещенных аминогрупп приводит к тому, что его соли экстрагируются значительно слабее, чем аналогичные соли малаки-тового зеленого и кристаллического фиолетового [46] .

Попытка оценки гидрофильности экстрагирующихся соединений изложена в [98] . Для оценки степени гидрофильности ионов Кузнецов предлагает использовать величину "относительной плотности заряда", однако если радиусы ионов, особенно органических, неизвестны, можно использовать такой показатель как "удельный заряд". Последняя характеристика применима для больших ионов, содержащих не менее 5-10 атомов. Результаты получаются более точными, если учитывать атомы с коэффициентами, пропорциональными ковалентным радиусам атомов. Для некоторых атомов эти коэффициенты имеют значения:

H	C	O	N	S	F	Cl	Br	I
1,0	2,07	2,0	2,0	2,8	1,9	2,7	3,3	3,6

Если удельный заряд ионов меньше 0,02-0,03, то они практически должны экстрагироваться в виде ионных ассоциатов.

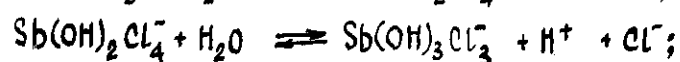
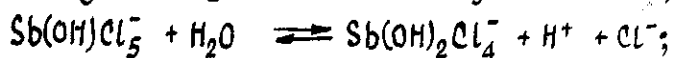
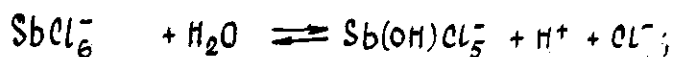
Такая оценка величины гидрофильности ионов весьма условна и, возможно, пригодна для совершенно одновалентных ионов. В случае ионов различного строения такой величиной пользоваться нельзя, даже для качественной характеристики экстракции. Кроме того, совершенно не учитывается гидрофильность группировок, например, $-OH$, $-NH_2$ и т.д. Однако других попыток оценки гидрофильности сложных соединений не имеется.

2. Состояние ионов $Sb(V)$ в растворе и окисление $Sb(III)$ до $Sb(V)$.

С основными красителями ионные ассоциаты образует сурьма в виде $SbCl_6^-$, поэтому важно знать состояние ее ионов в растворах.

Ряд авторов отмечали капризность реакции сурьмы с основными красителями. Как показал Кузнецов [99], это связано с чрезвычайной легкостью гидролиза аниона $SbCl_6^-$, участвующего в образовании ионных ассоциатов. Образующиеся вследствие гидролиза смешанные гидрокомплексы сурьмы с катионами основных красителей не экстрагируются. Гидролиз $SbCl_6^-$ возможен даже в сильноокислой среде.

Исследование состояния $Sb(V)$ в растворах посвящено немногочисленным работам. Формы существования $Sb(V)$ в солянокислых растворах изучал Ньюман [100]. В растворах HCl $Sb(V)$ находится преимущественно в форме анионов, и, принимая координационное число для $Sb(V)$ равным 6, равновесия гидролиза можно представить:



Таким образом, в водном растворе могут образовываться ионы $SbCl_6^-$, $Sb(OH)Cl_5^-$, $Sb(OH)_2Cl_4^-$, $Sb(OH)_3Cl_3^-$ и т.д.

Спектр поглощения солянокислых растворов $Sb(V)$ имеет различный вид в зависимости от концентрации HCl . Ньюман считает, что это связано с наличием в растворе различных форм $Sb(V)$, имеющих различные спектры поглощения. Спектр поглощения $Sb(V)$ в концентрированной (12N) HCl идентичен спектру $Sb(V)$ в изопропиловом растворе, поэтому Ньюман считает, что в 12N HCl существует ион $SbCl_6^-$. Максимум поглощения при этом находится при 272 нм. Соединению $Sb(OH)Cl_5^-$ приписывается спектр с максимумом при 250 нм, более гидролизованной формам приписывается

спектр с максимумом при 224 нм и меньше.

Рассчитано [100] содержание различных форм $Sb(V)$ как функция концентрации HCl . Сурьма (V) находится в виде $SbCl_6^-$ только в среде концентрированной HCl . Другие формы $Sb(V)$ при этом отсутствуют.

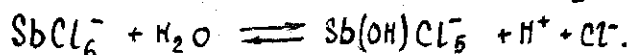
С увеличением концентрации HCl содержание $SbCl_6^-$ уменьшается и при $10N$ HCl в виде $SbCl_6^-$ находится только 85% $Sb(V)$. При $8N$ HCl преимущественной формой $Sb(V)$ является $Sb(OH)Cl_5^-$ /65%/ и только 15 % составляет $SbCl_6^-$, остальная часть $Sb(V)$ находится в форме $Sb(OH)_2Cl_4^-$. Последняя форма преобладает при $6N$ HCl . Понижение температуры приводит к образованию более гидролизанных форм $Sb(V)$ [100].

Процессы гидролиза $Sb(V)$ обратимы, поэтому все формы $Sb(V)$ в растворе находятся в состоянии динамического равновесия, однако скорость образования более гидролизанных форм значительно превышает скорости обратных процессов и зависит от результирующей кислотности. При этом наиболее медленной стадией является образование $SbCl_6^-$. Если раствор с низкой кислотностью смешать с более концентрированной HCl , то в $6N$ HCl равновесие установится за несколько часов, в $3N$ HCl для этого необходимо несколько дней [100].

Скорость гидролиза зависит от $[H^+]$ в растворе и в $6N$ HCl при $25^\circ C$ составляет около 1 % в минуту [101]. Константа скорости гидролиза $SbCl_6^-$ была рассчитана при общей концентрации $[Cl^-] = 6$ г-ион/л и оказалась равной $k = 3,9 \cdot 10^{-3} [H^+]$. 10^{-3} мин.⁻¹ [101].

Ионы $Sb(III)$ являются катализатором гидролиза $SbCl_6^-$ [101]. В слабых кислых растворах $Sb(III)$ ускоряет гидролиз $SbCl_6^-$ незначительно, тогда как при больших концентрациях водородных ионов гидролиз идет быстро [102]. Каталитическое действие $Sb(III)$ связано с формами существования $Sb(III)$ в растворах HCl . Так как при высоких концентрациях HCl $Sb(III)$ находится в виде $SbCl_4^-$ и только с увеличением кислотности в растворе возникает $SbCl_3$ [103], авторы [101, 102] полагают, что именно $SbCl_3$ катализировал гидролиз.

Следовательно, при определении сурым экстракционно-фотометрическими методами при помощи основных красителей следует считаться с гидролизом $SbCl_6^-$ и экстрагировать конный ассоциат сурым по возможности быстро, сразу же после получения $SbCl_6^-$ ions из возможно более кислых растворов. Тот факт, что скорость гидролиза $SbCl_6^-$ уменьшается с увеличением концентрации H^+ , привел к неправильному выводу, что сразу после окисления $Sb(III)$ до $SbCl_6^-$ раствор следует разбавить с целью уменьшения потери $SbCl_6^-$ [104]. Необходимо учитывать, что гидролизующие формы находятся в равновесии, и с увеличением $[H^+]$ увеличивается скорость достижения равновесия, например [105]:



Однако с повышением $[H^+]$ содержание в равновесном растворе формы $SbCl_6^-$ более высокое, и в концентрированных растворах HCl $Sb(V)$ находится преимущественно в виде $SbCl_6^-$. $SbCl_6^-$ подвергается окислению $Sb(III)$, поэтому наличие последних в слабых кислых растворах будет катализировать гидролиз $SbCl_6^-$ мало.

В литературе встречаются попытки ослабить гидролиз $SbCl_6^-$. Так, по данным [105] гидролиз существенно замедляется в среде смеси HCl и H_2SO_4 . Гидролиз $SbCl_6^-$ замедляется в присутствии избытка Cl^- [106]. Поэтому в стандартный раствор $Sb(V)$ рекомендовано вводить большое количество $NaCl$.

Для окисления $Sb(III)$ до $SbCl_6^-$ использовались различные приемы. В качестве окислителей чаще всего применялись 2-3 % раствор $Ce(SO_4)_2$ [107] , а также 5-10 % $NaNO_2$ [108] . Если избыток окислителя небольшой, и он не мешает определению сурьмы, его не удаляют [109-115] . В других случаях избыток окислителя удаляют разложением солянокислым гидроксиламином [116-119] , или сернокислым гидразином [120-121] , чаще всего для этой цели используют насыщенный раствор мочевины [122-127]. Нильс и Болль [128] в качестве окислителя $Sb(III)$ применяли бром при нагревании, использовано также окисление $Sb(III)$ смесью азотной и хлорной кислот, избыток которых удалялся при нагревании [129], и разбавленной азотной кислотой в среде концентрированной HCl [116, 130, 131] . Возможно применять перманганат калия [104], а также H_2O_2 [105, 106] , однако в практике применения эти окислители не нашли.

Чрезвычайно важными являются условия, в которых производится окисление $Sb(III)$ до $SbCl_6^-$. Ряд авторов [107, 117, 118, 111] окисляли сурьму (III) в среде 3-4 N HCl , другие для этой цели использовали 5 N HCl [112, 114] или 2 N HCl [127] . Показано [132], что для полноты перевода $Sb(III)$ в $SbCl_6^-$ окисление необходимо проводить в среде не менее 6 N по HCl . Таков вывод сделан и в работах [133, 134] . Для более полного перевода $Sb(III)$ в $SbCl_6^-$ окисление проводили в среде 9 N [126] и концентрированной [116, 125, 131, 135] HCl .

Если окисление сурьмы (III) проводить в среде $< 6 N HCl$, то образуется не $SbCl_6^-$, а другие ионы $Sb(V)$, которые не экстрагируются с катионами основных красителей и которые в $SbCl_6^-$ перевести невозможно [106, 136] . В связи с этим последующий раствор предварительно обрабатывают восстановителями, восстано-

лизирующие $Sb(V)$ в виде гидролизированных форм до $Sb(III)$. В качестве восстановителя используется раствор $SnCl_2$ или сульфита [137-142]. Однако, детального исследования зависимости степени окисления $Sb(III)$ от концентрации HCl в литературе мы не нашли.

3. Экстракционно-фотометрическое и флуоресцентное определение сурьмы с использованием основных красителей.

Первым основным красителем, нашедшим аналитическое применение для определения сурьмы и других элементов, был предложен роданин С /в иностранной литературе его называют роданин В/. Для качественного обнаружения сурьмы (V) роданин С предложил в 1927 году Эггив [108].

При прибавлении к розово-красному раствору роданина С солянокислого раствора $Sb(V)$ образуется осадок фиолетового цвета. Реакция в присутствии многих восстановителей не протекает, и Эггив пришел к выводу, что в основе реакции лежит окислительно-восстановительный процесс. Подобной точки зрения придерживался и Файгль, рекомендовавший эту реакцию для капельного открытия сурьмы [143].

Кузнецов [132] показал ошибочность мнения Эггива и Файгля на механизм реакции. Анализ полученного соединения показал, что в состав его входит $SbCl_6^-$ - анион.

Анализируя состав соединения сурьмы с родамином С, авторы [144] нашли на один атом Sb 4.6 атома хлора. Учитывая потери при анализе, они полагают, что в состав соединения входит анион $SbCl_6^-$ или $SbCl_5(OH)^-$.

Таким образом цветная реакция сурьмы с родамином С представляет собой простое солеобразование родамина С с кислотой $HSbCl_6$, причем сопровождается изменением окраски осадка, связанным с резким палеохроизмом. Реакция на сурьму с родамином С является типичной "твердофазной" реакцией [132].

Фредрик [145] установил, что на один атом сурьмы в соединении приходится одна молекула родамина С, и применял его для количественного определения $Sb(V)$. Метод Фредрика заключался в добавлении водного раствора красителя к сильноокислому исследуемому раствору и в последующем разрушении избытка реагента бромной водой, причем сурьмянородаминовое соединение не разрушается при малой концентрации брома. После восстановления избытка брома цветное соединение переводится спиртом в раствор, удобный для колориметрирования. В дальнейшем для отделения избытка реагента соединение экстрагировали бензолом [146].

Марен [107] предложил извлекать изопропиловым эфиром из сильноокислого раствора сурьму после перевода ее в $Sb(V)$, а затем к эфирной вытяжке прибавлять родамин С. Метод удобен при значительном количестве железа, однако недостатком его является малая устойчивость эфирного раствора ионного ассоциата.

Сабинина и Золотухина [144] показали, что бензол не полностью извлекает ионный ассоциат. Наилучшими растворителями его оказались нитробензол и камфора, однако при этом хорошо растворяется и родамин С. Поэтому авторы колориметрировали комплексное соединение в водной фазе после разложения избытка реагента бромом и стабилизации раствора гуммиарабиком.

Ряд органических растворителей как экстрагентов соединения сурьмы с родамином С исследовали Нильс и Бельц [128]. Только бензол, толуол, ксилол и изопропиловый эфир экстрагируют ионный ассоциат, не извлекая простой соли красителя. Из них лучшими является бензол и изопропиловый эфир. Для устранения мутности экстрактов вследствие эмульсии воды к ним прибавляли метанол.

В качестве экстрагента соединения сурьмы с родамином С использована и смесь (1:3) четыреххлористого углерода с хлорбензолом [109].

По поводу оптимальной кислотности определения сурьмы с родамином С в литературе имеются противоречивые данные, при этом выбор той или иной кислотности не объяснен.

Марен [107] экстрагировал $Sb(V)$ изопропиловым эфиром из 1-2 N по HCl растворов, однако сурьма при этом экстрагируется не полностью [116, 133], и ее извлечение следует проводить из более кислых (3-9 N по HCl) растворов.

Авторы [128] экстрагировали изопропиловым эфиром соединение $Sb(V)$ с родамином С из 1,5 - 1,7 N HCl, предлагается и более кислая среда - 6 N по HCl [147].

При экстракции соединения сурьмы с родамином С бензолом предлагается среда 6 N по HCl [117, 146] и 6-8 N по HCl [148], однако критерии выбора такой кислотности не объяснены. По данным [134] максимальная экстракция гексахлороантимоната родамина С бензолом наблюдается при 2-5 N по HCl, по другим данным максимальная экстракция наблюдается при 1,5-2 N HCl [135].

В экстрагируемом соединении молярные отношения сурьмы и родамина С равны 1:1 [128, 134, 148, 149].

При экстракции изопропиловым эфиром молярный коэффициент поглощения найден $4 \cdot 10^4$ [129], по другим данным

$$\epsilon = 1,3 \cdot 10^5 \quad [150].$$

При экстракции бензолом молярный коэффициент поглощения тройного комплекса сурьмы найден $\varepsilon = 3.18 \cdot 10^4$ [130], а также $3 \cdot 10^5$ [149]. Все эти данные получены при различных условиях, поэтому сопоставить их невозможно, тем более, что молярные коэффициенты являются кажущимися, так как не отнесены к реальной концентрации ассоциата в органической фазе. В литературе нет данных по величинам коэффициентов распределения сурьмяно-роданинового соединения при экстракции различными растворителями.

Селективность роданина С невысокая. При извлечении соединения сурьмы изопропиловым эфиром мешающее действие оказывают As, JI, Sn, Au и Fe [107, 133]. При экстракции тройного комплекса бензолом мешают Au, JI, Hg, Pt [129], Ag и Cu [117], Sn и Bi [130], Ga и W [118].

Экстракционно-фотометрическое определение сурьмы с роданином С нашло широкое применение для определения ее в почвах и породах [118, 134, 152], железных рудах [153], стали [116, 154], мышьяке [148], теллуре [155], свинце [151, 110], германии [111], олове [119], сплавах [117, 156], биологических материалах [107, 157] и цинковых электролитах [147].

В аналитической практике для экстракционно-фотометрических определений элементов кроме роданина С нашли применение роданин 6А, роданин 3В и бутилроданин С, которые используются для определения галлия [158, 159], олова [164], германия [165], тантала [166-170], рения [171], теллура [172], индия [160-163, 173] и таллия [174]. Однако эти и другие ксантозные красители для экстракционно-фотометрического определения сурьмы не использовались и как реагенты на $Sb(V)$ не исследовались. Описано только флуоресцентную реакцию сурьмы (V) с роданином 6А [175].

Кузнецов [99] предложил применять для открытия сурьмы метиловый фиолетовый. Пятивалентная сурьма в солянокислом растворе образует малорастворимое комплексное соединение фиолетового цвета. Реакция представляет собой простое солзобразование и механизм образования окрашенного соединения аналогичен реакции с родамином С. В таких условиях проходит и реакция сурьмы с кристаллическим фиолетовым.

Установлено, что образующееся соединение сурьмы (V) с метиловым фиолетовым экстрагируется бензолом и его гомологами - толуолом и ксилолом, и разработан экстракционно-фотометрический метод определения сурьмы [106, 176, 177] .

В качестве экстрагента для соединения сурьмы с метиловым фиолетовым предложен амилацетат [178] , однако его использование мало удобно, так как одновременно извлекается и простая соль красителя [120] . В качестве экстрагента тройного комплекса сурьмы с метиловым фиолетовым предложен трихлорэтилен [137] . Такие же растворители используются и для экстракции соединения сурьмы с кристаллическим фиолетовым [161, 179-181] .

Экстрагируют соединения сурьмы с метиловым и кристаллическим фиолетовым бензолом или толуолом чаще всего из среды 1.2-1.8 N по HCl [106, 124, 130, 138, 141, 179, 181, 182] , имеются рекомендации использовать более кислую среду - 2.5-2.6 N HCl [182], 3-3.5 N HCl [125, 135, 183] и даже 6 N HCl [120] или 2-7 N по H_2SO_4 [161] .

При использовании в качестве экстрагента трихлорэтилена экстракцию ионных ассоциатов сурьмы проводили при 1.2 N HCl [137] . В состав ионных ассоциатов сурьма и метиловый или кристаллический фиолетовый входят в молярных отношениях 1:1 [179, 181, 184] , по данным [125] отношение Sb:метиловый фиолетовый = 1:3 .

Молярные коэффициенты поглощения тройных комплексов сурьмы с метиловым фиолетовым при экстракции амилацетатом

равны $\varepsilon = 5 \cdot 10^4$ /при $\lambda = 600$ нм/ [178] , при экстракции бензолом $\varepsilon = 1,8 \cdot 10^4$ ($\lambda = 600$ нм) [125] и при экстракции толуолом $\varepsilon = 4,5 \cdot 10^4$ ($\lambda = 610$ нм) [130] . Для гексахлоростибаната кристаллического фиолетового при экстракции трихлорэтиленом $\varepsilon = 4,8 \cdot 10^4$ ($\lambda = 610$ нм) [130] .

При определении сурьмы метиловым и кристаллическим фиолетовым мешающее действие оказывают Jl^{3+} , Au^{3+} , Hg^{2+} , $Re(VII)$ и большие количества Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} [176, 177] . Мешают также Ga^{3+} [182], большие количества Fe^{3+} [135], Sn и As [130] .

Экстракционно-фотометрический метод определения сурьмы с метиловым и кристаллическим фиолетовым использован для определения ее в бронзе [106, 176, 177] , рудах [122, 161, 185] , вольфрамовых концентратах [182] , припоях [124] , сталях [123, 186] , цинковых электролитах и боббитах [135] , сплавах [125, 187] , двуокиси германия [141] , коксах, латуни, никеле [122] , меди [122, 185] , олове [106] , свинце [137, 138, 182, 188] , цинке и кадмии [139] , окиси кадмия [127] , алюминии [189] и органических веществах [179] .

Несмотря на широкое использование кристаллического и метилового фиолетового, следует отметить низкую устойчивость их соединений с сурьмой [149, 123, 190, 191] , что, вероятно, связано с невысокой устойчивостью красителей в кислых средах, уже при кислотности выше 0,1-0,4N [38] непригодных для экстракционно-фотометрических определений. В связи с этим отмечается невысокая воспроизводимость результатов определения сурьмы с этими реагентами [191] .

Из группы основных трифенилметановых красителей для определения сурьмы используются бриллиантовый зеленый и малахитовый зеленый.

Бриллиантовый зеленый предложен Лапиным и Гейнес [112], которые извлекали его соединения бензолом, толуолом и ксилолом. Кроме авторов [112] экстрагенты соединения сурьмы с бриллиантовым зеленым исследовали Бирн и Менне [105], которые нашли пригодными бензол, толуол и ксилол; лучшим является бензол. Толуол экстрагирует комплекс по сравнению с бензолом на 95%, ксилол — значительно слабее.

Адамович, Ружинская и Андрущенко [113] нашли, что сурьма образует с красителем три соединения состава сурьма : краситель = 1:1 ; 1:2 ; 1:3 , экстрагируемые толуолом с различным коэффициентом распределения, 1,7 ; 0,86 и 2,2 соответственно. По другим данным [105] в экстрагируемом соединении соотношение Sb : краситель равно 1:1 .

Экстракционно-фотометрический метод определения сурьмы с бриллиантовым зеленым разработала Кристалева [114, 192] , экстрагировавшая бензолом комплексное соединение из 4-5N HCl . Такие же условия предлагаются и в других работах [112, 113, 193] . По другим данным максимум экстракции тройного ассоциата наблюдается при 2-4 [126], 1-2 [105] или 0,25-1,5 N HCl [194] .

Молярный коэффициент поглощения тройного соединения сурьмы с бриллиантовым зеленым в бензольном экстракте имеет значения $1,2 \cdot 10^3$ ($\lambda = 500$ нм) [114] ; $6,7 \cdot 10^4$ ($\lambda = 625$ нм) [105] ; $6,2 \cdot 10^4$ ($\lambda = 610$ нм) [194] , $7 \cdot 10^4$ ($\lambda = 635$ нм) [195] и $15,9 \cdot 10^4$ ($\lambda = 630$ нм) [149] .

При определении сурьмы с бриллиантовым зеленым мешающими ионами являются Au^{3+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} [105, 112, 126] , Ga^{3+} , In^{3+} , Zn^{2+} [126] , Cd^{2+} , Bi^{3+} и Sn^{4+} [114] .

Бриллиантовый зеленый использован для определения сурьмы в мышьяке [114, 192] , кроме и феромолибдате [193] .

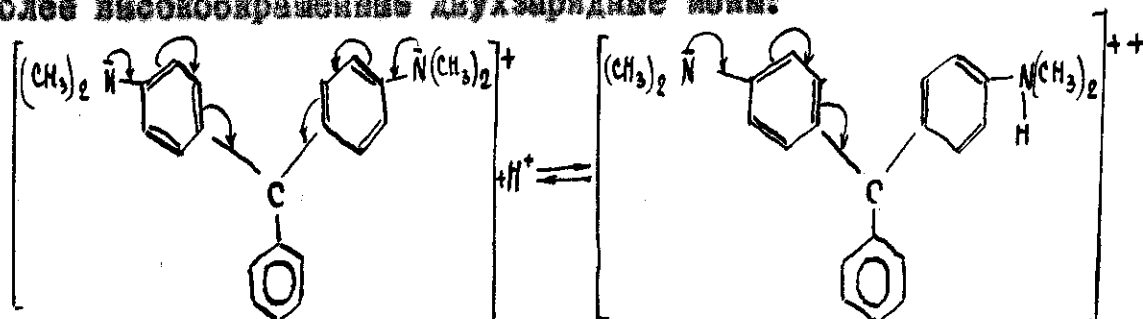
стали [196], сплавах на основе железа [105, 197] и меди [197], сплавах $Zn-Zn$ и $Zn-Ga$ [126, 198], двуокиси титана [113], почвах и породах [199] и в природной воде [149].

В солянокислой среде при pH 0,6-1,6 сурьма(V) взаимодействует с малахитовым зеленым, образуя тройной комплекс, экстрагируемый амилацетатом [121]. Амилловый спирт и хлороформ в качестве экстрагентов комплексов сурьмы с малахитовым зеленым непригодны, так как экстрагируют хлорид красителя; бензол, кендол, и этилацетат экстрагируют комплекс хуже, чем амилацетат [121]. Предложено [194] соединение сурьмы с малахитовым зеленым экстрагировать из среды 0,25-2 N по HCl толуолом.

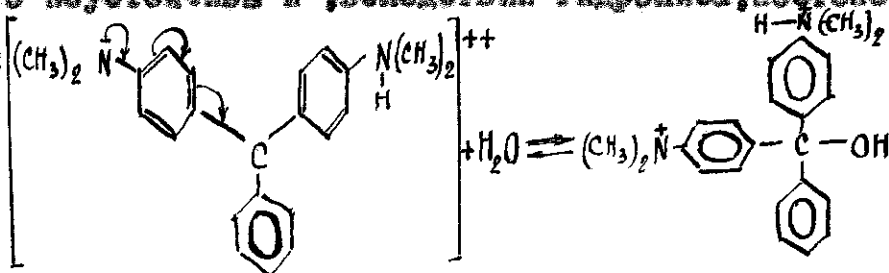
Молярный коэффициент поглощения амилацетатного экстракта кислого ассоциата сурьмы при $\lambda_{max} = 628$ nm равен $\epsilon = 7,4 \cdot 10^4$ [121], а при извлечении толуолом $\epsilon = 4,6 \cdot 10^4$ (при $\lambda = 610$ nm) [194].

Исследовано мешающее действие некоторых элементов на определение сурьмы. Мешающее действие оказывают Al^{3+} , Fe^{3+} , $Ge(IV)$, Y^- , VO_3^- , CoO_4^{2-} [121], большие количества Sn^{2+} , Bi^{3+} , $As(III)$ [194]. Малахитовый зеленый применен для определения сурьмы в припоях [200] и полипропилене [201].

Малахитовый зеленый, как и метиловый и кристаллический фиолетовый в кислых средах неустойчив и обесцвечивается [202]. Вероятно, аналогично должен вести себя и бриллиантовый зеленый, хотя прямых указаний на это в литературе мы не встретили. Изменения, происходящие с малахитовым зеленым, объясняются в работах [204-206]. В кислых растворах однозарядные катионы малахитового зеленого практически мгновенно превращаются в более высокоокрашенные двухзарядные ионы:



Образующиеся при этом двухзарядные катионы малахитового зеленого неустойчивы и, вследствие гидролиза, постепенно исчезают:



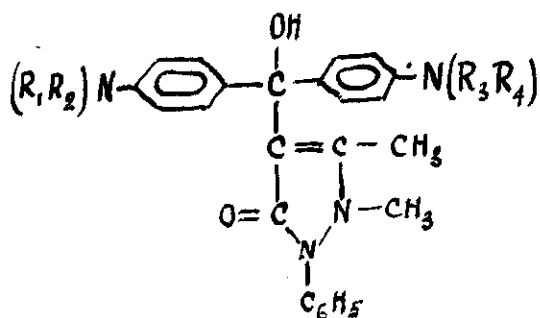
При этом гидролиз происходит довольно быстро.

Вероятно, именно этим и объясняется плохая воспроизводимость методов определения сурьмы (V) и др. элементов с трифенилметановыми красителями в сильнокислых растворах.

Встречаются попытки уменьшить выцветание окраски кислых растворов красителей путем замены водных растворов водно-ацетоновыми [202], хотя полностью предупредить выцветание красителя при этом не удается. Однако такой способ применить в экстракционно-фотометрическом анализе нельзя, так как при экстракции ацетон перейдет в органическую фазу, существенно изменяя при этом свойства экстрагента.

Вероятно, наиболее надежный путь устранения ошибок, связанных с неустойчивостью триарилметановых красителей в кислых средах нужно искать в замене их другими, устойчивыми в сильнокислых растворах.

Проведено исследование экстракции ионных ассоциатов, образованных антипирриновыми красителями с SbCl_6^- ионом [206]. В антипирриновых красителях вместо одного фенильного ядра имеется антипирриновое.



$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ и R_4 — различные радикалы

Антипириновые красители со $SbCl_6^-$ образуют темные осадки, растворимые в бензоле, толуоле и хлороформе, последний, однако, в качестве экстрагента соединений сурьмы не пригоден в связи с экстракцией и простых солей реагентов. Экстрагируемые соединения образуются при молярных отношениях $Sb(V) : R = 1:1$ и предполагаемый состав их $RSbCl_6$. Максимальная экстракция ионных ассоциатов бензолом во всех случаях достигается при кислотности 0,5-1 N по HCl .

Молярный коэффициент поглощения толуольных экстрактов тройных комплексов достигает $2,4 - 4,6 \cdot 10^4$. Наиболее чувствительным реагентом на сурьму (V) является 4,4'-бис-(метилбензиламино)-дифенил-антипирилкарбинол (бие-МБАФПК) ($\epsilon = 4,6 \cdot 10^4$; $\lambda = 585$ нм).

При применении бие-МБАФПК определению сурьмы мешают Au^{3+} , U^{3+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Hg_2^{2+} , $As(V)$ и $Te(VI)$, а также большие количества Fe^{3+} и $Sn(IV)$ [191, 206]. Метод применен для определения сурьмы в меди [206] и теллуре [191].

Предложено [208] экстракционно-фотометрически определять сурьму в виде гексахлорантимоната сафранина Т. Названное соединение экстрагируется бензолом и его гомологами, а также хлорбензолом, амилацетатом и изамилацетатом.

При взаимодействии сурьмы с сафранином Т образуется два экстрагирующихся соединения, в солянокислой среде 1 N по HCl образуется соединение с отношениями $R : Sb(V) = 2:3$, в более кислых растворах образуется соединение, в котором $Sb(V) : R = 1:1$; Образующимся тройным комплексам авторы [207] приписывают состав $R_2H(SbCl_6)_3$ и $RSbCl_6$ (R - катион сафранина Т).

При использовании в качестве экстрагента бензола оптимальная кислотность экстракции принята 3,5 N по HCl. Коэффициент распределения соединения составляет 1,54, одной экстракцией извлекается только 60% сурьмы.

Молярный коэффициент поглощения экстракта тройного комплекса составляет $3,7 \cdot 10^4$ ($\lambda_{\text{max}} = 518 \text{ nm}$).

Влиянии сопутствующих сурьме элементов а также галогенокомплексов элементов данных не имеется.

Метод применен для экстракционно-фотометрического определения сурьмы в черных металлах [208].

SbCl_6^- -ион образует экстрагируемое соединения с основным салицилом K [209]. В качестве экстрагента наиболее пригодным является толуол. Sb(V) и краситель входят в состав комплекса в отношении 1:1. Оптимальным pH экстракции является 0,9-1,15. Условный коэффициент поглощения экстракта комплекса составляет $6,5 \cdot 10^4$.

Мешающее действие определению Sb(V) оказывает Jl(III) . Метод применен для экстракционно-фотометрического определения сурьмы в CuCl_2 .

Из приведенных данных видно, что наиболее часто для определения сурьмы применяют триарилметановые красители-кристаллический и метиловый фиолетовый и бриллиантовый зеленый, а также роданин С. Однако трифенилметановые красители дают плоховоспроизводимые результаты, а роданин С является малоселективным.

В литературе отсутствуют данные о влиянии природы органического красителя на экстракцию сурьмы в виде ионных ассоциатов. Нет данных о влиянии природы органического растворителя.

Кроме того, в литературе отсутствуют объективные данные, которые бы позволили оценить и выбрать лучший реактив. Отсутствуют критерии оценки реактивов, применяемых для экстракционно-фотометрических определений элементов, что затрудняет поиск новых реактивов.

Недостаточно изучены растворители в качестве экстрагентов ионных ассоциатов $SbCl_6^-$ с основными красителями.

В соответствии с вышеизложенным, задачей настоящего исследования является:

1. Разработать критерии оценки реактивов, применяемых для экстракционно-фотометрического определения сурьмы, провести исследование реактивов и выбрать лучшие из них.

2. Исследовать влияние кислотности водной фазы и природы кислоты на экстракцию сурьмы.

3. Изучить влияние природы основного красителя на экстракцию сурьмы в виде трехкомпонентных соединений.

4. Исследовать влияние природы органического растворителя на экстракцию сурьмы в виде трехкомпонентных соединений.

5. Изучить вопрос о селективности основных красителей при экстракционно-фотометрическом определении сурьмы.

6. Получить некоторые физико-химические характеристики комплексов, образованных $SbCl_6^-$ - ионом и основными красителями.

7. Исследовать возможность применения для экстракционно-фотометрического определения сурьмы основных красителей азо- и других классов, обладающих высокой устойчивостью к кислотам и использовать реакции образования трехкомпонентных соединений сурьмы для разработки новых методов определения микроколичеств сурьмы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Глава II. Методика эксперимента.

I. Рабочие растворы, аппаратура и методика эксперимента.

Рабочие растворы:

При выполнении экспериментальной части пользовались реактивами:

а. Раствор пятихлористой сурьмы. В качестве стандартного раствора $Sb(V)$ служил раствор $SbCl_5$ в концентрированной соляной кислоте. Для предупреждения гидролиза $SbCl_6^-$ -иона прибавляли 5г $NaCl$ на 1л раствора.

Для приготовления 10^{-2} М раствора пятихлористой сурьмы 1.21 мл $SbCl_5$ марки "х.ч." растворяли в 1л соляной кислоты "х.ч.", дополнительно очищенной перегонкой в кварцевом приборе [210].

Титр раствора пятихлористой сурьмы устанавливали нодометрическим методом [211].

Рабочий раствор $SbCl_5$ с концентрацией $Sb(V)$ 10^{-3} г-ион/л готовили из стандартного раствора разбавлением его концентрированной соляной кислотой. В работе пользовались свежеприготовленным рабочим раствором $SbCl_5$.

б. Стандартный раствор $Sb(III)$. Раствор, содержащий 10^{-2} г-ион/л $Sb(III)$, готовили растворением точной навески (1.216г) металлической сурьмы особой чистоты в 50 мл концентрированной серной кислоты ($d = 1.84$) марки "чистая по Савалю" при нагревании с дальнейшим разбавлением полученного раствора в мерной колбе емкостью 1л бидистиллятом и добавлением еще 50мл H_2SO_4 ($d = 1.84$).

Рабочий раствор с концентрацией 10^{-3} г-ион/л $Sb(III)$ готовили разбавлением стандартного раствора бидистиллятом с добавлением 10 мл H_2SO_4 ($d = 1,84$) на 100 мл раствора.

в. Растворы основных красителей. Растворы кристаллического фиолетового, метилового фиолетового, бриллиантового зеленого, малахитового зеленого, виктория голубого 4R, метилового зеленого, родного зеленого, родамина С, родамина В, родамина 6Б, пиронина В, бутилродамина С, нильского голубого А, акридинового оранжевого, метиленового голубого, 6-метокси-3-метилбензотриазол-азо-4N-метилдифениламина (ММАМ), 1,4-диметил-1,2,4-триазолиний-(3-азо-4)-N,N-диэтил-анилина (ДАД) и астразона розового 6Г готовили растворением в воде точных навесок реагентов.

Пользовались продажными реагентами, виктория голубой 4R - производства чехословацкой фирмы "Хемарол", нильский голубой А - английского производства, другие реагенты были отечественного производства.

Основные красители предварительно очищались. Кристаллический фиолетовый, метиловый фиолетовый, бриллиантовый зеленый, малахитовый зеленый и нильский голубой А были очищены двойной перекристаллизацией из метанола и ацетона. Метиловый и родный зеленый были подвергнуты двойной перекристаллизации из метанола с последующей экстракцией хлороформом имеющихся примесей метилового и кристаллического фиолетового. Все другие основные красители были очищены двойной перекристаллизацией из воды и метилового спирта.

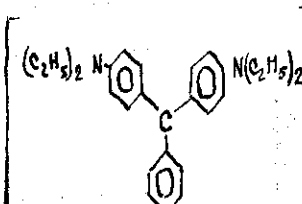
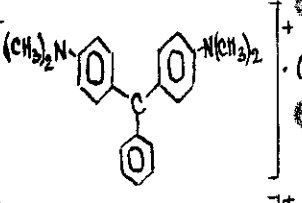
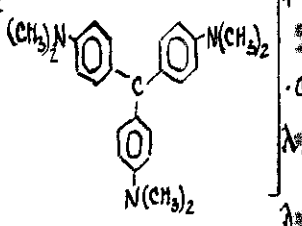
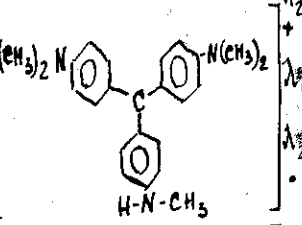
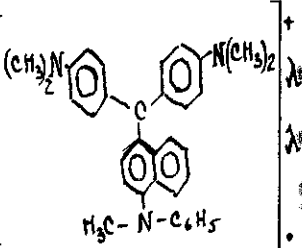
Чистоту реагентов проверяли способом хроматографии на бумаге [212] и спектрофотометрически:

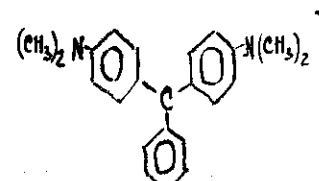
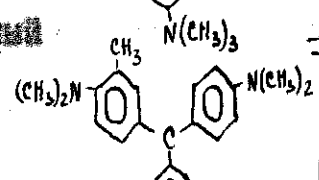
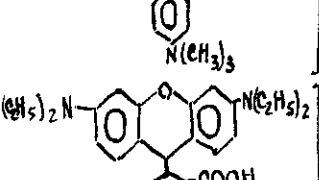
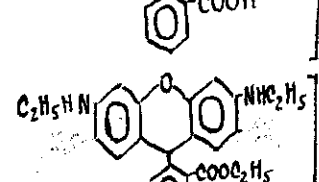
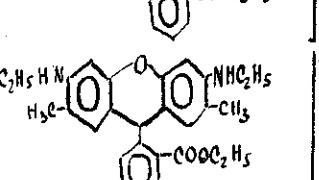
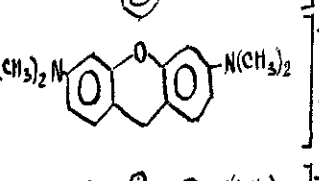
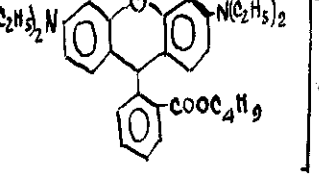
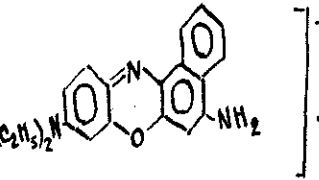
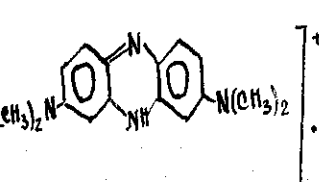
Из очищенных препаратов растворением точной навески в воде готовили 10^{-3} и или 0,1 % растворы красителей. 10^{-3} М раствор метиленового голубого готовили растворением точной навески в водно-спиртовом (1:1) растворе.

Некоторые характеристики использовавшихся основных красителей приведены в табл. I.

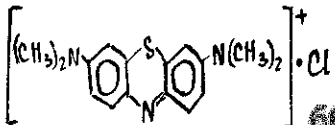
Некоторые характеристики основных красителей, применяемых для определения сурьмы.

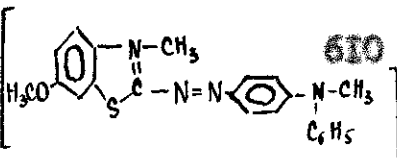
Таблица I.

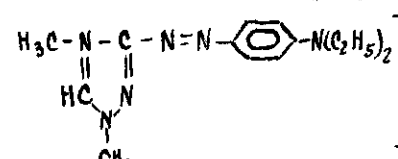
№: Основной пигмент: краситель	Формула	$\lambda_{\max}$:(нм)	$\epsilon_{\max}$: 10^{-4}	Раствори- мость	Литерату- ра
1. Бриллианто- вый зеленый		623	5,95	р-рим в воде, спирте, аcetone	[213] [214]
2. Малахитовый зеленый		616,9 620	- 3,44	в воде, спирте acetone	[213] [215]
3. Кристалли- ческий фиолетовый		583 $\lambda_1=589$ $\lambda_2=560$	8,68 6,97 5,88	в воде (12,85г/л), спирте, аце- тоне, хлоро- форме, дихлорэтано	[216] [215]
4. Метилловый фиолетовый		$\lambda_1=587$ $\lambda_2=535$	- -	р-рим в во- де, аcetone дихлорэтано, хлороформе, не растворим в бензоле	[217]
5. Виктория голубой 4 R		$\lambda_1=594$ $\lambda_2=546$ 590*	- - 4,3*	р-рим в во- де при нагре- вании, спирте	[218]

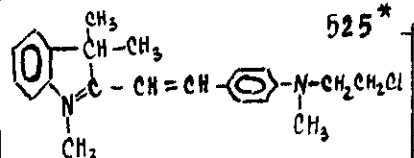
Наименование красителя	Формула	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ $\cdot 10^{-4}$	Растворимость	Литература
6. Метиловый зеленый		628	-	р-рим в воде и спирте	[70]
7. Модный зеленый		630*	-	р-рим в воде и спирте	
8. Родамин С		550	I, I	р-рим в воде, спирте, ацето- не, трудно в бензоле	[219] [220]
9. Родамин 6 Г		530	8,0	р-рим в воде, спирте, ацето- не	[220, 221]
10. Родамин В		525	8,9	р-рим в воде, спирте, ацето- не	[222]
11. Пиронин В		526*	8,2*	р-рим в воде, спирте, ацето- не	
12. Бутил- родамин С		558	10,8	р-рим в воде /18,7 г/л/, спирте, ацето- не	[220] [38]
13. Нильский голубой А		640	-	р-рим в воде, спирте, ацето- не	[223]
14. Акридино- вый оран- жевый		490*	-	р-рим в воде, спирте, ацето- не	

ИИ: Основной ин: краситель :	формула	$\lambda_{\max}$:(им):	$\epsilon_{\max}$: 10^{-4} :	Растворимость	Литера- тура
---------------------------------	---------	----------------------------	------------------------------------	---------------	-----------------

15. Метиленовый голубой		665	4,0*	р-рим в воде и спир- те при нагревании	[213] [224]
----------------------------	---	-----	------	---	----------------

16. 6-метокси- -3-метил- бензотриазол- азо-4N-ме- тилдифенил- амин (МДАМ)		610	6,3	р-рим в воде и спирте	[222]
--	---	-----	-----	--------------------------	-------

17. 1,4-диме- тил-1,2,4- триазоли- ний-(3-азо- -4)-N,N- дифенил- амин (ДТАД)		540*	6,0*	р-рим в воде и спирте	
--	---	------	------	--------------------------	--

18. Астрозон розовый		525*	5,0*	р-рим в воде, спирте, ацето- не	
-------------------------	--	------	------	---------------------------------------	--

Примечание: * - данные, полученные нами. ϵ рассчиты-
валось при концентрации реагентов $4 \cdot 10^{-5}$ м.

г. 10% -ный раствор NaNO_2 . Готовили растворением навески кристаллического нитрита натрия марки "х.ч." в бидистил-
ляте.

д. Насыщенный раствор мочевины. Готовили растворением хими-
чески чистого реагента в бидистилляте.

е. Органические растворители. Большинство органических
растворителей были марки "х.ч." и "ч.д.а." и дополнитель-
ной очистке не подвергались. Растворители менее высокой кат-
егории очищали известными методами [225], чистоту

растворителей контролировали по температуре кипения и по коэффициенту преломления.

в
ж. Растворы, содержащие ионы алюминия, железа и хрома, готовили по извеске из аммониевых или калиевых квасцов квалификации "Х.Ч." и "Ч.Д.А" растворением в $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$. Титры растворов устанавливали комплексонометрически [226].

з. Растворы, содержащие ионы никеля, кобальта и марганца, готовили из сернокислых солей квалификации "Ч.Д.А." с последующим установлением титра комплексонометрическим и весовым способом в виде диметилглиоксимата, Co_3O_4 и пирофосфатным методом [226, 5]

и. Сернокислые растворы цинка и кадмия готовили растворением спектрально чистых металлов в серной кислоте.

к. Растворы азотнокислого свинца готовили из препарата "Х.Ч." растворением в $0,1\text{ N HNO}_3$.

л. Сернокислые растворы меди готовили из $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворением в $0,1\text{ N H}_2\text{SO}_4$.

м. Растворы азотнокислого висмута готовили растворением соли в 3 N HNO_3 . Титр устанавливали весовым методом [227].

н. Растворы солей олова готовили растворением хлоридных солей в соляной кислоте (1:1). Титр растворов устанавливали иодометрически [5].

о. Растворы солей мышьяка (V) и теллура (IV) готовили растворением Na_3AsO_4 и Na_2TeO_3 с последующей установкой титра иодометрическим методом и бихроматным методом [5].

п. Растворы солей ртути (II) готовили растворением сульфата ртути в 2 N серной кислоте. Концентрацию проверяли комплексонометрическим методом [226].

р. Растворы, содержащие ионы Pb^{3+} , готовили растворением

$Jl(OH)_3$ в $2N H_2SO_4$. Титр раствора устанавливали комплексо-
метрически [228].

в. Растворы, содержащие Au^{3+} , готовили растворением на-
вески золотохлороводородной кислоты.

г. Растворы солей In^{3+} и Ga^{3+} готовили растворением особо -
чистых металлов в HCl (1:1).

у. Растворы других соединений готовили растворением соот-
ветствующих солей марки "Х.Ч." и "Ч.Д.А."

В работе пользовались бидистиллированной водой, полу-
ченной в аппарате из стекла "пирекс", и прокальброванной
посудой.

Аппаратура.

При выполнении работы пользовались аппаратурой:

а/. Электронные спектры поглощения снимали на спектрофо-
тометрах СФ-10 и СФ-4А.

б/. Оптическую плотность растворов измеряли на фотоэлект-
роколориметрах ЭК-56 и ЭК-М, а также на спектрофотомет-
ре СФ-4А.

в/. рН растворов измеряли с помощью рН-метра ЛПУ-01 со
стеклянным электродом.

Методика работы.

В делительную воронку помещали 0,05-0,1 мл $10^{-3}M$
раствора $SbCl_5$, прибавляли определенное количество кон-
центрированной ($d = 1,19$) соляной или серной (1:1) кислоты,
десятикратный избыток водного раствора основного красите-
ля и доводили бидистиллятом объем до 6 мл. Затем прибавля-
ли 6 мл определенного органического растворителя и энергич-
но встряхивали содержимое воронки на протяжении 30 сек-1 мин.
После разделения фаз экстракты отделяли, центрифугировали

в пробирках с притертыми пробками на протяжении 5 минут при 4000 об/мин или фильтровали через плотный бумажный фильтр (при использовании растворителей с более высоким удельным весом, чем у воды) и измеряли оптическую плотность окрашенных экстрактов при $\lambda_{\max}$ поглощения тройного комплекса. Параллельно проводили "холостой опыт", т.е. экстракцию в отсутствие сурьмы (v) .

В некоторых случаях кислотность среды создавали прибавлением рассчитанного количества серной ($18 N$), или концентрированной фосфорной кислоты. При этом необходимую концентрацию хлорид-ионов создавали добавлением $NaCl$ марки "О.Ч.". .

6. Критерии оценки реактивов, применяемых для экстракционно-фотометрического определения сурьмы.

Экстракционно-фотометрическое определение сурьмы с основными красителями основано на образовании окрашенных ионных ассоциатов $SbCl_6^-$ с катионами основных красителей. Основной краситель не реагирует непосредственно с металлом, поэтому хромофорная система красителя не изменяется и окраска образующегося ионного ассоциата будет создаваться красителем. При экстракции ионного ассоциата сурьмы, как правило, извлекается и простая соль реактива /хлорид основного красителя/ и окраска экстракта простой соли реактива будет накладываться на окраску экстракта ионного ассоциата сурьмы.

Критерии оценки и сравнения реактивов, применяемых для экстракционно-фотометрического определения элементов в виде ионных ассоциатов, образованных ацидокомплексами металлов с основными красителями в литературе отсутствуют.

Для оценки и сравнения основных красителей как реагентов на сурьму наиболее важными критериями могут быть [229] :

- а/. Молярный коэффициент поглощения тройного комплекса в экстракте ϵ ;
- б/. Относительная разность между оптическими плотностями экстрактов трехкомпонентного комплекса и реагента $\frac{D_K}{D_R}$ при λ_{max} комплекса;
- в/. Коэффициент распределения элемента (E) в виде трехкомпонентного комплекса.

Кроме того, важным критерием является интервал кислотности водной фазы, при котором оптическая плотность экстракта комплекса остается постоянной. Этот критерий может характеризоваться изменением оптической плотности экстракта комплекса при некоторых изменениях кислотности (рН или N и-ти) водной фазы вблизи оптимального рН или $N_{opt.}$ кислоты

Важное значение при выборе реагента имеет также его селективность и устойчивость трехкомпонентного соединения во времени.

Названные выше характеристики были нами изучены для 18 основных красителей-реагентов на сурьму, принадлежащих к различным классам и обладающих различным строением. Впервые в качестве реагентов на сурьму нами были изучены виолетовый голубой 4R [230] , роданин и метиленовый голубой [229, 231] , крионин I [95, 89] , роданин 6 K, роданин II и бутилроданин C [89] , метиленовый голубой [232] , пильский голубой A [229] , акридиновый оранжевый [95, 229] .

1.4 -диметил -1,2,4 -триазолиний -(3-азо-4)- N, N -диэтиланилин [96,233] , 6-метокси-3-метилбензотриазолазо-4 N -метилдифениламин [234] и астразон розовый ОГ [229].

Глава III.

Изучение состояния основных красителей в водных растворах.

Известно, что на состояние основных красителей в водных растворах сильно влияет кислотность среды [134,221,224] . При увеличении кислотности среды к аминогруппам красителей последовательно присоединяются протоны с образованием двух- и более высокозарядных катионов. С увеличением заряда ионов экстракционная способность их уменьшается [45] , поэтому было интересно изучить влияние кислотности среды на состояние реагентов и на их экстракционную способность.

Нами было изучено влияние кислотности среды на состояние реагентов, принадлежащих к различным классам. С этой целью были сняты спектры поглощения водных растворов красителей в зависимости от кислотности среды.

На рис. I приведены спектры поглощения бриллиантового зеленого в зависимости от кислотности среды. Водный раствор бриллиантового зеленого, в котором реагент находится в виде однозарядного катиона R^+ , имеет максимум поглощения при $\lambda = 626$ нм. В кислых растворах происходит протонизация реагента, вследствие чего образуется одипротонированный двухзарядный катион RH^{2+} , имеющий максимум поглощения при $\lambda = 420$ нм. При этом протонизация происходит очень легко и уже при 0.1N HCl краситель

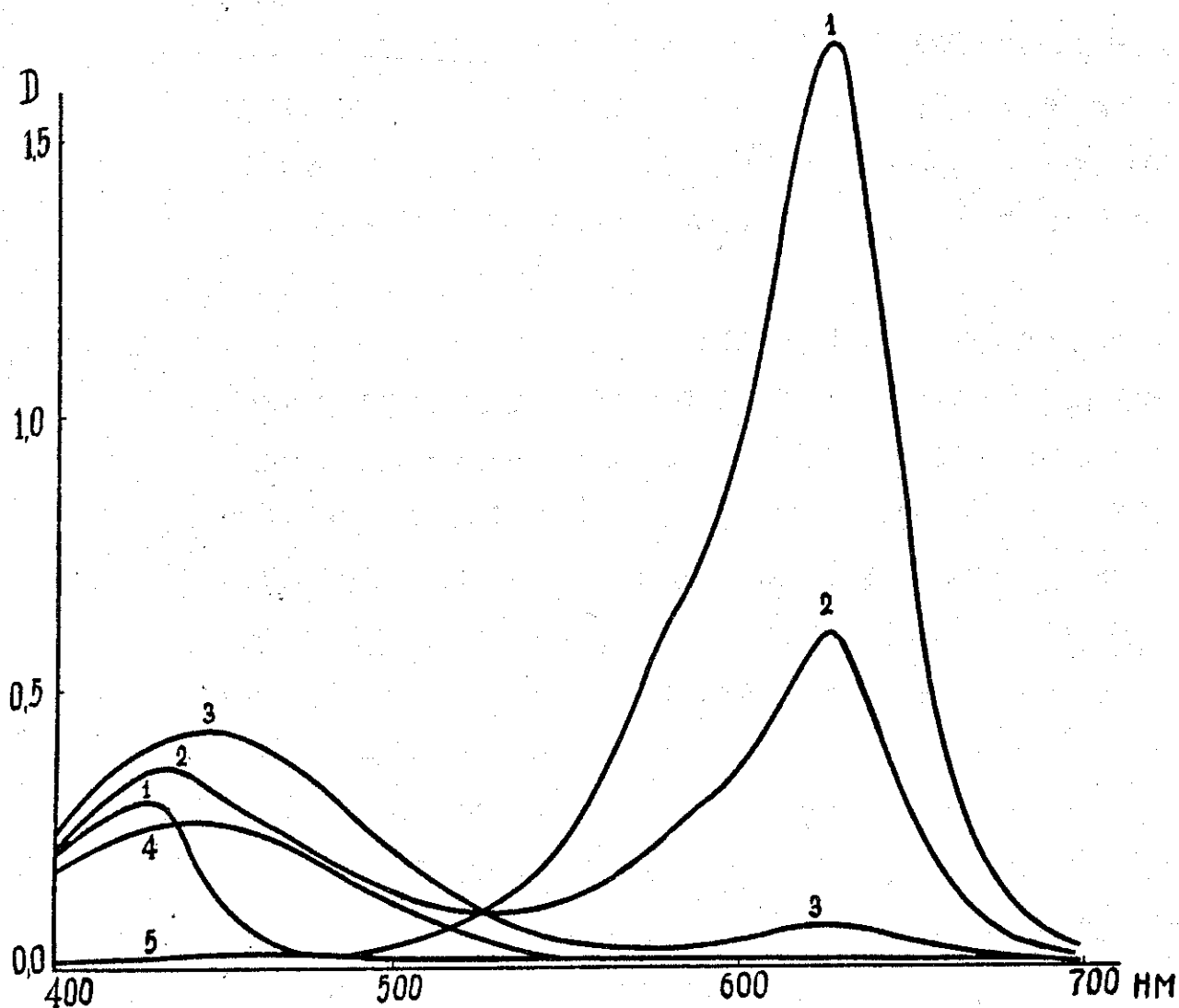


Рис. 1. Спектры поглощения бриллиантового зеленого в зависимости от кислотности среды.

1 - водный раствор

2 - 0,01 N HCl;

3 - 0,1 N HCl;

4 - 1 N HCl;

5 - 1 N HCl через 20 мин.

$[B3] = 4 \cdot 10^{-5}$ M; $l = 1$ см.

практически полностью находится в виде двухзарядного катиона RH^{2+} . Наличие изобестической точки подтверждает существование в растворе только двух форм красителя - катионов R^+ и RH^{2+} . Отклонение от изобестической точки кривых 4 и 5 связано с быстрым гидролизом реагента в кислых средах [204, 205].

Другие реагенты группы триарилметановых также очень легко протонируются. Так, кристаллический фисологид в водном растворе имеет максимум поглощения при 583 нм, который принадлежит однозарядному непротонированному катиону Co^+ . С увеличением кислотности среды цвет красителя изменяется, и при $[H^+] = 0,06 N H_2SO_4$ [190] максимум поглощения реагента находится при $\lambda = 670$ нм, что связано с протонизацией одной аминогруппы и образованием двухзарядного катиона CoH^{2+} [224].

При дальнейшем увеличении кислотности до $1 N H_2SO_4$ реагент полностью переходит в трехзарядный катион CoH_2^{3+} с максимумом поглощения при $\lambda = 420$ нм.

Водный раствор индикатора голубого 4R (рис. 2) имеет максимум поглощения, принадлежащий однозарядному катиону R^+ при $\lambda_{max} = 594$ нм (кривая I). Повышение кислотности среды приводит к образованию двухзарядного катиона RH^{2+} с $\lambda_{max} = 626$ нм, а затем трехзарядного катиона RH_2^{3+} с $\lambda_{max} = 455$ нм. При этом (рис. 2) наблюдается только одна изобестическая точка для равновесия $RH^{2+} + H^+ \rightleftharpoons RH_2^{3+}$. Для равновесия же $R^+ + H^+ \rightleftharpoons RH^{2+}$ такой точки не наблюдается. Это свидетельствует о наличии в растворе сразу трех соединений, катионов R^+ , RH^{2+} и RH_2^{3+} .

Наличие одновременно трех катионов в растворах

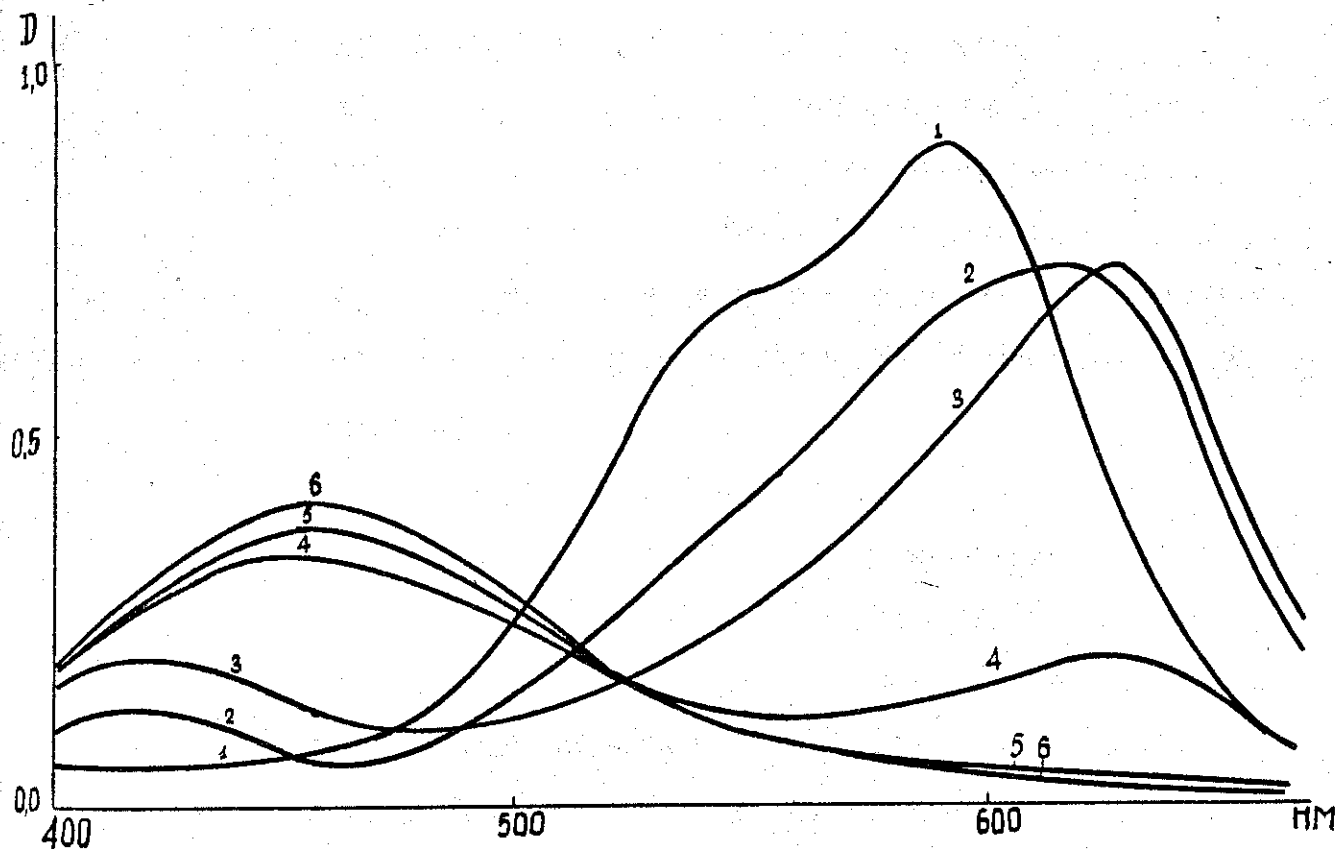


Рис.2. Спектры поглощения индикатора голубого 4R в зависимости от кислотности среды.

1 - водный раствор ;

2 - 0,1 N H_2SO_4 ;

3 - 1 N H_2SO_4 ;

4 - 4 N H_2SO_4 ;

5 - 8 N H_2SO_4 ;

6 - 14 N H_2SO_4 ;

$[BГ] = 4 \cdot 10^{-5}$ M ; $l = 1$ см.

виктория голубого 4R, а также быстрый гидролиз других исследованных триариметановых красителей не дает возможности рассчитать константы первой протонизации этих реагентов с целью объективного сравнения их.

Из спектров поглощения (рис. 1 и 2) можно видеть, что наиболее трудно протонизируется виктория голубой 4R. Так, 0,1N по H_2SO_4 раствор виктория голубого 4R имеет еще довольно четко выраженный максимум при 590nm, характерный для однозарядного катиона R^+ . При этой кислотности однозарядные катионы бриллиантового зеленого (рис. 1) и кристаллического фиолетового [190] практически отсутствуют.

Более устойчивыми в кислых растворах являются роданиновые красители. Максимум поглощения водного раствора роданина С находится при 550 nm. Этот максимум отвечает нейтральному иону RCN^0 . В слабокислых растворах нейтральный ион RCN^0 вследствие присоединения протона к карбоксильной группе переходит в однозарядный катион RCN^+ с максимумом поглощения при 553 nm [219]. Однозарядный катион RCN^+ существует в растворе даже при кислотности 1N по HCl (рис. 3). Наличие изобестической точки подтверждает существование в солянокислых растворах только двух ионов - RCN^+ и RCN_2^{2+} .

Из спектров поглощения роданина С была рассчитана константа протонизации реагента по формуле [234]:

$$pK^I = H^0 + \lg \frac{D_{R^+} - D_{CM}}{D_{CM} - D_{RN^{2+}}}, \text{ где}$$

K^I - величина, обратная константе протонизации;

$D_{R^+}, D_{CM}, D_{RN^{2+}}$ - оптические плотности однозарядного катиона, смеси катионов и двухзарядного катиона при λ_{max} однозарядного катиона;

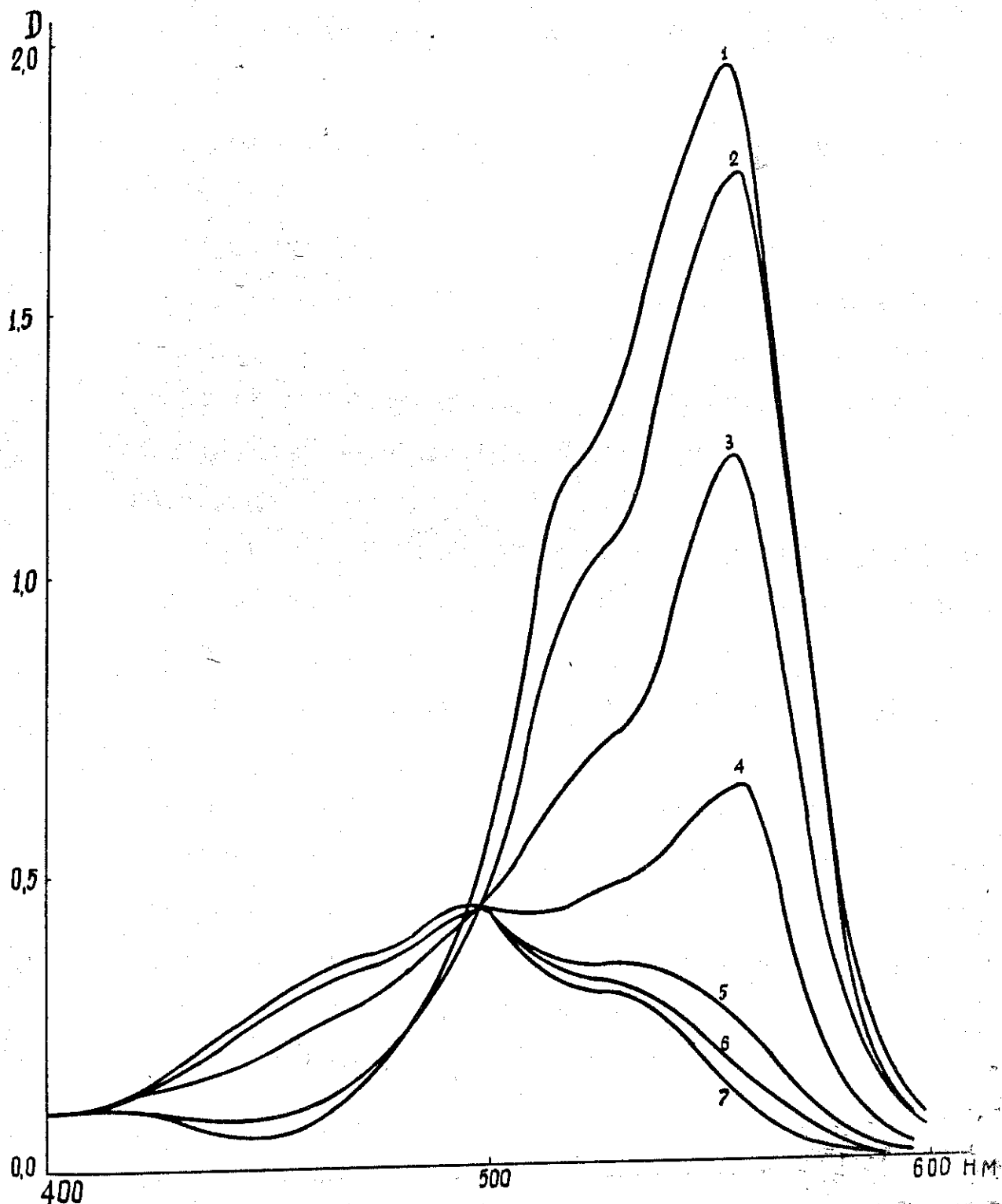


Рис. 3. Спектры поглощения родамина С в зависимости от кислотности среды.

1 - водный раствор;

2 - 0,1 N HCl ; 3 - 0,5 N HCl ;

4 - 1 N HCl ; 5 - 2 N HCl ;

6 - 3 N HCl ; 7 - 6 - 12 N HCl ;

$[PC] = 3,2 \cdot 10^{-5} M$; $l = 1 \text{ см.}$

H^0 — функция кислотности Гаммета. Значения H^0 взяты из [236].

Для роданина С константа протонизации оказалась равной $1,14 \pm 0,01$.

Еще труднее протонизируются другие ксантоновые красители. На рис. 4 приведены спектры поглощения роданина X в зависимости от кислотности среды. Как видно из приведенных данных даже при 4 N HCl в спектре красителя еще отчетливо наблюдается максимум при $\lambda = 528 \text{ nm}$, принадлежащий однозарядному катиону красителя.

Примерно в тех же условиях проходит протонизация бутилроданина С [190] и роданина 6X [235]. Константа протонизации роданина X оказалась равной $0,053 \pm 0,001$. Такого же порядка оказалась константа протонизации и роданина 6X — $0,08 \pm 0,01$ [235].

Метиленовый голубой /рис. 5/ начинает переходить в двухзарядный катион при кислотности $0,5 \text{ N}$ по H_2SO_4 . Максимум поглощения однозарядного катиона MH^+ находится при 665 nm . Двухзарядный катион, в виде которого реагент находится при кислотности $\geq 7 \text{ N}$ по H_2SO_4 , имеет максимум поглощения при $\lambda = 748 \text{ nm}$. Константа протонизации реактива оказалась равной $1,12 \pm 0,03$.

Нильский голубой А при $\text{pH } 8 - 0,5$ находится в виде однозарядного катиона MH^+ , имеющего максимум поглощения при

$\lambda = 640 \text{ nm}$. С увеличением кислотности среды образуется двухзарядный катион MH_2^{2+} с $\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ nm}$, преобладающий при $0,4 - 10,2 \text{ M}$ по H_2SO_4 , а также трехзарядный MH_3^{3+} с $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$ при $[\text{H}^+] > 10,2 \text{ M}$ по H_2SO_4 . Константа протонизации однозарядного катиона MH^+

$$K_{\text{прот.}} = \frac{[\text{MH}_2^{2+}]}{[\text{MH}^+][\text{H}^+]}$$

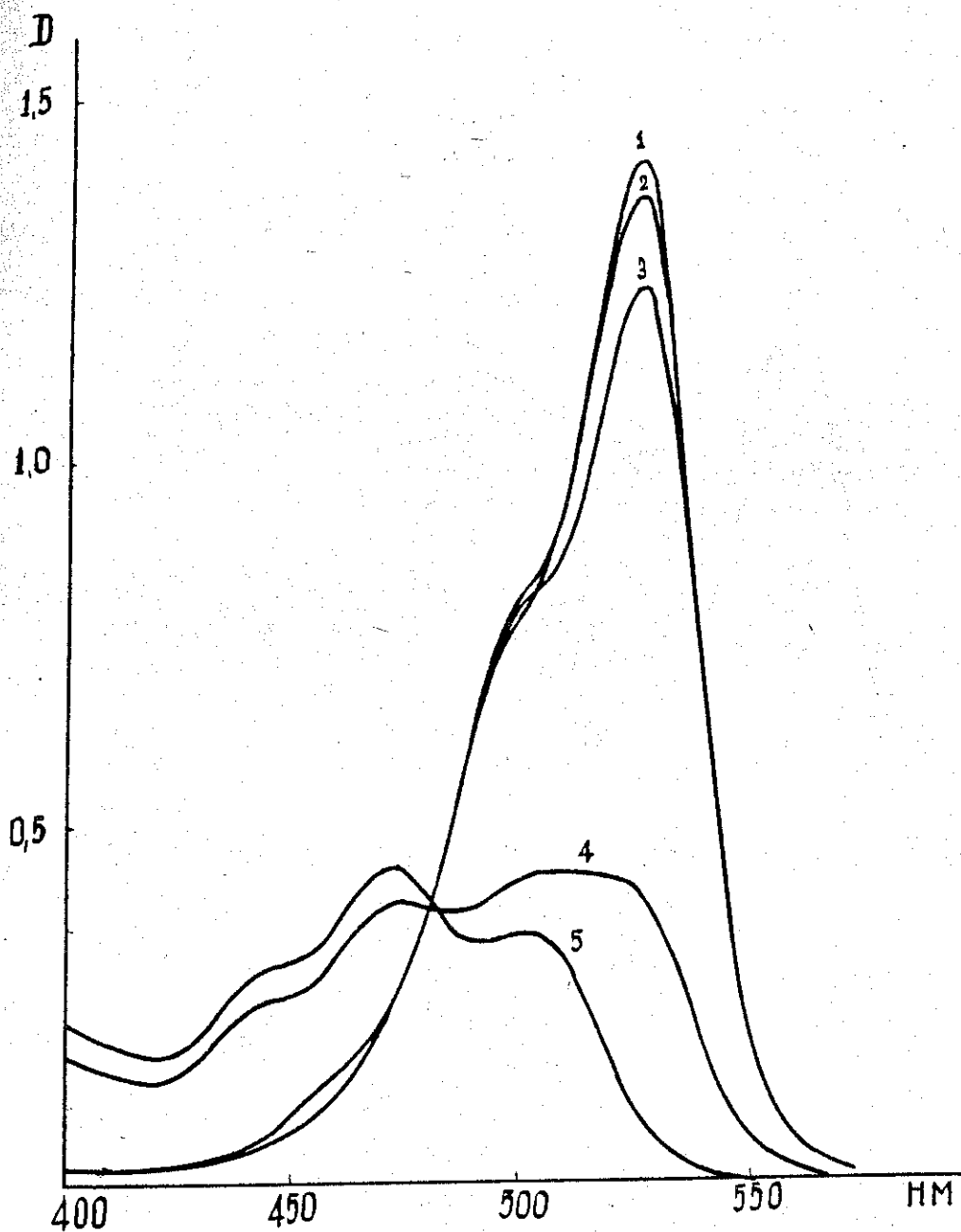


Рис. 4. Спектры поглощения родамина II в зависимости от кислотности среды.

1 - водный раствор;

2 - 0,1 N HCl;

3 - 1 N HCl;

4 - 4 N HCl;

5 - 7 - 12 N HCl;

$[PM] = 4 \cdot 10^{-5} M$; $l = 1 \text{ см.}$

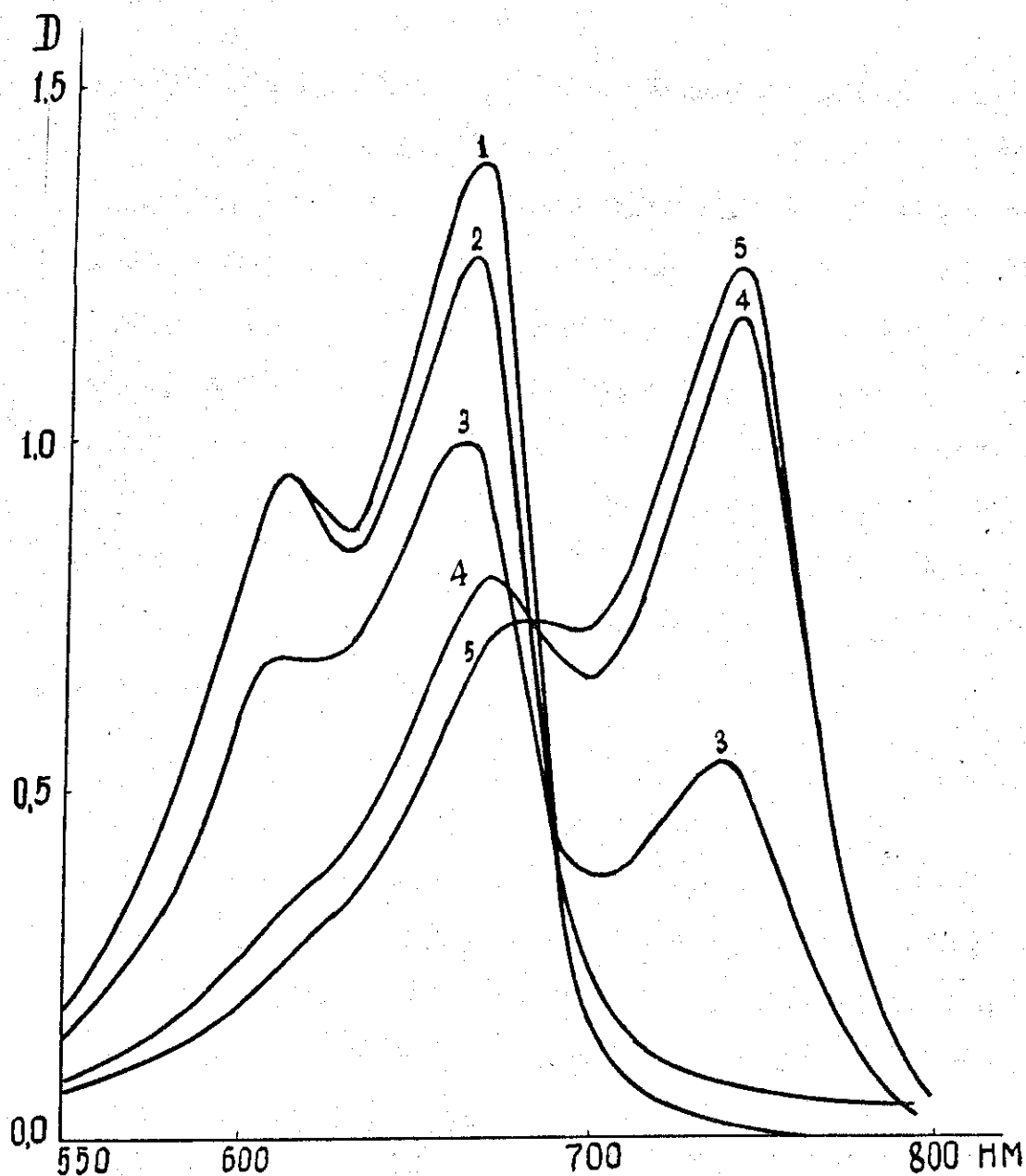


Рис. 5. Спектры поглощения метиленового голубого в зависимости от кислотности среды.

1 - водный раствор;

2 - 0,1 N H_2SO_4 ;

3 - 1 N H_2SO_4 ;

4 - 3 N H_2SO_4 ;

5 - 7 N H_2SO_4 ;

$[M] = 4 \cdot 10^{-5} M$; $l = 0,5 \text{ см.}$

рассчитанная по данным [223] , оказалась равной 2,77 .

Наиболее трудно протонируется реактив МММ /рис.6/.

Однозарядный катион красителя имеет максимум поглощения при $\lambda = 600$ нм. С увеличением кислотности среды образуется двухзарядный катион RH^{2+} с максимумом поглощения при 500 нм. При этом краситель полностью переходит в двухзарядный катион только при кислотности среды $> 16 N$ по H_2SO_4 . При кислотности $< 2 N$ по H_2SO_4 реактив существует только в виде однозарядного катиона R^+ . В интервале кислотности 2-15 N по H_2SO_4 в растворе находится смесь одно- и двухзарядного катионов. Константа протонизации МММ

$$K_{\text{прот.}} = \frac{[RH^{2+}]}{[R^+][H^+]} \text{ оказалась равной } 0,012 \pm 0,001.$$

Астразон розовый ОГ протонируется легко, константа первой протонизации его равна $2,7 \pm 0,1$. Этот реактив в нейтральной и слабокислой среде находится в виде катиона AP^+ с $\lambda_{\text{max}} = 525$ нм. Двухзарядный катион APH^{2+} имеет максимум поглощения в ультрафиолетовой области и начинает преобладать при $[H^+] > 1 N$ по H_2SO_4 . Однако, даже при $4 N$ по H_2SO_4 в спектре красителя еще заметен максимум с $\lambda = 525$ нм, характерный для однозарядного катиона /рис.7/.

Таким образом, из полученных данных и имеющихся литературных [190,223,235,237] можно видеть, что наиболее трудно протонируется реактив МММ, наиболее легко - триарилметановые красители. По классам по склонности к протонизации изученные реактивы можно расположить в ряд: азокрасители < коантеновые красители < тиазиновые красители < азиновые, оксазиновые и цинлиновые красители < триарилметановые красители.

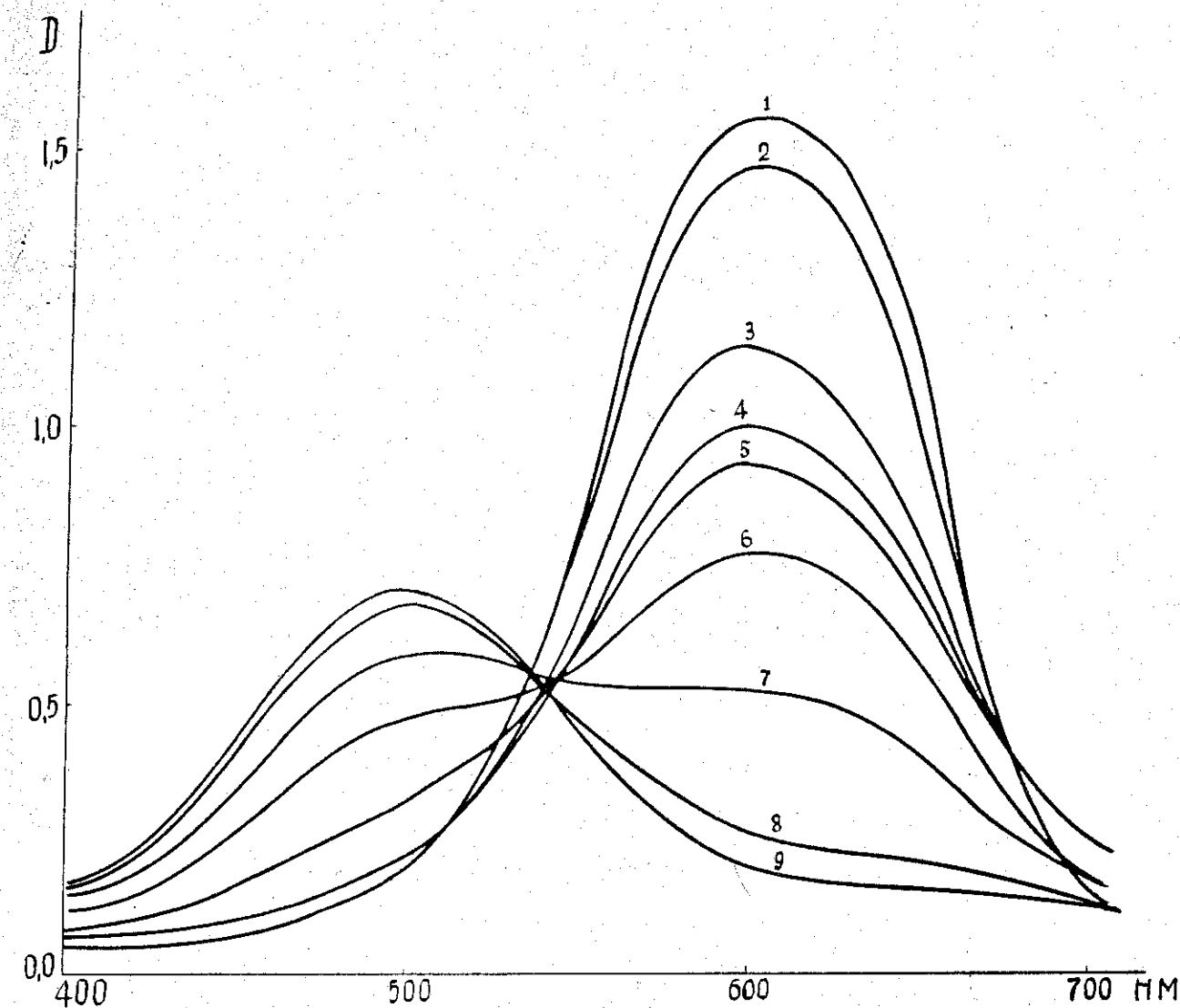


Рис. 6. Спектры поглощения растворов ИМАН в зависимости от кислотности среды.

1 - водный раствор;

2 - 1 N H_2SO_4 ;

3 - 4 N H_2SO_4 ;

4 - 8 N H_2SO_4 ;

5 - 10 N H_2SO_4 ;

6 - 11 N H_2SO_4 ;

7 - 12 N H_2SO_4 ;

8 - 14 N H_2SO_4 ;

9 - 16 N H_2SO_4 ;

$[ИМАН] = 4 \cdot 10^{-5} M$; $l = 1 cm$.

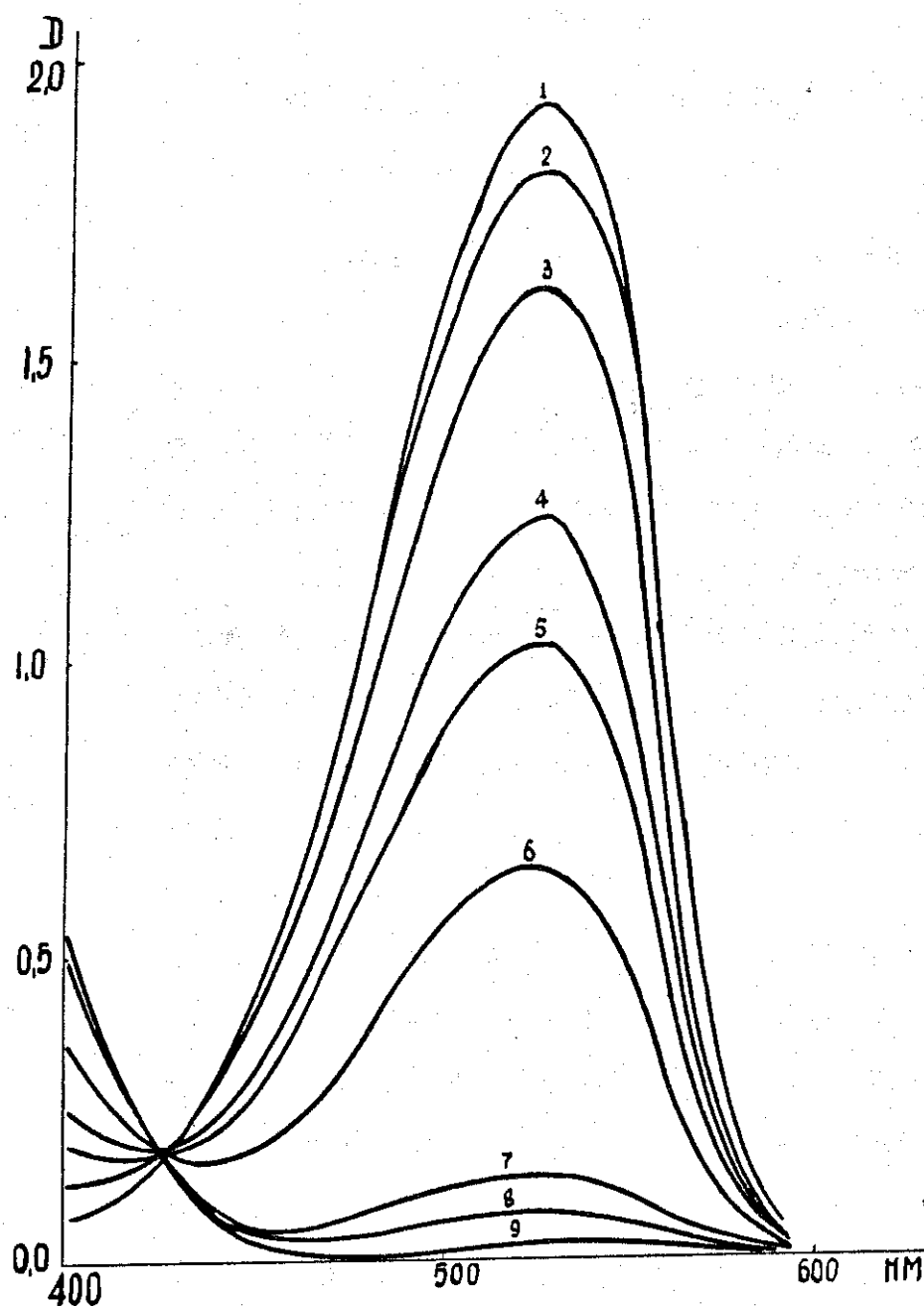


Рис. 7. Спектры поглощения розового РБ в зависимости от кислотности среды.

1 - водный раствор;

2 - pH = 2;

3 - pH = 1;

4 - 0,3 N H_2SO_4 ;

5 - 0,5 N H_2SO_4 ;

6 - 1 N H_2SO_4 ;

7 - 3 N H_2SO_4 ;

8 - 4 N H_2SO_4 ;

9 - 6 N H_2SO_4 ;

$[AP] = 4 \cdot 10^{-5} M$;

Влияние кислотности среды на экстракцию трехкомпонентных комплексов сурьмы.

Кислотность среды сильно влияет на экстракцию сурьмы с основными красителями. При низкой кислотности среды гидролизуете $SbCl_6^-$, реагирующий с основными красителями, а при сильном повышении кислотности краситель протонируется, вследствие чего экстракция уменьшается.

Для изучения влияния кислотности среды на экстракцию трехкомпонентных комплексов, образованных гексахлоротибианатом с основными красителями, экстрагирование проводили органическими растворителями из растворов, кислотность которых изменялась от 0,5 до 12 N по HCl или от 0,5 до 14 N по H_2SO_4 .

В качестве реагентов на сурьму изучены основные красители, принадлежащие к различным классам: триарилметановые (бриллиантовый зеленый, малахитовый зеленый, кристаллический фиолетовый, метиловый фиолетовый, интрон голубой 4R, метиловый зеленый, роданин зеленый), ксантоновые (родамин С, роданин 6R, роданин А, пиронин А, бутилроданин С), азиновый (акридиновый оранжевый), тиазиновый (метиленовый голубой), оксазиновый (нильский голубой А), азокрасители (ДТАД, ММАМ), а также цинниновый (астразон розовый 0Г).

Исследовалось также влияние природы кислоты на экстракцию трехкомпонентных комплексов. Изучалась экстракция из сернисто-водородных, сернистых и фосфорноводородных растворов.

I. Влияние кислотности среды на экстракцию $SbCl_6^-$ с триарилметановыми красителями.

Экстракцию $SbCl_6^-$ с триарилметановыми красителями проводили из селенокислой и сернокислой среды. Для выбора оптимальных условий определения сурьмы (V) изучали экстрагируемость трехкомпонентных соединений различными растворителями в зависимости от концентрации кислот. Данные, характеризующие зависимость извлечения различными растворителями комплексов $SbCl_6^-$ с красителями бриллиантовым и малахитовым зеленым, кристаллическим и метиловым фиолетовым, виолетрия голубым 4R, родным и метиловым зеленым от концентрации HCl и H_2SO_4 в водной фазе, приведены на рис. 8-10, 12-14. Данные на рис. 8-10, 12-14 показывают, что оптимальная кислотность экстракции комплексных соединений сурьмы зависит как от природы основного красителя, так и от природы растворителя.

Максимальная экстракция различными растворителями соединений $SbCl_6^-$ с двухзарядным красителем метиловым зеленым находится в менее кислой области по сравнению с соединениями $SbCl_6^-$ с однозарядными красителями. Аналогичные данные получены и при экстракции $SbCl_6^-$ с родным зеленым.

Оптимальная кислотность и экстракционная способность реактивов зависит от склонности к протонизации при увеличении кислотности /образование двух - или более протонированных не экстрагирующихся форм реактивов/ и, с другой стороны, от склонности к ассоциации с $SbCl_6^-$ -ионом. Полученные нами данные показывают, что по склонности к протонизации реагенты различаются незначительно и их можно расположить в убывающий ряд: кристаллический фиолетовый - малахитовый зеленый - бриллиантовый зеленый - виолетрия голубой 4R, что

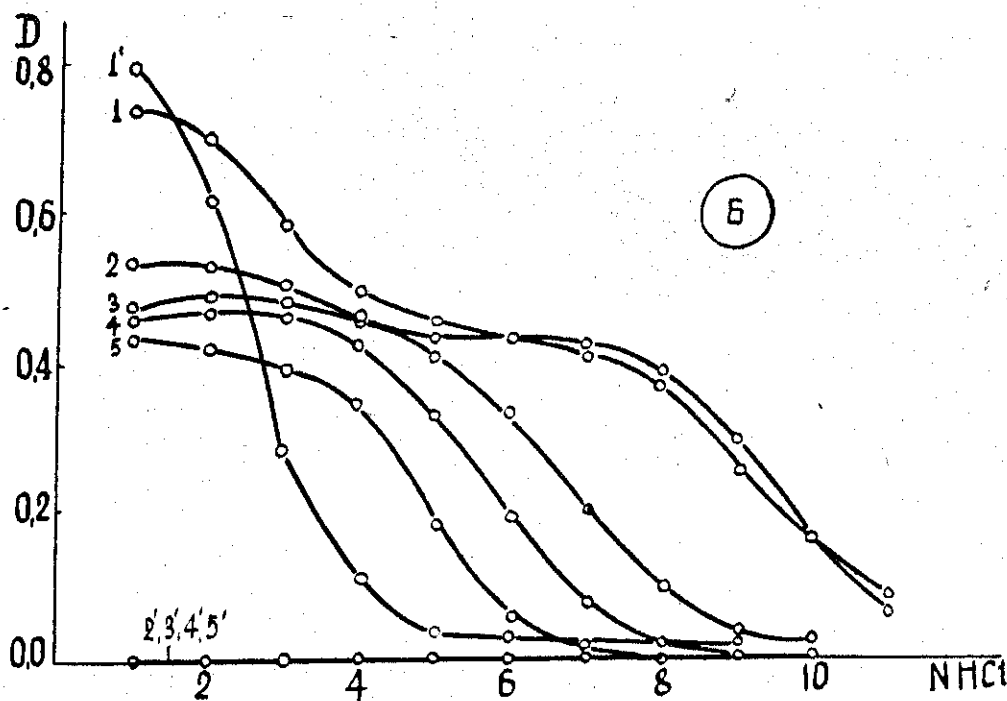
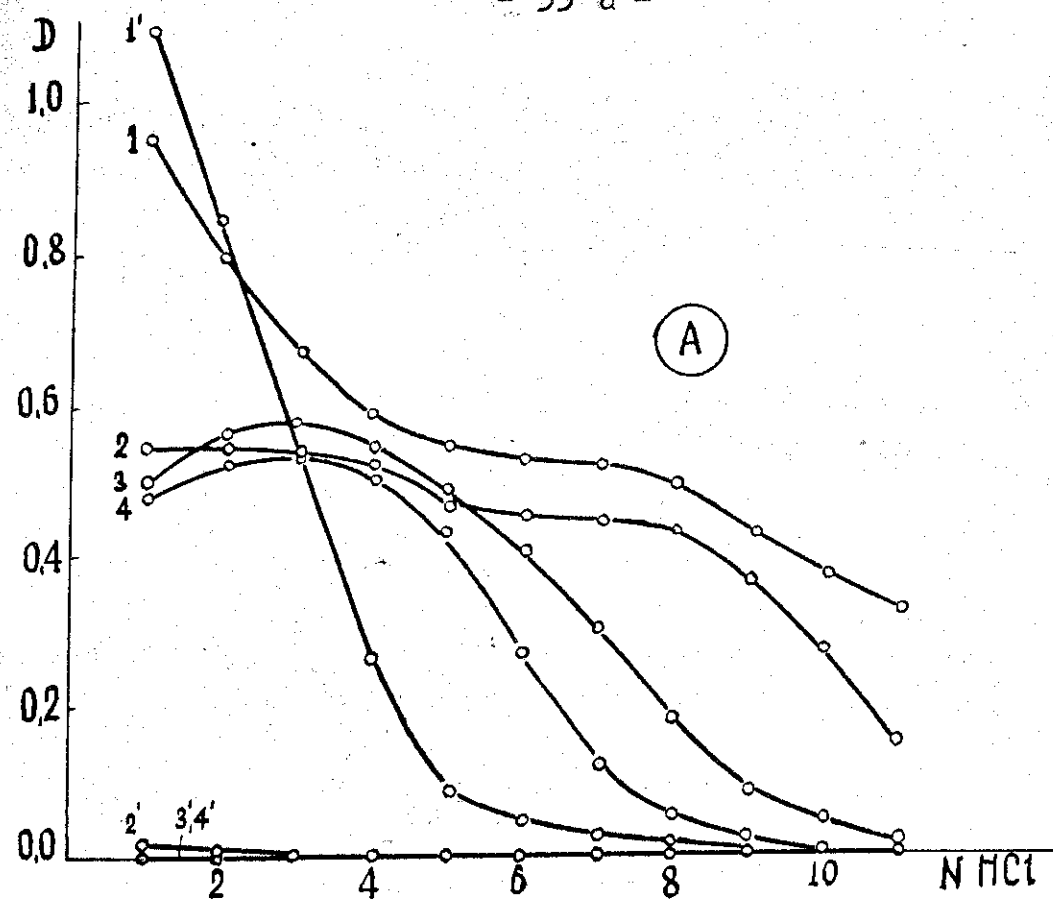


Рис. 3. Влияние кислотности на экстракцию гексахлорстибианатов бриллиантового (А) и малахитового (Б) зеленого:

I - хлороформом; 2 - хлорбензолом; 3 - бензолом; 4 - толуолом; 5 - о-ксилолом; I', 2', 3', 4', 5' - соответственно для хлоридов красителей.

$$[Sb(V)] = 1.66 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л}; [L] = 1.66 \cdot 10^{-4} \text{ М};$$

$$\lambda_{\text{эфф.}} = 630 \text{ нм}; l = 0.5 \text{ см}; V_0 = V_{H_2O} = 6 \text{ мл.}$$

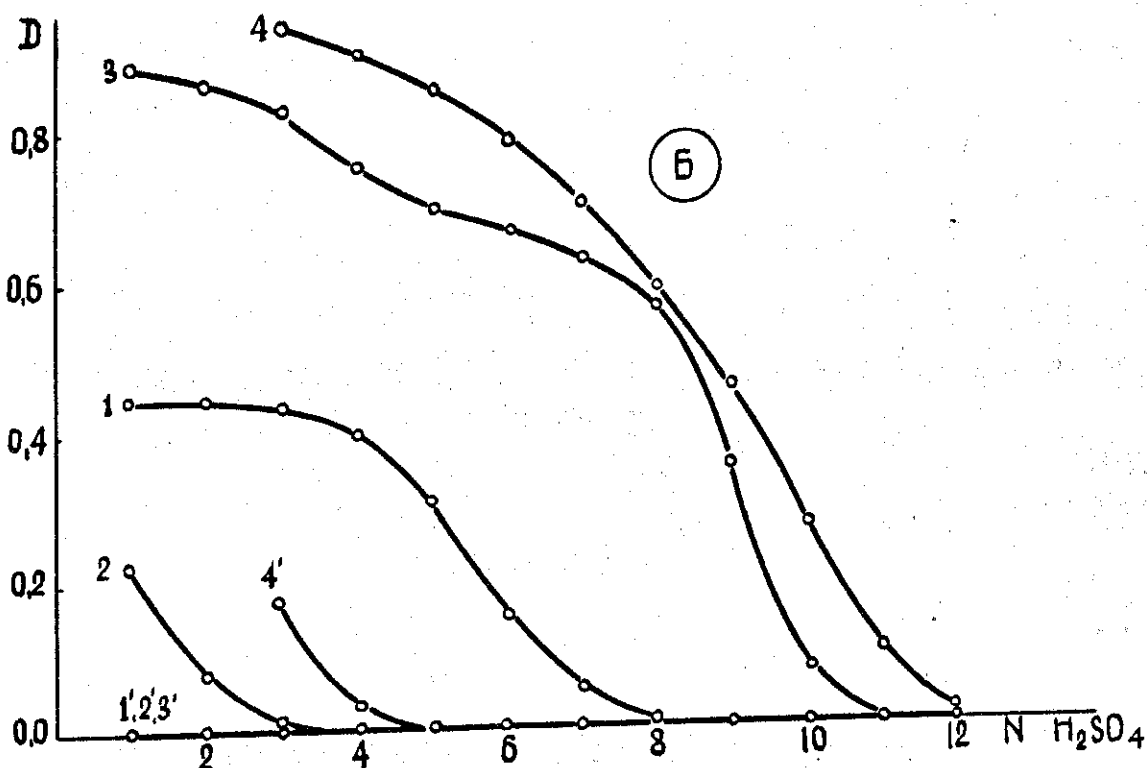
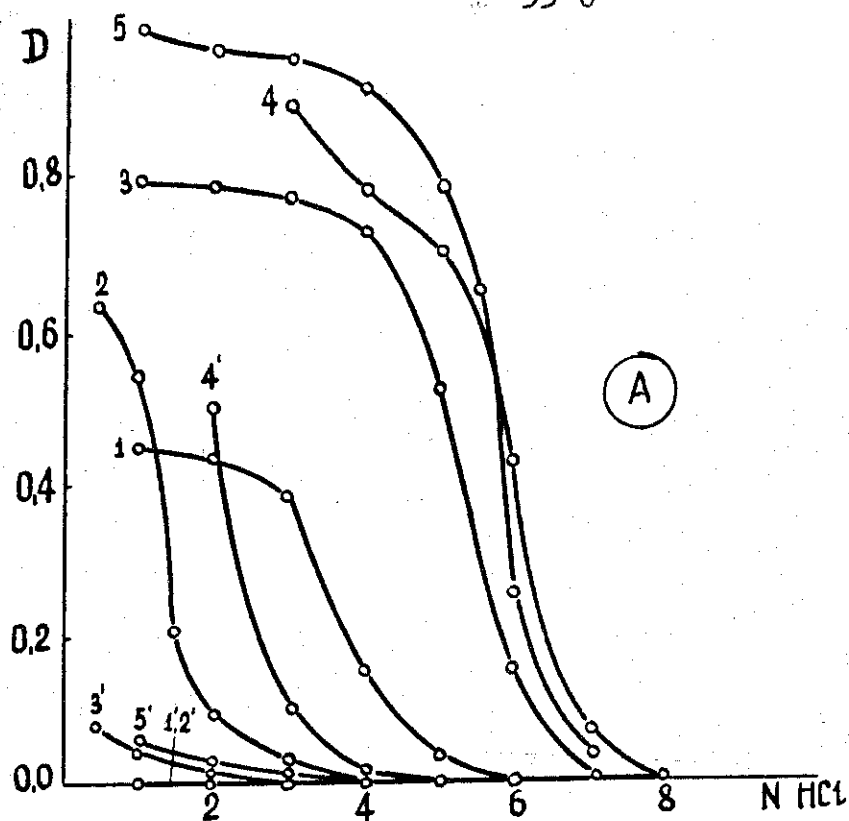


Рис. 9. Влияние кислотности среды на экстракцию гексахлорбензена кристаллического фиолетового из солянокислых (А) и сернокислых (Б) растворов:

1 - бензолом; 2 - амилацетатом; 3 - хлорбензолом; 4 - хлороформом; 5 - смесь бензола с дихлорэтаном (1:1); 1', 2', 3', 4', 5' - соответственно для хлорида реактива.

$[Sb(V)] = 1,66 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л; $[K\Phi] = 1,66 \cdot 10^{-4}$ М; $\lambda_{эфф.} = 580$ нм;
 $l = 0,5$ см; $V_0 = V_{H_2O} = 6$ мл

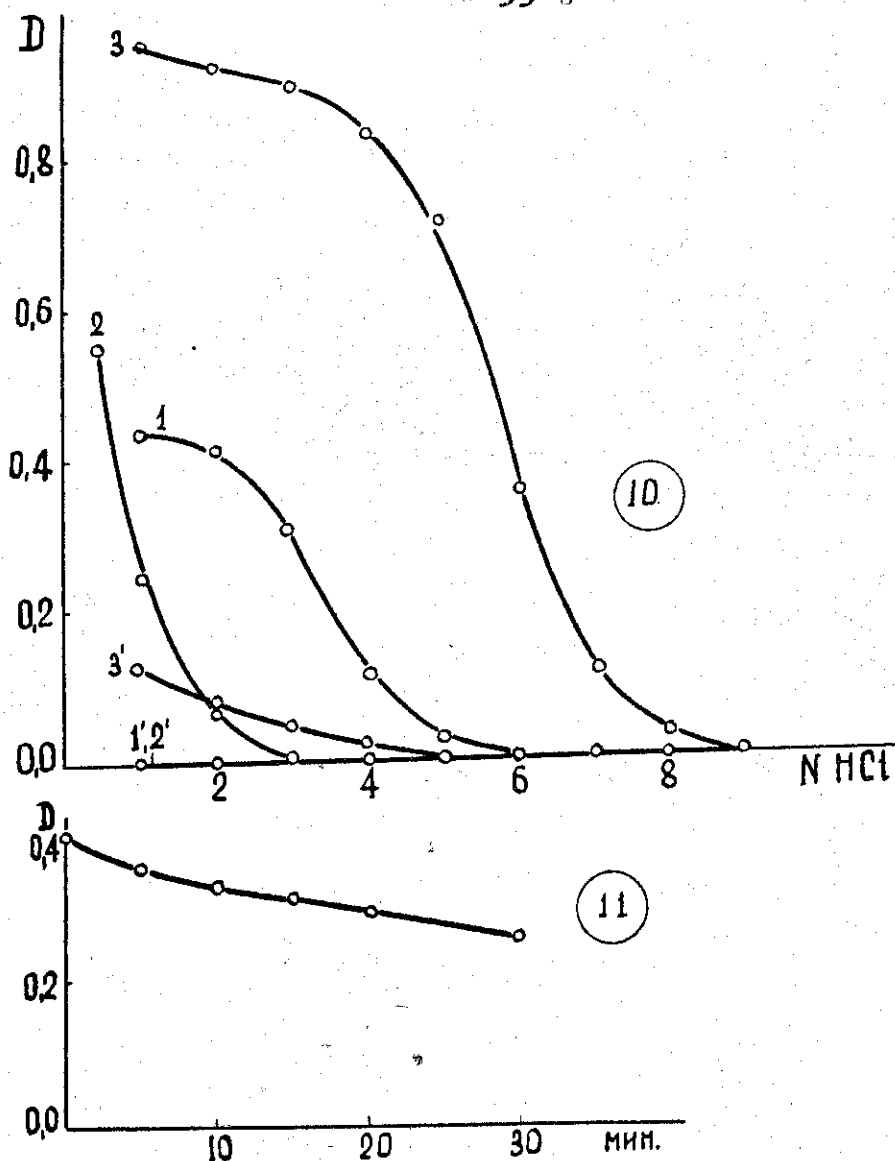


Рис. 10. Влияние кислотности на экстракцию гексахлорстибианата метилового фиолетового:
1 - бензолом; 2 - амилацетатом; 3 - смесью бензола с нитробензолом (4:1); 1', 2', 3' - соответственно для хлорида метилового фиолетового.

$$[\text{Sb(V)}] = 1,66 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л}; [\text{МФ}] = 1,66 \cdot 10^{-4} \text{ М};$$

$$\lambda_{\text{эфф.}} = 580 \text{ нм}; l = 0,5 \text{ см}; V_0 = V_{\text{H}_2\text{O}} = 6 \text{ мл.}$$

Рис. 11. Зависимость экстракции гексахлорстибианата кристаллического фиолетового от времени отстояния реактива в кислой среде.

$$[\text{H}^+] = 3N \text{ по HCl}; [\text{Sb(V)}] = 1,66 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л};$$

$$[\text{КФ}] = 1,66 \cdot 10^{-4} \text{ М}; \lambda_{\text{эфф.}} = 580 \text{ нм}; l = 0,5 \text{ см.}$$

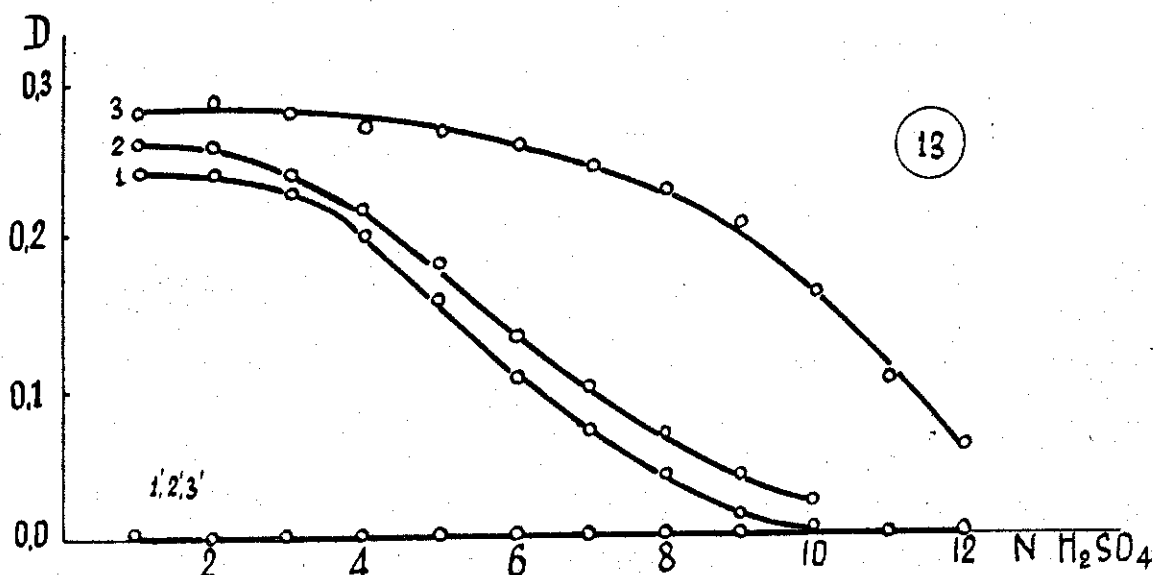
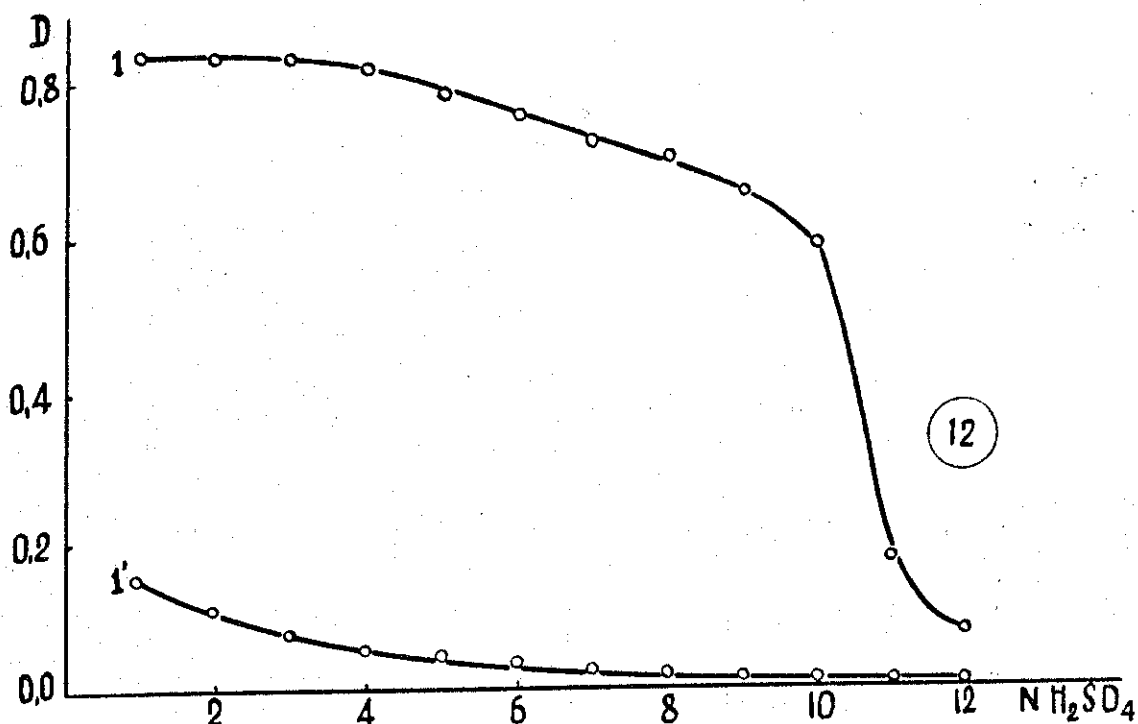


Рис. 12. Влияние кислотности на экстракцию бензолом гексахлорстибианата винтория голубого 4R (I) и реактива (I').

$[Sb(V)] = 1,66 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л; $[Br] = 3,33 \cdot 10^{-4}$ М; $[NaCl] = 3$ М;
 $\lambda_{эфф.} = 580$ нм; $l = 0,3$ см; $V_0 = V_{H_2O} = 6$ мл.

Рис. 13. Влияние кислотности на экстракцию гексахлорстибианата иодного зеленого:

I - хлороформом; 2 - дихлорэтаном; 3 - смесью бензола с нитробензолом (5:1); I', 2', 3' - соответственно для хлорида иодного зеленого.

$[Sb(V)] = 1,66 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л; $[I_3] = 1,66 \cdot 10^{-4}$ М; $[NaCl] = 3$ М;
 $\lambda_{эфф.} = 630$ нм; $l = 0,5$ см; $V_0 = V_{H_2O} = 6$ мл.

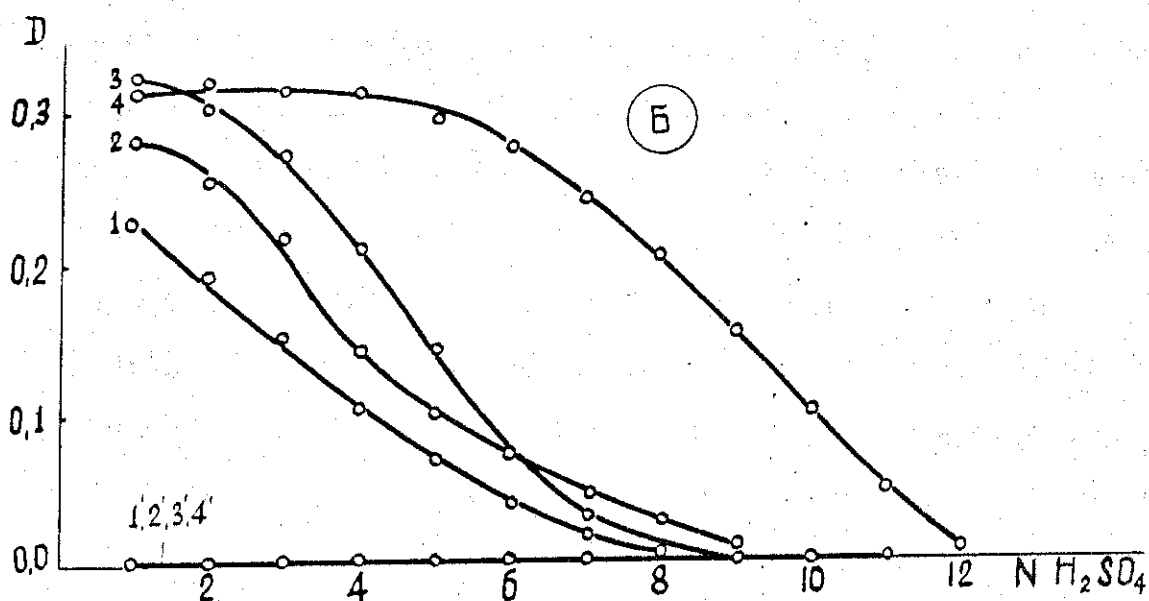
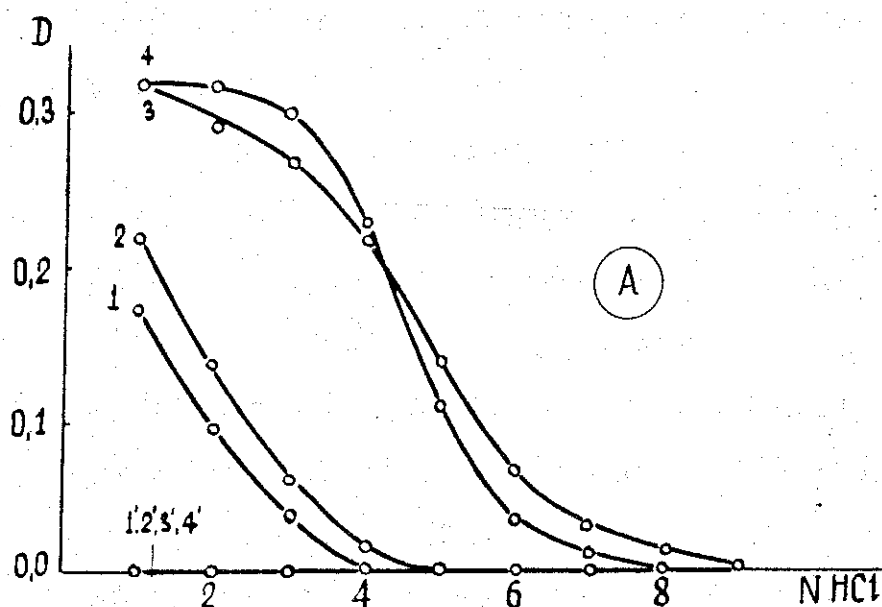


Рис. 14. Влияние кислотности на экстракцию гексахлорстиоманата метилового зеленого из солянокислой (А) и сернокислой (Б) сред:

1 - бензолом; 2 - хлороформом; 3 - дихлорэтаном; 4 - смесь бензола с нитробензолом (5:1); 1,2,3,4' - соответственно для хлорида метилового зеленого.

$[Sb(V)] = 1,66 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л; $[M3] = 1,66 \cdot 10^{-4}$ М;
 $[Cl^-] (б) = 3$ г-ион/л; $\lambda_{эфф.} = 630$ нм; $l = 0,5$ см;
 $V_0 = V_{H_2O} = 6$ мл.

соответствует экстракционной способности реагентов из более кислой среды.

Одним из определяющих факторов оптимальной кислотности среды является прочность образованного ассоциата. Чем более прочный ассоциат образует реагент со $SbCl_6^-$ -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 [50]. Величина заряда на участке ассоциации увеличивается в ряду красителей метиловый фиолетовый-кристаллический фиолетовый-малахитовый зеленый-бриллиантовый зеленый [50], и в этом же ряду в более кислую область сдвигается optimum экстракции. При экстракции трехкомпонентных соединений сурьмы бензолом для реагентов бриллиантовый зеленый, малахитовый зеленый, кристаллический фиолетовый, метиловый фиолетовый максимальная экстракция находится соответственно при 3,2, I и I N по HCl. Действительно, образование комплексов при более высокой кислотности характеризует относительно большую прочность связи $R^+ - SbCl_6^-$. Такая же закономерность наблюдается и при извлечении тройных соединений другими экстрагентами.

Применение растворителя с более высокой диэлектрической проницаемостью (ДП) расширяет интервал кислотности извлечения тройного соединения сурьмы. В табл. 2 приведены значения кислотности водной фазы, при которой наблюдается 50%-ная экстракция сурьмы, $[H^+]_{50}$. В ряду растворителей бензол-хлороформ-хлорбензол-дихлорэтан $[H^+]_{50}$ с увеличением ДП сдвигается в более кислую область. Из полученных данных видно сильное влияние диэлектрической проницаемости растворителя на $[H^+]_{50}$: последние в общем сдвигаются в более кислую область с увеличением диэлектрической проницаемости

растворителя.

Для бензола и его гомологов наблюдается обратная зависимость и $[H^+]_{50}$ сдвигается в менее кислую область в ряду бензол-толуол-о-ксилол (табл. 2, рис. 8). Возможно, кроме диэлектрической проницаемости растворителей имеет значение также их различная сольватирующая способность.

Для практического использования реагентов в экстракционно-фотометрических определениях очень важным критерием красителя является интервал кислотности водной фазы, при которой оптическая плотность экстрактов тройных комплексов остается постоянной.

Этот критерий может характеризоваться значением изменения оптической плотности экстракта комплекса при некотором изменении кислотности среды (рН или N н-ты) водной фазы вблизи оптимального рН или N опт., т.е.

$$\frac{\Delta D}{\Delta \text{рН}} \quad \text{или} \quad \frac{\Delta D}{\Delta N}$$

В табл. 2 приводятся численные характеристики изменения оптической плотности экстрактов комплексов (ΔD) при изменении кислотности водной фазы (ΔN) в интервале $N_{\text{опт.}} \pm 0.5$. За оптимальное значение кислотности водной фазы принимали такое N кислоты, при котором наблюдается наибольшее значение $\frac{D_k}{D_r}$ и незначительное изменение ΔD экстракта комплекса. Если с изменением кислотности среды оптическая плотность экстрактов не изменялась в определенном интервале, то за оптимальную выбирали максимально большую кислотность среды (с целью предупреждения гидролиза $SbCl_6^-$ -иона). По этому критерию среди триарилметановых красителей лучшими реагентами на сурьму являются виолетовый голубой 4R, бриллиантовый зеленый и кристаллический фиолетовый.

Было изучено влияние природы кислоты на экстракцию трех-компонентных комплексов сурьмы. На рис. 9 и 14 приведены результаты, полученные при экстракции $SbCl_6^-$ с кристаллическими флуоретовым и метиловым зеленым из сернокислой среды. В табл. 2 приведены значения $[H^+]_{50}$ для некоторых красителей при экстракции комплексных соединений из соляно- и сернокислой среды. Данные показывают, что область максимального извлечения тройного комплекса сурьмы значительно расширяется при использовании в качестве среды серной кислоты. Вероятно, в зависимости от природы кислоты в различной степени происходит протонизация реагента, что в свою очередь влияет на экстрагируемость тройного комплекса сурьмы (v).

Ионные ассоциаты сурьмы (v) с триарилметановыми красителями бензолом и его гомологами экстрагируется из HCl при малых кислотностях. Экстракция тройных комплексов при повышенной кислотности при экстракционно-фотометрических определениях сурьмы малоудобна, так как ион $SbCl_6^-$ можно получить окислением $Sb(III)$ только в среде $> 6N HCl$. Поэтому перед экстракцией растворы для уменьшения кислотности необходимо в несколько раз разбавлять водой. Это может привести к дополнительным ошибкам вследствие возможного гидролиза $SbCl_6^-$, а также уменьшения экстрагируемости комплексов из-за увеличения соотношения объемов фаз $V_{H_2O} : V_o$. Поэтому для создания среды целесообразнее применить серную кислоту, так как в этом случае интервал кислотности максимальной экстракции тройных комплексов расширяется в более кислую область. Исследованные триарилметановые красители в кислых растворах легко протонизируются. Такие протонизированные катионы присоединяют молекулы воды и становятся бесцветными аммониевыми ионами. Так, в спектре поглощения

Влияние кислотности среды на экстракцию
SbCl₅ с основными красителями.

Табл. 2

№ п/п	Реактив	Экстрагент	Удельная тяжесть про- бы при про- цеке про- бы	[H ⁺] 50 при экстракции		Оптимальная кислот- ность экстракции			
				из		HCl		H ₂ SO ₄	
				HCl	H ₂ SO ₄	№опт.	$\frac{\Delta D}{\Delta N}$	№опт.	$\frac{\Delta D}{\Delta N}$
1.	Бриллиантовый зеленый	бензол	2,28	6,5	-	3	0,01	-	-
		толуол	2,38	6,0	-	3	0,005	-	-
		о-нонлол	2,57	5,5	-	3	0,025	-	-
		хлороформ	4,8	12	-	7	0,005	-	-
		хлорбензол	5,7	10	-	3	0,015	-	-
2.	Малихитовый зеленый	бензол	2,28	6,5	-	3	0,03	-	-
		толуол	2,38	5,5	-	3	0,02	-	-
		о-нонлол	2,57	4,5	-	2	0,02	-	-
		хлороформ	4,8	9,5	-	7	0,025	-	-
		хлорбензол	5,7	9,0	-	3	0,025	-	-
3.	Кристалличес- кий фиолето- вый	бензол	2,28	3,5	5,2	2	0,03	2	0,008
		амилацетат	4,75	1,5	1,7	1	0,2	1	0,1
		хлороформ	4,8	5,2	9,0	4	0,08	4	0,04
		хлорбензол	5,7	5,2	8,5	3	0,06	3	0,075
		бензол+дихлор- этан /1:1/	6,34	5,5	-	3	0,02	-	-
4.	Метилловый фиолетовый	бензол	2,28	3,3	-	2	0,06	-	-
		амилацетат	4,75	1,5	-	1	0,4	-	-
		бензол+нитро- бензол /4:1/	8,8	5,5	-	3	0,03	-	-
5.	Винтопин голубой 4R	бензол	2,28	-	10,5	-	-	9	0,005
6.	Метилловый зеленый	бензол	2,28	2	3,5	1	0,08	1	0,045
		хлороформ	4,8	2,2	4,0	1	0,08	2	0,03
		дихлорэтан	10,4	4,8	4,9	2	0,03	2	0,015
		бензол+нитро- бензол /5:1/	7,53	4,5	9,0	2	0,01	3	0,01
7.	Лодный зеленый	бензол	2,28	2	3,5	1	0,08	1	0,04
		хлороформ	4,8	2,2	5,0	1	0,07	2	0,02
		дихлорэтан	10,4	-	5,5	-	-	2	0,01
		бензол+нитро- бензол /5:1/	7,53	4,5	9,5	2	0,01	3	0,01

№ п/п	Реактив	Экстрагент	Коэффициент экстракции	[H ⁺] 50 при экстракции из		оптимальная кислотность экстракции			
				HCl	H ₂ SO ₄	HCl		H ₂ SO ₄	
						N _{опт.}	$\frac{\Delta D}{\Delta N}$	N _{опт.}	$\frac{\Delta D}{\Delta N}$
8. Родамин С	бензол		2,28	7,5	12,5	4,5	0,03	-	0,005
	толуол		2,38	6,8	-	4,0	0,042	-	-
	хлорбензол		5,7	11,0	-	6,0	0,006	-	-
9. Родамин 6Я	бензол		2,28	12,0	-	7,5	0,02	-	-
	CCl ₄ + нитробензол (14:1)		4,16	12,0	-	8	0,008	-	-
10. Родамин Я	бензол		2,28	12,0	-	7,5	0,01	-	-
	толуол		2,38	10,2	-	7,5	0,01	-	-
	о-ксилол		2,57	10,0	-	7,0	0,01	-	-
	CCl ₄ + C ₂ H ₄ Cl ₂ (5,5:1)		3,26	12,0	-	8,5	0,005	-	-
	CCl ₄ + циклогексанон (11:1)		3,56	9,6	-	7,0	0,01	-	-
11. Пиронин Я	CCl ₄ + нитробензол (14:1)		4,16	12,0	-	8,0	0,001	-	-
	бензол		2,28	11,0	-	8	0,015	-	-
	толуол		2,38	9,2	-	6	0,02	-	-
	CCl ₄ + циклогексанон (11:1)		3,56	8,5	-	6,5	0,005	-	-
	бензол		2,28	11,0	-	8	0,015	-	-
12. Бутилродамин С	CCl ₄		2,2	8,0	-	6	0,03	-	-
	бензол		2,25	12,0	-	8	0,02	-	-
	о-ксилол		2,57	10,0	-	7	0,01	-	-
13. Нильсин голубой А	бензол		2,28	6,5	-	3	0,01	-	-
	толуол		2,38	5,5	-	3	0,01	-	-
	о-ксилол		2,57	5,0	-	3	0,01	-	-
	анизол		4,33	8,5	-	6	0,02	-	-
	ацетат		4,75	2,6	-	1	0,04	-	-
	CCl ₄ + циклогексанон (9:1)		4,88	4,0	-	3	0,03	-	-
	CCl ₄ + дихлорэтан (2:1)		4,92	6,0	-	3	0,005	-	-
	хлорбензол		5,7	9,5	-	5	0,03	-	-
	CCl ₄ + нитробензол (7:1)		6,2	8,0	-	5	0,001	-	-
	бензол		2,28	6,5	-	3	0,01	-	-

№ п/п	Реактив	Экстрагент	Коэффициент эквивалентности	[H ⁺] 50 при экстракции из органики	оптимальная кислотность экстракции			
					HCl		H ₂ SO ₄	
					HCl	H ₂ SO ₄	N _{опт.}	$\frac{\Delta D}{\Delta N}$
14. Акридиновый оранжевый	бензол	2,28	5,0	-	2	0,015	-	-
	хлорбензол	5,7	6,0	-	4	0,01	-	-
	дихлорэтан	10,4	8,5	-	6	0,03	-	-
15. Метиленовый голубой	хлороформ	4,8	-	11,5	-	-	9	0,02
	хлорбензол	5,7	-	12,5	-	-	9	0,005
	бензол+дихлорэтан (1:1)	6,34	-	12,0	-	-	9	0,01
	бензол+нитробензол (5:1)	7,5	-	12,0	-	-	9	0,007
16. МММ	ацетат	4,75	7,6	13,5	3	0,005	6	0,005
17. ДТАД	бензол	2,28	4	7,5	1	0,02	3	0,002
	хлороформ	4,8	-	10,7	-	-	6	0,003
	хлорбензол	5,7	-	11,2	-	-	3	0,001
	бензол + нитробензол (5:1)	7,5	-	10,5	-	-	3	0,001
	хлористый бутыл	12,2	-	9,5	-	-	3	0,01
18. Астрозон ровоний	бензол	2,28	7,5	13,0	4	0,01	2	0,02
	толуол	2,38	7,0	-	3	0,01	-	-
	о-нол	2,57	6,0	-	2,5	0,01	-	-
	ацетат	4,75	3,5	-	1	0,04	-	-
	хлорбензол	5,7	10,5	-	6	0,015	-	-

бриллиантового зеленого в 1 N HCl /рис. 1/ уже через 20 мин. не наблюдается максимумов в видной области, характерных для одно- и двухзарядных катионов реагента. Такое обесцвечивание в кислых растворах отмечено для всех триарилметановых красителей кроме виктория голубого 4R .

На рис. 11 приведены результаты изучения влияния времени стояния кристаллического фиолетового в кислой среде на его экстракционную способность со SbCl_6^- -ионом. Данные показывают, что с увеличением времени стояния кристаллического фиолетового в кислом растворе оптическая плотность экстрактов тройного комплекса уменьшается. Это приводит к плеховспронзводимим результатам, поэтому при использовании трифенилметановых красителей реакция необходимо прибавлять к исследуемому раствору непосредственно перед встряхиванием фаз.

2. Влияние кислотности среды на экстракцию SbCl_6^- с ксантоновыми красителями.

В отличие от триарилметановых красителей комплексы сурьмы с ксантоновыми красителями экстрагируются из более кислых сред. На рис. 15 - 18 представлены результаты изучения зависимости экстракции соединений SbCl_6^- с ксантоновыми красителями от кислотности среды различными экстрагентами. Максимальная экстракция хлоретибианата роданина С бензолом /рис. 15А/ наблюдается при $4,5\text{ N}$ по HCl . Хлороформ, являющийся более высокой ДП, максимально экстрагирует комплекс из более кислой среды, $4-7\text{ N}$ по HCl . Из более кислых сред экстрагируются соединения SbCl_6^- с другими ксантоновыми красителями - роданином 6А /рис. 16 А/, роданином А /рис. 16 Б/, ниронином А /рис. 17 / и бутилроданином С /рис. 18 /, / табл. 2 /. Сравнение экстракции трехкомпонентных комплексов ксантоновых красителей одними и теми же экстрагентами, например,

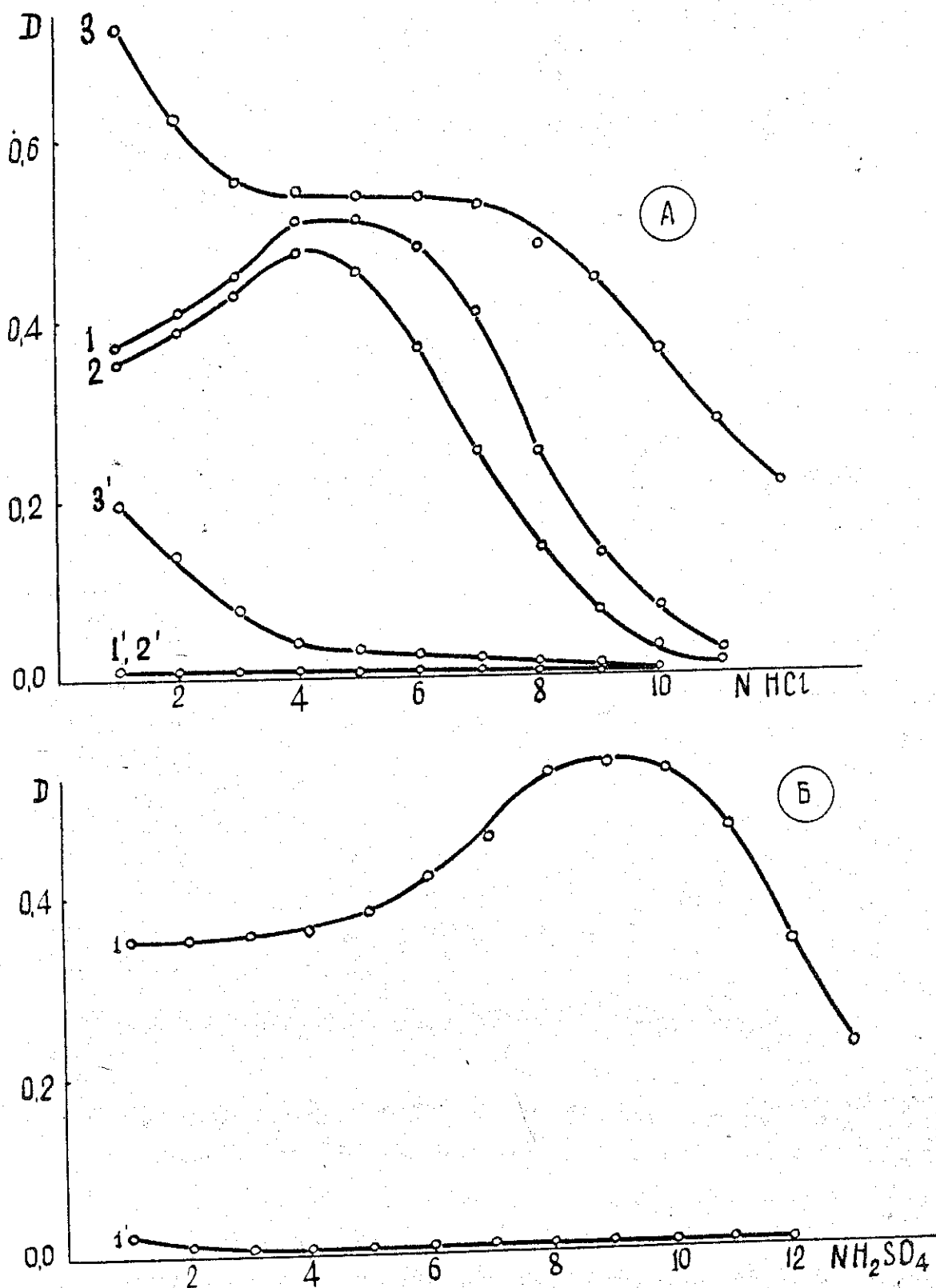


Рис. 15. Влияние кислотности на экстракцию гексахлоретилената родамина С из солянокислой (А) и сернокислой (Б) сред:

1 - бензолом; 2 - толуолом; 3 - хлорбензолом; 1', 2', 3' соответственно для хлорида родамина С;

$[Sb(V)] = 1,66 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л; $[PC] = 1,66 \cdot 10^{-4}$ М; $l = 0,5$ см

$\lambda_{эфф.} = 540$ нм; $[C](Б) = 3$ г-ион/л;

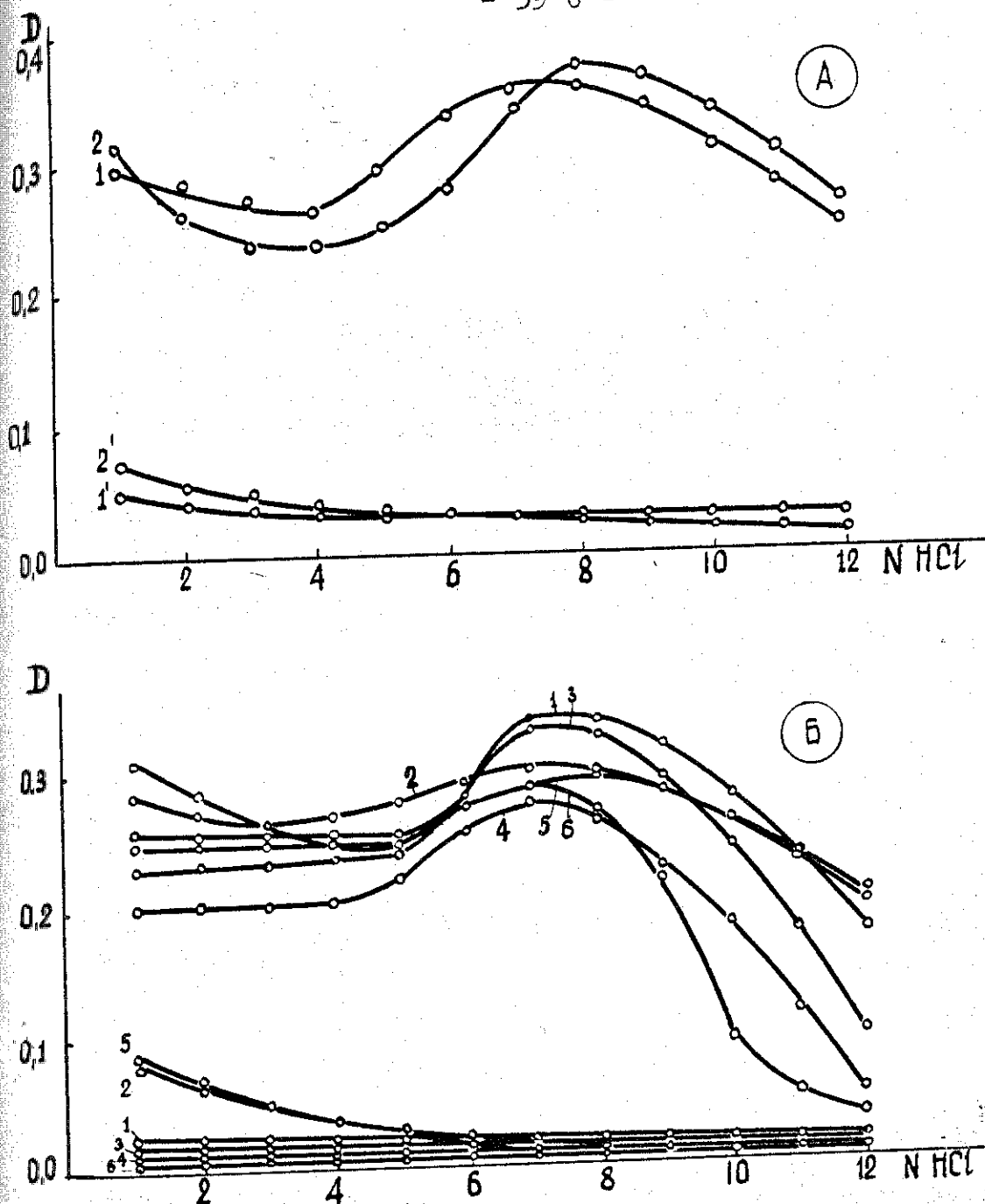


Рис. 16. Влияние кислотности на экстракцию гексахлорциклопентанатов родамина 6Г (А) и родамина В (Б):

1 - бензолом; 2 - смесь CCl_4 с нитробензолом (14:1);
 3 - толуолом; 4 - о-ксилолом; 5 - смесь CCl_4 с дихлорэтаном (5,6:1); 6 - смесь CCl_4 с циклогексанолом (11:1);
 1', 2', 3', 4', 5', 6' - соответственно для хлоридов реактивов.

$$[Sb(v)] = 1,66 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л}; [R] = 1,66 \cdot 10^{-4} \text{ М};$$

$$\lambda_{\text{эфф.}} = 510 \text{ нм}; l = 0,5 \text{ см.}$$

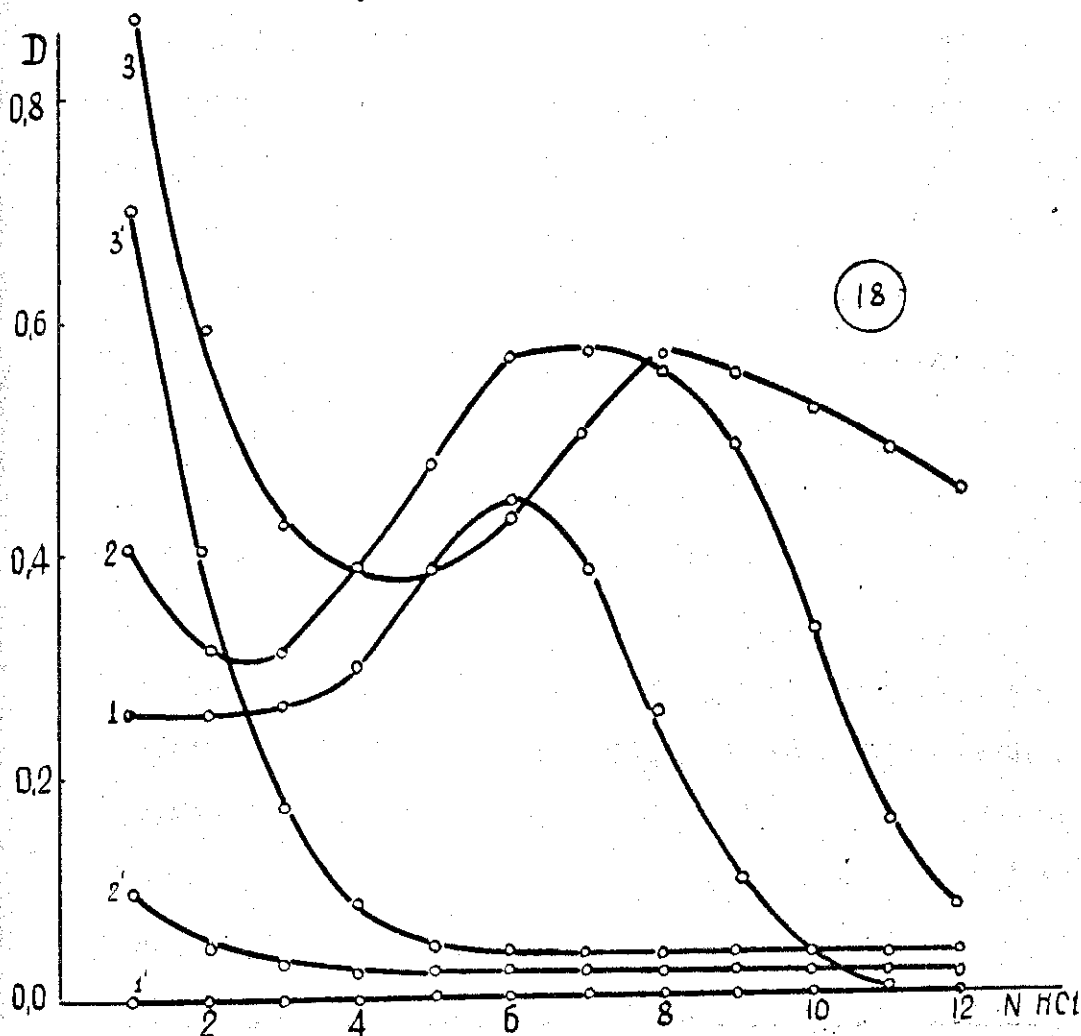
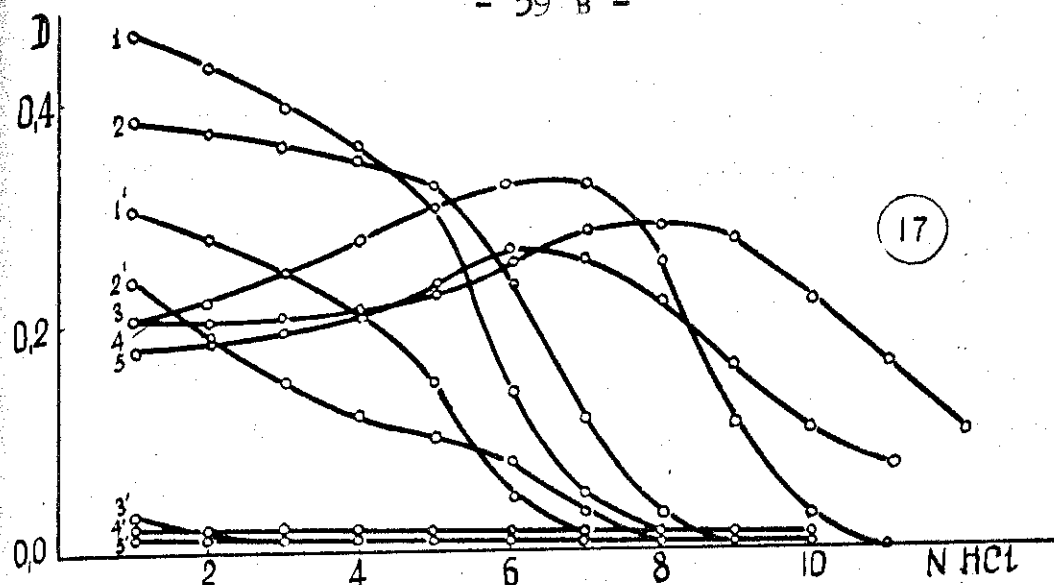


Рис. 17. Влияние кислотности на экстракцию гексахлорстибманата пирина I:

I - бутилацетатом; 2 - амилацетатом; 3 - смесью CCl_4 с циклогексаном (II:I); 4 - бензолом; 5 - толуолом; I', 2', 3', 4', 5' - соответственно для хлорида пирина I. $\lambda_{\text{эф}} = 510 \text{ мкм}$.

Рис. 18. Влияние кислотности на экстракцию гексахлорстибманата бутилпиридина C:

I - CCl_4 ; 2 - ксилолом; 3 - бензолом; I', 2', 3' - соответственно для хлорида бутилпиридина C. $\lambda_{\text{эф}} = 540 \text{ мкм}$
 $[\text{Sb(V)}] = 1,66 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$; $[\text{R}] = 1,66 \cdot 10^{-4} \text{ М}$; $L = 0,5 \text{ см}$.

бензолом показывает, что оптимум ее сдвигается в более кислую область в ряду роданин С ($4,5 \text{ N HCl}$) < роданин 6К ($7,5 \text{ N HCl}$) = роданин X ($7,5 \text{ N HCl}$) < пиронин X (8 N HCl) < бутилроданин С ($8-9 \text{ N HCl}$). Различие в оптимальных кислотностях экстракции объясняется различием основных свойств реагентов, которые усиливаются в том же ряду [58,59], а также различной склонностью к протонизации красителей.

Сильное смещение оптимума экстракции соединений роданина С в менее кислую область по сравнению с остальными ксантоновыми красителями, по-видимому, связано с различной склонностью к протонизации красителей. Сравнение констант протонизации ксантоновых красителей показывает, что роданин С ($K_{\text{прот.}} = 1 \cdot 10^{-0,01}$) протонируется значительно легче остальных роданиновых красителей ($K_{\text{прот. роданина X}} = 0,053 \pm 0,001$, $K_{\text{прот. роданина 6К}} = 0,08 \pm 0,01$ [235]).

Использование для создания среды серной кислоты возможно только при экстракции гексахлоростибианата роданина С. В случае других ксантоновых красителей использование H_2SO_4 нецелесообразно ввиду сильной экстракции простых солей реагентов. По-видимому, это обусловлено высокой экстракционной способностью ксантоновых красителей, а также высаливающим действием сернонислых растворов, содержащих 2-3 М/л NaCl , вследствие чего этерифицированные ксантоновые красители экстрагируются даже с такими легкими однозарядными анионами, как Cl^- .

Вблизи оптимальной кислотности экстракции с изменением кислотности оптическая плотность экстрактов гексахлоростибианатов ксантоновых красителей $\frac{\Delta D}{\Delta N}$ изменяется мало /табл.2/, что делает их удобными в использовании для определения сурьмы. По этому критерию среди ксантоновых красителей на сурьму лучшими являются роданин X и бутилроданин С.

3. Влияние кислотности среды на экстракцию $SbCl_6^-$ с
оксаниновыми, азинновыми и тиазиновыми красителями.

Нильский голубой А протонируется значительно легче, чем оксантиновые красители, константа протонизации его равна 2,77. Поэтому экстракция хлорстибианата нильского голубого лучше всего происходит из среды с невысокой кислотностью /рис.19/. Максимальная экстракция бензолом и его гомологами наблюдается из растворов с кислотностью 2-4 N по HCl. Увеличение диэлектрической постоянной экстрагента приводит к сдвигу максимальной экстракции в более кислую область. Так максимальная экстракция комплекса анизолом сдвигается к 5-6 N по HCl, а в случае хлорбензола, имеющего еще более высокую ДП - к 6-8 N по HCl. Зависимость максимальной экстракции, или $[H^+]_{50}$ от ДП экстрагента осложняется целым рядом других факторов, однако в ряду близких по строению экстрагентов наблюдается довольно четко. Так, при использовании в качестве экстрагентов смесей CCl_4 с циклогексаном, дихлорэтаном и нитробензолом /табл.2/ максимальная экстракция /рис.19/ с увеличением ДП экстрагента сдвигается в более кислую область.

Соединение $SbCl_6^-$ с акридиновым оранжевым экстрагируется при невысокой кислотности из HCl /рис.20/.

Максимальная экстракция при использовании в качестве экстра-

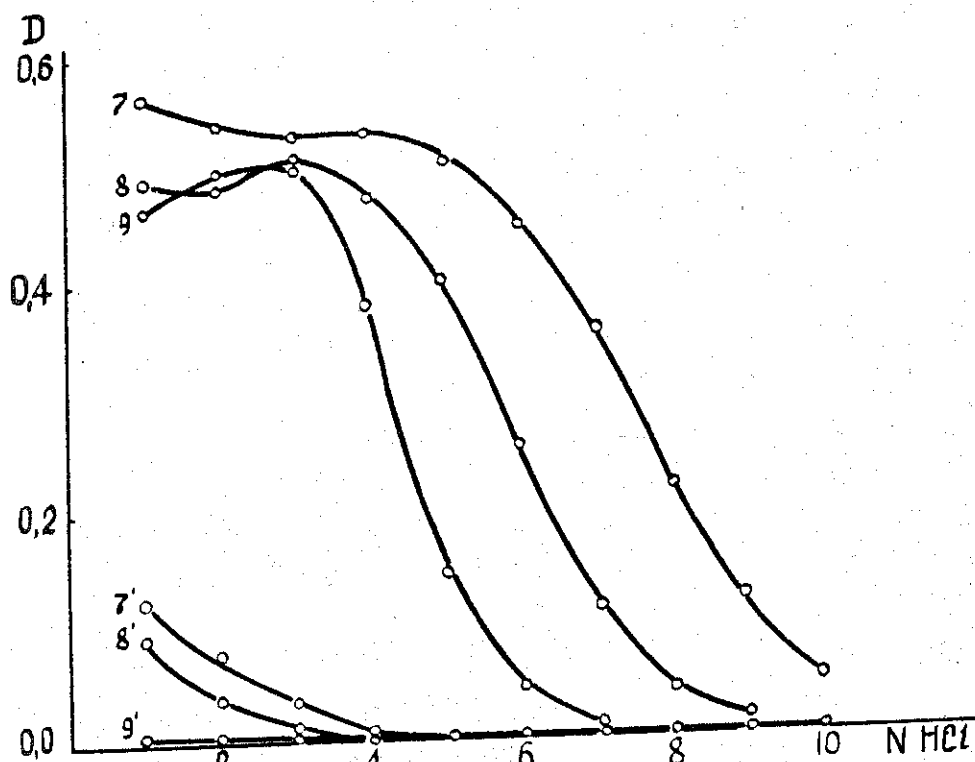
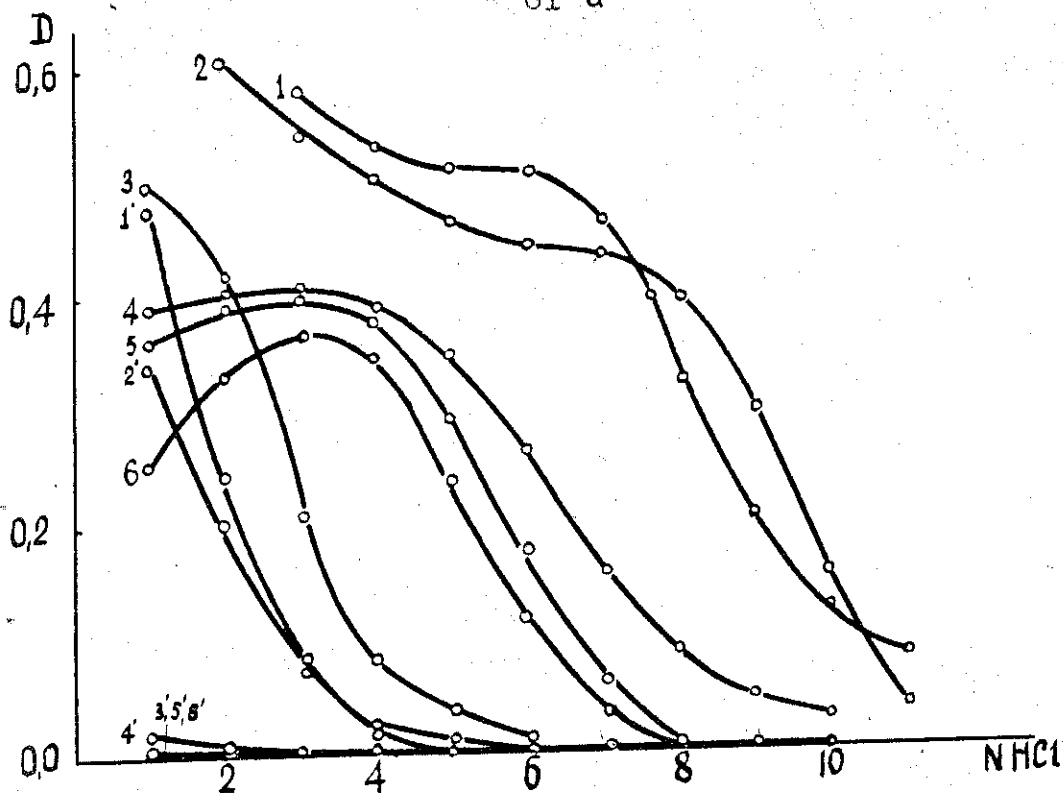


Рис. 19. Влияние кислотности на экстракцию гексахлористобизмута нильского голубого А:

1 - хлороформом; 2 - хлорбензолом; 3 - амилцетатом;
4 - бензолом; 5 - толуолом; 6 - о-хлорбензолом; 7 - смесь
 CCl_4 с нитробензолом (7:1); 8 - смесь CCl_4 с дихлор-
этаном (2:1); 9 - смесь CCl_4 с циклогексаном (5:1)
1', 2', 3', 4', 5', 6', 7', 8', 9' - соответственно для хлорида ниль-
ского голубого А.

$$[\text{Sb(V)}] = 1,66 \cdot 10^{-5} \text{ г-мол/л}; [\text{HCl}] = 1,66 \cdot 10^{-4} \text{ н};$$

$$\lambda_{\text{эф.}} = 630 \text{ нм}; l = 0,5 \text{ см.}$$

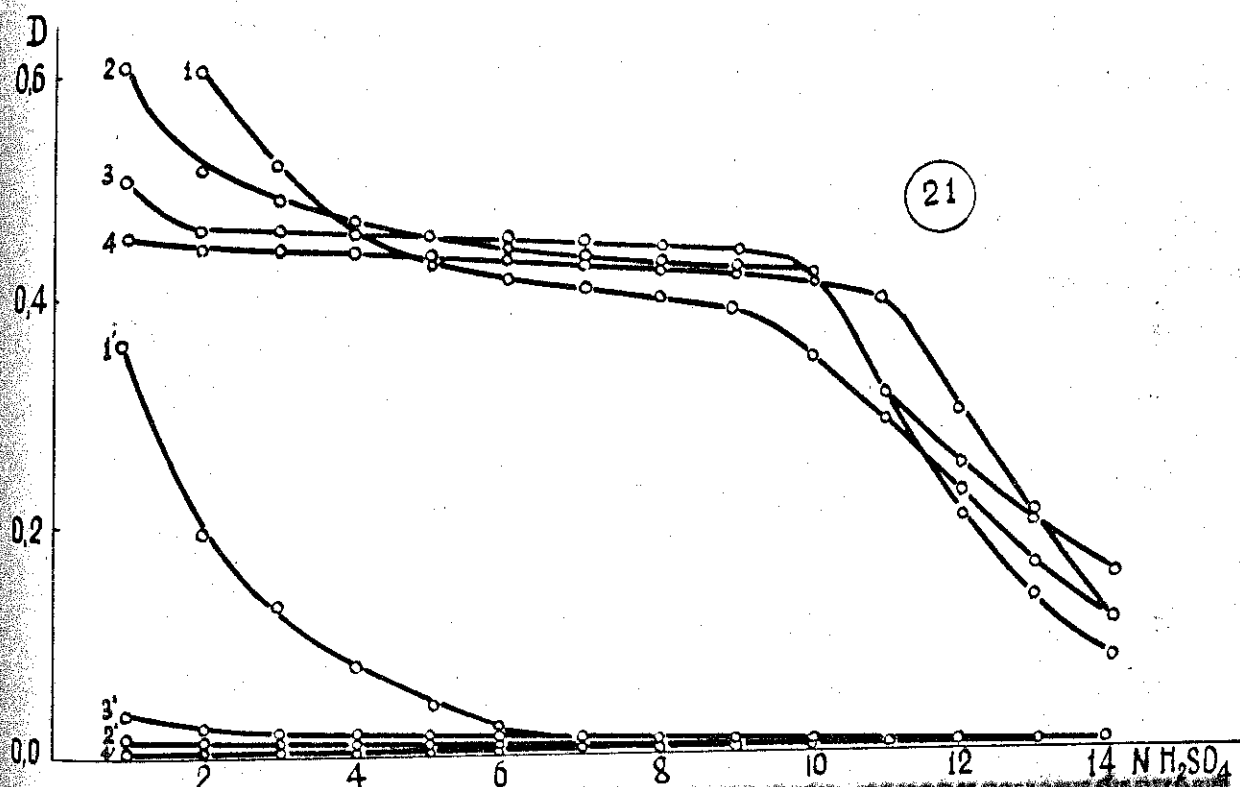
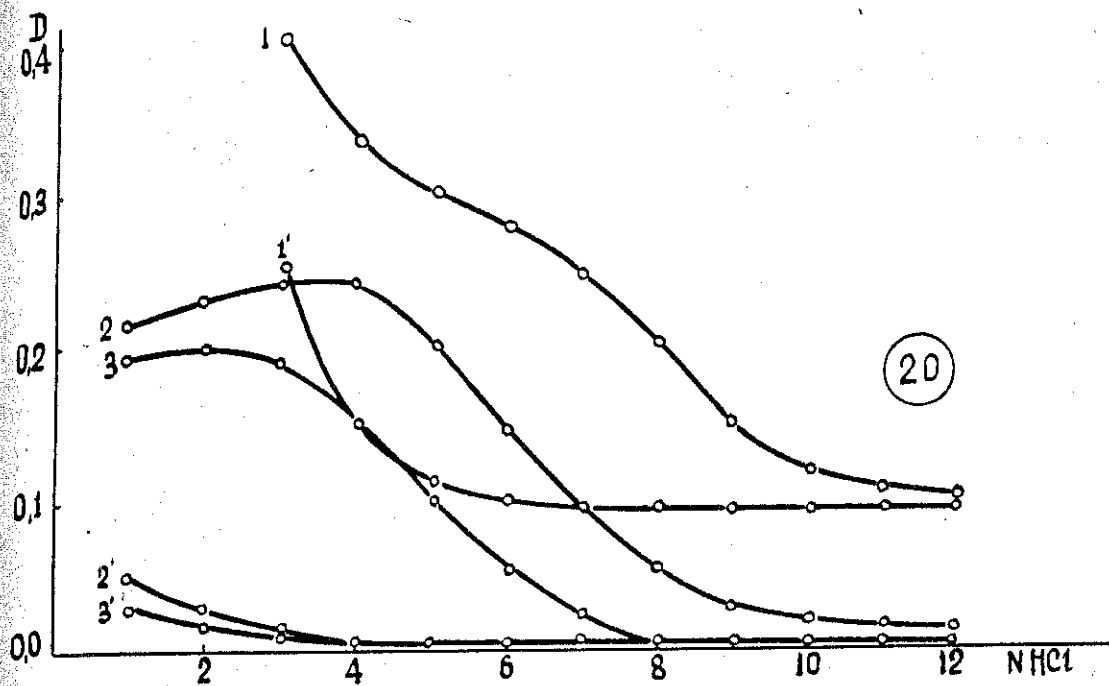


Рис. 20. Влияние кислотности на экстракцию гексахлортитаната акридинного оранжевого:

1 - дихлорэтаном; 2 - хлорбензолом; 3 - бензолом; 1', 2', 3' - соответственно для хлорида акридинного оранжевого.

$[Sb(V)] = 1,66 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л; $[AO] = 1,66 \cdot 10^{-4}$ М; $\lambda_{эфф.} = 510$ нм

Рис. 21. Влияние кислотности на экстракцию гексахлортитаната метиленового голубого:

1 - хлороформом; 2 - смесь бензола с нитробензолом (5:1); 3 - смесь бензола с дихлорэтаном (1:1); 4 - хлорбензолом; 1', 2', 3', 4' - соответственно для хлорида метиленового голубого.

$[Sb(V)] = 1,66 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л; $[МГ] = 1,66 \cdot 10^{-4}$ М;

$[Cl^-] = 3$ г-ион/л; $\lambda_{эфф.} = 630$ нм; $l = 0,5$ см.

гента бензола наблюдается при 2 N HCl , при экстракции хлорбензолом - при 4 N HCl , а дихлорэтаном - при более высоких кислотностях, 5-7 N по HCl

Тройной комплекс сурьмы с метиленовым голубым извлекается из сернистой среды. Интервал кислотности максимальной экстракции широк, оптическая плотность экстрактов комплекса практически не изменяется в интервале 3-10 N по H_2SO_4 при экстракции хлорбензолом и смесями бензола с нитробензолом (5:1) и дихлорэтаном (1:1) (рис. 21). Константа протонизации метиленового голубого по своему значению ($K_{прот.} = 1.12 \pm 0.03$) близка к константе протонизации роданина C и соединения обоих красителей (рис. 155, 21) экстрагируется при одинаковых кислотностях.

$[H^+]_{50}$ среди реагентов этой группы максимальное для соединений метиленового голубого. Он не является лучшим реагентом на сурьму и по такому критерию, как $\frac{\Delta D}{\Delta N}$ (табл. 2).

4. Влияние кислотности сред на экстракцию $SbCl_6^-$ в элюентах.

Трехкомпонентные комплексы сурьмы с красителями ДТАД и МММ экстрагируются при невысоких кислотностях из соляной, серной и фосфорной кислот (рис. 22А, 23). При этом экстракция из фосфорнокислых растворов, благодаря широкому диапазону кислотности максимального извлечения комплексов и отсутствию экстракции простых солей красителей, наиболее удобна. Однако, при экстракционно-фотометрических определениях сурьмы фосфорная кислота для создания необходимой кислотности сред не пригодна, так как в среде H_3PO_4 окисление $Sb(III)$ до $Sb(V)$ идет трудно и переводит сурьму (III) в $SbCl_6^-$ нам не

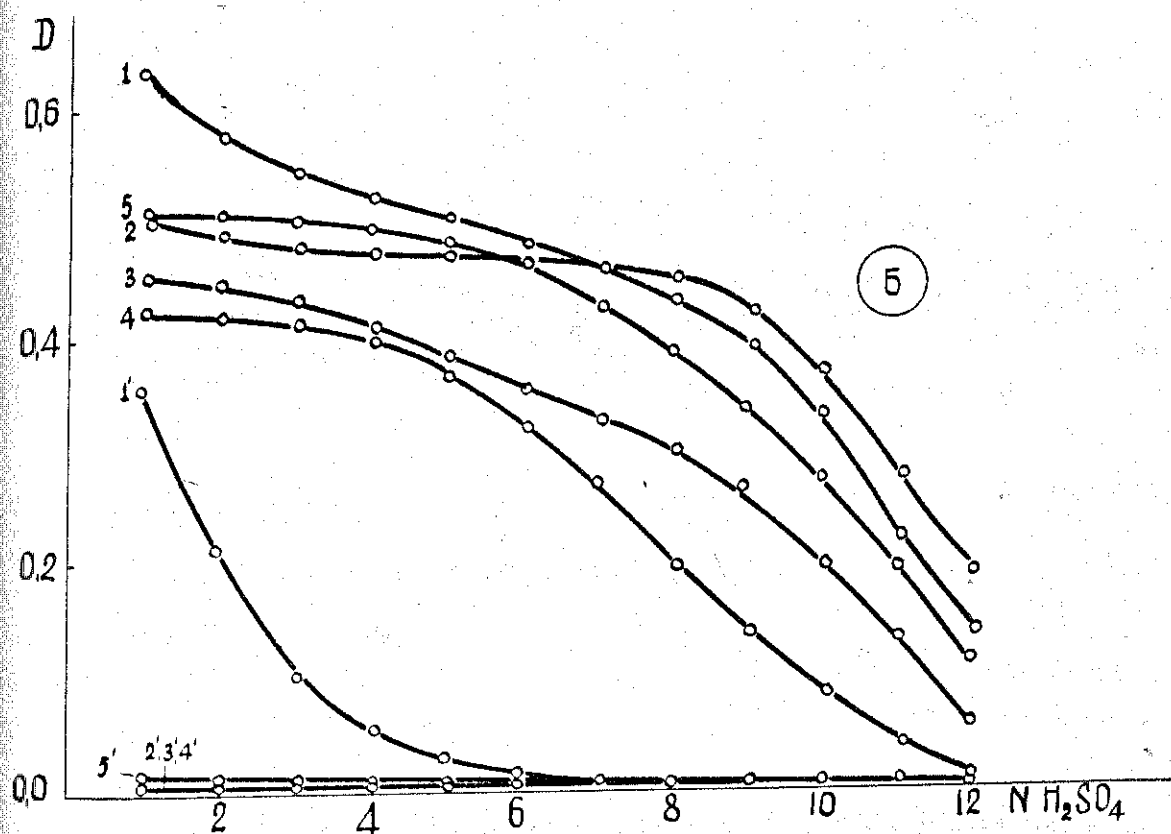
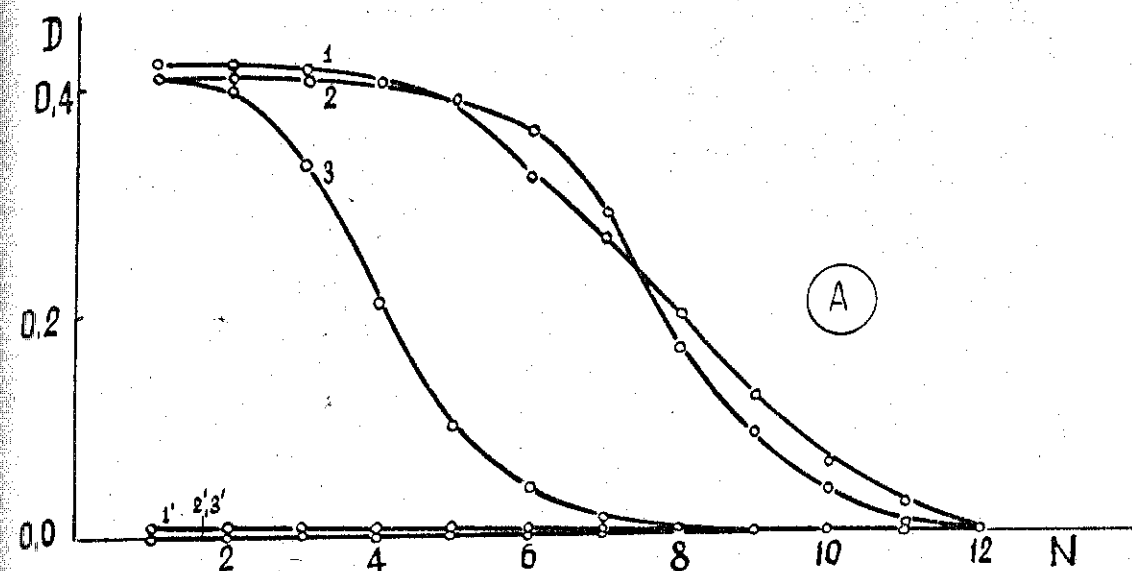


Рис. 22. Влияние кислотности на экстракцию гексахлорстибианата
ДТАД А) - бензолом: 1 - из H_2SO_4 ; 2 - из H_3PO_4 ; 3 - из HCl ;
Б) - из H_2SO_4 :

1 - хлороформом; 2 - хлорбензолом; 3 - хлористый бутил;
4 - бензолом; 5 - смесью бензола с нитробензолом (5:1);

1', 2', 3', 4', 5' - соответственно для хлорида ДТАД;

$[Sb(V)] = 1,66 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л; $[ДТАД] = 1,66 \cdot 10^{-4}$ м; $[NaCl] = 2,5$ м
 $\lambda_{эфд.} = 540$ нм; $l = 0,5$ см.

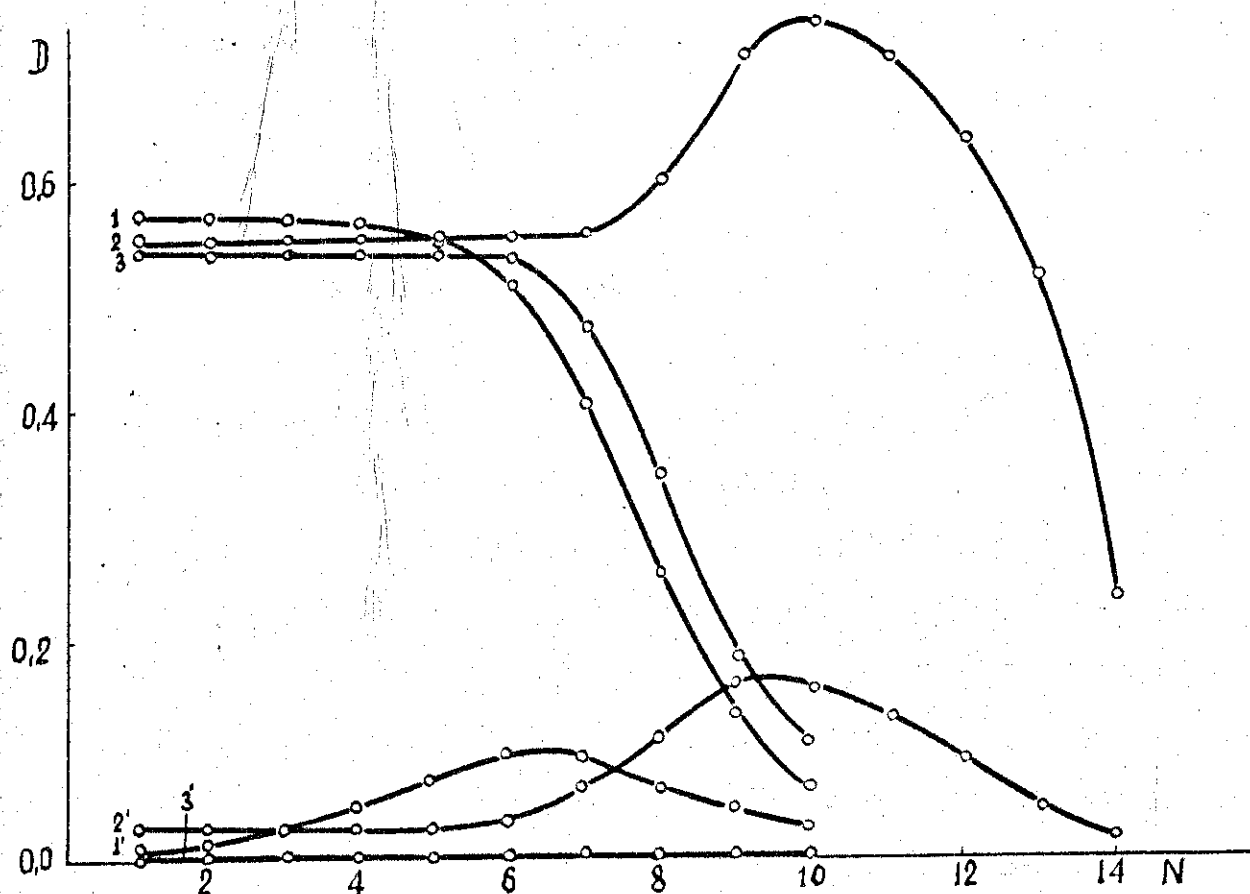


Рис. 23. Влияние кислотности на экстракцию ацетатом
гексахлорантимоната ИИАМ из:

1 - HCl ;

2 - H₂SO₄ ;

3 - H₃PO₄ ;

1', 2', 3' - соответственно для хлорида ИИАМ ;

[Sb(V)] = $1,66 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л ; [ИИАМ] = $8,3 \cdot 10^{-5}$ л ;

[Cl⁻] = 2,5 г-ион/л ; l = 0,5 см ; $\lambda_{эфф.} = 610$ нм.

удавалось при использовании различных окислителей (KNO_2 , Cl_2 , H_2O_2 , KBVO_3 и др.). Поэтому для соединения SbCl_6^- в АТАД экстракция проводилась из сернической среды. Бензолом это соединение максимально извлекается из среды 1-4 N по H_2SO_4 , при использовании других экстрагентов, имеющих более высокую ДП, область максимального извлечения трехкомпонентного комплекса расширяется (рис. 22Б, таб. 2).

Реагент ИММ среди изученных реактивов протонируется наиболее трудно ($K_{\text{прот.}} = 0,012 \pm 0,001$), поэтому можно было предположить, что максимальная экстракция тройного комплекса будет находиться в наиболее кислой области, в среде концентрированной HCl . В действительности, трехкомпонентный комплекс сурьмы с ИММ максимально извлекается в интервале кислотностей 1-6 N по HCl и H_3PO_4 и 1-7 N по H_2SO_4 (рис. 23). Не-видимому, это связано с использованием в качестве экстрагентов эфиров уксусной кислоты, которые во всех случаях экстрагируют тройные комплексы сурьмы с основными красителями при низких кислотностях (рис. 9, 10, 17, 19, 24).

5. Влияние кислотности среды на экстракцию SbCl_6^- и индиановые красители.

Константа протонизации астразона розового ОГ ($K_{\text{прот.}} = 2,7 \pm 0,5$) по своему значению близка к константе протонизации нильского голубого А ($K_{\text{прот.}} = 2,77$). Это дает возможность предположить, что гексахлоростибианат астразона розового ОГ будет извлекаться также из среды с низкой кислотностью. Действительно, бензол и его гомологи максимально извлекают тройной комплекс сурьмы с астразоном розовым ОГ из среды 2-5 N по HCl (рис. 24). Оптимум экстракции комплекса

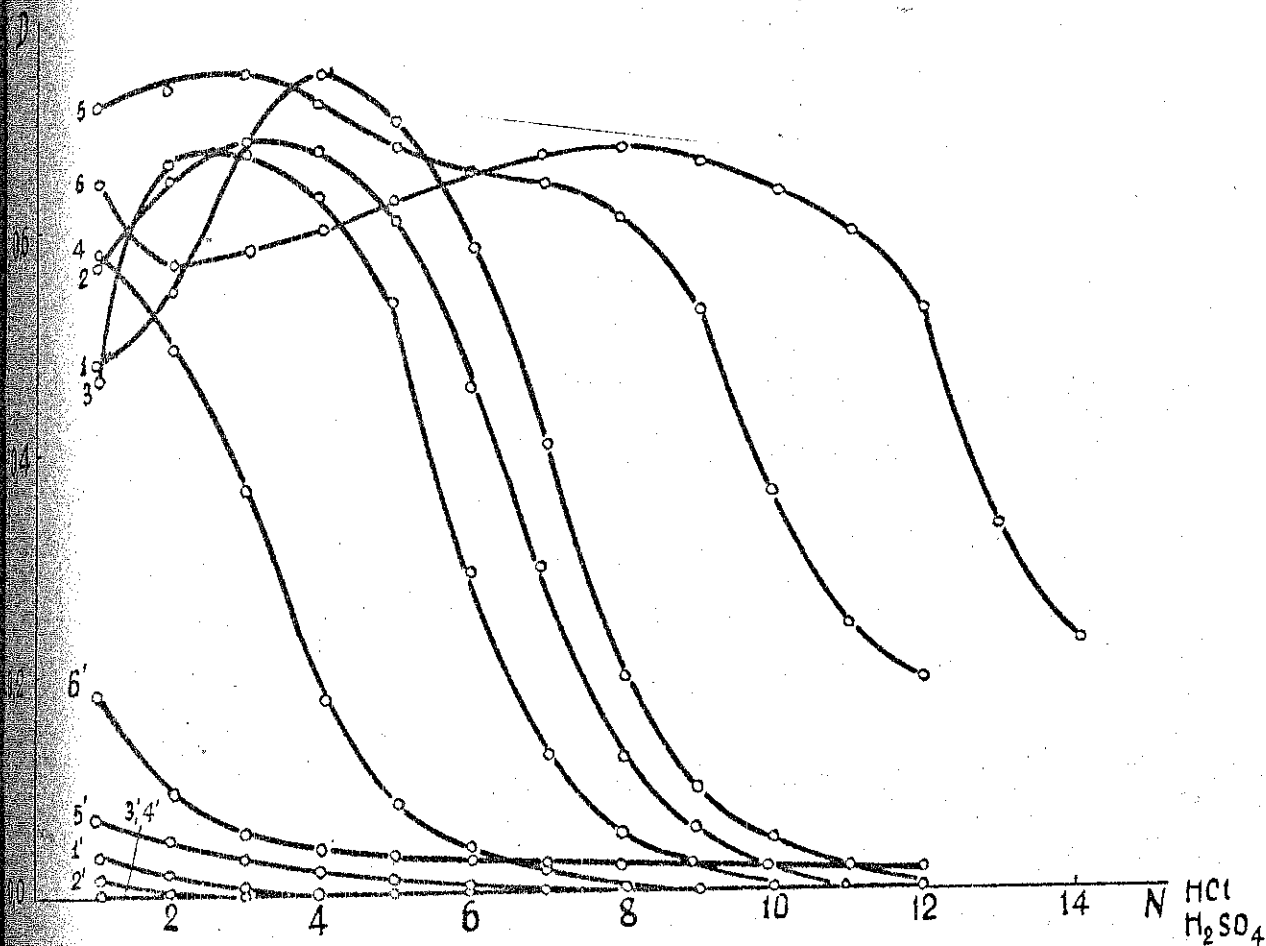


Рис. 24. Влияние кислотности на экстремизм гексахлоростибаната астразона розового $\Phi\Gamma$:

1 - 5 из солянокислых растворов:

1 - бензолом; 2 - толуолом; 3 - о-ксилолом; 4 - ацетатом; 5 - хлорбензолом;

6 - бензолом из сернокислых растворов;

1', 2', 3', 4', 5', 6' - соответственно для хлоридов астразона розового $\Phi\Gamma$;

$$[Sb(V)] = 1,66 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л}; [AP] = 1,66 \cdot 10^{-4} \text{ и};$$

$$[Cl^-] (6) = 2,5 \text{ г-ион/л}; \lambda_{\text{эфф.}} = 540 \text{ нм}; l = 0,5 \text{ см.}$$

хлорбензолом, как и в случае нильского голубого А, находится при 7-9 N по HCl. Как и для других красителей, применение серной кислоты приводит к сдвигу $[H^+]_{50}$ в более кислую область, однако, вместе с тем, приводит и к усилению экстракции простой хлоридной соли астразона розового 6Г (рис. 24).

Глава V.

Влияние природы растворителя на экстракцию трехкомпонентных комплексов сурьмы.

В качестве экстрагентов для комплексов $SbCl_6^-$ с основными красителями в литературе описаны бензол и его гомологи, эфиры уксусной кислоты, иногда хлороформ и дихлортан [39, 72, 75].

Для выяснения влияния природы растворителя на экстракцию $SbCl_6^-$ с основными красителями нами в качестве экстрагентов были исследованы органические растворители различных классов: углеводороды, в том числе и ароматические, галогенопроизводные и нитропроизводные углеводородов, простые и сложные эфиры, высшие спирты, альдегиды, а также кетоны.

Из всех этих классов органических растворителей наиболее экстракционно-способными являются нитропроизводные и некоторые галогенопроизводные углеводородов, кетоны и высшие спирты. Углеводороды предельного ряда (гексан, октан, гептан, декан и др.) ионные ассоциаты $SbCl_6^-$ с основными красителями не экстрагируют, экстрагенты, принадлежащие к другим классам, ведут себя менее активно, чем нитро- и галогенпроизводные углеводородов, а также спирты.

При исследовании экстракции ионных ассоциатов, образованных $SbCl_6^-$ с основными красителями, руководствовались следующими критериями: экстрагент должен максимально полно извлекать трехкомпонентный комплекс сурьмы; простые соли реагентов при этом должны экстрагироваться минимально.

Исследование влияния природы растворителя на экстракцию $SbCl_6^-$ с основными красителями показало, что определенная закономерность наблюдается для реактивов, принадлежащих к одному классу.

I. Экстракция $SbCl_6^-$ с триарилметановыми красителями.

Трехкомпонентные соединения сурьмы, образованные катионами однозарядных триарилметановых красителей, довольно хорошо экстрагируются (рис. 8-10, 12) бензолом и его гомологами - толуолом, ксилолом. Экстракция простых хлоридных солей реактивов при этом практически отсутствует.

Галогенпроизводные углеводородов экстрагируют комплекс с этими реагентами еще более активно, ионные ассоциаты экстрагируются и из более концентрированных растворов. При этом хлорбензол простые соли реагентов извлекает незначительно, хлороформ - значительно только из слабых растворов, дихлорэтан - очень сильно, что делает его непригодным в качестве экстрагента тройных комплексов сурьмы с этими реагентами.

Для соединения $SbCl_6^-$ с индиго голубым 4R в качестве экстрагентов пригодны только бензол и его гомологи. Галогенпроизводные растворители значительно извлекают и простую соль реагента.

Двухзарядные красители метиловый и родный зеленый образуют со $SbCl_6^-$ менее экстракционно-способные ассоциаты, которые бензолом и его гомологами экстрагируются лишь незначительно. Более полно тройные комплексы этих красителей экстрагируются хлороформом и дихлорэтаном, при этом хлоридные соли реагентов не извлекаются. Таким образом, отчетливо наблюдается значительное ослабление экстракционной способности при переходе от однозарядных к двухзарядным красителям.

По своему строению очень близки бриллиантовый зеленый и малахитовый зеленый, кристаллический фиолетовый и метиловый фиолетовый, метиловый зеленый и родный зеленый. Кривые экстракции этих красителей со $SbCl_6^-$ тоже очень близки (рис. 8, 9 и 10, 13 и 14). Несколько отличен по своему строению виолетин голубой 4R и экстракционные кривые $SbCl_6^-$ с этим реагентом отличается от кривых других триарилметановых красителей (рис. 12).

Добавление в бензолу растворителей с высокой диэлектрической проницаемостью приводит к увеличению оптической плотности соединений, образованных ацидокомплексными металлов с основными красителями [96, 230, 232].

Такое явление наблюдается и при экстракции $SbCl_6^-$ иона с трифенилметановыми красителями (рис. 25, 26). Добавка к бензолу небольших количества нитробензола и дихлорэтана (рис. 25 б) значительно увеличивает оптическую плотность экстрактов тройного соединения $SbCl_6^-$ с кристаллическим фиолетовым, а добавка циклогексанола и других кетонов уменьшает оптическую плотность экстрактов. Уменьшение оптической плотности экстрактов при добавлении кетонов связано с тем, что кетон тройного соединения сурьмы не

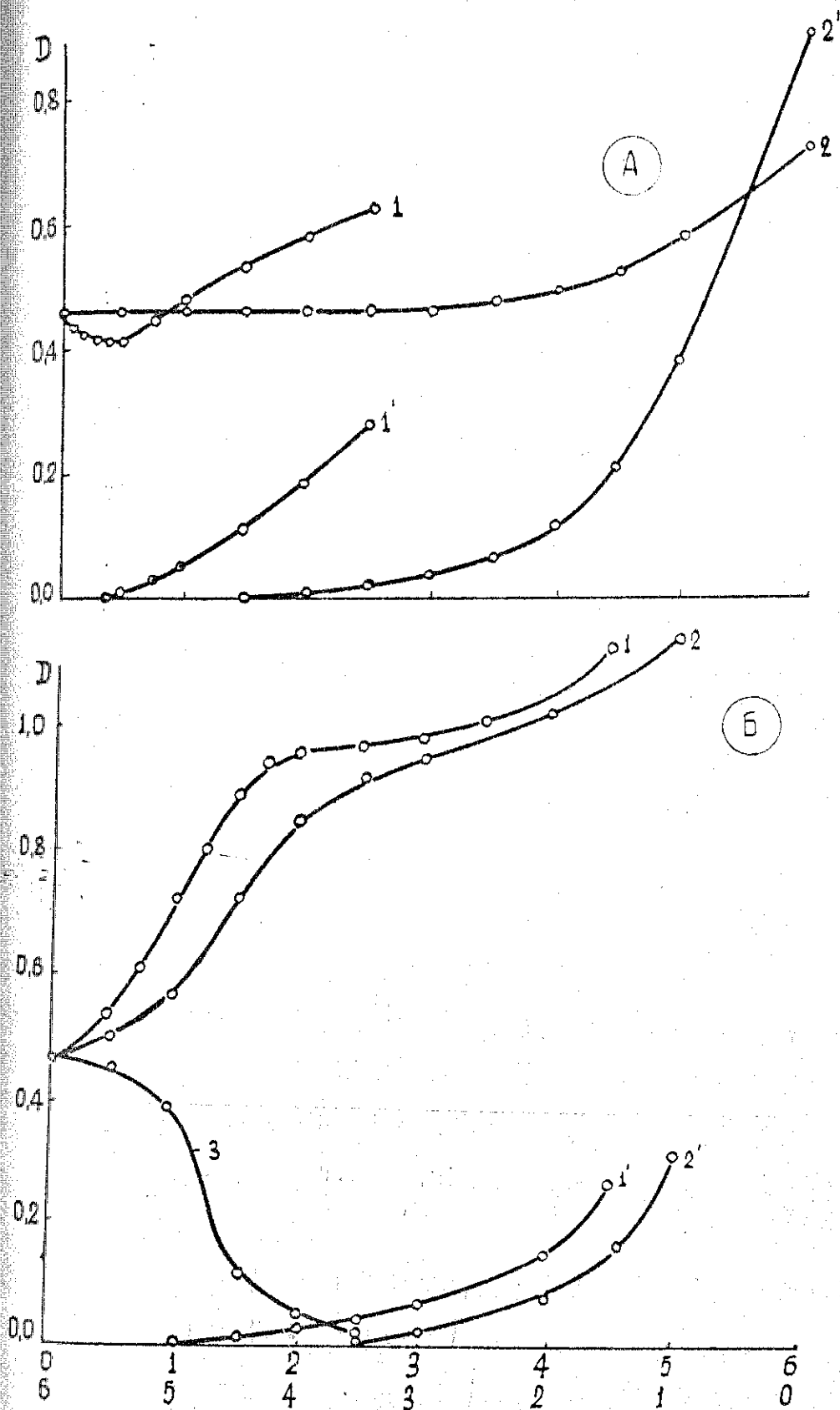


Рис. 25. Зависимость экотракции ионных ассоциатов $SbCl_6^-$ с малахитовым зеленым (А) и кристаллическим фиолетовым (Б) от состава смесей бензола с :

1-нитробензолом ; 2-дихлорэтаном ; 3-дихлорбензолом ;

1', 2', 3' - соответственно для хлоридов красителей .

$[Sb(V)] = 1,66 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л ; $[R] = 1,66 \cdot 10^{-4}$ М ; $[H^+] = 3$ N HCl ; $l = 0,5$ см ;

$\lambda_{эфф} = 610$ (А) и 590 (Б) нм.

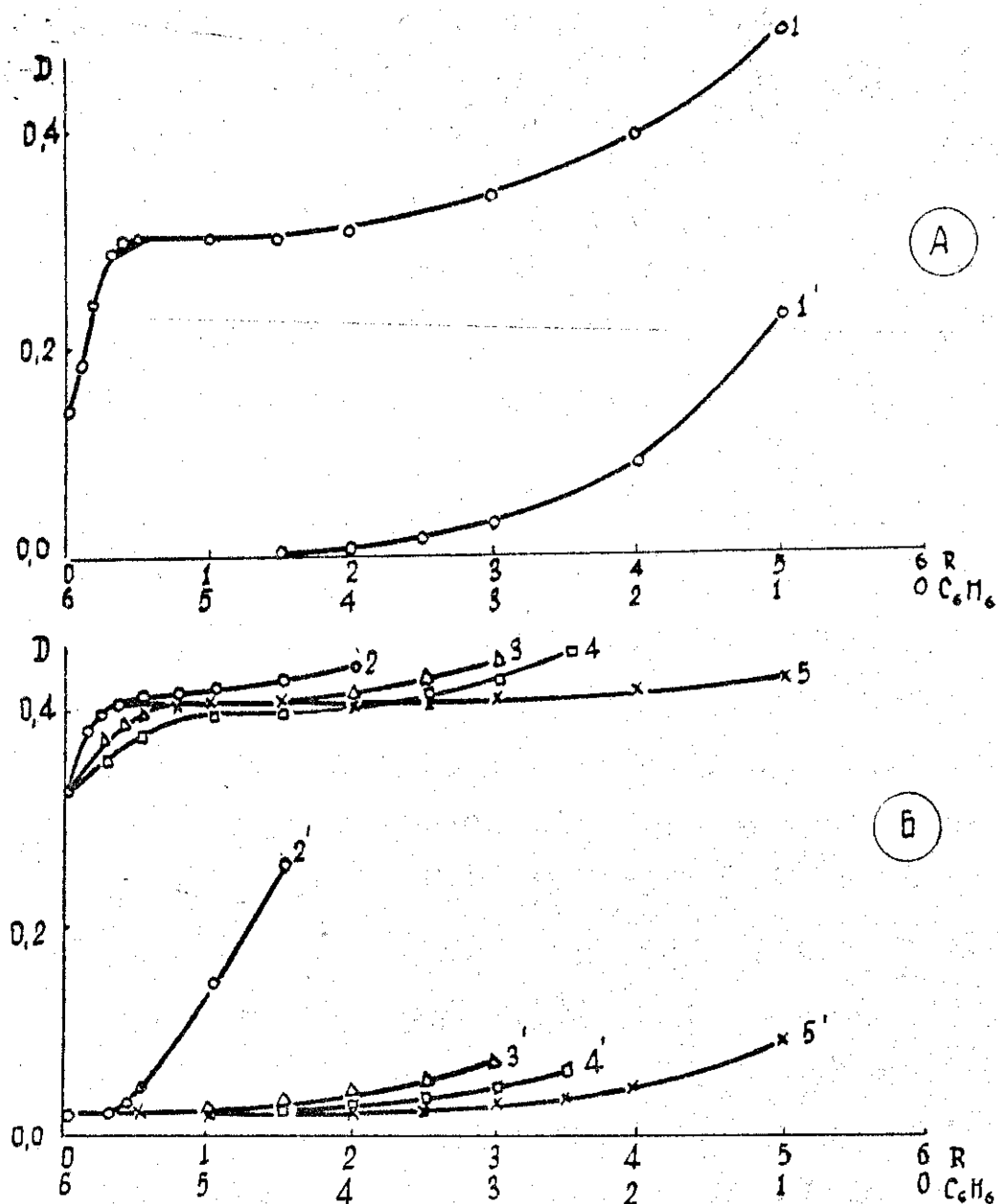


Рис. 26. Зависимость экстракции ионных ассоциатов $SbCl_6^-$ с метиловым зеленым (А) и индикатором голубым 4 R (Б) от состава смесей бензола с:

1 - нитробензолом; 2 - ацетофеноном; 3 - бромистым изовалероном;
4 - бутилбензоатом; 5 - хлористым гексаном;

1', 2', 3', 4', 5' - соответственно для хлоридов красителей; $\lambda_{эфф.} = 610$
и 590 мн соответственно; $[H^+] = 3 N$ (А) и $9 N$ (Б) по H_2SO_4 ;
 $[Sb(V)] = 1,66 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л; $[R] = 1,66 \cdot 10^{-4}$ м; $[Cl^-] = 3$ г-ион/л; $l = 0,5$ см

изыскант и уменьшает активность бензола. Аналогичные кривые получены и для метилового фиолетового.

В случае бриллиантового зеленого и малахитового зеленого /рис.25/ добавка к бензолу высокоактивных растворителей приводит к усилению экстракции простых хлоридных солей одновременно с увеличением экстракции тройного комплекса.

В ряду метиловый фиолетовый-кристаллический фиолетовый-малахитовый зеленый-бриллиантовый зеленый основность реагентов увеличивается [58]. В этой же последовательности увеличивается и экстрагируемость ионных ассоциатов, образованных $SbCl_6^-$ ионом с этими реагентами.

Для увеличения экстракции соединения $SbCl_6^-$ с индиги голубым 4R можно также использовать менее полярные растворители, обладающие не слишком высоким значением диэлектрической постоянной: простые эфиры, некоторые галогенпроизводные /рис.26А/.

Весьма эффективно усиливает экстракцию бензолом $SbCl_6^-$ с двухзарядными реактивами метиловый зеленый и родный зеленый нитробензол, как наиболее полярный из исследуемых растворителей /рис.26 Б/. Добавка к бензолу других, менее полярных, растворителей экстракцию ассоциатов генсахлоростибната метилового и родного зеленого существенно не усиливают. Это еще раз подтверждает гораздо более слабую экстракционную способность двухзарядных катионов по сравнению с $SbCl_6^-$.

В табл.3 приведены некоторые свойства наиболее используемых растворителей. Полученные данные показывают, что растворители, обладающие малым параметром растворимости ($\delta < 8$) не экстрагируют ионные ассоциаты, образованные $SbCl_6^-$ - ионом и катионами триарилметановых красителей.

Некоторые свойства важнейших растворителей.

табл.3

Растворитель	:Диэлектрическая: :проницаемость : ДП	:Диэлектрический: :момент : μ	:Параметр :растворимос- :ти Гилдебран : δ
гексан	1,89	0,0	7,3
гептан	1,92	0,0	7,4
декан	1,99	0,0	7,6
бензол	2,28	0,0	9,2
толуол	2,38	0,37	8,9
о-ксилол	2,57	0,62	8,8
этиловый эфир	4,34	1,15	7,4
н.-бутиловый эфир	3,06	1,22	7,6
н.-ацетат	4,75	1,91	8,2
н.-бутилацетат	5,01	1,81	8,5
этилацетат	6,02	1,81	9,1
анизол	4,33	1,35	9,8
метилбензоат	6,59	1,86	9,9
н.-амидовый спирт	13,9	1,8	10,9
н.-бутиловый спирт	17,1	1,68	11,4
четырёххлористый углерод	2,2	0,0	8,6
хлороформ	4,8	1,15	9,3
хлорбензол	9,7	1,56	9,7
дихлоретан	10,4	2,06	9,8
циклогексанон	18,3	2,8	9,9
нитробензол	34,8	3,54	11,2

Растворители, обладающие большой величиной параметра растворимости /спирты, дихлоретан, нитробензол и др/, хорошо известны и прочие ассоциаты, образованные с хлорид-ионами катионами основных красителей. Окраска экстрактов "холостого опыта" будет накладываться на окраску экстрактов трехкомпонентного комплекса, поэтому в качестве экстрагентов при экстракционно-фотометрическом определении сурьмы они не пригодны.

В качестве экстрагентов при экстракционно-фотометрических определениях сурьмы в виде ионных ассоциатов с триарилметановыми красителями наиболее пригодны растворители, обладающие небольшой диэлектрической постоянной (2,28-2,8) или величиной параметра растворимости Гильдебранда (8,5 - 9,7).

2. Экстракция $SbCl_6^-$ с ксантовыми красителями.

С анионом $SbCl_6^-$ все ксантовые красители легко экстрагируются многими малополярными растворителями, прежде всего бензолом и его производными. При этом в повышенном диэлектрическом проницаемости растворителя начинают экстрагироваться наряду с трехкомпонентными комплексами сурьмы и простые соли красителей. Даже такой растворитель как хлорбензол сильно экстрагирует простые соли ксантовых красителей; для экстракции гексохлоротибиата роданина С он еще может быть использован /рис. 15/, однако для экстракции $SbCl_6^-$ с другими ксантовыми красителями - непригоден.

Ксантовые красители обладают большой экстракционной способностью, о чем свидетельствует факт экстракции хлоридов ксантовых красителей теми экстрагентами /хлороформ, хлорбензол, сложные эфиры/, которые хлориды триарилметановых

красителей не экстрагирует. Гексахлорстибианат бутилродамина С экстрагируется даже таким инертным растворителем, как четыреххлористый углерод (рис. 16). Соединения других ксантоновых красителей четыреххлористым углеродом экстрагируются незначительно.

Более высокая экстракционная способность ксантоновых красителей объясняется тем, что на участке ассоциации у ксантоновых красителей более высокий положительный заряд по сравнению с триарилметановыми красителями [58].

Тройные комплексы оурьмы с ксантоновыми красителями можно экстрагировать и бинарными смесями растворителей, однако, в качестве разбавителя следует использовать менее активный, чем бензол растворитель, например CCl_4 . Как активные добавки можно использовать различные соединения с высокой ДП - кетоны, нитропроизводные, дихлорэтан и др.

Прибавление к четыреххлористому углероду дихлорэтана ведет к резкому увеличению экстрагируемости тройных комплексов оурьмы со всеми ксантоновыми красителями (рис. 27) и при соотношении $CCl_4 : C_2H_4Cl_2$, равному 5,6 : 1, гексахлорстибиаты пиронина Я, родамина 6Г, родамина Я и бутилродамина С экстрагируются максимально, при этом хлоридные соли реагентов еще не экстрагируются. Так как родамин С является менее экстракционно-способным, содержание активного, полярного растворителя в смеси должно быть более высоким. И, действительно, для соединения $SbCl_6^-$ с родамином С соотношение $CCl_4 : C_2H_4Cl_2$ составляет уже 2,3 : 1.

Это, по-видимому, объясняется большей гидрофильностью родамина С, содержащего карбоксильную группу.

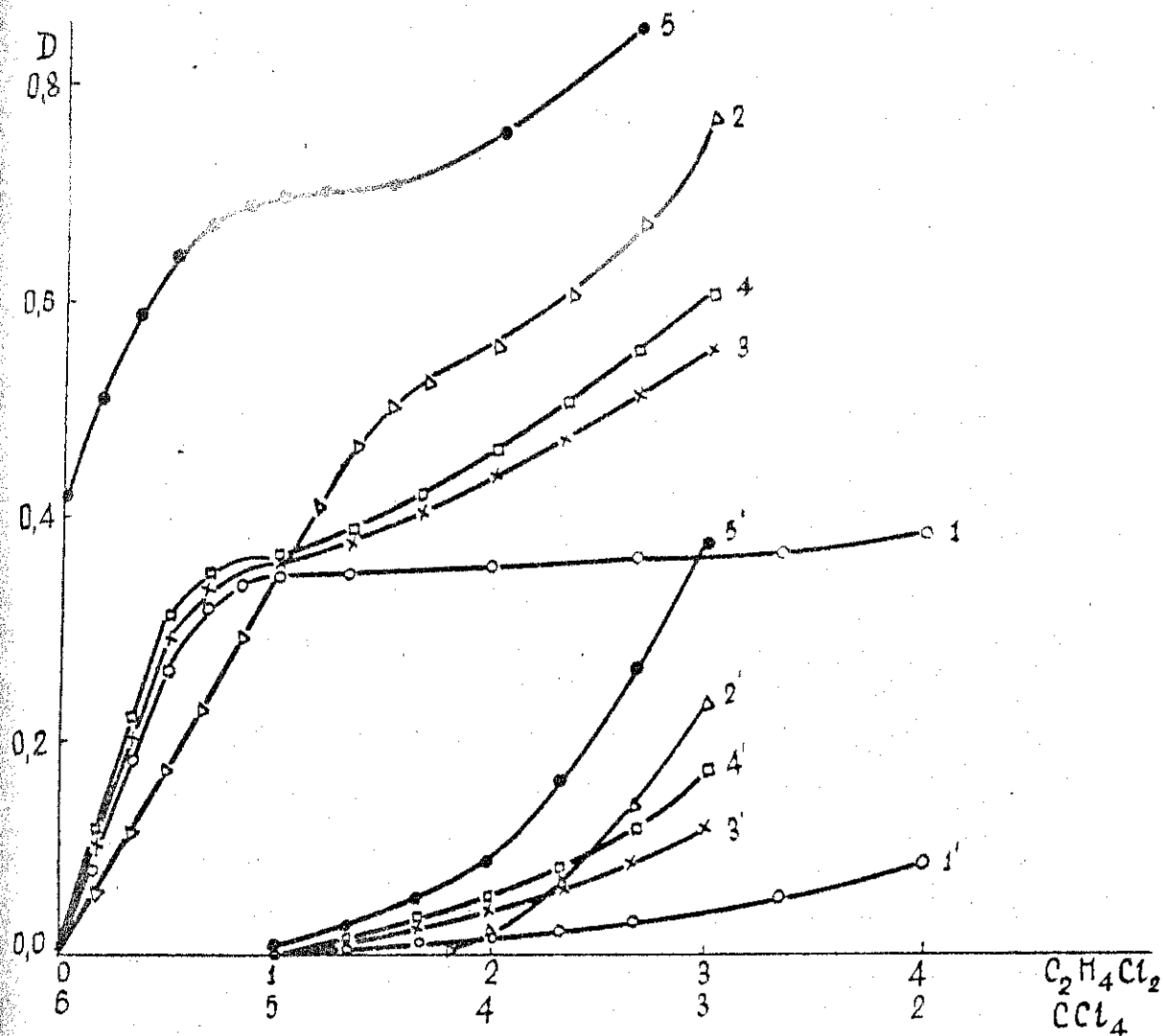


Рис. 27. Влияние состава смесей четыреххлористого углерода и дихлорэтана на экстракцию гексахлорантимонатов:

1 - пиронина А; 2 - роданина С; 3 - роданина 6К;
4 - роданина А; 5 - бутилроданина С;

1', 2', 3', 4', 5' - соответственно для хлоридов реагентов.

$[Sb(V)] = 1,66 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л; $[R] = 1,66 \cdot 10^{-4}$ и;

$\lambda_{эфф.} = 510$ (1, 3, 4) и 540 (2, 5) нм; $l = 0,5$ см.

Нитробензол является более полярным растворителем, чем дихлорэтан, диэлектрическая проницаемость нитробензола (34.8) значительно выше, чем дихлорэтана (10.4), поэтому в бинарном экстрагенте - смеси CCl_4 с нитробензолом, экстрагирующем гексахлорстибиаты ксантоновых красителей, содержание нитробензола ниже. Для родамина С соотношение $\text{CCl}_4 : \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ составляет 5.6:1, для других ксантоновых красителей, являющихся более экстракционно-способными со SbCl_6^- , содержание нитробензола еще ниже $\text{CCl}_4 : \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 = 14:1$ (рис. 28).

Действие кетонов аналогично действию дихлорэтана и нитробензола (рис. 29). Так, для родамина С соотношение CCl_4 : циклогексанон составляет 5:1, для других ксантоновых красителей оно равно 11 : 1.

В зависимости от величины ДП кетона, содержание его в экстрагирующей смеси различно. Так, например, при экстракции гексахлорстибиатов ксантоновых красителей смесью CCl_4 с метилбутилкетон, ДП которого равна 14.5 (для циклогексанона ДП = 18.3), доля кетона в экстрагирующей смеси повышается и соотношение CCl_4 : метилбутилкетон достигает 6.5 : 1 (рис. 29 Б).

Сравнение ксантоновых красителей показывает, что по своему строению они близки. Исключение составляет родамин С, карбоксильная группа которого неэтерифицирована. Так как у родамина К, родамина 6Ж и бутилродамина С гидрофильная карбоксильная группа блокирована путем образования эфиров, основные свойства их отличаются незначительно, и, в связи с этим, их экстракционные свойства отличаются также незначительно. Бензильное кольцо с блокированной карбоксильной группой в ксантоновых красителях значительного влияния не имеет, поэтому

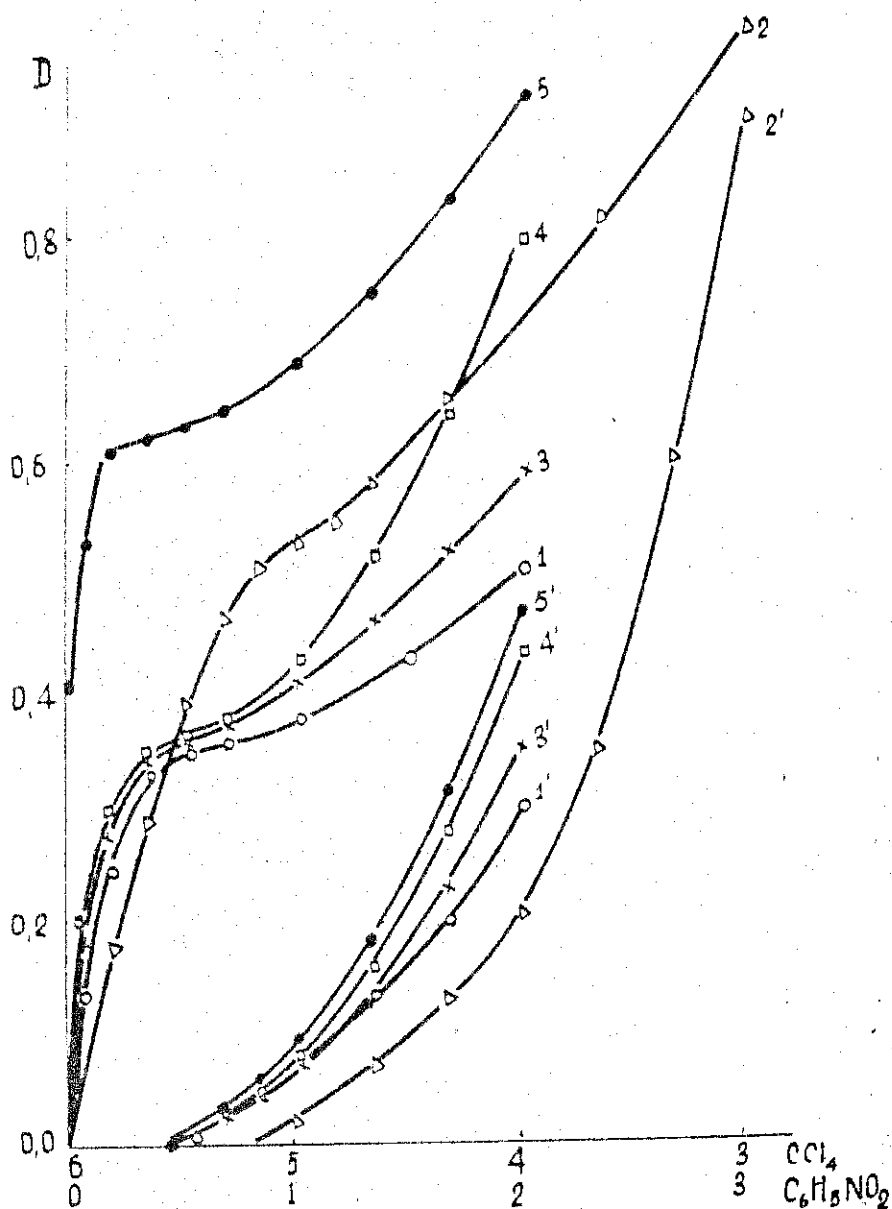


Рис. 23. Влияние состава смеси четыреххлористого углерода и нитробензола на экстракцию гексахлорстибатов: 1 - пиромина I; 2 - родамина O; 3 - родамина 6H; 4 - родамина I; 5 - бутилродамина O; 1', 2', 3', 4', 5' - соответственно для хлоридов реагентов.

$[Sb(V)] = 1,66 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л; $[R] = 1,66 \cdot 10^{-4}$ и;

$\lambda_{эфф.} = 510$ (1, 3, 4) и 540 (2, 5) нм; $l = 0,5$ см.

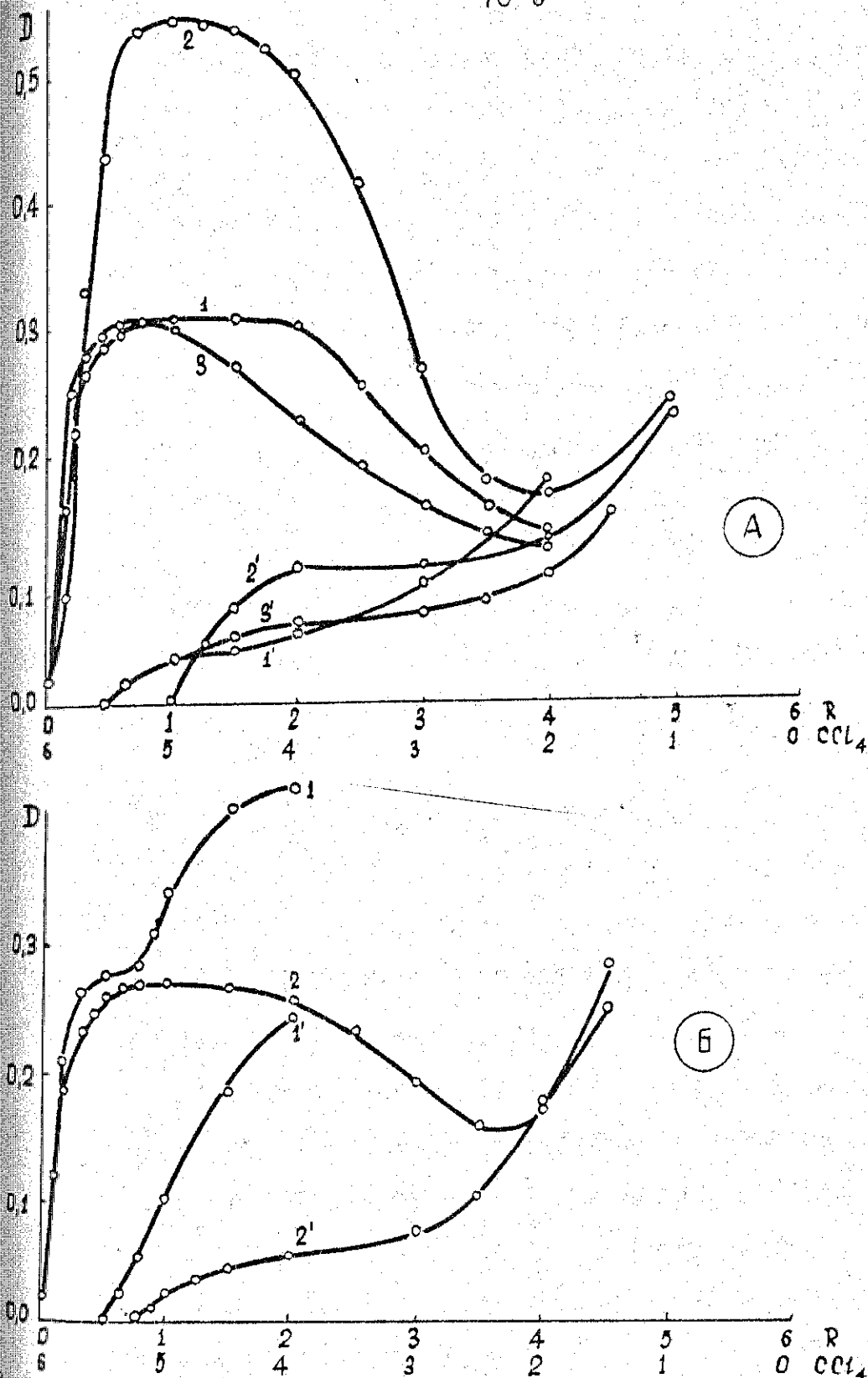


Рис. 29. Зависимость экстракции гексахлорэтибисанатов пиронина Я(1), родамина С (2), родамина В (3) от состава смесей CCl_4 с пилюгексеноном (А) и зависимость экстракции гексахлорэтибисаната родамина В (Б) от состава смесей CCl_4 с ацетофеноном (1) и метилбутилкетонном (2).

1, 2, 3' - соответственно для хлоридов реагентов;
 $[\text{Sb(V)}] = 1,66 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л; $[\text{R}] = 1,66 \cdot 10^{-4}$ М; $l = 0,5$ см.

экстракционная способность пиронина А по отношению к $SbCl_6^-$ должна быть близкой роданину 6А, роданину А и бутилроданину С. Сравнение экстрагируемости соединений $SbCl_6^-$ с пиронином А и этерифицированными роданиновыми красителями (рис. 27, 28, 29) подтверждает это предположение.

Экстрагируемость ионных ассоциатов зависит от величины основности красителей. Основность роданина А, роданина 6А и пиронина А отличается незначительно, экстракционная способность этих реагентов также близка. Несколько более основным является бутилроданин С. В связи с этим он экстрагируется со $SbCl_6^-$ несколько лучше других ксантоновых красителей, являясь даже четыреххлористым углеродом.

3. Экстракция $SbCl_6^-$ с азокрасителями.

Ионные ассоциаты, образованные $SbCl_6^-$ с реагентами ДТАД и ММАМ экстрагируются по-разному. Гексахлоротиоблат ДТАД экстрагируется бензолом и его гомологами и другими растворителями с большим, чем у бензола параметром растворимости, за исключением эфиров и кетонов; хорошими экстрагентами являются хлороформ, хлор- и бромбензол, хлористый бутил (рис. 22, Б). Дихлорэтан и нитробензол при прибавлении их к бензолу усиливают экстракцию тройных комплексов сурьмы с ДТАД. Оптимальными здесь являются смеси в соотношении бензол : дихлорэтан = 2:1 и бензол : нитробензол равно 5:1 (рис. 30 А).

Ионный ассоциат гексахлоротиоблата ММАМ бензолом и его гомологами не экстрагируется. Растворители с большей, чем у бензола ДП - хлороформ, хлорбензол и др. сильно экстрагируют простую соль реагента, поэтому в качестве экстрагентов

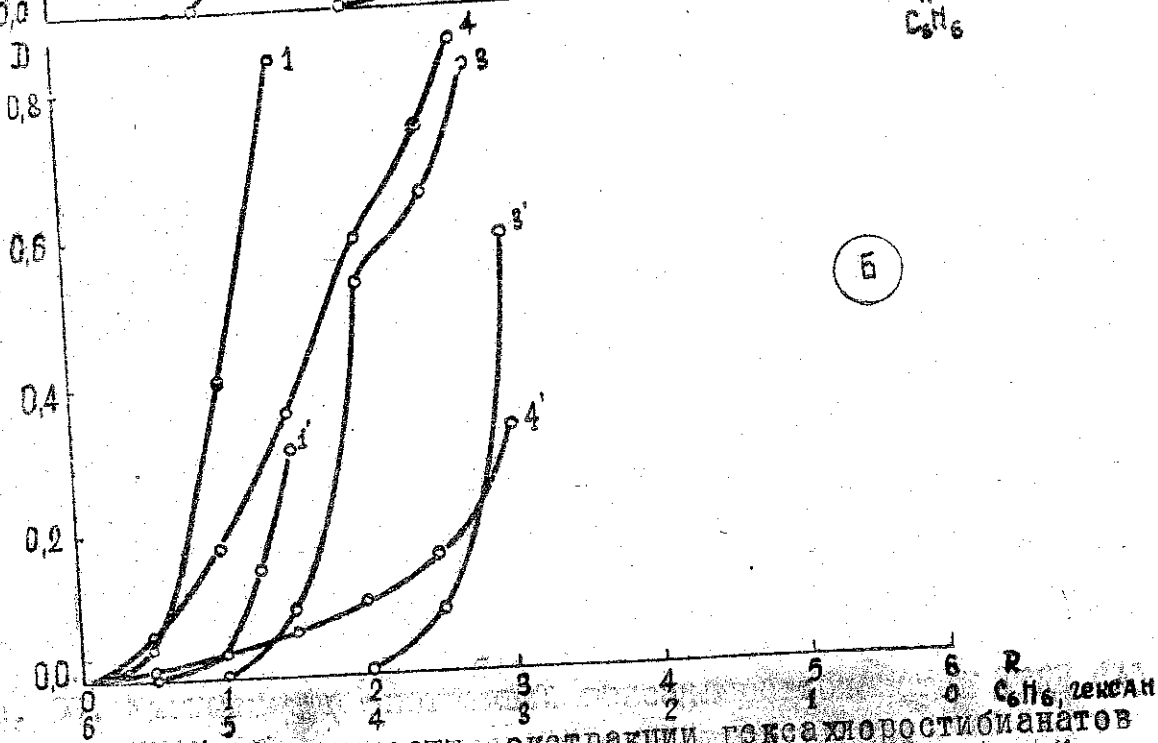
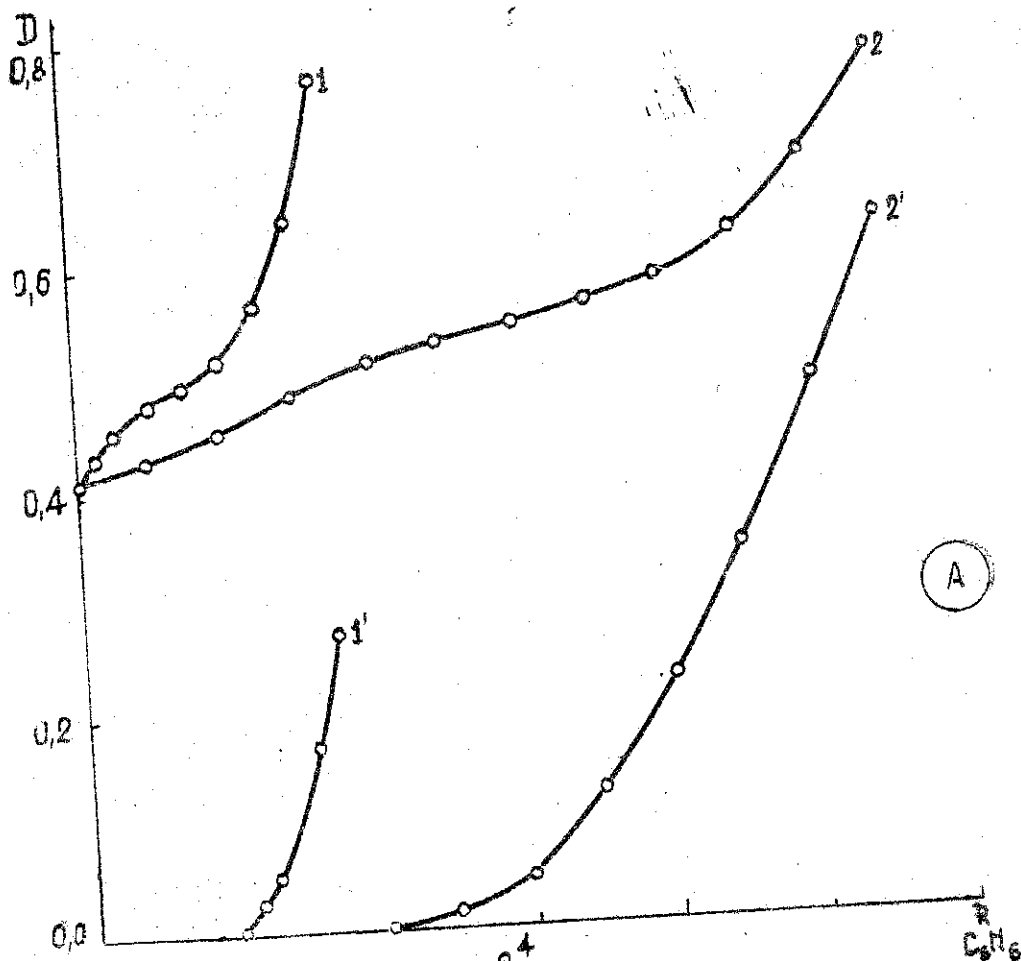


Рис. 30. Зависимость экстракции гексахлоростибианатов ИТАД /А/ и ММАМ /Б/ от состава смеси растворителей
 R - 1 - нитробензол; 2 - дихлорэтан; 3 - ацетилацетон;
 4 - этилбензоат; для 1, 3 (Б) растворитель - гексан; для
 4 - бензол; 1', 2', 3', 4' - соответственно для хлоридов краси-
 телей. $[Sb(V)] = 1,66 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л. $[R] = 1,66 \cdot 10^{-4}$ (А) и $8,3 \cdot 10^{-5}$ (Б) М.
 $[H^+] = 3N$ по H_2SO_4 ; $\lambda_{эф.} = 540$ (А) и 610 (Б) нм; $l = 0,5$ см.

трехкомпонентного комплекса также непригодны. Наиболее удобными экстрагентами в этом случае оказались сложные эфиры, особенно имеющие небольшое значение ДП, например, эфиры уксусной кислоты -бутиловый, изобутиловый, амилловый, изосамидовый и др. Повышение ДП сложного эфира приводит к увеличению экстрагируемости соединений $SbCl_5$ с ИМАМ, при этом значительно усиливается также и экстракция реагента в виде простой соли. Так, при экстракции трехкомпонентного комплекса изобутилацетатом (ДП=5,29) увеличивается экстракция хлорида реактива по сравнению с амиллацетатом (ДП=4,75). Этилбензоат (ДП=6,02) извлекает простую соль реагента значительно и как экстрагент тройного комплекса уже непригоден.

Использование бинарных смесей растворителей в этом случае удовлетворительных результатов не приносит, так как прибавление любого активного растворителя к неактивному приводит, наряду с усилением экстракции тройного комплекса, к увеличению экстрагируемости простой соли реагента (рис. 30 б). Здесь приведены некоторые случаи экстракции бинарными растворителями, однако подобные результаты получаются и в других случаях, при использовании в качестве активных растворителей кетонов, дихлорэтана, нитробензола и эфиров с высокой ДП, а в качестве разбавителей бензола, гексана, четыреххлористого углерода, дибутилового эфира.

4. Экстракция $SbCl_5$ с тиазиновыми, оксазиновыми, азиновыми, пиазиновыми и другими реагентами.

Эти реагенты различны по своему строению, принадлежат к различным классам красителей и экстрагируются со $SbCl_5$ по-разному.

Метиленовый голубой со $SbCl_6^-$ в виде ассоциата не экстрагируется растворителями с малой диэлектрической проницаемостью — четыреххлористым углеродом, бензолом и другими, однако хорошо экстрагируется хлороформом, хлорбензолом и другими галенопроизводными (рис. 21). Если для малоактивного растворителя, например, бензола, повысить прибавлением нитробензола или дихлорэтана, такие смешанные экстрагенты тройной комплекс будут экстрагировать хорошо (рис. 31). Для экстракции генса — хлоротиобаната метиленового голубого оптимальными являются смеси (5:1) бензола с нитробензолом и смеси (1:1) бензола с дихлорэтаном.

Тройные комплексы $SbCl_6^-$ с нильским голубым А, акридиновым оранжевым и астразоном розовым ФГ, наоборот, экстрагируются довольно легко такими малополярными экстрагентами, как бензол и его гомологи. Хорошими экстрагентами являются также галенопроизводные и анизол (рис. 19, 20, 24). Прибавление к бензолу различных высокополярных растворителей усиливает экстракцию тройного комплекса нильского голубого А (рис. 32А).

Хорошими экстрагентами трехкомпонентных комплексов сурьмы с нильским голубым А и астразоном розовым ФГ являются также смеси четыреххлористого углерода с различными высокополярными растворителями (рис. 32Б, 33).

Исследуя экстракцию ионных ассоциатов $SbCl_6^-$ с катионами основных красителей и солей катионов красителей с простыми неорганическими анионами (хлорид, бромид, йодид и др.), можно видеть, что природа обоих экстракционных процессов, в основном, одинакова. Большая экстрагируемость тройных комплексов сурьмы обусловлена большим соответствием катионов красителей комплексному аниону $SbCl_6^-$, нежели простым неоргани-

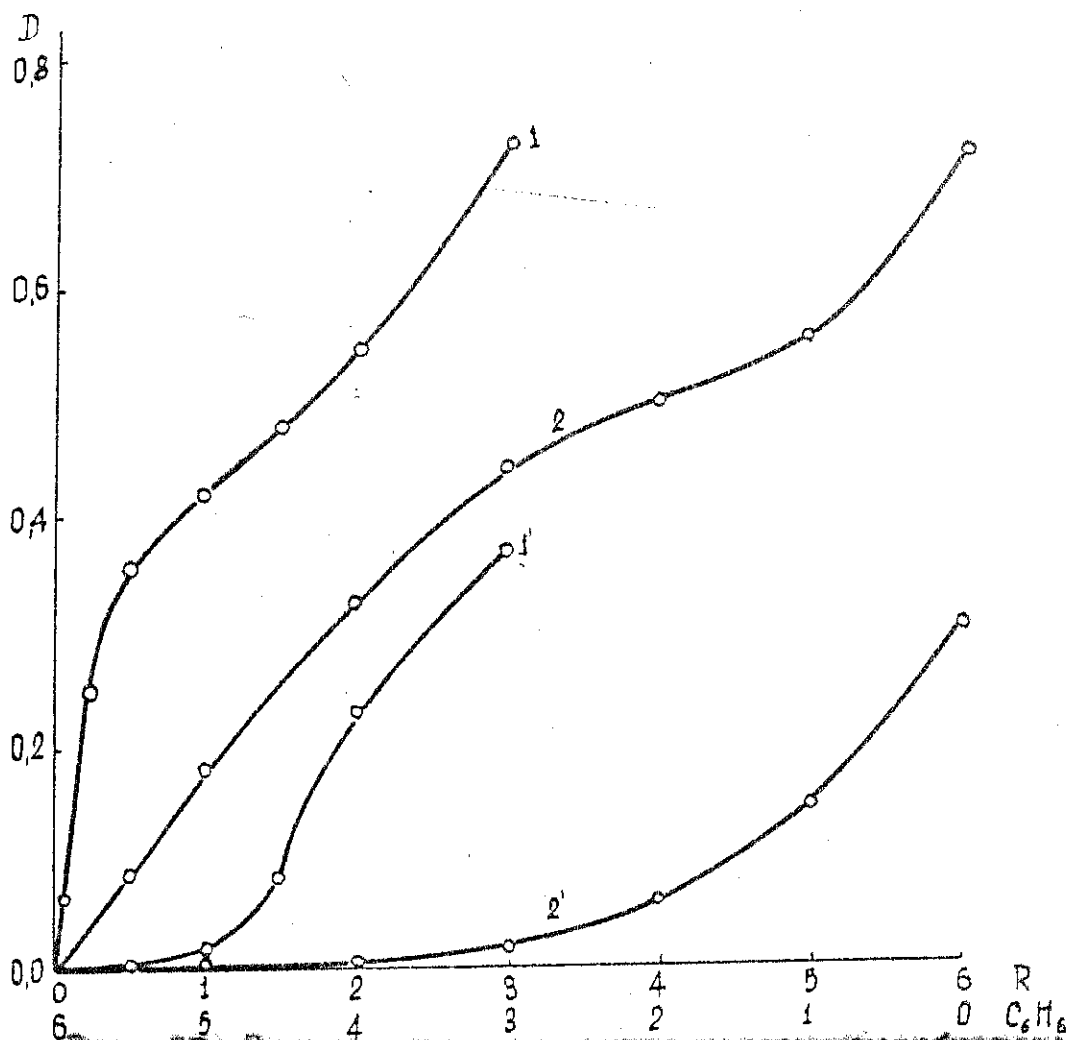


Рис. 31. Зависимость экстракции гексахлорстибианата метиленового голубого от состава смесей бензола с нитробензолом (1) и дихлорэтаном (2).

1', 2' — соответственно для хлорида метиленового голубого.

$$[Sb(v)] = 1,66 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л}; \quad [MГ] = 1,66 \cdot 10^{-4} \text{ н};$$

$$[H^+] = 9N \text{ по } H_2SO_4; \quad [Cl^-] = 3 \text{ г-ион/л}; \quad \lambda_{эф.} = 630 \text{ нм};$$

$$l = 0,5 \text{ см.}$$

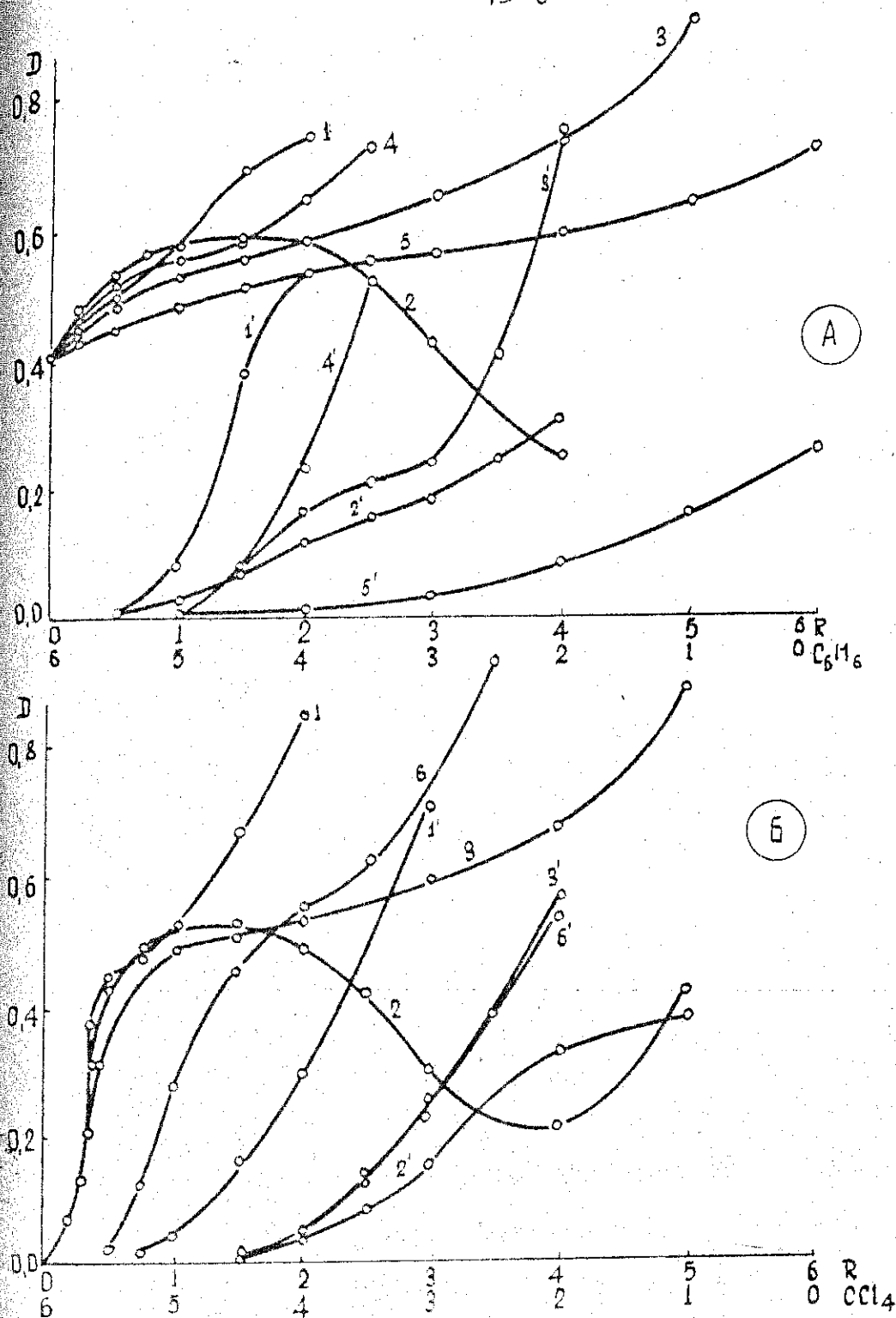


Рис. 32. Зависимость экстинкции гексахлорстибианата нильского голубого А от состава смесей бензола (А) и CCl_4 (Б) с:
 1 - нитробензолом; 2 - циклогексаненом; 3 - ацетоуксусным эфиром; 4 - ацетилacetоном; 5 - этилбензоатом; 6 - дихлорэтаном; 1', 2', 3', 4', 5', 6' - соответственно для хлорида нильского голубого.
 $[Sb(v)] = 1,66 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л; $[HCl] = 1,66 \cdot 10^{-4}$ н; $[H^+] = 3$ н по HCl ; $\lambda_{эфф.} = 630$ нм; $l = 0,5$ см.

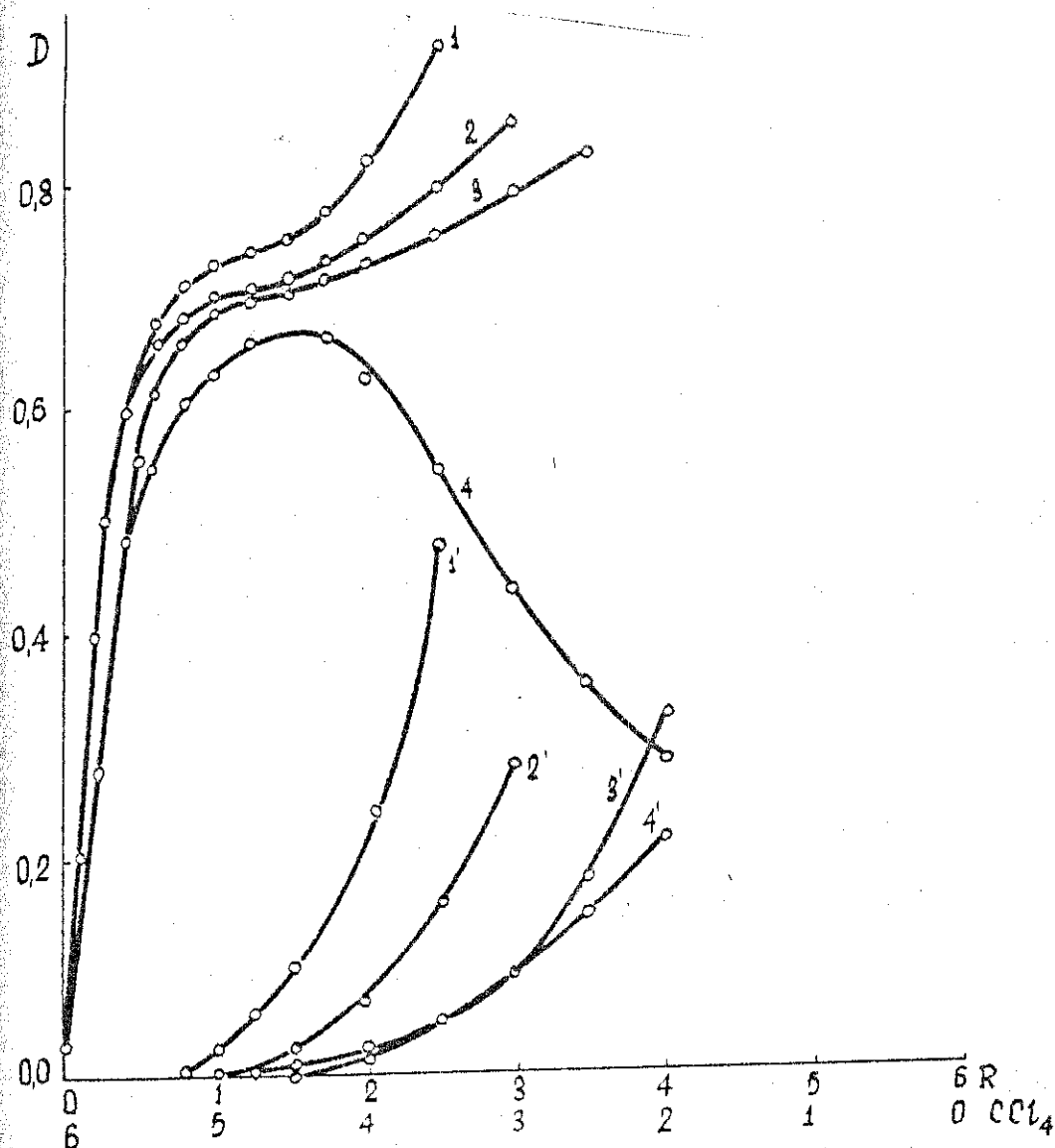


Рис. 33. Зависимость экстракции гексахлорантимоната аэстразона

розового Cl^- от состава смесей CCl_4 с:

1 - нитробензолом; 2 - ацетофеноном; 3 - дихлорэтаном;
4 - метилэтилкетонем;

1', 2', 3', 4' - соответственно для хлорида аэстразона розового
 $[\text{Sb(V)}] = 1,66 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л; $[\text{AP}] = 1,66 \cdot 10^{-4}$ М; $[\text{H}^+] = 3N$
по HCl ; $\lambda_{\text{эфф.}} = 540$ нм; $l = 0,5$ см.

ческими анионам, как Cl^- , что выражается в меньшей гидрофильности и больших размерах SbCl_6^- при одинаковых, по модулю, величинах зарядов.

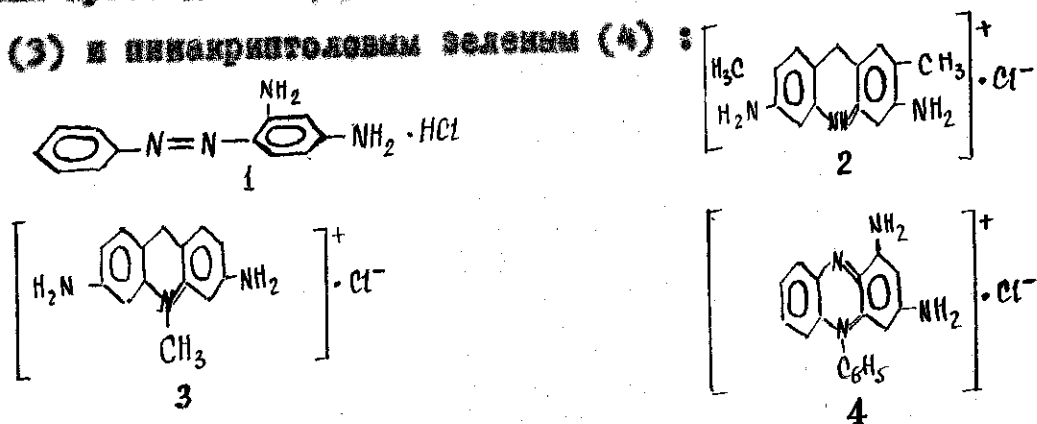
При прочих одинаковых условиях экстракция ионных ассоциатов сильно зависит от природы катиона органического реагента. По литературным данным экстракционная способность определяется основностью реагента - чем больше основность красителя, тем больше его экстракционная способность при одинаковом по модулю заряде.

Проведенные нами исследования подтверждают этот вывод, если в качестве объекта исследования выбраны реагенты одного класса, отличие в строении которых незначительно. Такие закономерности наблюдаются в рядах триарилметановых и ксантоновых красителей.

Однако, если сравнить экстракционную способность реагентов различных классов, зависимость будет значительно более сложной. Отсутствие данных распределения электронной плотности по катионам других классов не позволяет сравнить основность этих реагентов. Тем не менее нет основания полагать, что для метиленового голубого эта величина будет значительно ниже, чем, например, для акридинового оранжевого, нильского голубого А или пиренина И. В то же время экстрагируемость комплекса SbCl_6^- с метиленовым голубым значительно ниже. Об этом свидетельствует отсутствие экстракции ионного ассоциата бензолом в отличие от всех других перечисленных реактивов. С этих же позиций невозможно объяснить различие экстрагируемости соединений SbCl_6^- - иона с азокрасителями - ДТАД и ИМАМ.

Мы считаем, что величина положительного эффективного заряда красителя на участке ассоциации не является единственно-важным фактором, определяющим экстрагируемость ионных ассоциатов. Не менее важным фактором следует признать соотношение липофильности и гидрофильности экстрагируемых соединений, т.е. другими словами, соотношение их свойства к органическому растворителю - экстрагенту и к воде.

Наличие гидрофильных групп в катионах основных красителей приводит к уменьшению экстрагируемости ионных ассоциатов, образованных ими. Так, наличие неэтерифицированной гидрофильной группы - COOH у родамина С приводит к значительному ослаблению экстракции его ассоциатов. Это подтверждается также исследованием экстракции гексахлоротиобаната с катионами красителей, содержащих гидрофильные незамещенные аминогруппы. Нами исследована экстракция $SbCl_6^-$ с красителями кризелином (1), акридиновым желтым (2), трипалавином (3) и пинакриптоловым зеленым (4):



Соединения всех этих реагентов как с простыми анионами (Cl^- , Br^- , I^- и др.), так и с большими комплексными ионами ($SbCl_6^-$) экстрагируются чрезвычайно трудно и незначительно даже такими высокоактивными растворителями, как дихлорэтан, нитробензол и др.

К сожалению, критериев оценки гидрофильности, и липофильности вообще, неизвестно. В.И. Кузнецов предложил степень

гидрофильности ионов приблизительно оценивать по величине удельного заряда иона [98], однако этот критерий является слишком приближенным, чтобы им можно было оценить различие в экстрагируемости различных основных красителей.

Если несколько реагентов являются гидрофильными примерно в одинаковой степени, тогда экстрагируемость их можно оценить по величине заряда наиболее основных групп.

Для оценки экстрагируемости солей реагентов различных классов, особенно тех, которые сильно отличаются по своему строению, такой характеристики недостаточно.

Если проследить зависимость экстракции тройных комплексов сурьмы с различными реагентами от природы растворителя, то тут наблюдается следующая закономерность: экстракция усиливается с увеличением диэлектрической проницаемости экстрагента и параметра растворимости Гильдебранда. Аналогично изменяется и экстрагируемость простых солей красителей. Так, например, бензаклоретибиант одного зеленого (рис. 13) бензолом ($DH=2,28$) экстрагируется слабо, при переходе от бензола к хлороформу ($DH=4,8$), смеси бензола с нитробензолом (5:1) ($DH=7,5$) и дихлорэтану ($DH=10,4$) экстракция трехкомпонентного комплекса усиливается.

Такая закономерность особенно четкая в ряду растворителей одного класса. Например, бутилацетат (рис. 20), имеющий DH равную 5,01 экстрагирует ионные ассоциаты акридинового оранжевого сильнее, чем амилацетат ($DH=4,75$), дихлорэтан ($DH=10,4$) экстрагирует не только тройной комплекс, но в значительной степени и простую соль красителя, в то

время, как хлорбензол (ДП-5,7) экстрагирует конные ассоциаты акридинового оранжевого значительно слабее.

При экстракции гексахлорстибианата нильского голубого А смесями четыреххлористого углерода с циклогексаном (5:1), дихлорэтаном (2:1) и нитробензолом (2:1) диэлектрическая постоянная увеличивается (4,86 ; 4,92 и 6,2 соответственно). В том же порядке усиливается экстракция конных ассоциатов (рис.19).

Однако, не во всех случаях изменение экстракционной способности растворителей можно удовлетворительно объяснить изменением их диэлектрической постоянной. Так, в частности, во всех случаях наблюдается уменьшение экстракционной способности растворителей в ряду бензол > толуол > о-нол, хотя диэлектрическая постоянная при этом увеличивается.

Значительно большая, чем у бензола и его гомологов величина диэлектрической постоянной в эфирных эфирах (ДП- 4-6), однако эфиры, особенно эфиры уксусной кислоты, как правило, экстрагируют тройные комплексы сурьмы слабее, чем бензол и его гомологи (ДП-2,26-2,37). Уменьшение экстракционной способности в ряду бензол-толуол-нол эфиры уксусной кислоты коррелируется с уменьшением параметра растворимости этих экстрагентов (см. табл.3).

Кроме того, экстракционная способность растворителя зависит от его сольватирующей способности и от стерической доступности.

Можно предположить, что конные ассоциаты будут наиболее сольватироваться полярными молекулами, состоящими из минимального числа атомов и являющихся неразвет-

ленными; тогда становится понятной повышенная экстракционная способность хлороформа (ДП-4.8) по сравнению с другими галогидропроизводными, например, хлорбензолом (ДП-5.7) или хлористым бутилом (ДП-12.2) (рис. 21, 22 Б). Дихлорэтан (ДП-10.4), имеющий небольшое число атомов, экстрагирует тройные комплексы значительно сильнее, чем хлористый бутыл, имеющий более высокую диэлектрическую проницаемость, однако молекулы которого более пространственно сложны.

Одним из наиболее активных экстрагентов является нитробензол, имеющий высокую диэлектрическую постоянную (ДП-34.8), который хорошо экстрагирует даже простые соли всех исследуемых реагентов.

Несколько особо ведут себя кетоны. Несмотря на то, что диэлектрическая постоянная их большая, они экстрагируют не все тройные комплексы, что, вероятно, связано с различной липофильностью катионов красителей.

При экстракции тройных комплексов смесями растворителей часто наблюдается отклонение от аддитивности в способности к экстракции органических растворителей. В некоторых случаях, особенно при экстракции с кетонами, наблюдается синергетический эффект (рис. 29, 32, 33). При этом максимумы на экстракционных кривых возникают независимо от того, какой растворитель используется в качестве неактивного, разбавителя — бензол, четыреххлористый углерод, гексан, дибутиловый эфир и др.

Вероятно, это связано с разрушением молекулярных ассоциатов полярных растворителей при разбавлении их неполярными, что приводит к повышению их экстракционной способности

Г Л А В А У I

Состав трехкомпонентных соединений и константы диссоциации.

Состав трехкомпонентных соединений сурьмы с основными красителями определялся фотометрическими методами в экстракционном варианте. Для этой цели использовали метод изомоларных серий Остроумовского-Лоба, метод прямой линии Асмуса, метод сдвига равновесий, метод отношения тангенсов углов наклона.

В некоторых случаях для дополнительного подтверждения состава трехкомпонентных соединений был использован препаративный метод. Результаты проведенных исследований изложены ниже.

I. Состав соединений $SbCl_6^-$ с триарилметановыми красителями.

Триарилметановые красители со $SbCl_6^-$ образуют соединения с молярными отношениями $SbCl_6^- : R = 1:1$ и $SbCl_6^- : R = 1:2$ (Табл. 4).

Соединения с молярными отношениями $SbCl_6^- : R = 1:1$ образуют со $SbCl_6^-$ кристаллический фиолетовый, метиловый фиолетовый, метиловый зеленый и индийский зеленый. Эти результаты согласуются с имеющимися в литературе данными для кристаллического фиолетового и метилового фиолетового.

Бриллиантовый зеленый, малахитовый зеленый и виктория голубой 4R со $SbCl_6^-$ образуют соединения с молярными отношениями $SbCl_6^- : R = 1:2$.

В качестве примера на рис. 34 приведены данные, характеризующие состав трехкомпонентного комплекса сурьмы с викторией голубой 4R. Аналогичные результаты получены и для соединений $SbCl_6^-$ с малахитовым зеленым и бриллиантовым зеленым.

Состав экстрагирующегося соединения $SbCl_6^-$ с бриллиантовым зеленым был определен также препаративным путем после экстракции

Реактив	: Экстрагент	: $[H^+]$	: λ_{nm}	: $SbCl_6^-:R$
бриллиантовый зеленый	бензол	3 N HCl	630	1:2
малахитовый зеленый	бензол	3 N HCl	630	1:2
кристаллический фиолетовый	бензол	2 N HCl	590	1:1
метилловый фиолетовый	бензол	2 N HCl	590	1:1
викторин голубой 4R	бензол бензол+ацетат (5:1)	3N H ₂ SO ₄ 3N H ₂ SO ₄	540, 590, 610 540, 590, 610	1:2 1:2
метилловый зеленый	бензол+нитробензол (5:1)	3 N H ₂ SO ₄	630	1:1
подный зеленый	бензол+нитробензол (5:1)	3 N H ₂ SO ₄	630	1:1
родамиин С	бензол	4,5 N HCl	540	1:1
родамиин К	бензол	8 N HCl	505, 524, 540	1:1
родамиин 6К	бензол	7,5 N HCl	508, 540	1:1
пиронин К	бензол	8 N HCl	540	1:1
бутилродамиин С	о-ксилол	7 N HCl	540	1:1
акридиновый оранжевый	хлорбензол	3 N HCl	508	1:1
нильский голубой А	бензол +нитробензол (5:1)	3 N HCl 3 N HCl	630 600, 620, 644, 660	1:1 1:1
метиленовый голубой	бензол+нитробензол (5:1)	9 N H ₂ SO ₄	630	1:1
МММ	ацетат	3 N H ₂ SO ₄	610	1:1
ДТАД	бензол+дихлорэтан (2:1)	3 N H ₂ SO ₄	540	1:1 1:2
	бензол+нитробензол (5:1)	3N H ₂ SO ₄	520, 550, 560, 570	1:1 1:2
азотазон розовый 01	бензол	4 N HCl	530, 560, 570	1:1

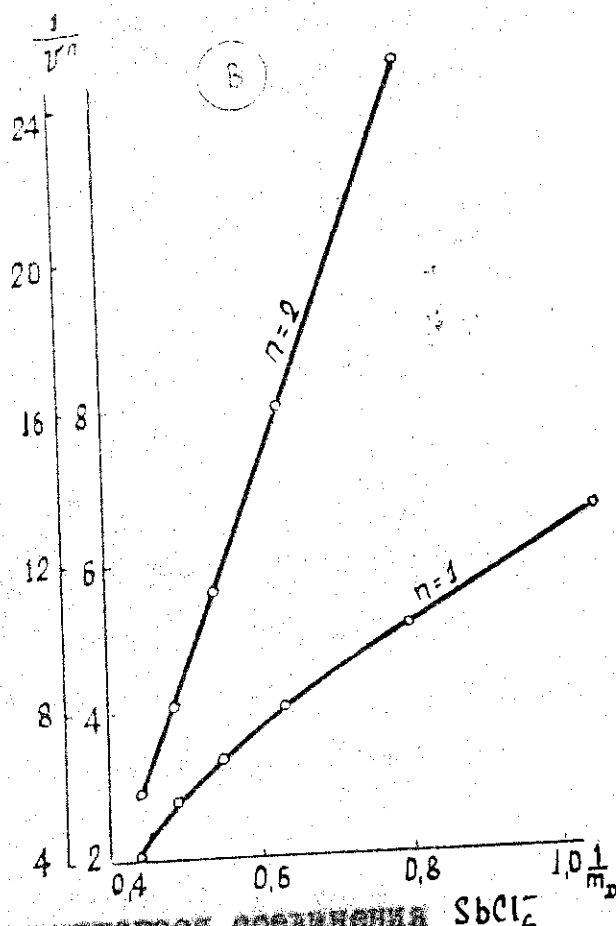
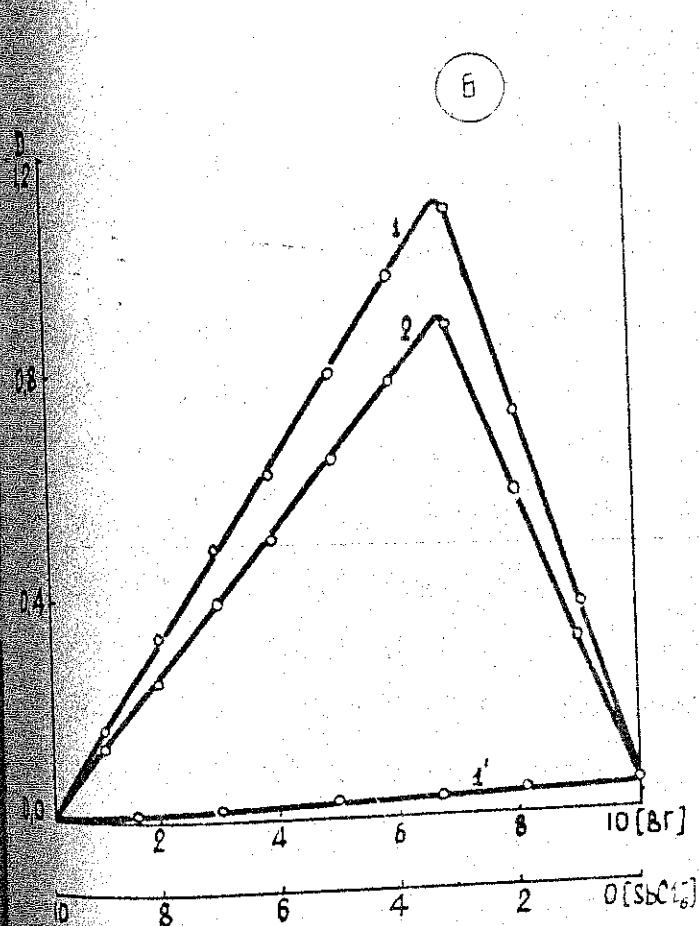
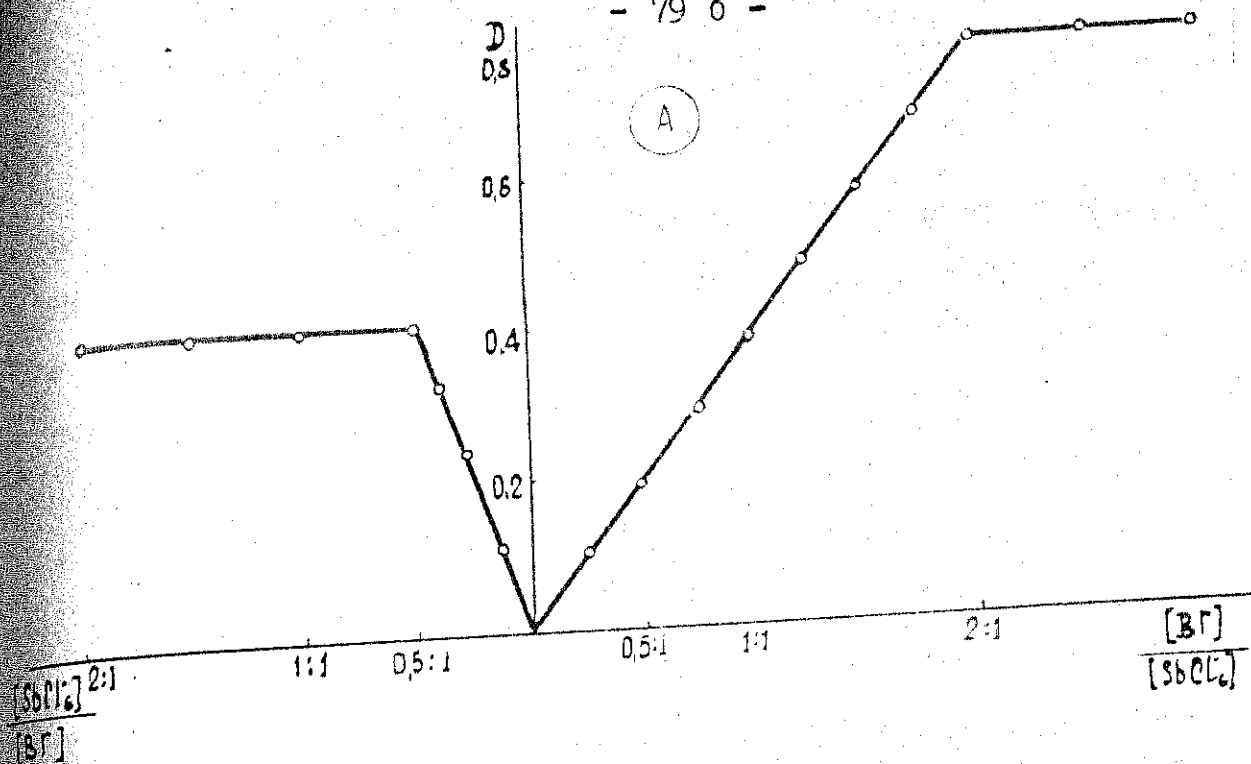


Рис. 34. Определение состава экстрагирующегося соединения $SbCl_6^-$ в векторной голубини 4R :
 А) методом молярных отношений;
 Б) методом изомолярных серий; $\lambda = 603$ (1) и 590 (2) нм;
 $[SbCl_6] + [Br] = 3,3 \cdot 10^{-4}$ н;
 В) методом Аемуса.
 $[H^+] = 3N$ по H_2SO_4 ; экстрагент - бензол; $\lambda_{эфф.} = 610$ (А, В) нм;
 $l = 0,3$ см.

его бензолом и удаления эстрагента слабым нагреванием. Полученный твердый остаток анализировали на содержание хлора, сурьмы и азота. В анализируемом остатке найдено: сурьмы — 10,35%, хлора — 21,70% и азота — 2,35%. Для соединения $SbCl_6^- : R = 1:1$ вычислено: сурьмы — 17,18%, хлора — 29,97% и азота — 3,95%, а для соединения $SbCl_6^- : R = 1:2$ вычислено: сурьмы — 10,86%, хлора — 22,14% и азота — 2,49%.

Таким образом в экстрагирующемся соединении $Sb : Cl : R = 1:7:2$ и строение его в общем виде может быть представлено формулой $[SbCl_6]R \cdot RCl$, где R — однозарядный катион бриллиантового зеленого. Повидимому, образование таких соединений обусловлено димеризацией красителей.

Состав соединений $SbCl_6^-$ с бриллиантовым зеленым, на-
лахитовым зеленым и викторин голубым 4R с молярными отношения-
ми $SbCl_6^- : R = 1:2$ может быть подтвержден также сравнением величин мо-
лярных коэффициентов трехкомпонентных комплексов в экстрактах и реа-
гентов в водных растворах. Для соединений $SbCl_6^-$ с бриллиантовым
зеленым, налахитовым зеленым и викторин голубым 4R молярные коэф-
фициенты поглощения достигают значений соответственно $12,0 \cdot 10^4$,
 $9,7 \cdot 10^4$ и $7,0 \cdot 10^4$, в то время, как для водных растворов реагентов эти
значения примерно в два раза меньше и достигают соответственно
 $5,95 \cdot 10^4$ [214], $3,44 \cdot 10^4$ [215] и $4,3 \cdot 10^4$.

2. Состав соединений $SbCl_6^-$ с роданиновыми красителями.

Все роданиновые красители образуют со $SbCl_6^-$ ассоциаты с
молярными отношениями $SbCl_6^- : R = 1:1$ /табл.4/. В качестве примера
на рис. 35 приведены данные, характеризующие состав трехкомпонентного
комплекса сурьмы с роданином К. Приведенные данные показывают, что
 $SbCl_6^-$ реагирует с роданином К в молярных отношениях $SbCl_6^- : R = 1:1$.
Для других

- 80 а -

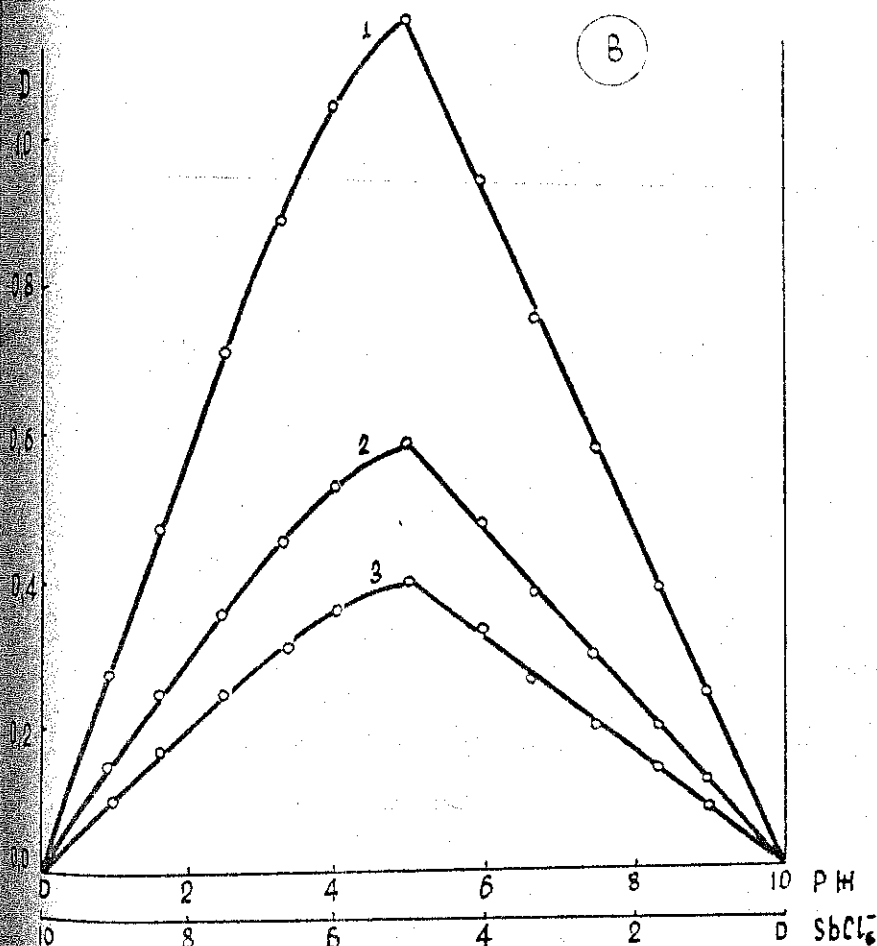
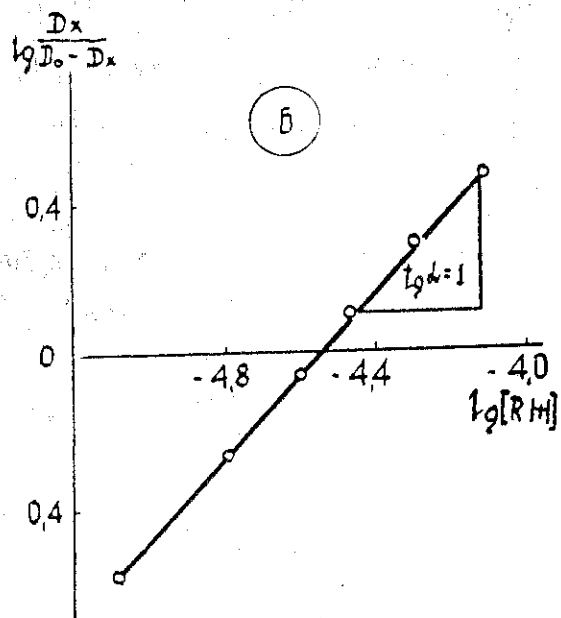
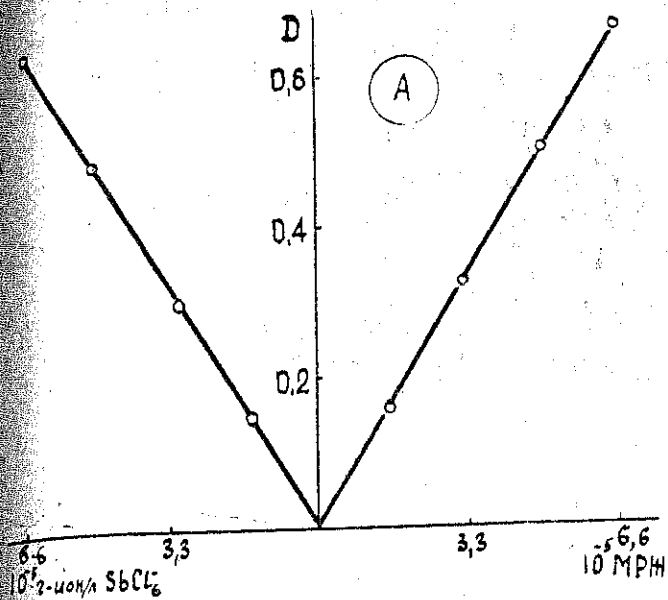


Рис. 35. Определение состава экстрагирующегося соединения $SbCl_5$ с роданином I:

А - методом отношения тангенсов углов наклона;

Б - методом сдвига равновесия;

В - методом изомольных серий при $\lambda = 524$ (1), 505 (2) и 540 (3) нм; $[SbCl_5] + [PI] = 3,3 \cdot 10^{-4}$ м;

$[H^+] = 0N$ по HCl ; экстрагент - бензол; $\lambda_{эфф.}(AB) = 510$ нм.

ксантоновых красителей получены аналогичные результаты, поэтому эти данные здесь не приводятся. Полученным нами результатам соответствуют и литературные данные для трехкомпонентного комплекса $SbCl_6^-$ с родамином С.

Величины молярных коэффициентов тройных комплексов в экстрактах (табл. 6) близки по своим значениям к величинам молярных коэффициентов поглощения реагентов в водных растворах (табл. 1).

3. Состав соединений $SbCl_6^-$ с азокрасителями.

Реагенты МММ и ДТАД реагируют со $SbCl_6^-$ различно. В первом случае в экстрагирующемся соединении молярные отношения $SbCl_6^-$: МММ = 1:1 (рис. 36). Соотношение $SbCl_6^-$ и ДТАД в экстрагируемом комплексе устанавливали методом молярных отношений и методом изомолярных серий (рис. 37). В методе молярных отношений концентрация одного компонента была постоянной и равной $3,3 \cdot 10^{-5}$ М, а концентрация второго компонента изменялась от $8,3 \cdot 10^{-6}$ до $1,6 \cdot 10^{-4}$ М.

Из приведенных данных видно, что при взаимодействии $SbCl_6^-$ - иона с ДТАД образуется два соединения, в которых молярные отношения компонентов равны 1:1 и 1:2.

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 , 44.70% краситель ; вычислено: 20.00% Sb , 34.96% Cl , 13.81% N , 45.03 краситель.

Для соединения $SbCl_6^-$: ДТАД = 1:2 найдено: 13.50% Sb , 27.40% Cl , 9.10% N , 59.05 % краситель; вычислено: 13.25% Sb , 27.02% Cl , 9.25% N , 59.68% краситель.

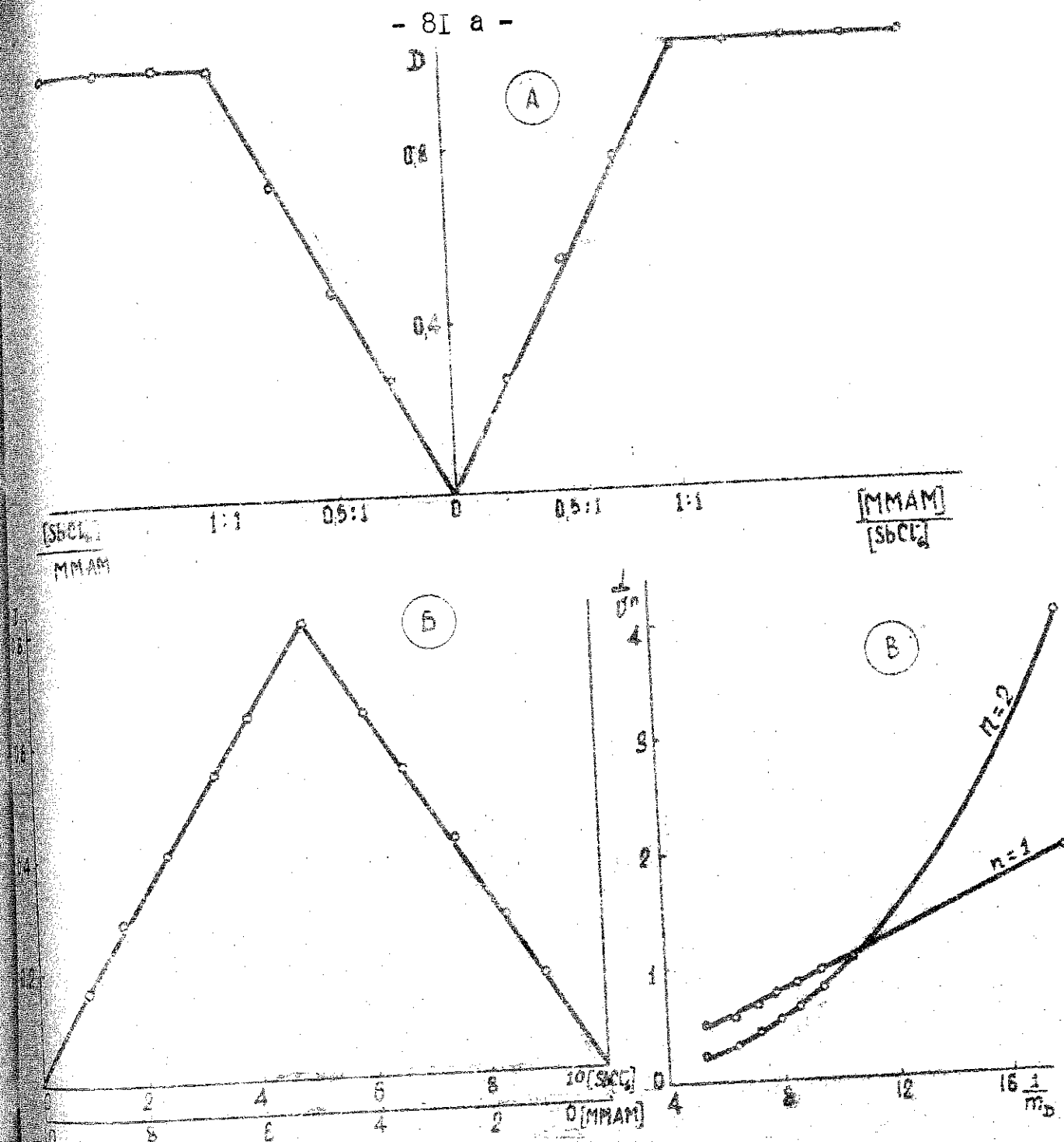


Рис. 36. Определение состава соединения $SbCl_6^-$ с MMAM:

А - методом рефракционных отношений;

Б - методом изомольных серий; $[SbCl_6^-] + [MMAM] = 3,3 \cdot 10^{-4}$ м;

В - методом Аскура.

Экстрагент - амилацетат; $[H^+]$ 3N по H_2SO_4 ; $\lambda_{эфф.} = 610$ нм.

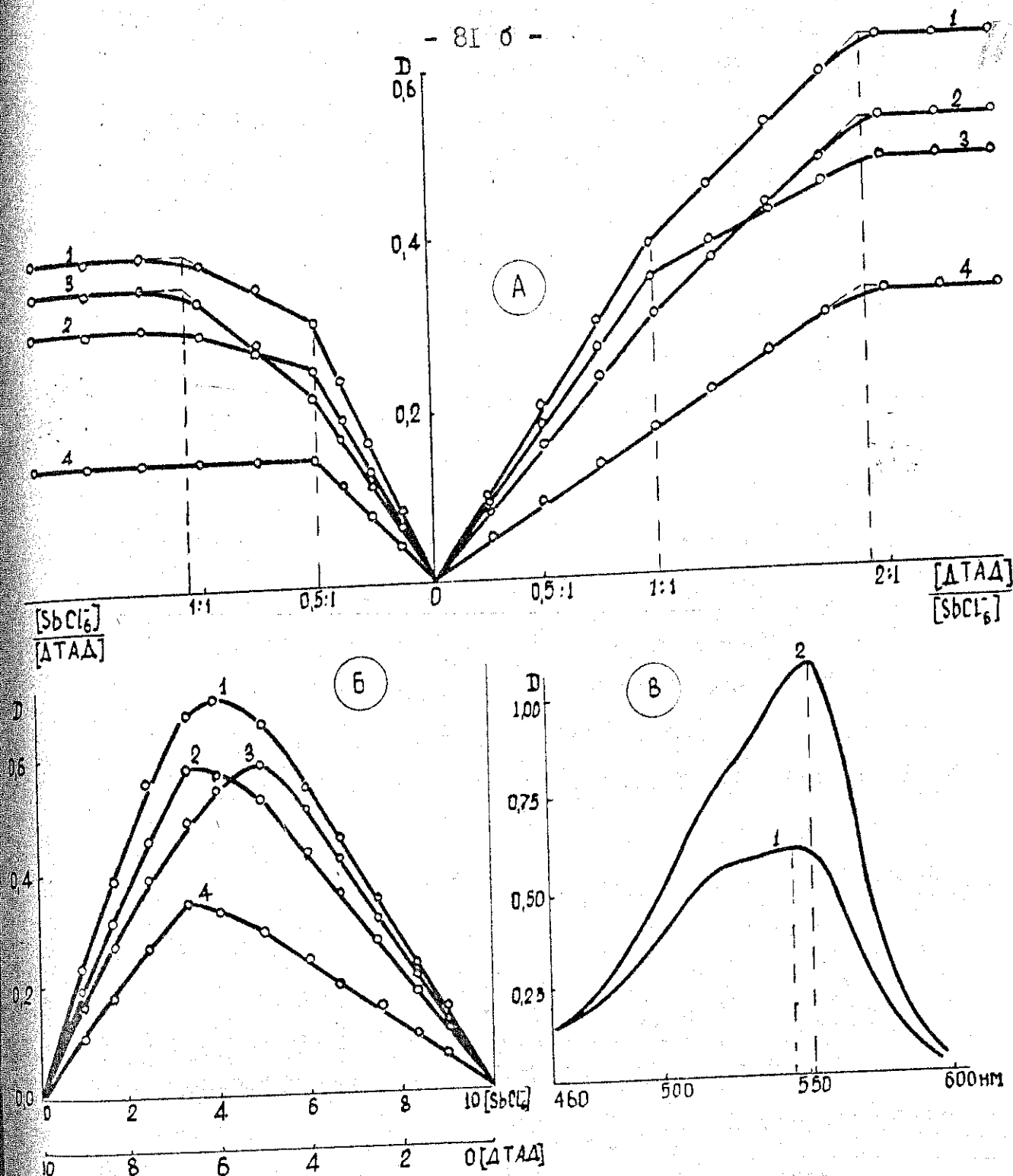


Рис. 37. Определение состава соединения $SbCl_6^-$ с $ATAD$:

А - методом молярных отношений;

Б - методом изомолярных серий; $[SbCl_6^-] + [ATAD] = 3,3 \cdot 10^{-4}$ М;

1, 2, 3, 4 - соответственно при 530, 560, 580 и 570 нм;

$[H^+] = 3N$ по H_2SO_4 ; $l = 0,1$ см;

В - спектры поглощения экстрактов комплексов оурьны (γ) различного состава:

1 - $3,33 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л $SbCl_6^-$; $1,66 \cdot 10^{-5}$ М $ATAD$;

2 - $1,66 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л $SbCl_6^-$; $1,66 \cdot 10^{-4}$ М $ATAD$;

$l = 1$ см.

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 $[SbCl_6]R \cdot RCl$, где R — однозарядный катион ДТАД.

На рис. 37 В приведены также спектры поглощения тройного комплекса, полученные при различных соотношениях $SbCl_6^-$ и реагента. При избытке в растворе $SbCl_6^-$ образуется соединение $1:1$, а при избытке реагента — соотношения $SbCl_6^- : ДТАД = 1:2$. Обе кривые имеют различный вид и максимумы их находятся соответственно при 546 и 552 нм.

4. Состав соединений $SbCl_6^-$ с азиновыми, оксазиновыми, тиазиновыми и пизининовыми красителями.

Все реагенты этой группы со $SbCl_6^-$ образует экстрагирующиеся соединения состава $1:1$. В качестве примера, на рис. 38 приведены данные определения состава соединения $SbCl_6^-$ с астрозоном розовым ФГ. Для других реагентов получены аналогичные кривые.

Соединение $SbCl_6^-$ с нильским голубым было выделено из экстракта и дополнительно анализировалось препаративным методом. В твердом остатке найдено: сурьмы — 18,20%, хлора — 33,0%, азота — 6,61%. Для соединения $SbCl_6^- : НГ = 1:1$ вычислено: сурьмы — 18,65%, хлора — 32,59%, азота — 6,44%. Эти данные подтверждают состав $1:1$, определенный фотометрическими методами.

Данные о составе ионных ассоциатов $SbCl_6^-$ с исследованными основными красителями приведены в таблице 4.

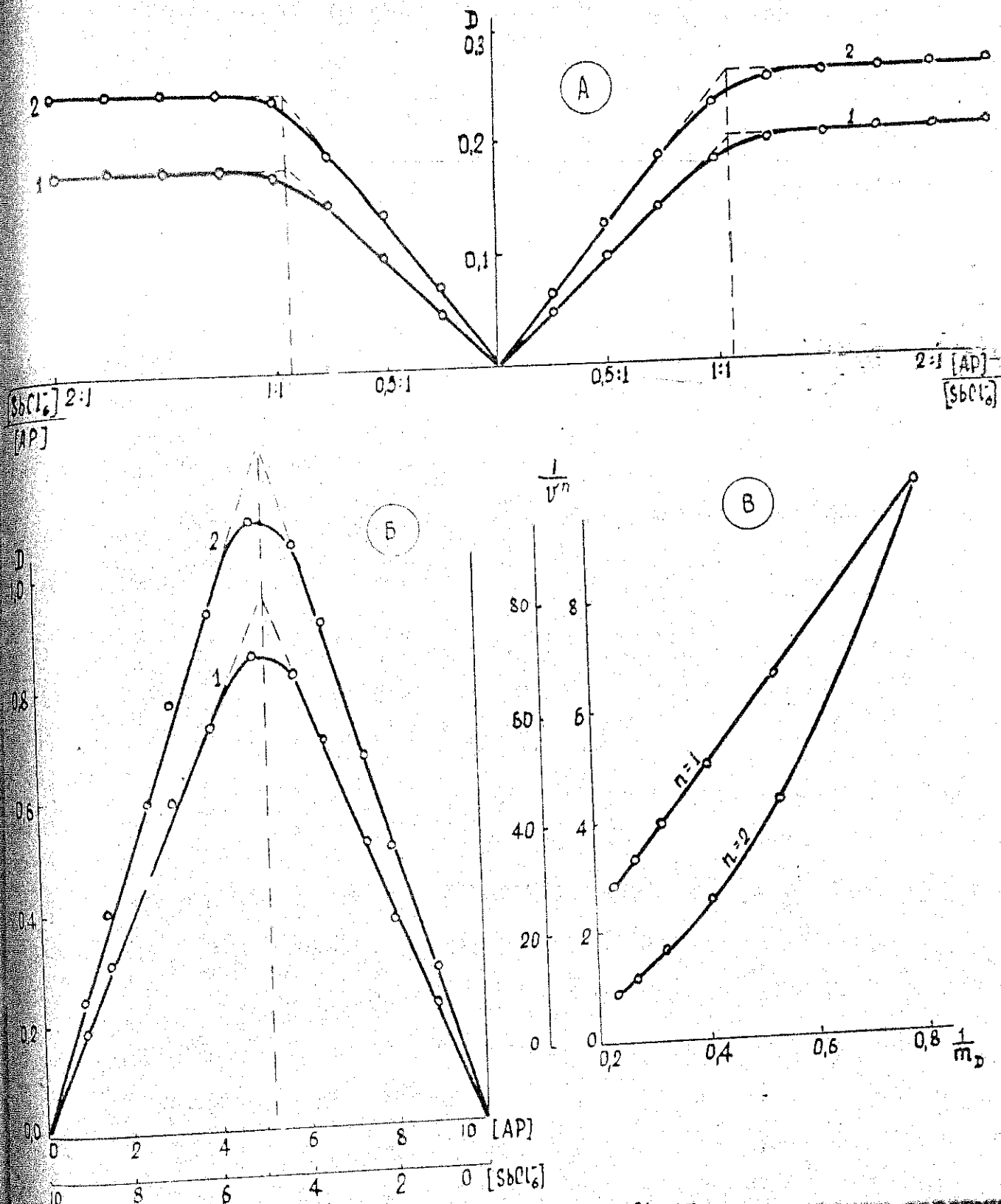


Рис. 33. Определение состава соединения $SbCl_6^-$ с азотропом розовым ФГ:

А - методом молярных отношений;

Б - методом изомолярных серий; $[SbCl_6^-] + [AP] = 3,3 \cdot 10^{-4}$ н;

В - методом Асмуса; $[SbCl_6^-] = 1 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л; $[AP] = (1,66 - 5,83) \cdot 10^{-5}$ н;

$[H^+] = 3$ N по HCl; $\lambda = 530$ (1) и 560 (2) нм.

5. Константы диссоциации ионных ассоциатов.

Для ионных ассоциатов $SbCl_6^-$ с некоторыми основными красителями были определены константы диссоциации в органической фазе. Константы диссоциации ионных ассоциатов определяли, используя отклонение от закона Бера при разбавлении окрашенных экстрактов [238] :

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

где $\Delta = \frac{D_1 - D_n}{D_1}$ - относительное уменьшение оптической плотности раствора при разбавлении в n раз.

K_g - константа диссоциации ; C - исходная концентрация ионного ассоциата. Отсюда :

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

Константы диссоциации определялись для ионных ассоциатов $SbCl_6^-$ с нильским голубым А, ДТАД и ММАМ.

Для определения констант диссоциации окрашенные экстракты разбавляли в 6 и 10 раз. Концентрацию ионного ассоциата в органической фазе рассчитывали, используя значения коэффициентов распределения сурьмы в виде тройных комплексов.

Результаты определения, приведенные в таблице 5, показывают, что $SbCl_6^-$ с основными реагентами образует довольно прочные ионные ассоциаты.

Различные значения констант диссоциации также подтверждают существование одновременно двух соединений $SbCl_6^-$ с реагентом ДТАД.

Определение констант диссоциации соединений

$SbCl_5$ с основными красителями.

Таблица 5

Реактив	Экстрагент	D_1 $l_1 = 0,5 \text{ см}$	D_2 $l_2 = 3 \text{ см}$	D_3 $l_3 = 5 \text{ см}$	$\Delta_1 = \frac{D_1 - D_2}{D_1}$	$\Delta_2 = \frac{D_1 - D_3}{D_1}$	$K_{\text{ср.}}$	
Пильский голубой А	бензол+циклогексанон (5:1)	0,520	0,480	-	0,04	-	$4,65 \cdot 10^{-8}$	
		0,520	0,470	-	0,05	-		
		0,520	0,490	-	0,03	-		
	+циклогексанон (5:1)	0,455	0,405	-	0,050	-	$6,2 \cdot 10^{-8}$	
		0,450	0,405	-	0,045	-		
		0,450	0,410	-	0,040	-		
: ДТАД = 1:2								
ДТАД	бензол + нитробензол (5:1)	0,560	0,535	-	0,025	-	$2,26 \cdot 10^{-8}$	
		0,560	0,525	-	0,035	-		
		0,560	0,530	-	0,030	-		
	: ДТАД = 1:1							
		0,285	0,283	-	0,002	-	$2,83 \cdot 10^{-8}$	
		0,283	0,281	-	0,002	-		
0,284		0,282	-	0,002	-			
хлорбензол								
	: ДТАД = 1:2	0,515	0,495	-	0,02	-	$1,38 \cdot 10^{-8}$	
		0,520	0,500	-	0,02	-		
		0,520	0,495	-	0,025	-		
	: ДТАД = 1:1							
		0,280	-	0,273	-	0,003	$2,67 \cdot 10^{-9}$	
		0,280	-	0,272	-	0,003		
0,280		-	0,272	-	0,007			
ММАМ	ацетат	0,600	0,570	-	0,03	-	$1,77 \cdot 10^{-8}$	
		0,600	0,580	-	0,02	-		
		0,600	0,560	-	0,04	-		
	изобутилацетат	0,600	-	0,530	-	0,07	$5,39 \cdot 10^{-8}$	
		0,600	-	0,525	-	0,075		
		0,600	-	0,520	-	0,080		

Спектрофотометрические характеристики окрашенных
трехкомпонентных комплексов сурьмы.

Спектры поглощения экстрактов ионных ассоциатов с основными красителями, как правило, имеют такой же вид, как и спектры поглощения водных растворов реагентов. Однако, часто максимумы поглощения экстрактов тройных комплексов по сравнению с максимумами поглощения водных растворов реагентов сдвинуты на небольшую величину (~ 20 нм) в длинноволновую область. Этот сдвиг, вероятно, связан с эффектом сольватохромии [239].

Аналогия спектров поглощения экстрактов тройных комплексов и водных растворов реагентов свидетельствует о том, что в процессе образования тройных комплексов электронная структура реагентов не нарушается. Таким образом, процесс образования тройных комплексов, как правило, является типичным солеобразованием.

Однако, в некоторых случаях наблюдаются отклонения. Так, реагент ДТАД со $SbCl_6^-$ образует два соединения с молярными соотношениями $SbCl_6^- : R \approx 1:1$ и $1:2$. В этом случае при переходе от соединения $1:1$ к соединению $1:2$ спектр поглощения изменяется и максимум поглощения сдвигается в более длинноволновую сторону с 546 нм до 552 нм (рис. 37б). Изменение спектра поглощения свидетельствует о некотором изменении электронного строения соединения. Можно предположить, что при образовании тройных комплексов, наряду с простым солеобразованием происходят и более сложные процессы. Это подтверждается анализом спектров поглощения водного раствора астразона розового ФГ и экстрактов его ассоциатов (рис. 39). Как видно из приведенных спектров, максимумы поглощения водного раствора и экстрактов простой хлоридной соли красителя находятся при 520-526 нм, в то же время максимум поглощения

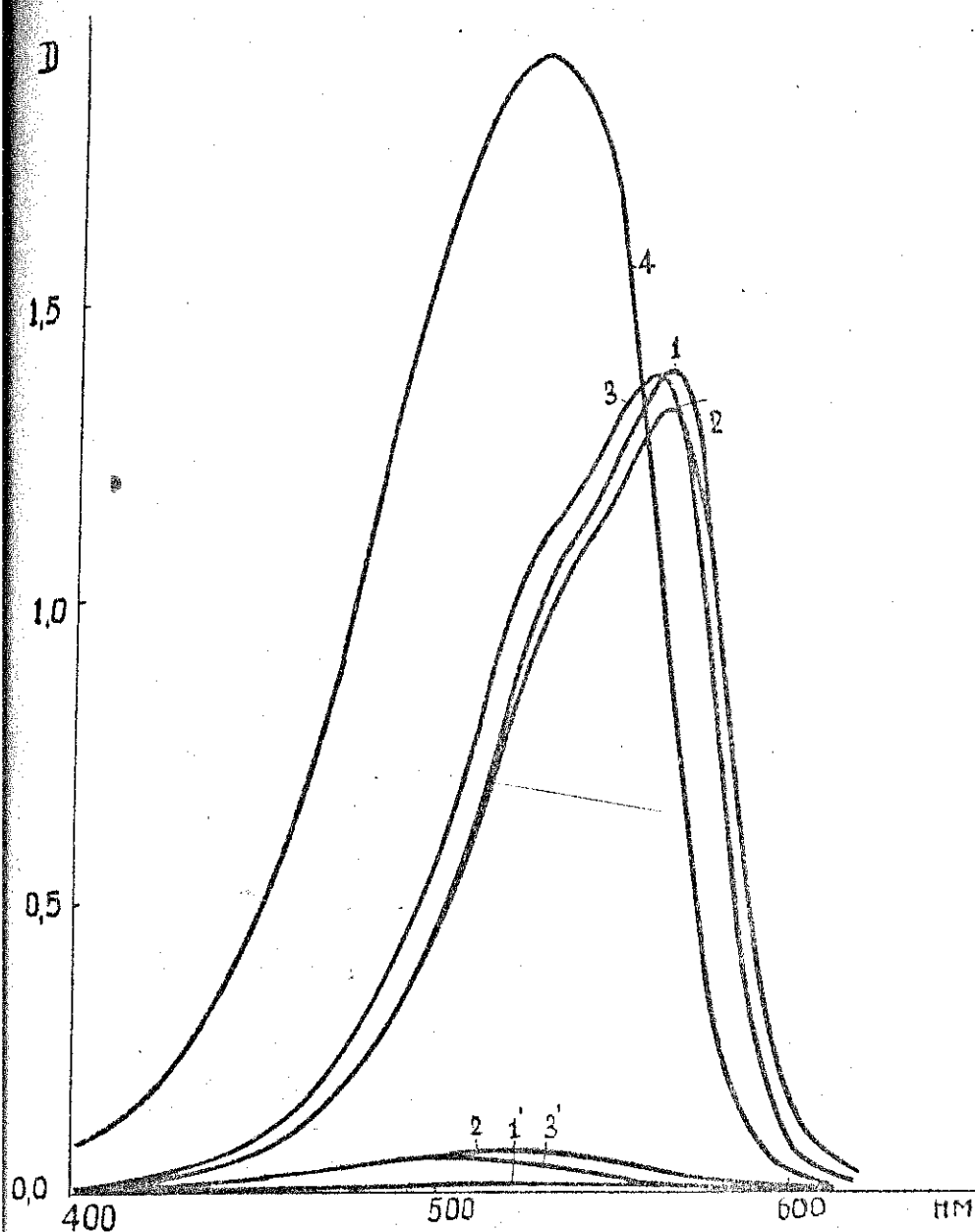


Рис. 39. Спектры поглощения экстрактов гексахлорциклопента азобен-
зена розового 6Г (I - 3) и хлорида реактива (I' - 3')
при извлечении:
I - бензолом из 3N HCl ; 2 - хлорбензолом из 6N HCl ;
3 - смесью CCl_4 с дихлорэтаном (3,3:1) из 3N HCl ;
 $[SbCl_6^-] = 1,66 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л ; $[AP] = 1,66 \cdot 10^{-4}$ и ; $l = 1$ см ;
4 - водный раствор реактива ; $[AP] = 4 \cdot 10^{-5}$ и ; $l = 1$ см.

экстремумов тройного комплекса реактива со $SbCl_6^-$ достаточно смещен на 30-34 нм и находится при 550-560 нм. Такое смещение максимума светопоглощения, по-видимому, тоже связано с изменением электронной структуры образующегося соединения.

Таким образом, хотя в большинстве случаев трехкомпонентные комплексы являются типичными ионными ассоциатами, приведенные факты исключаются из общего правила и заставляют считать, что вопрос о природе тройных комплексов не является полностью выясненным.

Большинство реагентов в своем спектре кроме основного максимума имеют еще один, который, как правило, менее выражен, чем основной и находится в более коротковолновой области. Представляло интерес выяснить природу этих максимумов.

Известно [240, 241], что органические реагенты способны к агрегации. В связи с этим нами были сняты спектры поглощения водных растворов реагентов при различной концентрации их. При этом было установлено, что длинноволновые максимумы исследуемых реагентов принадлежат мономерной форме реактивов, а коротковолновые максимумы обусловлены, как правило, димерной формой реактивов.

В качестве примера приведены спектры поглощения водных растворов роданина X (рис. 40 А). Как видно из приведенного рисунка, даже при малых концентрациях реактива ($2 \cdot 10^{-6} M$) часть его находится преимущественно в виде димера.

Агрегация при концентрациях $10^{-3} - 10^{-4} M$ характерна для всех исследуемых реагентов, за исключением ИМАМ и астрагона розового М.

Очень сильное влияние на агрегацию основных красителей в водном растворе оказывает присутствие растворенных солей. На рис. 40 Б приведены спектры поглощения водного раствора

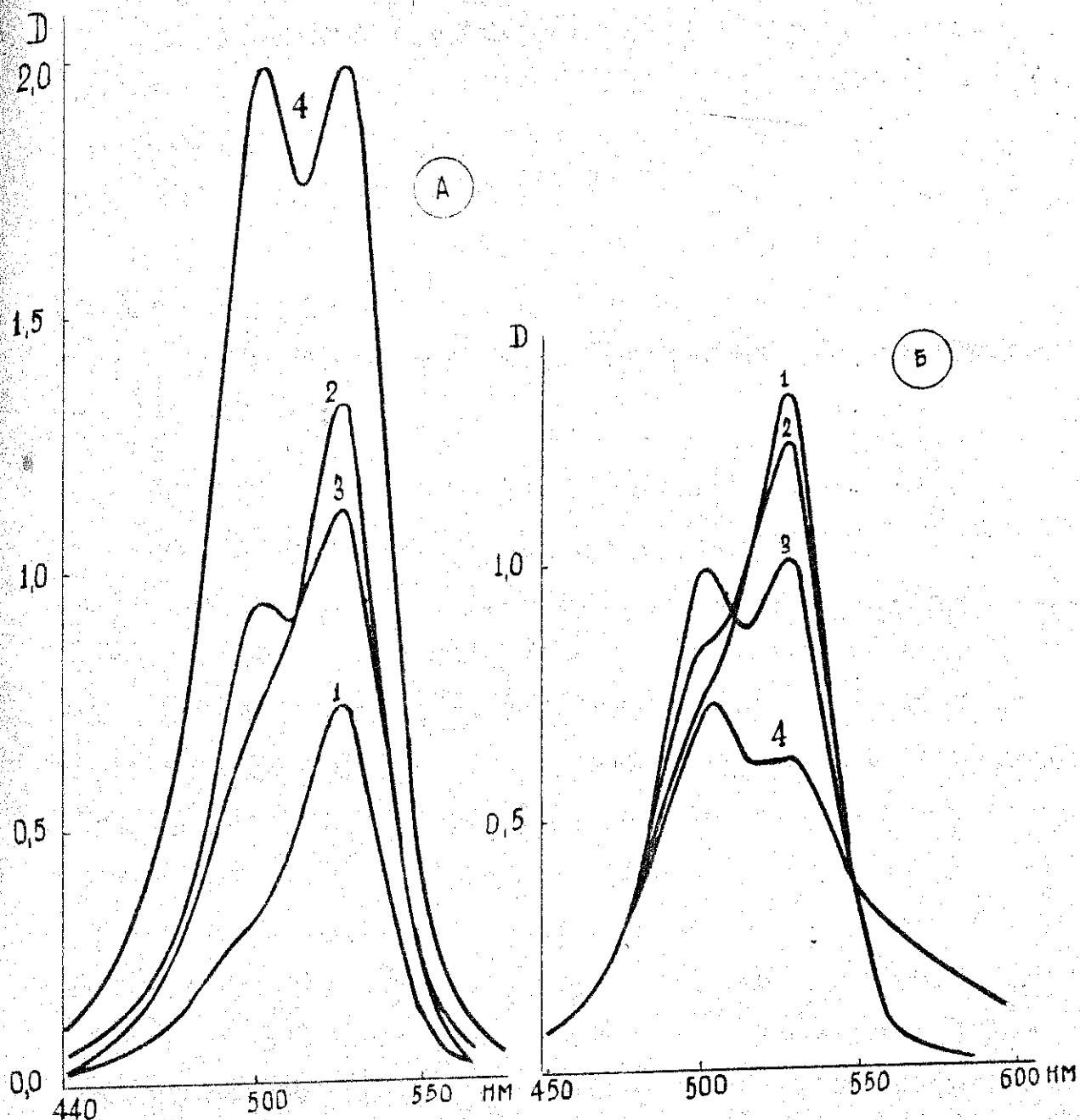


Рис. 40. Спектры поглощения водных растворов роданина X

А - при различной концентрации роданина X:

1 - $2 \cdot 10^{-6}$ M; $l = 5$ см;

2 - $2 \cdot 10^{-5}$ M; $l = 0,5$ см;

3 - $4 \cdot 10^{-5}$ M; $l = 0,1$ см;

4 - $4 \cdot 10^{-3}$ M; $l = 0,1$ см;

Б - при различной концентрации NaCl:

1 - 0; 2 - 0,5M; 3 - 2,0M; 4 - 4,0M;

$l = 0,5$ см; $[P1] = 4 \cdot 10^{-5}$ M.

родамина X при различных концентрациях NaCl . Как следует из приведенных данных, с увеличением ионной силы раствора растет полимеризация реактива и уже при $[\text{NaCl}] = 2\text{M}$ родамин X переходит преимущественно в димерную форму. Так же влияют на состояние реактивов в водном растворе и другие соли - Li_2SO_4 , MgSO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и др. Усиление полимеризации под влиянием электролитов наблюдалось нами и для других исследуемых реагентов, за исключением МИАМ и астразона розового 6Г, для которых полимеризация не характерна.

I. Спектры поглощения экстрактов трехкомпонентных комплексов сурьмы с триарилметановыми красителями.

При использовании различных экстрагентов, спектры поглощения экстрактов соединений SbCl_6^- с кристаллическим и метиловым фиолетовым имеют различный вид. В частности, спектры поглощения бензольного, толуольного и ксилольного экстрактов трехкомпонентного комплекса сурьмы с кристаллическим фиолетовым значительно отличаются от спектров поглощения при извлечении другими экстрагентами - хлорбензолом, хлороформом и др. (рис. 4Г). Имеющийся ярко выраженный максимум димерной формы кристаллического фиолетового в спектре бензольного экстракта при 550 нм исчезает при переходе от бензола к экстрагентам с более высоким значением диэлектрической постоянной. Таким образом, агрегация красителей, входящих в состав тройных комплексов, уменьшается с увеличением диэлектрической проницаемости растворителя. Подобные данные получены и при изучении спектров поглощения соединения сурьмы с метиловым фиолетовым при извлечении его различными экстрагентами. Такое явление замечено и для перрената виктория голубого

4 R [213].

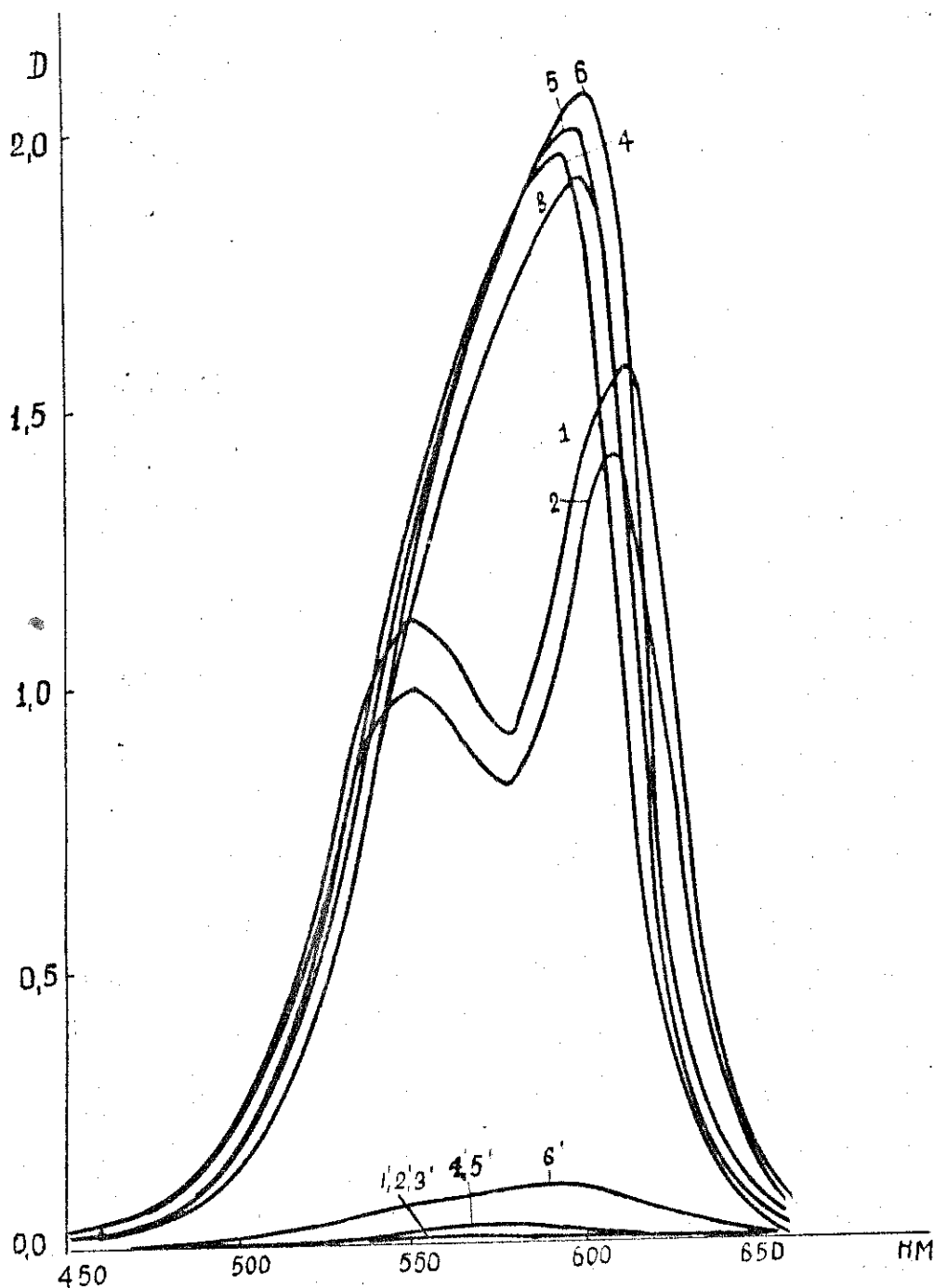


Рис. 41. Спектры поглощения экстрактов гексахлорстибната кристаллического фиолетового (I - 6) и хлорида реактива (I' - 6') при экстракции:

I - бензолом; 2 - толуолом; (из 2 N HCl); 3 - хлорбензолом (из 3 N HCl); 4 - хлороформом (из 4 N HCl); 5 - смесью бензола с дихлорэтаном (1:1) (из 3 N HCl); 6 - смесью бензола с нитробензолом (4:1) (из 3 N HCl).

$[SbCl_6^-] = 1,66 \cdot 10^{-5}$ г-мол/л; $[K^+] = 1,66 \cdot 10^{-4}$ и;

$l = 1$ см.

В то же время по имеющимся литературным данным [242] агрегация кристаллов в виде простых солей с уменьшением ДП растворителя уменьшается, т.е. наблюдается обратная зависимость.

Уменьшение димеризации реагентов, входящих в состав тройных комплексов, с увеличением ДП растворителя приводит к повышению чувствительности реакции, так как мономерная форма реагентов имеет более высокий молярный коэффициент поглощения. Поэтому молярные коэффициенты поглощения соединений сурьмы с кристаллическим и метиловым фиолетовым при экстракции их смесями бензола с нитробензолом и дихлорэтаном имеют более высокие значения, чем при экстракции бензолом, хотя степень извлечения трехкомпонентных комплексов различными экстрагентами отличается незначительно (табл. 6).

Возможно, использованием более полярного экстрагента удалось бы уменьшить димерный максимум спектра голубого 4R в ассоциате со $SbCl_6^-$ (рис. 42 А), однако это приводит к значительному усилению экстракции простой соли реагента, поэтому такие экстрагенты не использовались.

В отличие от кристаллического и метилового фиолетового в спектрах экстрактов комплексов сурьмы с бриллиантовым и малахитовым зеленым, метиловым и родным зеленым при извлечении их различными экстрагентами выраженных димерных максимумов не наблюдается.

На рис. 42 Б и 43 приведены спектры поглощения соединений $SbCl_6^-$ с метиловым зеленым и бриллиантовым зеленым при экстракции различными экстрагентами.

Кривые светопоглощения экстрактов комплекса сурьмы с малахитовым зеленым имеют такой же вид, как и приведенные на рис. 43 для бриллиантового зеленого, а спектры поглощения экстрактов гексахлоростибаната родного зеленого аналогичны

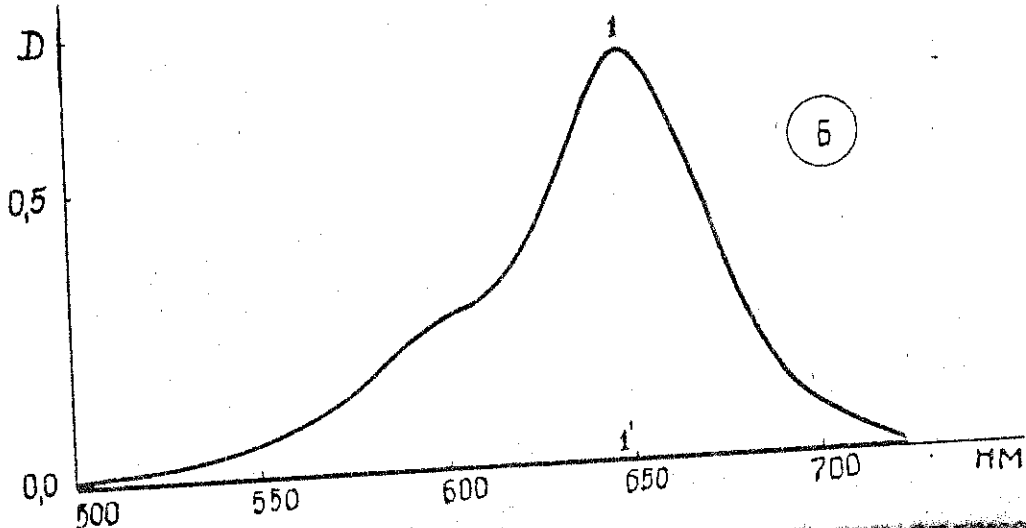
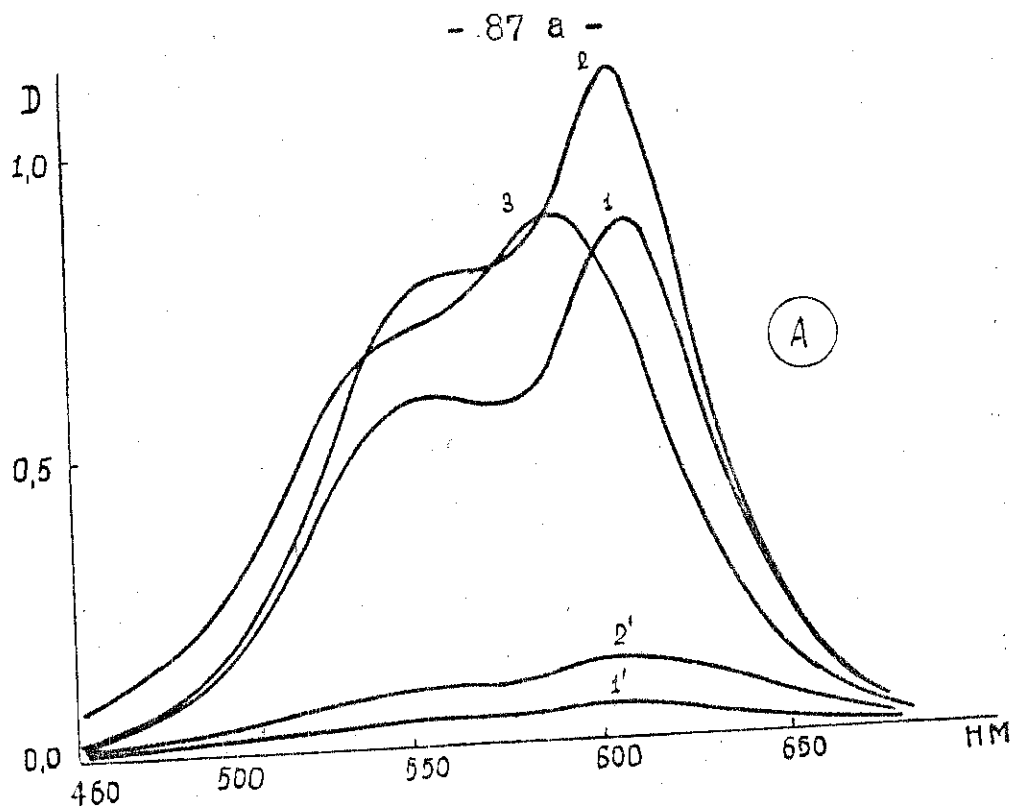


Рис. 42. Спектры поглощения экстрактов гексахлоростаннатов
жиктория голубого 4R (А) (1, 2) и метилового зеле-
ного (Б) (1) и хлоридов реактивов (1', 2') при
экстракции:

А. 1 - бензол; 2 - смесь бензола с ацетофено-
ном (10:1) $[H^+] = 9N$ по H_2SO_4 ;

Б. 1 - смесь бензола с нитробензолом (3:1);
 $[H^+] = 3N$ по H_2SO_4 ;

$[SnCl_6^{2-}] = 1,66 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л; $[R] = 1,66 \cdot 10^{-4}$ и;

$[Cl^-] = 2,5$ г-ион/л; $l = 1$ см.

3 - спектр поглощения водного раствора жиктория го-
лубого 4R. $[Br] = 4 \cdot 10^{-5}$ и; $l = 1$ см.

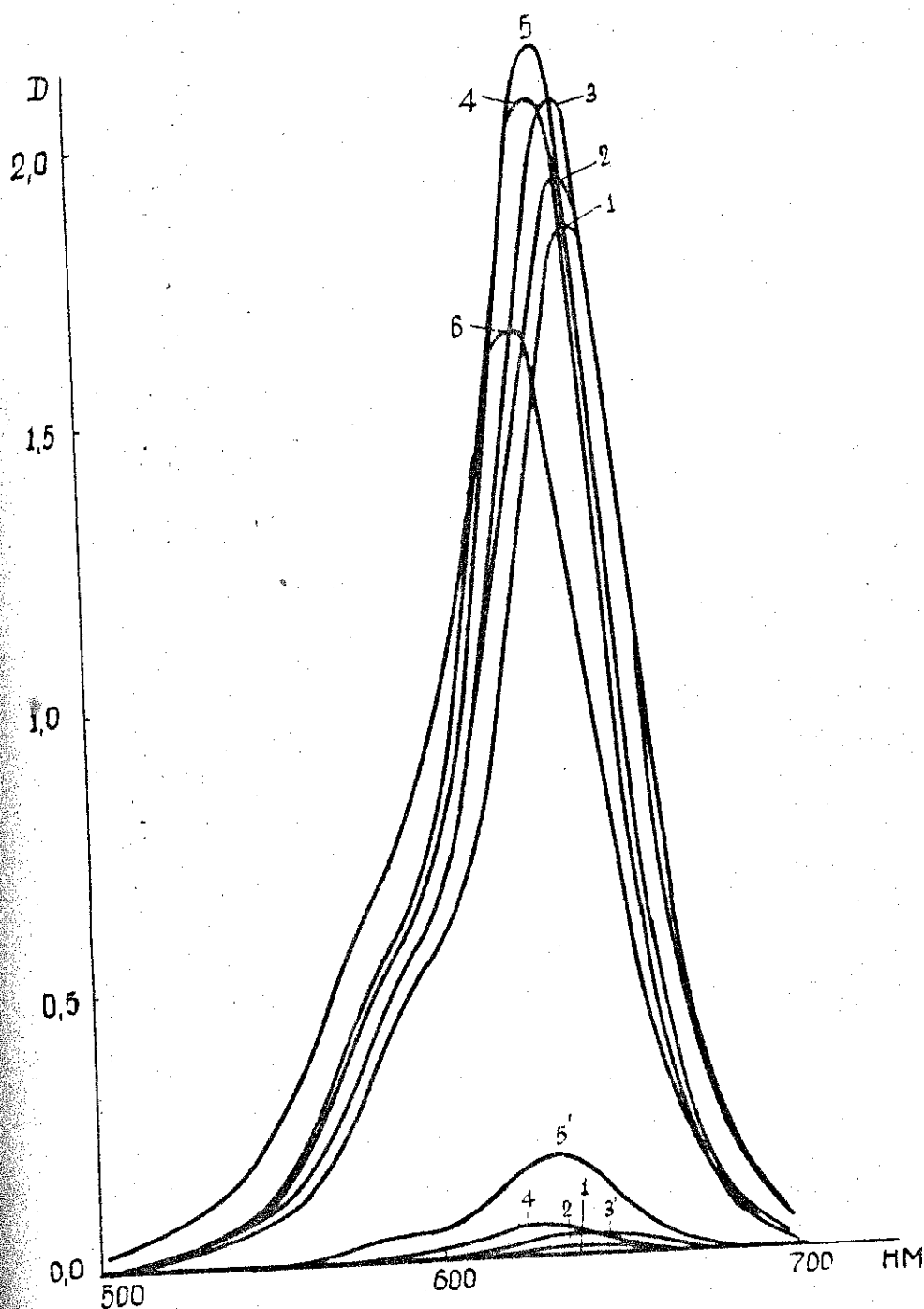


Рис. 43. Спектры поглощения экстрактов гексахлоростибаната бриллиантового зеленого (1 - 5) и хлорида реагента (1' - 5') при экстракции:

1 - бензолом (из 3N HCl);

2 - акизолом (из 3N HCl);

3 - хлорэтильным бутилом (из 3N HCl);

4 - хлорбензолом (из 3N HCl);

5 - хлороформом (из 7N HCl);

6 - водного раствора реагента; [БЗ] = $1,66 \cdot 10^{-4}$ M; $l = 1$ см.
 [SbCl₆⁻] = $1,66 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л; [БЗ] = $4 \cdot 10^{-5}$ M; $l = 1$ см.

приведенным на рис. 42 Б кривым для метилового зеленого, поэтому эти данные здесь не приводятся.

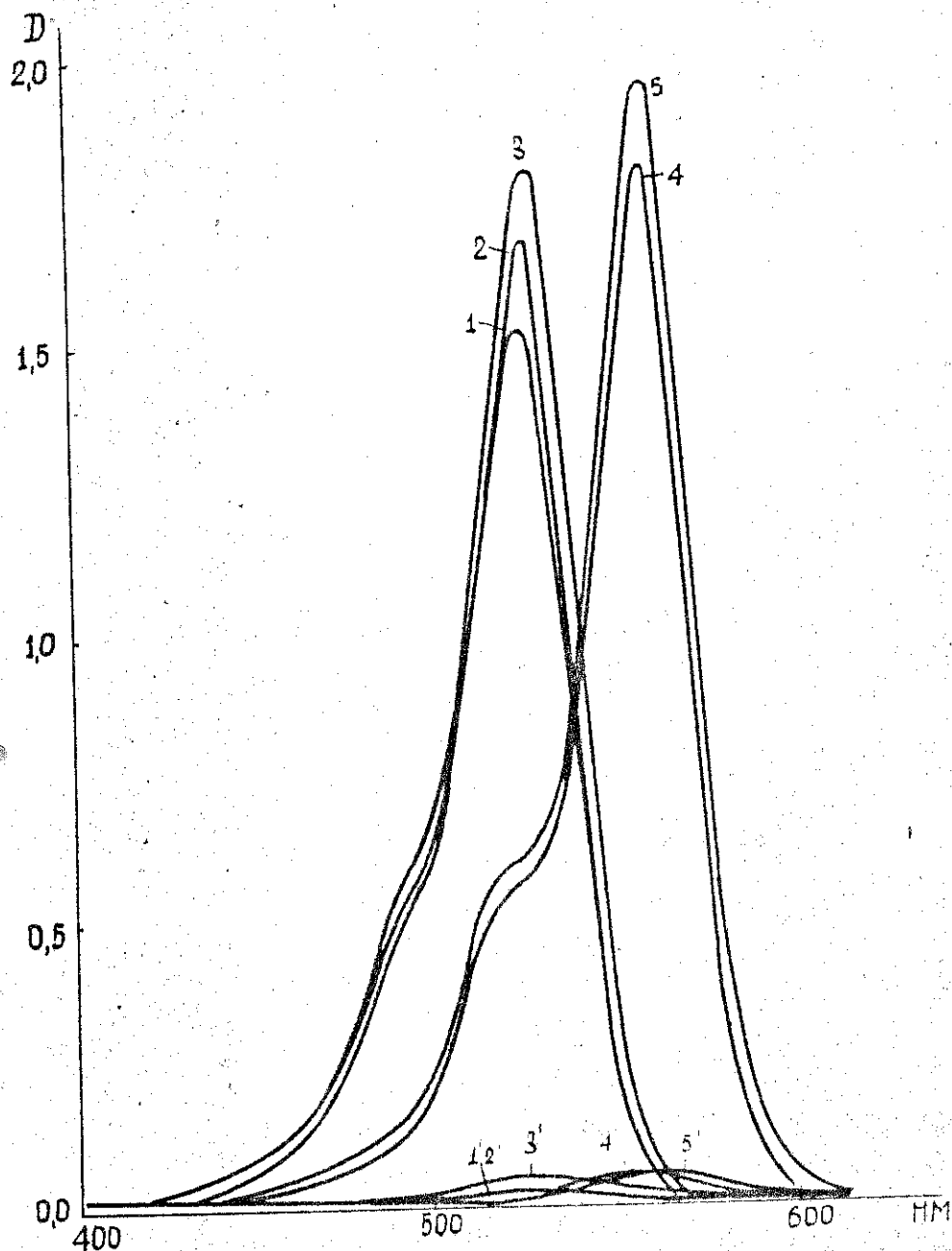
2. Спектры поглощения экстрактов трехкомпонентных комплексов сурьмы с ксантоновыми красителями.

Спектры поглощения экстрактов трехкомпонентных комплексов сурьмы с ксантоновыми красителями при извлечении лучшими экстрагентами приведены на рис. 44. В условиях экстракции тройных комплексов хлоридные соли реагентов экстрагируются незначительно.

Аналогичные кривые с небольшим сдвигом максимумов поглощения, вызванных эффектом сольватохромии, получены и при экстракции этих соединений другими растворителями, относящимися к различным классам органических соединений. Агрегация ксантоновых красителей, входящих в состав тройных комплексов сурьмы, в условиях экстракции незначительна. Интенсивность окраски экстрактов гексахлоретибианатов ксантоновых красителей усиливается с увеличением молекулярного веса реактивов в ряду пиронин Я < родамин 6Я < родамин Я ≤ родамин С < бутилродамин С.

3. Спектры поглощения экстрактов трехкомпонентных комплексов сурьмы с азиновыми, оксазиновыми и тиазиновыми красителями.

На рис. 45, 46 приведены спектры поглощения водных растворов азиридинового оранжевого, метиленового голубого и нильского голубого А, а также экстрактов соединений этих реактивов со $SbCl_6^-$. Как видно из приведенных данных, агрегация реактивов в водных растворах значительно выше, чем в экстрактах в соединениях их со $SbCl_6^-$. Особенно сильно димеризован при концентрации $4 \cdot 10^{-5}$ М нильский голубой А.



**Рис. 44. Спектры поглощения экстрактов гексахлоростаннатов
квантовыми красителями:**

- 1 - пиронина Я при экстракции смесью CCl_4 : дихлоретан (5,6 : 1);
- 2 - роданина 6Ж при экстракции смесью CCl_4 : нитробензол (16:1);
- 3 - роданина Я при экстракции смесью CCl_4 : нитробензол (16:1);
- 4 - роданина С при экстракции смесью CCl_4 : дихлоретан (2,3:1);
- 5 - бутилроданина С при экстракции смесью CCl_4 : дихлоретан (5,6:1);

1', 2', 3', 4', 5' - соответственно для хлоридов реактивов.

$[\text{H}^+] = 7\text{N}(1,2,3), 6\text{N}(5) \text{ и } 5\text{N}(4) \text{ HCl};$

$[\text{SbCl}_6^-] = 1,66 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л}; [\text{R}] = 1,66 \cdot 10^{-4} \text{ M}; l = 1 \text{ см.}$

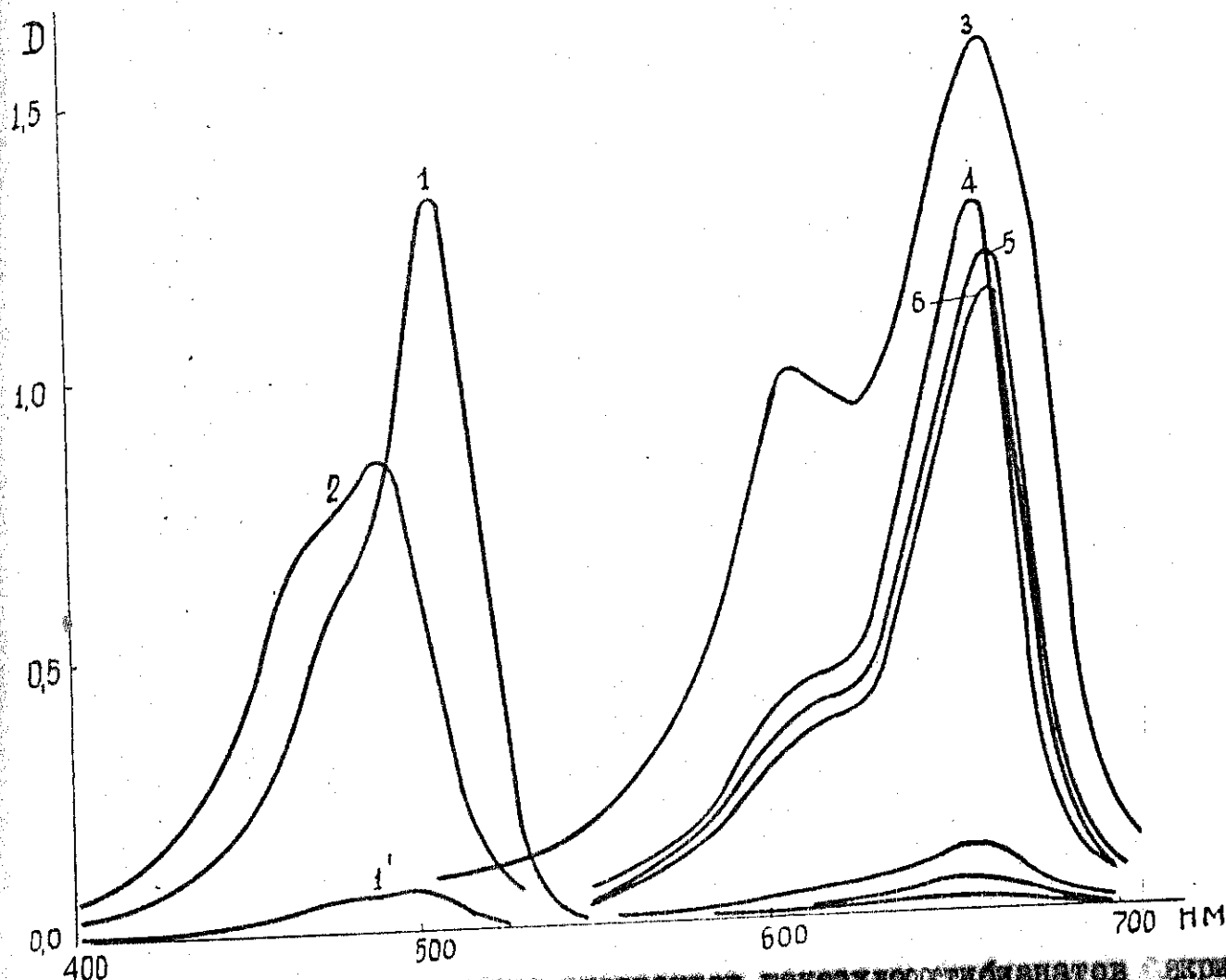


Рис. 45. Спектры поглощения экстрактов гексахлорстибианатов акри-
динового оранжевого (1) и метиленового голубого (4, 5, 6)
а также хлоридов реактивов (1, 4 - 6) при экстракции:
1, 5 - смесь бензола с нитробензолом (5:1);
4 - смесь бензола с дихлорэтаном (1:1);
6 - бромбензол;
 $[SbCl_6] = 1,66 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л; $[R] = 1,66 \cdot 10^{-4}$ и; $[Cl] = 2,5$ г-ион/л
(4, 5, 6); $l = 1$ см;
2 - спектр поглощения водного раствора акридинного
оранжевого, $[AO] = 4 \cdot 10^{-5}$ и; $l = 0,5$ см.
3 - спектр поглощения водного раствора метиленового
голубого, $[MG] = 4 \cdot 10^{-5}$ и; $l = 1$ см.

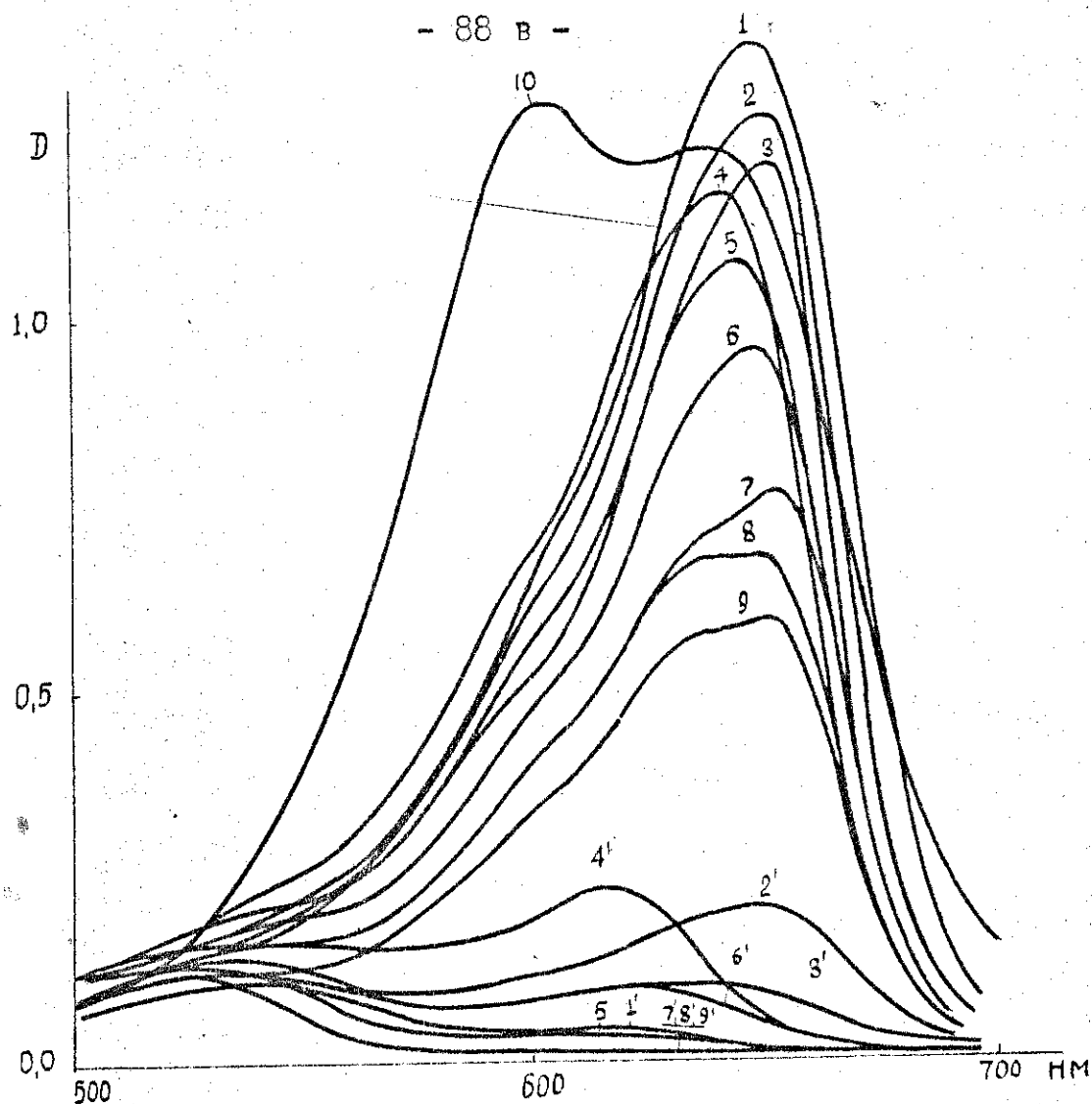


Рис. 46. Спектры поглощения экстрактов гексахлоротибианата никельского голубого А (1 - 9) и хлорида реактива (1' - 9') при экстракции:

1 - смесь бензола с нитробензолом (11:1) из 3 N HCl ;
 2 - хлорбензолом из 5 N HCl ; 3 - анизолом из 5 N HCl ;
 4 - смесь (2:1) CCl_4 с дихлорэтаном из 3 N HCl ; 5 -
 смесь (7:1) CCl_4 с нитробензолом из 3 N HCl ; 6 - смесь
 (5:1) CCl_4 с циклогексаном из 3 N HCl ; 7 - бензолом из
 3 N HCl ; 8 - толуолом из 3 N HCl ; 9 - о-ксилолом
 из 3 N HCl ;

$[\text{SbCl}_6^-] = 1,66 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л ; $[\text{H}^+] = 1,66 \cdot 10^{-4}$ м ; $l = 1$ см.
 10 - спектр поглощения водного раствора никельского голу-
 бого. $[\text{H}^+] = 4 \cdot 10^{-5}$ м ; $l = 1$ см.

В то же время в спектрах экстрактов соединений реактивов со $SbCl_6^-$ димерный максимум выражен значительно слабее. Это приводит к значительному различию молярных коэффициентов реактивов в водных растворах и тройных комплексов в экстрактах. Поэтому расчет коэффициента распределения ионных ассоциатов по величине молярного коэффициента поглощения при известном стехиометрическом коэффициенте, как это предлагалось в [184], здесь невозможен.

Спектры поглощения экстрактов гексахлоростибианата ильменского голубого А при использовании различных экстрагентов несколько отличны между собой. Это приводит к значительному различию величин молярных коэффициентов тройного комплекса в различных экстрактах.

4. Спектры поглощения экстрактов соединений $SbCl_6^-$ с азокрасителями.

Спектры поглощения водных растворов азокрасителей и экстрактов трехкомпонентных комплексов приведены на рис. 47. В водном растворе при концентрации $4 \cdot 10^{-5}$ М реактив ИМАИ находится в виде мономера (рис. 47 А). Не наблюдается второго максимума, характерного димерной формы, и в спектре амиллацетатного экстракта тройного комплекса. При использовании других экстрагентов спектральные кривые имеют аналогичный вид.

В спектре АТАД димерный максимум выражен довольно четко как в водном растворе, так и в экстрактах тройного комплекса. Максимум поглощения экстрактов комплекса при извлечении различными экстрагентами находится при 546-554 нм.

5. Спектры поглощения экстрактов соединений $SbCl_6^-$ с плавниновыми красителями.

В спектре поглощения водного раствора астразона розового 6Г наблюдается только один максимум, в то же время в

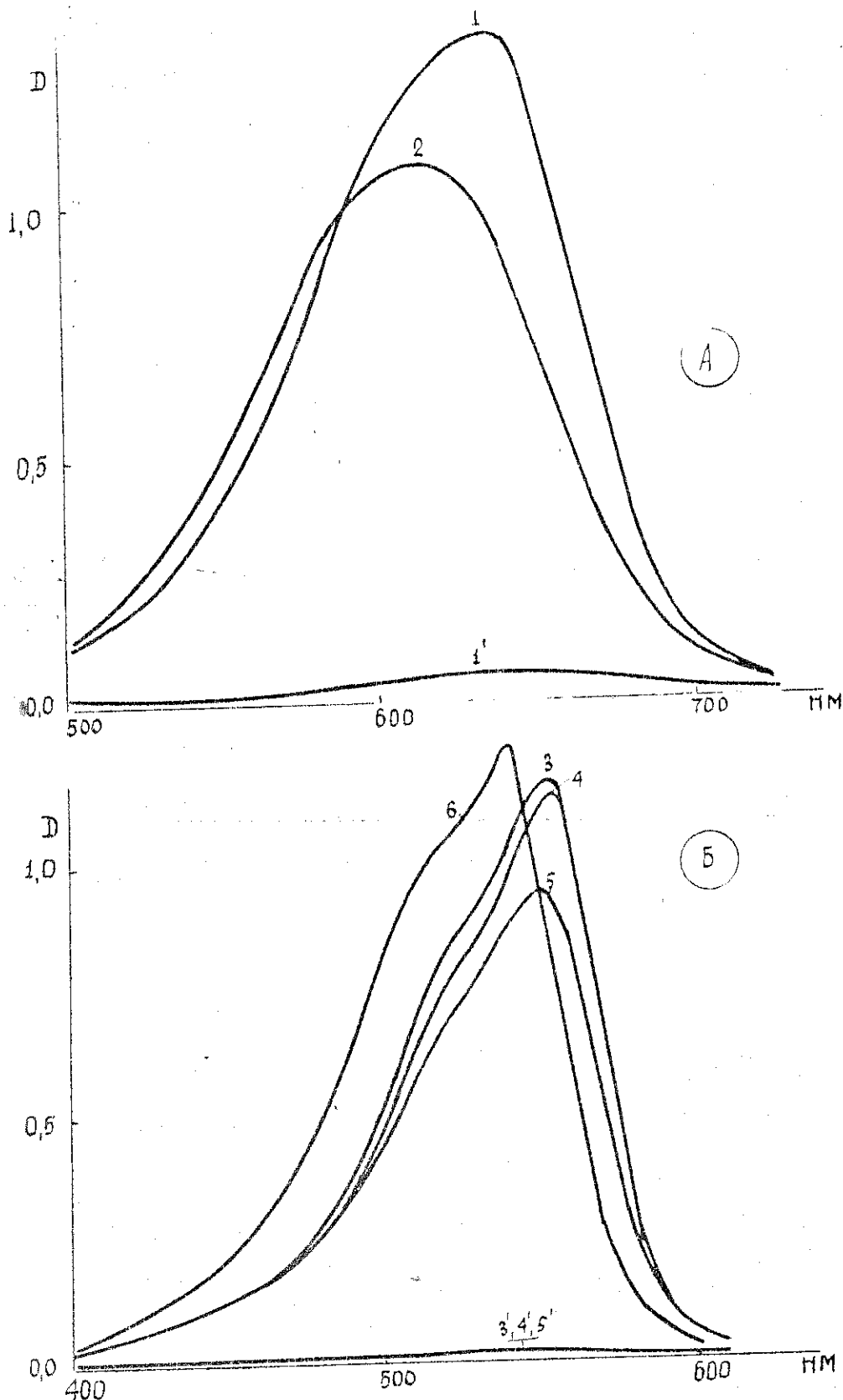


Рис. 47. Спектры поглощения экстрактов гексахлорциклопентадиена (А) и ДТАД (Б) а также хлоридов реагентов при экстракции:

1 - амиллацетатом из $3N H_2SO_4$; 2 - смесь (5:1) бензола с нитробензолом из $3N H_2SO_4$; 3 - хлорбензолом из $3N H_2SO_4$; 4 - бензолом из $3N H_2SO_4$; 5 - бензолом из $3N H_2SO_4$; 1, 3 - 5' - соответственно для хлоридов реагентов. $[SbCl_6] = 1,66 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л;

$[R] = 1,66 \cdot 10^{-4}$ М; $l = 1$ см;

2, 6 - спектры поглощения водных растворов ММАМ и ДТАД.

спектрах экотрантов тройного комплекса наблюдается два максимума, кроме основного при $\lambda = 530$ нм появляется еще более коротковолновый с $\lambda = 530$ нм, принадлежащий димерной форме (рис.39). Таким образом, еще раз наблюдается различие способности к агрегации красителей в виде простых солей и тройных комплексов.

Если простые соли реагентов в растворителях с малой ДП димеризуются незначительно, то для тройных комплексов часто наблюдается обратная зависимость.

6. Экстракция простых солей реагентов в условиях экстракции тройных комплексов сурьмы.

При экотракционно-фотометрическом определении элементов в виде тройных комплексов с основными красителями важно, чтобы в условиях экстракции тройного комплекса реагент в виде простой соли экстрагировался возможно наименьше. Лучшим экстрагентом тройного комплекса является тот, который, при прочих равных условиях, меньше извлекает простые соли реагентов, т.е. дает незначительную окраску "холостого" раствора. В качестве критерия оценки относительной экстракции простых солей реагентов в условиях экстракции трехкомпонентных комплексов может служить отношение оптической плотности экстракта комплекса к оптической плотности экстракта реагента $\left(\frac{D_K}{D_R} \right)$ [229]. Подходящими экстрагентами, по-видимому, можно считать те, при экстракции которыми оптическая плотность простых солей составляет не более 1/10 оптической плотности тройных комплексов, т.е.

$$\frac{D_K}{D_R} > 10.$$

Величины $\frac{D_K}{D_R}$ определены для всех используемых экстрагентов и приведены в табл.6. Как видно из табл.6, большинство предлагаемых нами экстрагентов вполне удовлетворяет этому требованию.

7. Чувствительность реагентов.

Чувствительность основных красителей как реагентов на $Sb(V)$ оценивали по величине молярного коэффициента поглощения экстрактов тройных комплексов сурьмы. Концентрацию тройных комплексов сурьмы в экстрактах рассчитывали, исходя из концентрации $SbCl_6^-$ в водной фазе до экстракции и используя коэффициенты распределения сурьмы (V) в виде тройных комплексов.

Молярные коэффициенты поглощения трехкомпонентных комплексов рассчитывались из спектров поглощения экстрактов. Учитывая поглощение экстрактов простой соли реагента и коэффициент распределения сурьмы при разных объемах фаз коэффициент молярного поглощения можно представить:

$$\varepsilon = \frac{\Delta(E+1)}{E \cdot C \cdot l} \quad , \text{ где}$$

Δ — разность оптических плотностей экстрактов тройного комплекса и хлорида красителя при λ_{max} комплекса,

E — коэффициент распределения тройного комплекса,

C — концентрация $SbCl_6^-$ в водной фазе до экстракции,

l — толщина фотометрируемого слоя.

Для записи спектров поглощения трехкомпонентных комплексов сурьмы при извлечении различными растворителями экстракцию проводили при соотношении фаз $V_o:V_{H_2O}=1:1$ и оптимальной кислотности водной фазы /табл. 6/.

В табл. 6 приведены значения молярных коэффициентов поглощения трехкомпонентных комплексов сурьмы при использовании различных экстрагентов.

Из полученных данных видно, что по чувствительности по

отношению к сурьме исследованные реагенты можно расположить в ряд: коантеновые $\geq$ триарилметановые $>$ цианиновые $>$ азокрасители $\approx$ оксазиновые $\approx$ азиновые $>$ тиазиновые.

Среди коантеновых красителей наибольшей чувствительностью обладает бутилродамиин С. Чувствительность коантеновых красителей по отношению к $SbCl_6^-$ уменьшается по мере уменьшения их молекулярного веса в ряду: бутилродамиин С - родамиин К - родамиин С - родамиин 6К - пиронин А.

Среди триарилметановых красителей малой чувствительностью обладают лишь двухзарядные реагенты метиловый зеленый и родный зеленый. Молярный коэффициент поглощения экстрактов соединений $SbCl_6^-$ с этими реагентами не превышает $4.4 \cdot 10^4$, в то время как для однозарядных триарилметановых красителей эта величина достигает $(6.1-12.0) \cdot 10^4$.

По чувствительности определения сурьмы триарилметановые красители располагаются в ряд: бриллиантовый зеленый $>$ кристаллический фиолетовый $>$ малахитовый зеленый $>$ метиловый фиолетовый $>$ винтория голубой 4R $>$ родный зеленый $\approx$ метиловый зеленый.

По чувствительности на сурьму лучшими реагентами среди всех изученных являются бриллиантовый зеленый, бутилродамиин С и кристаллический фиолетовый.

В. Коэффициент распределения сурьмы в виде трехкомпонентных комплексов.

Коэффициент распределения (Е) — отношение концентраций вещества в органической и водной фазе после достижения равновесия экстракции — представляет собой одну из основных характеристик экстракционных процессов.

Коэффициент распределения сурьмы при извлечении ее с основными красителями можно выразить:

$$E = \frac{[HSbCl_6]_o + [RSbCl_6]_o}{[Sb(V)]_{H_2O}}$$

где индексами 0 и H_2O обозначены соответственно органическая и водная фазы.

Так как при использовании большинства малополярных растворителей (бензола, хлороформа, хлорбензола и др.) сурьма в виде $HSbCl_6$ практически не извлекается, то коэффициент распределения сурьмы в виде тройного комплекса можно представить:

$$E = \frac{[RSbCl_6]_o}{[Sb(V)]_{H_2O}}$$

Коэффициенты распределения сурьмы в виде соединений с основными красителями были определены для всех лучших используемых экстрагентов. Определение проводили методом повторной экстракции [243,82]. С этой целью в оптимальных условиях экстракции строили калибровочный график, причем экстракцию проводили при $V_o = V_{H_2O} = 1$ 6 мл экстрагента 3-4 раза до полного извлечения сурьмы и измеряли оптическую плотность объединенных экстрактов против "холостого" опыта. Затем проводили экстракцию сурьмы в виде тройного комплекса один раз 6 мл экстрагента, доводили объем экстракта до 18-24 мл и измеряли оптическую плотность. По калибровочному графику находили количество сурьмы в органической фазе при однократной экстракции. Количество сурьмы в водной фазе определялось по разности взятого для экстракции и найденного в органическом слое при однократной экстракции. Коэффициент распределения сурьмы в виде тройного комплекса рассчитывали по формуле:

$$E = \frac{C_o}{C_{общ} - C_o}$$

где C_o и $C_{общ}$ концентрация сурьмы в органическом слое при однократной экстракции и общая концентрация сурьмы в водной

фазе до экстракции.

Результаты определения коэффициентов распределения сурьмы в виде трехкомпонентных комплексов при извлечении различными растворителями приведены в таблице 6.

Была также определена степень однократного извлечения сурьмы в виде трехкомпонентных соединений в процентах (R) при использовании различных реагентов и экстрагентов.

Приведенные в таблице 6 данные показывают, что при соотношении фаз 1:1 степень однократного извлечения сурьмы в виде трехкомпонентных соединений с различными исследуемыми реагентами составляет 63 - 99,7% .

Экстракция $SbCl_6^-$ с основными красителями.

Таблица 6

Реактив	Экстрагент	N	λ_{max}	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	E	R, %	$\frac{D_K}{D_R}$
:	:	HCl	(nm)	:	:	:	:
Ориллиантовый зеленый	бензол	3	644	10.8	39.3	97.5	108
	толуол	3	644	10.6	33.6	97.1	70
	о-ксилол	3	644	10.5	24.9	96.2	105
	хлороформ	7	634	11.7	48.0	98	11
	хлорбензол	3	640	12.0	14.1	93	51
	анизол	3	640	11.5	14.0	93	95
	хлористый бутыл	3	632	11.9	21.3	95.6	34
Малахитовый зеленый	бензол	3	636	7.6	16.3	94.2	12.8
	толуол	3	636	7.2	14.1	93.3	120
	о-ксилол	2	636	6.1	10.0	90.9	101
	хлороформ	7	626	9.7	16.2	94.1	42
	хлорбензол	3	626	8.3	39.3	97.5	13
	анизол	3	636	9.4	15	93.6	41
	хлористый бутыл	3	624	9.0	14.6	93.4	38
Кристаллический фиолетовый	бензол	2	610	9.3	19	95.9	155
	толуол	2	608	8.4	14	93.3	140
	хлорбензол	3	598	11.2	80	98.7	188
	хлороформ	4	592	11.5	120	99.0	97
	бензол+дихлор- этан(1:1)	3	596	11.8	240	99.5	100
	бензол+нитро- бензол(4:1)	3	600	11.6	240	99.5	20
	метилловый	2	608	5.4	13.5	92.5	90
Фиолетовый	толуол	2	608	4.8	10.0	90.9	80
	хлорбензол	3	596	8.2	67	98.5	130
	хлороформ	4	590	8.0	78	98.7	32

Реактив	Экстрагент	N HCl	λ_{max} (nm)	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	E	R, %	$\frac{D_K}{D_R}$
	бензол+дихлор- этан(1:1)	3	594	8.8	120	99.1	75
	бензол+нитро- бензол(4:1)	3	598	9.5	290	99.6	41
викторин голубой	бензол	9 NH ₂ SO ₄	610	6.1*	3.8	79.0	10.6
4 R	бензол+бро- мистый изо- амил(10:1)	—	608	6.2*	9.0	90.0	13.5
	бензол+хло- ристый гексил (10:1)	—	608	6.4*	11.0	91.0	9.1
	бензол+амид- ацетат(5:1)	—	608	6.38*	14.1	91.0	14.2
	бензол+ацето- фенон(10:1)	—	608	6.37*	11.0	91.0	14.0
	бензол+изобу- тилбензоат (5:1)	—	608	7.0*	9.9	90.0	14.3
морилловый	хлороформ	2 N H ₂ SO ₄	648	3.8	10.0	91.0	42
зеленый	дихлорэтан	2 N H ₂ SO ₄	650	3.9	8.0	90.0	48
	бензол+нитро- бензол(5:1)	3 N H ₂ SO ₄	650	3.9	15.5	94.0	62
нодний	хлороформ	2 N H ₂ SO ₄	650	3.9	8.9	89.8	75
зеленый	дихлорэтан	2 N H ₂ SO ₄	650	3.8	7.5	88.5	65
	бензол+нит- робензол (5:1)	3 N H ₂ SO ₄	650	4.4	14.0	93.0	63
родамиин С	бензол	5	566	10.0	12.2	92.3	80
	голубой	4	566	9.7	11.5	92.0	77
	о-ксилол	4	566	8.9	10.0	90.0	136
	CCl ₄ +дихлор- этан(2.3:1)	5	560	10.8	18.6	95.7	29
	CCl ₄ +цикло- гексанон (5:1)	5	560	10.2	11.5	92.0	52

Реактив	Экстрагент	N HCl	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	E	R, %	$\frac{D_K}{D_R}$
	CCl_4 + метилбутилкетон (3:1)	5	560	10.3	12.2	92.3	85
	CCl_4 + нитробензол (5,6:1)	5	560	10.1	24.9	96.1	16
ниролин II	бензол	8	528	9.03	10.8	90.7	47
	толуол	6	528	9.0	18.6	89.5	91
	о-ксилол	6	528	8.29	6.3	85.8	119
	CCl_4 + дихлорэтан (5,6:1)	6	526	9.55	13.0	92.8	101
	CCl_4 + циклогексанон (11:1)	6	528	9.32	13.0	92.8	142
	CCl_4 + метилбутилкетон (6,5:1)	6	528	9.2	13.0	92.8	140
	CCl_4 + нитробензол (14:1)	6	528	10.8	14.8	93.6	170
родамин 6 II	бензол	7.5	530	9.1	18.3	94.4	29
	толуол	7	530	9.0	13.9	93.3	72
	о-ксилол	7	530	8.5	9.1	88.0	128
	CCl_4 + дихлорэтан (5,6:1)	8	524	10.6	23.5	95.5	77
	CCl_4 + циклогексанон (11:1)	7	528	9.1	9.0	90.0	77
	CCl_4 + нитробензол (14:1)	8	528	10.1	24.8	95.7	55
родамин II	бензол	8	530	10.1	15.6	93.7	11.4
	толуол	7	530	10.7	13.3	93.0	40.3
	о-ксилол	7	530	9.6	10.8	91.0	75
	CCl_4 + дихлорэтан (5,6:1)	8.5	524	10.2	20.4	95.5	35
	CCl_4 + циклогексанон (11:1)	7	528	10.6	9.9	90.9	81
	CCl_4 + метилбутилкетон (6,5:1)	7	530	9.0	9.0	90.0	80.1
	CCl_4 + нитробензол (14:1)	8.5	528	11.0	19.6	95.1	44.5

Реактив	: Элюагент	: N HCl	: λ_{max} (nm)	: $\epsilon \cdot 10^{-4}$	: E	: R, %	: $\frac{D_K}{D_R}$
Бутироламин	бензол	8	568	10.75	8.6	89.5	11.6
C	толуол	8	568	10.3	8.0	88.0	16.2
	о-ксилол	8	568	10.3	7.7	87.0	28
	CCl ₄	6	563	10.1	1.4	63.0	120
	CCl ₄ +дихлорэтан (5.6:1)	8	560	11.8	31.9	97.0	46.5
	CCl ₄ +циклогексанон (11:1)	8	562	11.2	11.9	92.0	44
	CCl ₄ +метилбутил- кетон (6.5:1)	8	564	11.4	12.4	92.5	43.5
	CCl ₄ +нитробензол (14:1)	8	562	11.6	19.1	94.5	46.5
ДТАД	бензол	3 NH ₂ SO ₄	550	6.2	10	90.9	83
	толуол	-"-	550	6.1	9.5	90.4	75
	хлороформ	-"-	548	6.9	120	99.1	25
	хлорбензол	-"-	552	6.7	300	99.7	49
	хлористый бутыл	-"-	546	6.9	14.0	93.0	49
	бензол+нитро- бензол(5:1)	-"-	552	6.8	250	99.6	33
	бензол+дихлор- этан (2:1)	-"-	550	6.7	240	99.6	98
ИМАМ	амилацетат	3	630	7.08	12.8	95.0	35
	изобутилацетат	3	628	6.6	10.0	91.0	15
	бутилацетат	3	630	7.2	6.1	86.0	12
	бензол+этил- бензоат(2:1)	3	640	6.2	7.0	87.7	6
акридиновый	бензол	3	510	7.6	9	90	200
оранжевый	хлорбензол	3	508	8.0	18	95	22
	бензол+нитро- бензол(5:1)	3	507	8.1	19	95	23

Реактив	Диспергент	N HCl	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	E	R, %	$\frac{D_k}{D_R}$
нильский	бензол	3	658	6.7*	18.5	95.0	56
голубой	толуол	3	654	6.2	15.0	93.8	101
А	о-ксилол	3	654	6.1	9.0	90.0	96
	анизол	5	654	8.3	10.0	90.9	26
	хлороформ	8	648	5.8	3.6	77.6	8.3
	хлорбензол	5	654	8.7*	67	98.5	125
	ацетат	1	640	7.3	115	99.2	43
	бензол+нитробензол (11:1)	3	648	8.0	240	99.5	29
	бензол+ацетилацетон (5:1)	3	650	8.3	240	99.5	29
	бензол+ацетоуксус- ный эфир(5:1)	3	652	8.3	47.4	98.0	46
	бензол+циклогексанон (5:1)	3	650	8.5*	400	99.7	49
	бензол+дихлорэтан (11:1)	3	654	7.4	43.4	98.0	32
	CCl ₄ +дихлорэтан (2:1)	3	642	7.4	43.4	98.0	32
	CCl ₄ +ацетоуксусный эфир(3:1)	3	642	7.4	-	-	32
	CCl ₄ +циклогексанон (3:1)	3	644	7.2	240	99.5	31
	CCl ₄ +нитробензол (7:1)	3	648	7.4	39	97.5	31
метиленовый	хлороформ	9NH ₂ SO ₄	654	5.03*	14.8	93.8	25
голубой	хлорбензол	-"-	662	6.1*	13.0	93.0	31
	бромбензол	-"-	666	6.81*	15.0	93.9	22.2
	бромистый этил	-"-	658	5.6*	27.0	96.4	19
	бензол+нитро- бензол(5:1)	-"-	666	6.9*	180	99.3	23.2
	бензол+дихлорэтан (1:1)	-"-	662	7.0*	120	99.1	11.4
астрозон	бензол	4	560	8.2	120	99.1	69
розовый ФГ	толуол	3	560	8.0	100	99.0	65
	о-ксилол	3	560	7.8	83	98.7	62
	CCl ₄ +дихлорэтан (3.8:1)	3	552	8.1	120	99.1	46
	CCl ₄ +нитробензол (6.5:1)	3	552	7.2	108	99.0	31

Реактив	Растворитель	N HCl	$\lambda_{\max}$ (нм)	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	E	R, %	$\frac{D_k}{D_R}$
	CCl ₄ + ацетофенон (5:1)	3	552	6.5	105	99.0	22
	хлорбензол	6	560	7.8	100	99.0	27

* ранее были приведены какущиеся величины молярных коэффициентов поглощения.

Вопросы селективности при экстракции $SbCl_6^-$ основными красителями.

С катионами основных красителей экстрагирующиеся ионные ассоциаты могут в определенных условиях образовывать многие анионы, имеющие невысокий заряд. Сюда относятся анионы комплексных металлгалогенных и роданидных кислот сурьмы, золота, галлия, таллия, железа, висмута, ртути, бора, селена, теллура, кадмия, цинка, олова, платиновых металлов типа $[MeAn_m]^-$ или $[MeAn_m]^{2-}$ а также анионы кислородсодержащих кислот, как NO_3^- , ReO_4^- , ClO_4^- и др., и даже однозарядные анионы SCN^- , J^- , Bu^- и т.д.

В условиях образования $[SbCl_6]^-$ -иона могут также образовываться комплексные анионы $[AuCl_4]^-$, $[TlCl_4]^-$, $[GaCl_4]^-$, $[FeCl_4]^-$, $[InCl_4]^-$, $[HgCl_4]^{2-}$, $[FeCl_6]^{2-}$, $[SnCl_6]^{2-}$, $[GeCl_6]^{2-}$ и другие хлоридные комплексы, которые с основными реагентами могут давать экстрагирующиеся соединения аналогично иону $[SbCl_6]^-$. Поэтому при экстракционно-фотометрическом определении сурьмы мешающими элементами прежде всего являются золото, таллий, галлий, железо, индий, ртуть, олово и теллур.

Повышение селективности основных красителей можно достигнуть: регулированием кислотности водной фазы; подбором соответствующего растворителя и реактива; подбором соответствующего адденда (Cl^- , Bu^- , J^- , SCN^- , F^- и т.д.) и регулированием его концентрации; изменением валентности мешающего иона (например, при определении галлия восстанавливают $Sb(V)$ и $Tl(III)$ до $Sb(III)$ и $Tl(I)$ при помощи $FeCl_3$, аскорбиновой кислоты и др.) и связыванием мешающего элемента в комплекс, не образующий экстрагируемых ионных ассоциатов с основными красителями (например, $Fe(III)$ связывают

фосфорной кислотой или пиросульфатом. W(VI) и Mo(VI) при определении Re(VII) связывают тартрат- или оксалат-ионом).

Для повышения селективности экстракционно-фотометрического определения сурьмы нами изучены три первых из этих приемов, а также маскирующие и комплексообразующие средства.

Была исследована экстракция различными экстрагентами $AuCl_4^-$, $PbCl_4^{2-}$, $GaCl_4^-$, $FeCl_4^-$, $InCl_4^-$ и $HgCl_4^{2-}$ в условиях экстракции комплексов сурьмы с реагентами различных классов. Исследовано также влияние посторонних катионов, анионов и маскирующих веществ на экстракцию трехкомпонентных соединений сурьмы. Определены допустимые количества посторонних элементов при экстракционно-фотометрических определениях сурьмы. Допустимым количеством постороннего элемента считали такое, при котором оптическая плотность экстрактов трехкомпонентных соединений сурьмы изменялась не более, чем на $\pm 3\%$.

1. Изучение селективности триарилметановых красителей.

Однозарядные триарилметановые красители не являются селективными реактивами на сурьму. При экстракционно-фотометрическом определении сурьмы с метиловым и кристаллическим фиолетовым по литературным данным мешающее действие оказывают $Au(III)$, $Pb(III)$, $Ga(III)$, $Re(VII)$, $Hg(II)$ и значительные количества $Cu(II)$, $Zn(II)$, $Al(III)$, $Fe(III)$, $Sn(IV)$ и $As(V)$, поэтому в присутствии этих элементов сурьму отделяют экстракцией: в виде купфероната [137], амилацетатом или диэтиловым эфиром в виде нолата [181], этилацетатом в виде хлорида [131]. Применяют также дистилляцию сурьмы в виде стибина [179] и хлорида [186]. Для отделения сурьмы от таллия используют различные pH осаждения аммиаком [244].

Экстракционно-фотометрическому определению сурьмы с использованием бриллиантового зеленого мешают $Au(III)$, $Pb(III)$, $Ga(III)$, $Fe(III)$, $In(III)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$, $Bi(III)$, $Hg(II)$ и $Sn(II)$,

в связи с чем сурьму отделяют цементацией на металлическом олове [126,198] , или соосаждением с гидроксидом железа [193]

Влияние природы ТАМК на селективность экстракционно-фотометрического определения элементов в литературе не рассматривалось. Между тем в ряду ТАМК возможны различия в реакционной способности их и в экстрагируемости образованных ими ионных ассоциатов, обусловленных тонкими различиями в структуре красителей.

Устойчивость ионных ассоциатов, образованных анионными комплексами различных металлов с одним и тем же красителем, зависит от природы металла. Установлено, что прочность связи в звеньях кристаллический флюоретовый-хлоридный анионный комплекс металла уменьшается в ряду $SbCl_6^- > AuCl_4^- > PtCl_4^-$ [245]. Используя это свойство трехкомпонентных соединений можно найти такую кислотность, при которой $SbCl_6^-$ еще будет извлекаться, а ионы, образующие с основными красителями менее стойкие соединения, не будут экстрагироваться.

В качестве реагентов на сурьму исследованы однозарядные ТАМК: бриллиантовый зеленый, малахитовый зеленый, кристаллический флюоретовый, метиловый флюоретовый, виктория голубой 4R а также двухзарядные реагенты метиловый зеленый и кобальтовый зеленый.

Как экстрагенты использовали наиболее часто применяемые бензол и амилцетат, а также признанные нами лучшими при извлечении $SbCl_6^-$ с ТАМК хлорбензол, хлороформ, дихлорэтан и смесь (5:1) бензола с нитробензолом.

На рис. 48 приведены результаты, полученные при изучении зависимости экстракции различными экстрагентами хлоридных комплексов некоторых элементов с кристаллическим флюоретовым от кислотности водной фазы и природы кислоты.

Железо не мешает экстракционно-фотометрическому определению сурьмы при экстракции всеми изученными экстрагентами. Определение сурьмы в присутствии галлия можно вести при извлечении окрашенного комплекса бензолом (в интервале кислотности 1-4 N по HCl) и амилацетатом (при 1-2 N HCl). В присутствии таллия сурьму можно определять при использовании в качестве экстрагента бензола (при кислотности > 3 N по HCl).

Если для улучшения экстракции сурьмы использовать растворители с большей диэлектрической постоянной, например, амилацетат (рис. 48 А) или хлороформ (рис. 48 Б), то это приводит к снижению селективности системы. Золото мешает определению сурьмы при использовании всех изученных экстрагентов.

Применение серной кислоты в качестве среды (рис. 48 Г) расширяет интервал кислотности максимального извлечения сурьмы, однако селективности системы не повышает.

При изучении экстракции хлоридных комплексов элементов с метиловым фиолетовым получены аналогичные данные.

Бриллиантовый и малахитовый зеленый являются менее селективными реагентами на сурьму, чем кристаллический и метиловый фиолетовый. Данные, характеризующие зависимость извлечения бензолом и хлорбензолом хлоридных комплексов некоторых элементов с бриллиантовым зеленым от концентрации соляной кислоты в водной фазе приведены на рис. 49.

При использовании в качестве экстрагента бензола (рис. 49 А) сурьму можно определять в присутствии железа только при кислотности < 2 N по HCl. При кислотности < 2 N HCl незначительно мешают равные количества галлия. Таллий и золото мешают определению сурьмы во всем интервале кислотности экстракции $SbCl_6^-$. Мешающее действие оказывают также > 50-кратные количества Hg^{2+} , $Sn(IV)$, J^- и SCN^- а также > 100-кратные количества Zn^{2+} , Bi^{3+} , Bu^- и NO_3^- .

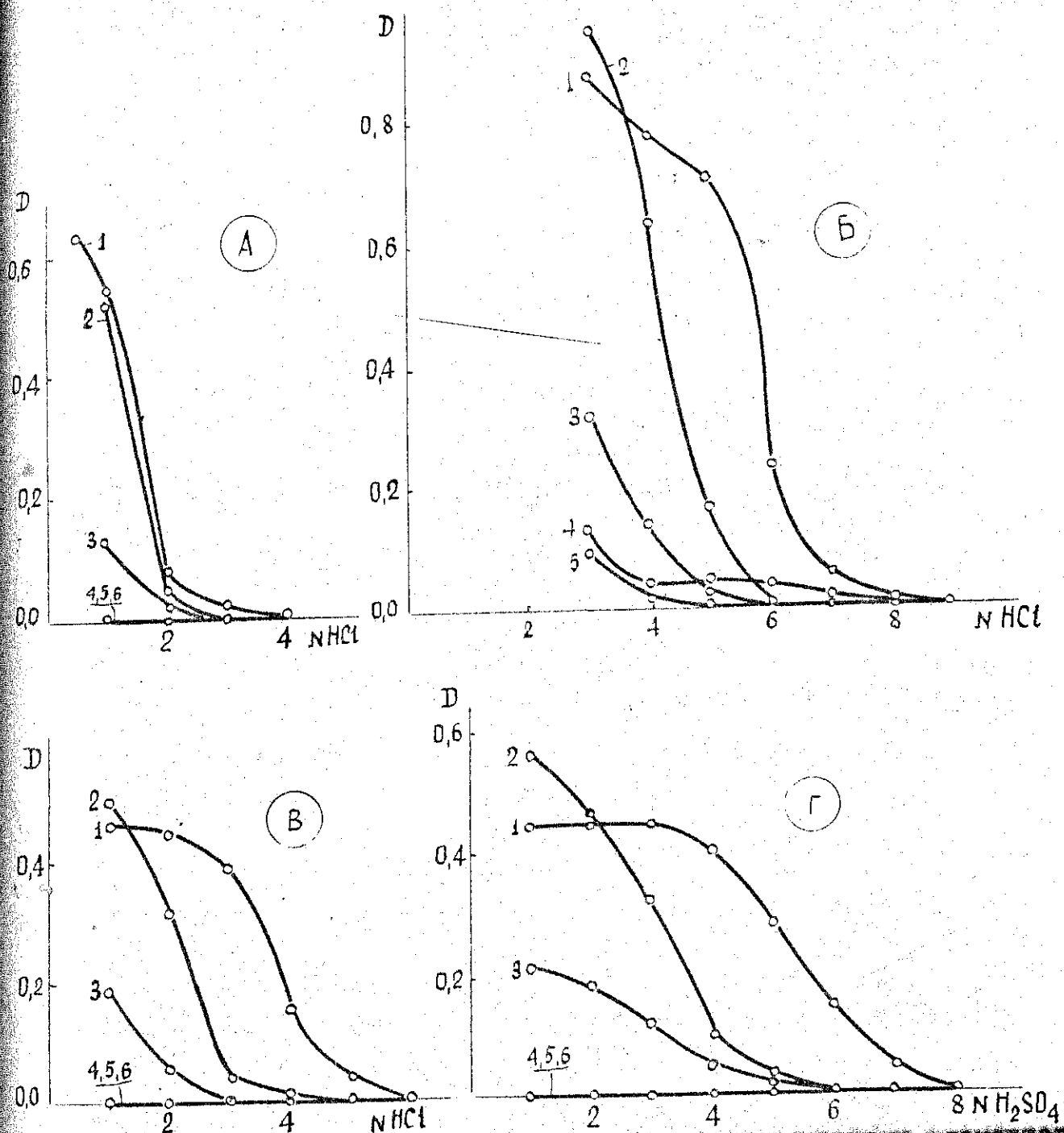


Рис. 48. Экстракция хлоридных ацидокомплексов некоторых элементов

с кристаллическим фиолетовым ацетатом (А), хлороформом (Б) и бензолом (В, Г).

1 - 12 мкг $Sb(V)$; 2 - 20 мкг $Au(III)$; 3 - 20 мкг $Tl(III)$; 4 - 70 мкг $Ga(III)$; 5 - 30 мкг $Fe(III)$; 6 - соответственно для хлорида кристаллического фиолетового. $\lambda_{эфф.} = 530$ нм; $l = 0,5$ см $[Cl^-] = 0,5$ г-ион/л (Б); $V_0 = V_{H_2O} = 5$ мл.

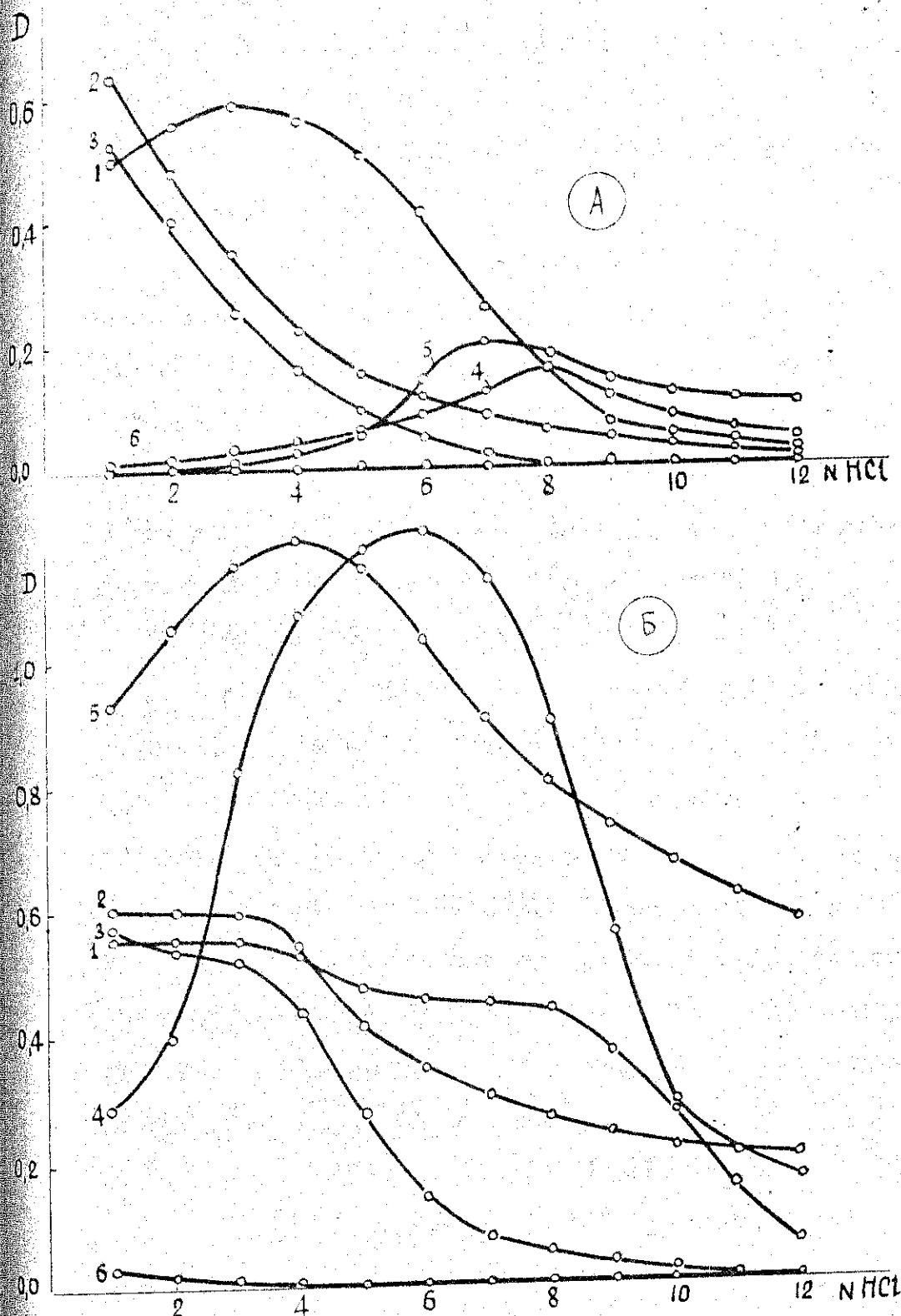


Рис. 49. Экстракция бензолом (А) и хлорбензолом (Б) хлоридных ацидо-комплексов некоторых элементов с бриллиантовым зеленым.
 1 - 12 мкг Sb(V) ; 2 - 20 мкг Au(III) ; 3 - 20 мкг I(III) ; 4 - 70 мкг Ga(III)
 5 - 56 мкг Fe(III) ; 6 - хлорид бриллиантового зеленого.
 $\lambda_{\text{эфф.}} = 630 \text{ нм}$; $l = 0,5 \text{ см}$; $V_0 = V_{\text{H}_2\text{O}} = 6 \text{ мл}$.

Применение в качестве экстрагента хлорбензола /рис.49 Б/ менее удобно, так как при этом мешающие ионы экстрагируются во всем интервале кислотности (1-12 N HCl) .

По селективности к $SbCl_6^-$ малахитовый зеленый от бриллиантового зеленого отличается незначительно.

Не обладает высокой селективностью по отношению к $SbCl_6^-$ и виктория голубой 4R . Данные по изучению влияния посторонних элементов на оптическую плотность экстрактов сурьмы с виктория голубой 4R при экстракции бензолом приведены в таблице 7. Так следует из приведенных в табл. 7 данных при определении сурьмы с виктория голубой 4R мешающее действие оказывают Au^{3+} , Jl^{3+} , Ga^{3+} , Ju^{5+} . Мешают также более, чем 100-кратные количества Fe^{3+} и $Sn(IV)$ и 1000-кратные количества B_4^- .

Кривые на рис.50 характеризуют зависимость экстракции различными растворителями хлоридных комплексов некоторых элементов с метиловым зеленым от концентрации HCl в водной фазе. Галлий, железо, индий и ртуть, как видно из рис.50 А,Б,В,Г, не мешают экстракционно-фотометрическому определению сурьмы при использовании всех изученных растворителей во всем интервале кислотности среды 0,1-8 N по HCl . Мешающее действие таллия (III) устраняется, если провести экстракцию окрашенного соединения сурьмы бензолом /рис.50 А/ при $>1,5$ N по HCl, смесью (5:1) бензола с нитробензолом /рис.50 Б/ в интервале 3-7 N HCl , хлороформом /рис.50 В/ при >1 N HCl и дихлорэтаном /рис.50 Г/ при >7 N HCl . Определение сурьмы возможно в присутствии золота (III) при использовании в качестве экстрагента бензола (при 1-4 N HCl), хлороформа (при 1,5-5 N HCl), дихлорэтана (при 6-8 N HCl) , а также смеси (5:1) бензола с нитробензолом (при 3,5 - 7 N HCl) .

- 99 а -
Влияние посторонних ионов на оптическую
плотность бензольных экстрактов соединения
с винтория голубым 4R ($1.66 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л $SbCl_6^-$).

Таблица 7

Ион	Г	$\frac{[ион]^*}{[SbCl_6^-]}$	D	Ион	Г	$\frac{[ион]}{[SbCl_6^-]}$	D
-	-	-	0.390**	Se ³⁺	0.0025 0.12	200 10000	0.380 0.395
Al ³⁺	0.0012 0.12	100 10000	0.390 0.395	Li(VI)	0.0025 0.12	200 10000	0.395 0.400
Cu ³⁺	0.0008 0.12	66 10000	0.395 0.390	As(V)	0.0025 0.10	200 8300	0.390 0.400
Mn ²⁺	0.0025 0.25	200 20000	0.395 0.390	Sn(IV)	0.0012 0.0018	100 150	0.400 0.400
Co ²⁺	0.0012 0.25	100 20000	0.390 0.390	Fe ³⁺	0.0012 0.0018	100 150	0.390 0.425
Ni ²⁺	0.0012 0.25	100 20000	0.395 0.390	Ga ³⁺	0.000006	0.5	0.53
Zn ²⁺	0.0012 0.3	100 24000	0.380 0.390	Jl ³⁺	0.00001	I	0.650
Cd ²⁺	0.0012 0.25	100 30000	0.400 0.390	Au ³⁺	0.00001	I	0.670
Cu ²⁺	0.0012 0.2	100 18000	0.390 0.385	J ⁻	0.0006	50	510
Bi ³⁺	0.0012 0.06	100 5000	0.390 0.390	SCN ⁻	0.0006	50	0.560
Jn ³⁺	0.014	1000	0.395	C ₂ O ₄ ²⁻	0.5	40000	0.390
Se(IV)	0.0012 0.058	100 5000	0.395 0.395	PO ₄ ³⁻	0.5	40000	0.390
Te(IV)	0.0012 0.058	100 5000	0.385 0.390	Br ⁻	0.0012 0.020	1000 1500	0.390 0.425
Pb ²⁺	0.0012 0.012	100 10000	0.390 0.380	CH ₃ COO ⁻	0.15	12000	0.390

[ион]* - концентрация постороннего иона

** - оптическая плотность экстракта в отсутствие
постороннего иона.

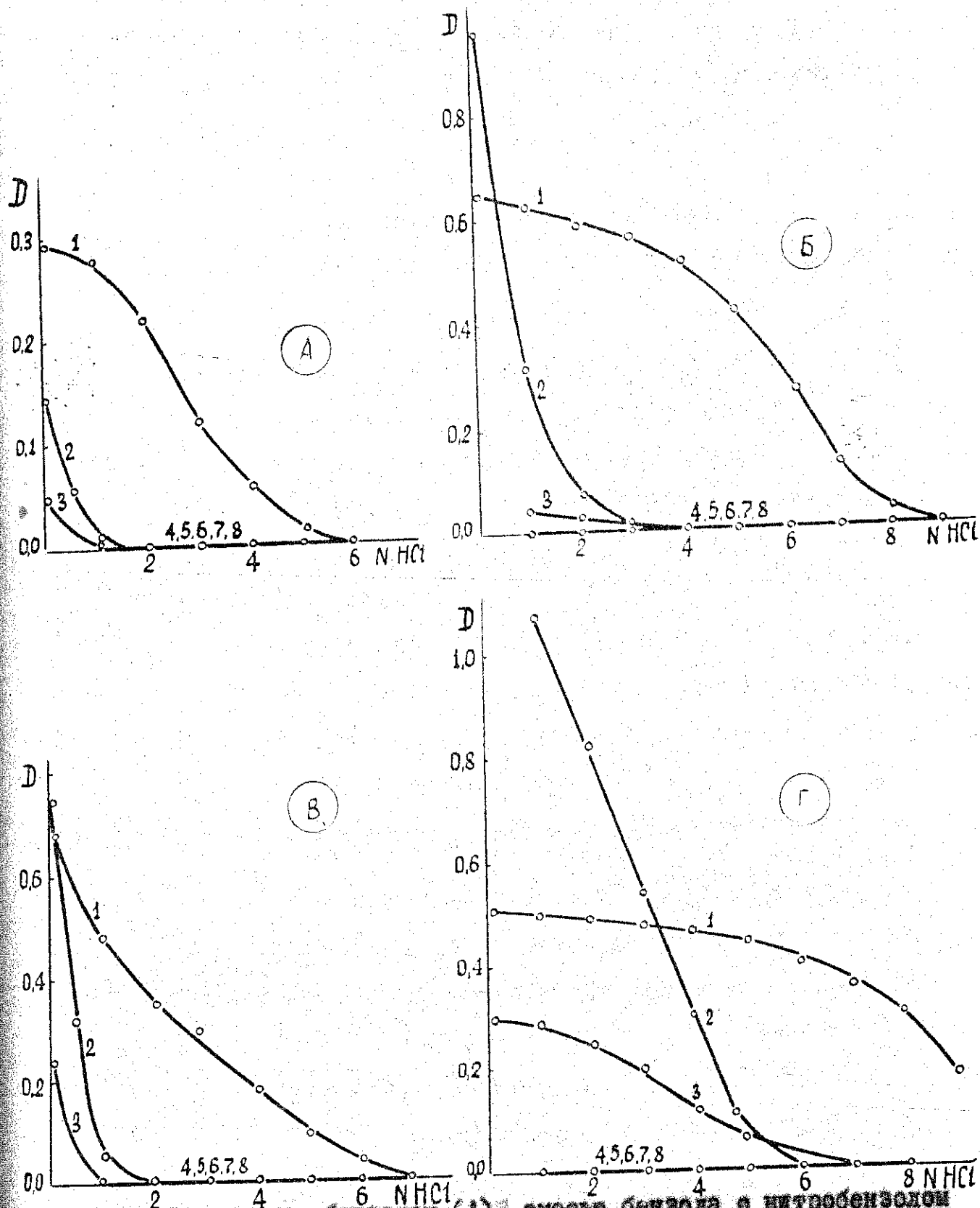


Рис. 10. Экстракция бензолом (А), смесью бензола с нитробензолом (5:1) (Б), хлороформом (В) и дихлорэтаном (Г) ацидокомплексов некоторых элементов с метиловым зеленым.
 1 - 12 мкг Sb(V); 2 - 20 мкг Zn(III); 3 - 20 мкг Au(III); 4 - 70 мкг Ga(III); 5 - 112 мкг Fe(III); 6 - 170 мкг In(III); 7 - 200 мкг Hg(II); 8 - хлорид метилового зеленого.
 $\lambda_{\text{эфф.}} = 630 \text{ нм}$; $L = 1 \text{ см}$; $V_0 = V_{\text{H}_2\text{O}} = 6 \text{ мл}$.

Лучшим экстрагентом при определении сурьмы с метиловым зеленым следует считать смесь (5:1) бензола с нитробензолом. Экстракция мешающих элементов в этом случае наименьшая. Аналогичные данные получены при использовании в качестве реагента исходного зеленого.

Таким образом, при определенных условиях метиловый и родный зеленый являются избирательными реагентами на сурьму.

Для экстракционно-фотометрического определения сурьмы в присутствии галлия, таллия, индия, золота, ртути и железа следует использовать метиловый зеленый, а в качестве экстрагента смесь (5:1) бензола с нитробензолом. Определению сурьмы при этом также не мешают граммовые количества Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Bi^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , $Sn(IV)$, $Fe(IV)$, $Se(IV)$, $As(V)$ и некоторых других элементов.

Метиловый и родный зеленый имеют более высокий по модулю заряд по сравнению с однозарядными реагентами, поэтому образуют более слабые ионные ассоциаты с анионами металлогалогенных кислот, среди которых $SbCl_6^-$ имеет наибольшую электронную плотность в связи с чем и наилучше экстрагируется.

По селективности к $SbCl_6^-$ -иону ТАМК могут быть расположены в убывающий ряд: метиловый зеленый $\approx$ родный зеленый $>$ кристаллический фиолетовый $\approx$ метиловый фиолетовый $>$ виктория голубой 4R $>$ малахитовый зеленый $\approx$ бриллиантовый зеленый.

2. Изучение селективности коантоновых красителей.

Для изучения селективности коантоновых красителей экстракцию ионных ассоциатов ацидокомплексов металлов с коантоновыми красителями различными экстрагентами проводили из солянокислых растворов. Реагенты этой группы являются малоселективными реагентами на сурьму (V).

При экстракции бензолом соединения сурьмы (V) с родамином С мешающее влияние оказывает не только малые количества Al^{3+} , Jl^{3+} , Ga^{3+} и Fe^{3+} , но также и Hg^{2+} (рис. 51 А). Мешающее действие тех же ионов оказывается еще больше при применении в качестве реагента бутилродамина С и экстрагента бензола (рис. 51 Б). Использование в качестве экстрагента четыреххлористого углерода приводит к повышению селективности бутилродамина С как реагента на SbCl_6^- , хотя при этом не полностью извлекается и SbCl_6^- . В этом случае мешающее действие небольших количеств Hg^{2+} , Fe^{3+} и Jl^{3+} устраняется (рис. 51 В). Мешают только Al^{3+} и Ga^{3+} .

Другие ксантоновые красители являются еще менее селективными реагентами на Sb(V) . Подтверждением этому может служить рис. 52, на котором приведены данные по изучению влияния кислотности среды на экстракцию различными экстрагентами соединений хлоридных металлокомплексов с родамином К (для родамина 6К и пиронина К получены подобные результаты). Как видно из рис. 52, в этом случае определению сурьмы мешают Al^{3+} , Jl^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} и > 10-кратные количества Hg^{2+} .

По селективности к SbCl_6^- ксантоновые красители могут быть расположены в ряд: бутилродамин С > родамин С > родамин К $\approx$ родамин 6К $\approx$ пиронин К.

3. Изучение селективности азокрасителей.

Как уже отмечалось, повышение селективности основных красителей может быть в значительной степени достигнуто регулированием кислотности водной фазы при экстракции и подбором соответствующего экстрагента. Эти приемы повышения селективности нами изучены для реагентов ДТАД и МААМ.

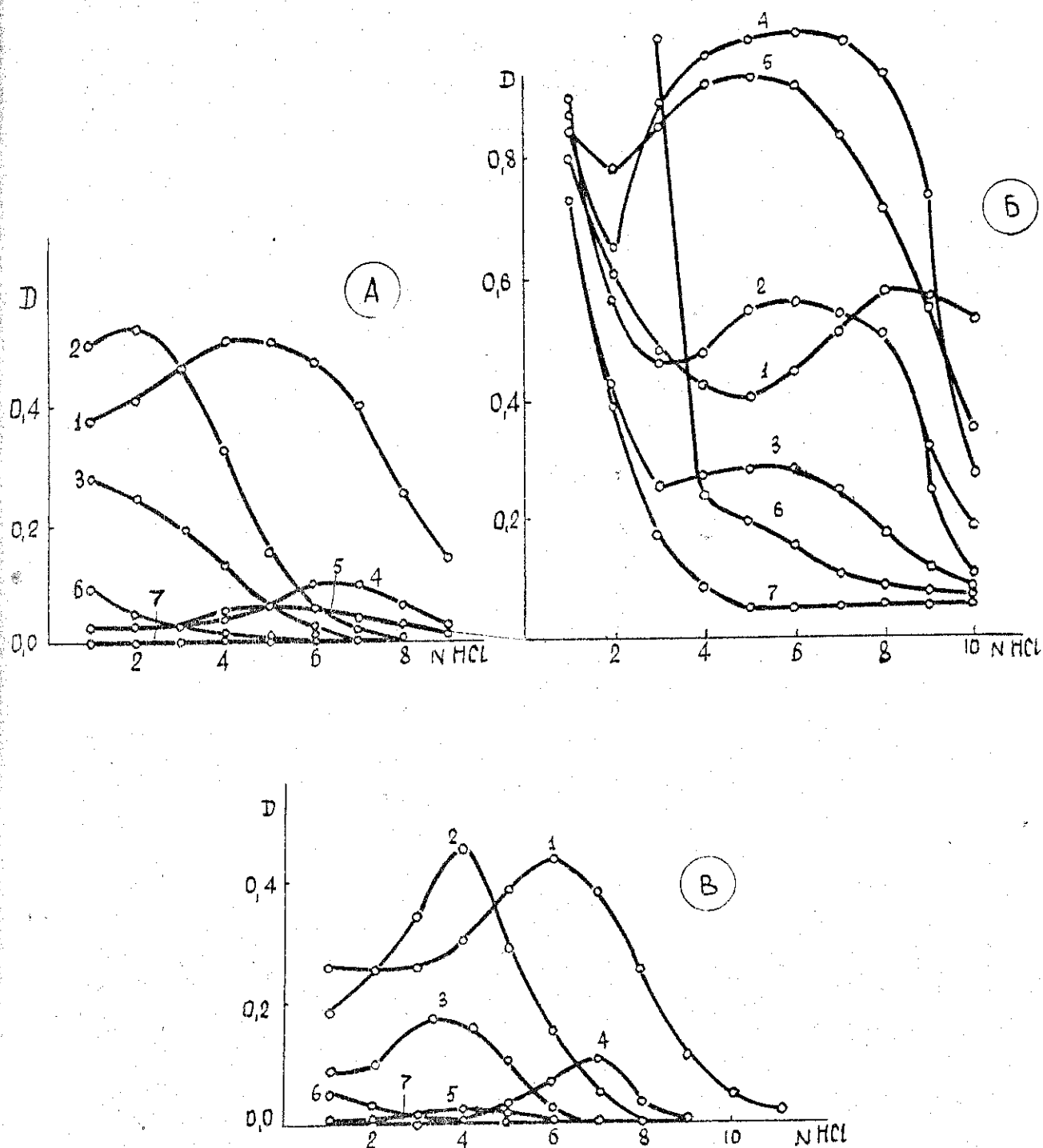


Рис. 51. Экстракция хлоридных ацидокомплексов некоторых элементов с реагентом С (А) и бутиламиноном С (Б, В) бензолом (А, Б) и тетрахлорэтином (В).

1 - 12 мкг Sb(V); 2 - 20 мкг Au(III); 3 - 20 мкг Zn(II); 4 - 15 мкг Ga(III);
5 - 20 (А, Б) и 30 (В) мкг Fe; 6 - 200 мкг Hg(II);
7 - соответственно для хлоридов реагентов.

$\lambda_{\text{эфф.}} = 540 \text{ нм}$; $l = 0,5 \text{ см}$; $V_0 = V_{\text{H}_2\text{O}} = 6 \text{ мл}$.

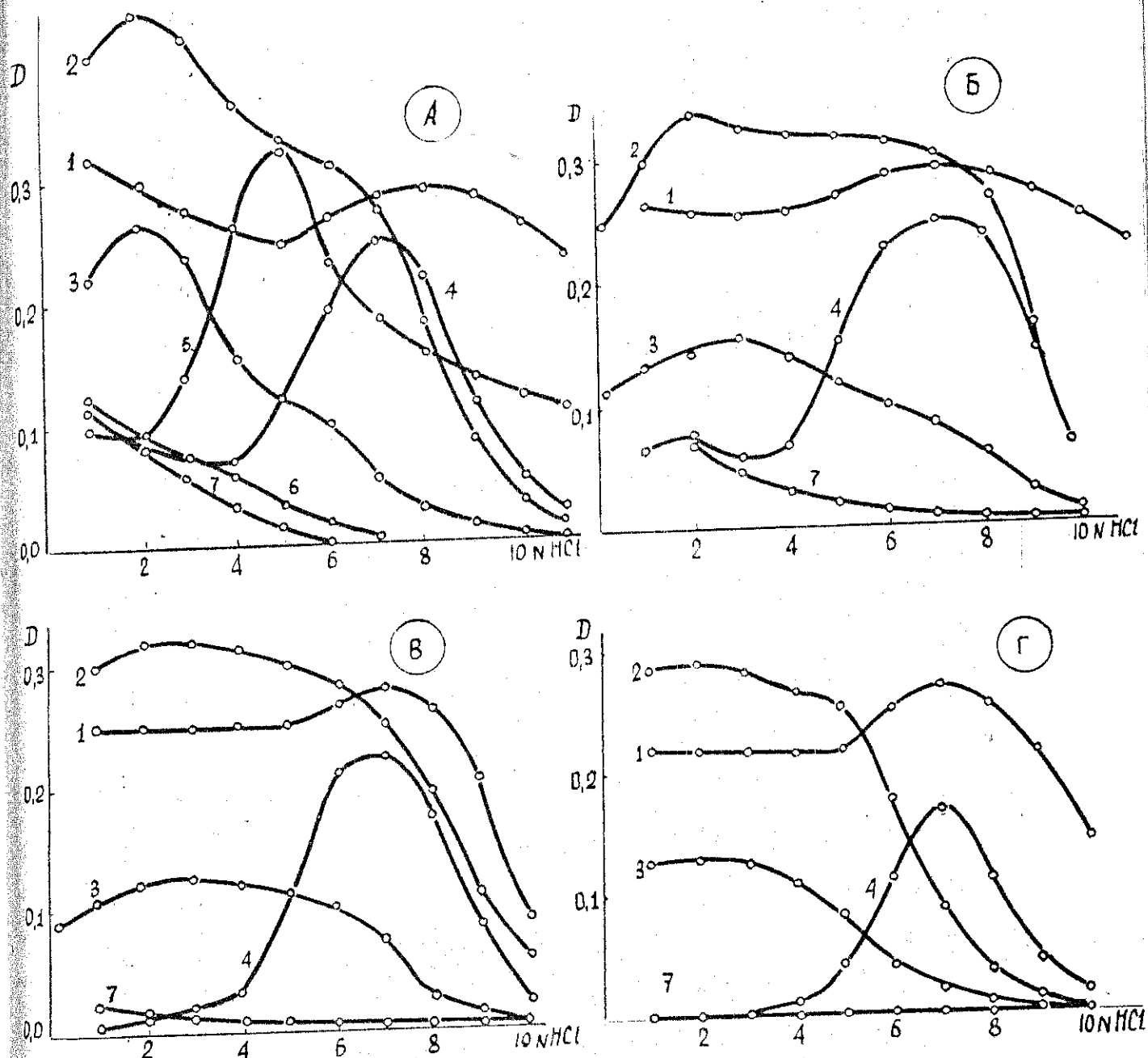


Рис. 52. Экстракция некоторых хлоридных амидокомплексов с роданином

И:

А - смесь CCl_4 с дихлорэтаном (5,6:1);

Б - смесь CCl_4 с нитробензолом (14:1);

В - смесь CCl_4 с циклогексаном (11:1);

Г - ксилол;

1 - 12 мкг Sb(V) ; 2 - 20 мкг Au(III) ; 3 - 20 мкг Ga(III) ; 4 - 7,8 мкг Fe(III) ; 5 - 10 мкг Fe(III) ; 6 - 200 мкг Hg(II) ; 7 - соответственно для хлорида роданина И.

$\lambda_{\text{эфф.}} = 510 \text{ нм}$; $l = 0,5 \text{ см}$; $V_0 = V_{\text{H}_2\text{O}} = 6 \text{ мл}$.

На рис. 53 представлены данные, характеризующие зависимость извлечения различными растворителями хлоридных комплексов некоторых элементов с ДТАД от концентрации H_2SO_4 в водной фазе. Концентрация Cl^- и красителя во всех опытах соответственно равнялась 2.5 и $1.6 \cdot 10^{-4}$ М. Экстракции проводили при равных объемах фаз (6 мл).

Ртуть не мешает экстракционно-фотометрическому определению сурьмы (V) при использовании в качестве экстрагента всех изученных растворителей, что видно из рис. 53 А, Б, В, Г. В присутствии галлия сурьму можно определять при извлечении окрашенного комплекса бензолом (в широком интервале кислотности 1-5 N по H_2SO_4), хлорбензолом (при 5-10 N H_2SO_4), смесью бензола с нитробензолом (5:1) (при 3-10 N H_2SO_4) и хлороформом (при > 10 N H_2SO_4). Определение сурьмы возможно в присутствии таллия (III) при использовании в качестве растворителей бензола (при 5-7 N H_2SO_4), хлорбензола (при 8-10 N H_2SO_4) и смеси (5:1) бензола с нитробензолом (при 10-11 N H_2SO_4). Мешающее влияние золота (III) также устраняется, если проводить экстракцию окрашенного соединения сурьмы бензолом (при > 7 N H_2SO_4) и хлорбензолом (при > 9 N H_2SO_4).

При экстракции соединений $SbCl_6^-$ с ДТАД смесью бензола с нитробензолом (5:1) и хлорбензолом не мешают граммовые количества щелочных и щелочноземельных металлов, а также значительные количества других элементов (см. табл. 8). Мешающее действие железа (III) может быть устранено прибавлением фосфорной кислоты. Так, при прибавлении 1 мл H_3PO_4 определению Sb не мешает 200-кратный избыток железа (III).

Исследована также зависимость экстракции хлорокомплексов некоторых элементов с ИМАМ от кислотности водной фазы при использовании в качестве экстрагента амилацетата.

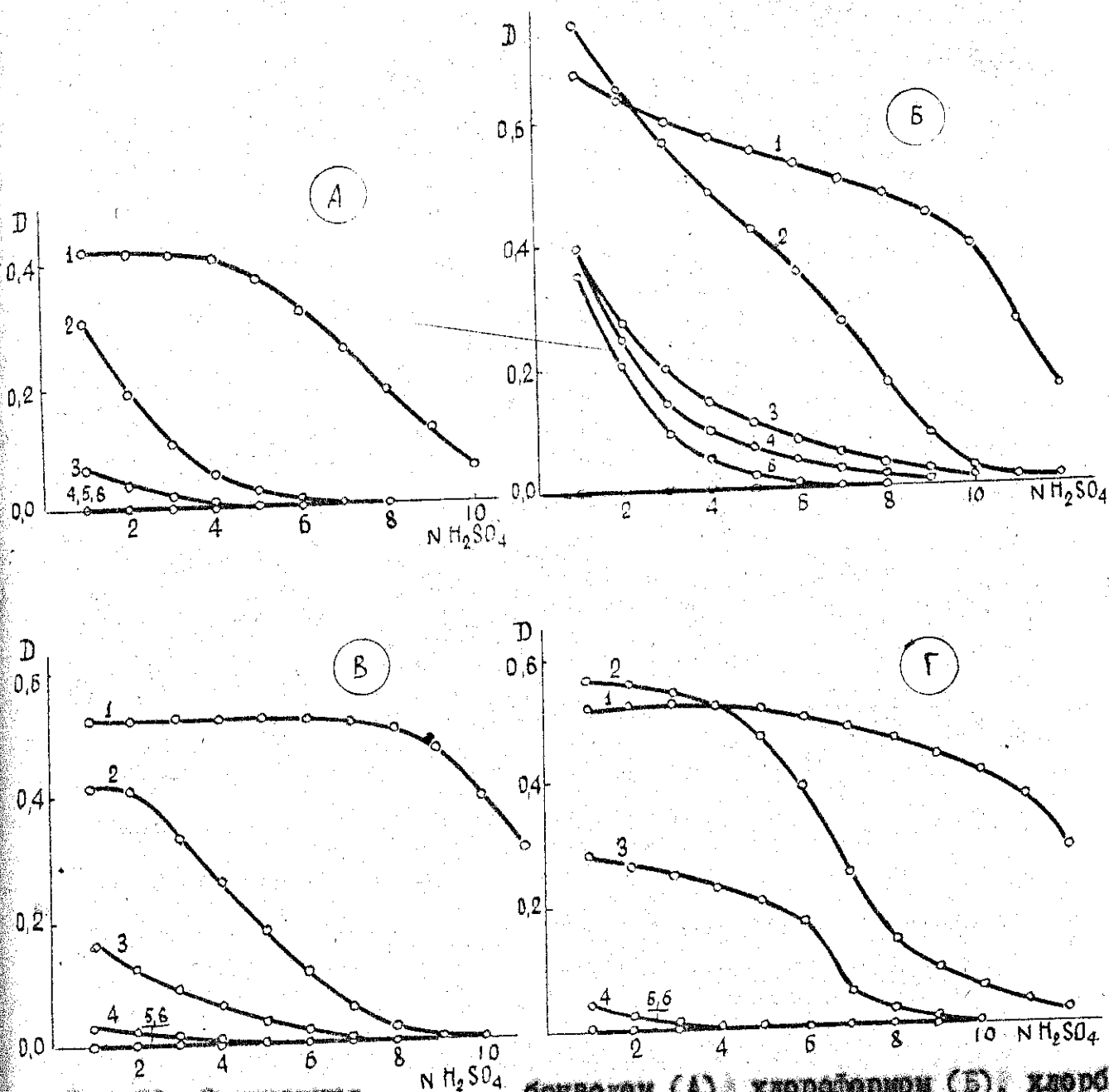


Рис. 53. Экстракция бензолом (А), хлороформом (Б), хлорбензолом (В) и смесью (5:1) бензола с нитробензолом (Г) хлоридных ацетокмплесков некоторых элементов с ДТАД.

1 - 12 мкг Sb(V) ; 2 - 20 мкг Au(III) ; 3 - 20 мкг Pt(III) ;
 4 - 100 мкг Ga(III) ; 5 - 1000 мкг Hg(II) ; 6 - хлорид ДТАД .
 $[Cl^-] = 2,5 \text{ г-ион/л}$; $\lambda_{\text{эфф.}} = 540 \text{ нм}$; $V_0 = V_{H_2O} = 6 \text{ мл}$.

Влияние посторонних ионов на оптическую плотность
экотранков $SbCl_6^-$ с ДТАД ($1.6 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л $SbCl_6^-$).

Таблица 8.

Ион	Экстрагент: бензол + нитробензол(5:1)			Экстрагент - хлорбензол		
	[ион] [$SbCl_6^-$]		D	[ион] [$SbCl_6^-$]		D
	F	D		F	D	
-	-	-	0.510	-	-	0.420
Zn^{2+}	0.25	20000	0.505	0.25	20000	0.420
Cd^{2+}	0.25	20000	0.510	0.25	20000	0.430
Mn^{2+}	0.3	25000	0.510	0.25	25000	0.420
Co^{2+}	0.35	30000	0.505	0.35	30000	0.425
Ni^{2+}	0.3	25000	0.510	0.3	25000	0.430
Al^{3+}	0.25	20000	0.515	0.25	20000	0.420
Cr^{3+}	0.25	20000	0.510	0.25	20000	0.430
Bi^{3+}	0.25	20000	0.520	0.25	20000	0.415
$Sn(IV)$	0.3	25000	0.510	0.3	25000	0.420
$As(V)$	0.35	30000	0.520	0.35	30000	0.415
$Fe(VI)$	0.25	20000	0.520	0.25	20000	0.420
Pb^{2+}	0.12	10000	0.510	0.12	10000	0.430
Ti^{3+}	0.006	500	0.510	0.012	1000	0.410
Cu^{2+}	0.0025	200	0.510	0.12	10000	0.410
	0.006	400	0.360	0.24	20000	0.360
Hg^{2+}	0.0025	200	0.510	0.0025	200	0.420
	0.0050	400	0.550	0.015	500	0.420
Fe^{3+}	0.0001	10	0.535	0.0001	10	0.440
	0.00045	35	0.610	0.00045	35	0.550
Ga^{3+}	0.00012	10	0.520	0.00012	10	0.430
	0.0003	25	0.58	0.0003	25	0.500
Tl^{3+}	0.00002	1.8	0.840	0.00002	1.8	0.435
Au^{3+}	0.00002	1.8	0.960	0.0002	1.8	0.440
I^-	0.00001	1	0.550	-	-	-
SCN^-	0.00002	1.8	0.565	-	-	-
NO_3^-	0.20	18000	0.520	0.35	30000	0.430
Br^-	0.12	10000	0.520	0.35	30000	0.420

Приведенные данные на рис. 54А показывают, что даже эквивалентные количества Au^{3+} , Ga^{3+} и Pb^{2+} сильно экстрагируются в условиях оптимальной экстракции $SbCl_6^-$ -иона. Мешающее влияние Ga^{3+} можно устранить, если экстракцию $Sb(V)$ проводить при $< 2N HCl$.

Результаты изучения влияния других ионов на экстракцию $SbCl_6^-$ с МММ приведены в табл. 9.

Из приведенных данных видно, что определению сурьмы с МММ не мешают значительные количества Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , 10000-кратные количества Cd^{2+} , Hg^{2+} , $Sn(IV)$, $Fe(IV)$, $As(V)$ и Bi^{3+} , 1000-кратные количества Jn^{3+} , $Hf(IV)$ и 10000-кратный избыток Br^- и NO_3^- .

В присутствии H_3PO_4 мешающее действие Fe^{3+} устраняется. В этом случае определению $Sb(V)$ не мешают 1000-кратные количества Fe^{3+} .

4. Исследование селективности тиазиновых, азиновых, оксазиновых и пираниновых красителей.

Были установлены допустимые количества посторонних ионов, в присутствии которых ошибка определения сурьмы с метиленовым голубым не превышает $\pm 3\%$. Из изученных экстрагентов соединение $SbCl_6^-$ с метиленовым голубым наиболее избирательно извлекается смесью бензола с нитробензолом (5:1). Определению сурьмы с метиленовым голубым при этом мешают Ga^{3+} , Pb^{2+} , Au^{3+} , J^- и SCN^- . Предельно-допустимые количества других посторонних ионов приведены в табл. 9.

Не является также селективным реагентом на $SbCl_6^-$ акридинный оранжевый. При использовании в качестве экстрагента смеси (5:1) бензола с нитробензолом определению $Sb(V)$ с акридиновым оранжевым мешают Ga^{3+} , Pb^{2+} , Au^{3+} , Fe^{3+} , Jn^{3+} , Hg^{2+} , J^- и SCN^- , а также > 50 -кратные количества $As(V)$ и Br^- .

- 103 а -

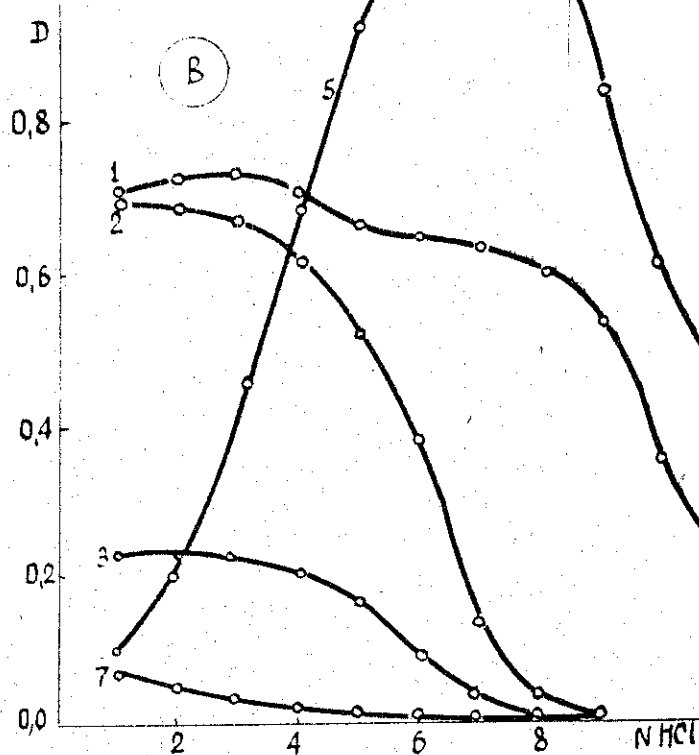
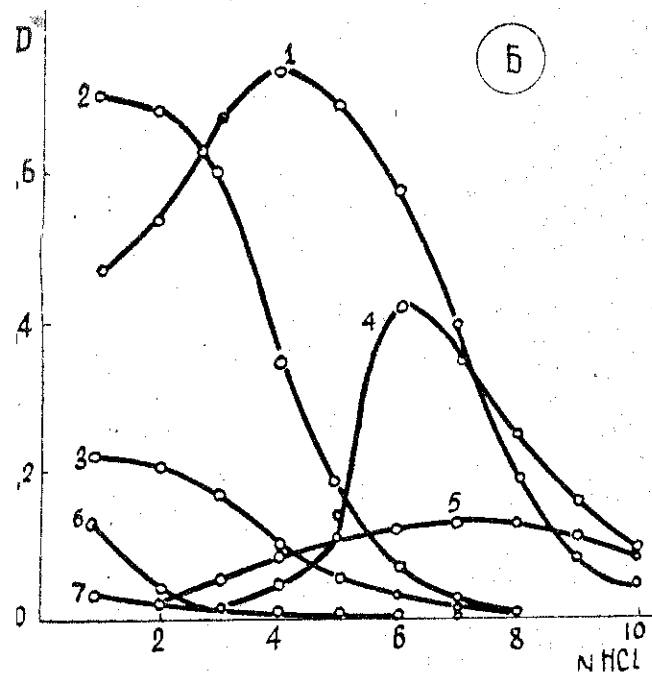
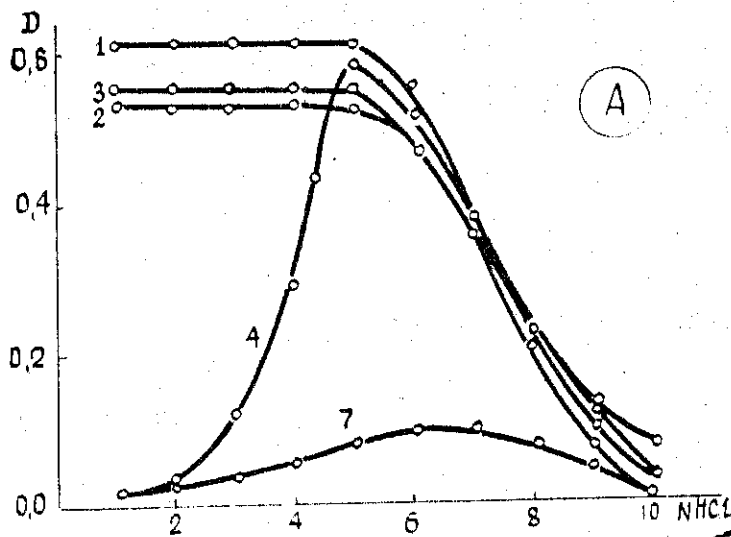


рис. 54. Экстракция хлоридных ацидокомплексов некоторых элементов с
ИМАН амилцетатом (А) и с астразоном розовым и бензолом (Б)
и хлорбензолом (В).

1 - 12 мкг Sb(v) ; 2 - 20 мкг Au(III) ; 3 - 20 мкг Tl(III) ; 4 -
7 (А) и 100 (Б) мкг Ga(III) ; 5 - 224 мкг Fe(III) ; 6 - 400 мкг Hg(II) ;
7 - хлориды реагентов.

$\lambda_{эфф.} = 610$ (А) и 540 (БВ) нм ; $l = 0,5$ см ; $V_0 = V_{H_2O} = 6$ мл.

Влияние посторонних ионов на оптическую
плотность экстрактов $SbCl_6^-$ с ММАМ и
метиленовым голубым

Таблица 9.

Реагент ион	ММАМ			метиленовый голубой		
	F	$\frac{[ион]}{[SbCl_6^-]}$	D	F	$\frac{[ион]}{[SbCl_6^-]}$	D
-	-	-	0.610	-	-	0.460
Zn^{2+}	0.35	30000	0.605	0.30	25000	0.470
Co^{2+}	0.35	30000	0.610	0.35	30000	0.470
Ni^{2+}	0.35	30000	0.605	0.35	30000	0.460
Mn^{2+}	0.3	25000	0.605	0.35	30000	0.470
Al^{3+}	0.3	25000	0.610	0.25	20000	0.460
Cu^{3+}	0.3	25000	0.615	0.25	20000	0.460
Hg_2^{2+}	0.12	10000	0.610	0.12	10000	0.460
Cu^{2+}	0.35	30000	0.600	0.06	5000	0.445
Cd^{2+}	0.12	10000	0.600	0.5	40000	0.450
Hg^{2+}	0.12	10000	0.610	0.12	10000	0.460
$Sn(IV)$	0.12	10000	0.610	0.06	5000	0.470
$Te(IV)$	0.12	10000	0.615	-	-	-
$As(V)$	0.12	10000	0.610	0.12	10000	0.460
Bi^{3+}	0.12	10000	0.615	0.06	5000	0.470
Tl^{3+}	0.012	1000	0.610	0.0024	200	0.470
Pb^{2+}	-	-	-	0.012	1000	0.460
$Hf(IV)$	0.012	1000	0.610	-	-	-
B_4^-	0.12	10000	0.620	0.12	10000	0.470
NO_3^-	0.12	10000	0.620	0.0012	100	0.470
Ga^{3+}	0.000014	1	0.920	0.000014	1	0.605
Tl^{3+}	0.00002	1.8	1.1	0.00002	1.8	0.905
Au^{3+}	0.00002	1.8	1.1	0.00002	1.8	0.870
J^-	0.0001	10	0.65	0.0001	10	0.500
SCN^-	0.0001	10	0.70	0.0001	10	0.510
Fe^{3+}	0.000035	30	0.600	0.00112	100	0.475

Исследовано также экстракцию бензолом и хлорбензолом соединений некоторых хлорокомплексов с представителем цианинового ряда - астразоном розовым ФГ от концентрации HCl в водной фазе. Исследовалась экстракция соединений элементов, обычно мешающих определению сурьмы - золота, таллия, галлия, железа и ртути. Как показывают приведенные на рис. 54 данные, в интервале кислотности, при которой экстрагируется гексахлоретионат астразона розового ФГ, с реактивом экстрагируются также AuCl_4^- , TlCl_4^- , GaCl_4^- и FeCl_4^- , поэтому сурьму можно определять только в отсутствие Au^{3+} , Tl^{3+} , Ga^{3+} и Fe^{3+} . Мешают также анионы I^- и SCN^- .

Более селективным реагентом на сурьму из этой группы красителей является нильский голубой А. Приведенные на рис. 55 данные показывают, что при применении в качестве экстрагента хлорбензола определению SbCl_6^- с нильским голубым А мешают Ga^{3+} и Fe^{3+} .

При кислотности $> 7 \text{ N}$ по HCl устраняется мешающее действие Tl^{3+} , а при $> 8 \text{ N}$ по HCl - Au^{3+} . При использовании в качестве экстрагента смеси четыреххлористого углерода с нитробензолом (7:1) мешающее действие оказывают Ga^{3+} , Fe^{3+} , а также Tl^{3+} и Au^{3+} .

При использовании в качестве экстрагента бензола, мешающее влияние Fe^{3+} и Ga^{3+} устраняется, если экстракцию соединения SbCl_6^- с нильским голубым А проводить из среды 1-6 N по HCl (рис. 55В). При этом мешают только Au^{3+} и Tl^{3+} . В свою очередь мешающее влияние Tl^{3+} устраняется при кислотности $> 5 \text{ N}$ по HCl , а Au^{3+} - $> 6 \text{ N}$ HCl . Однако SbCl_6^- при этом экстрагируется с реактивом неполно.

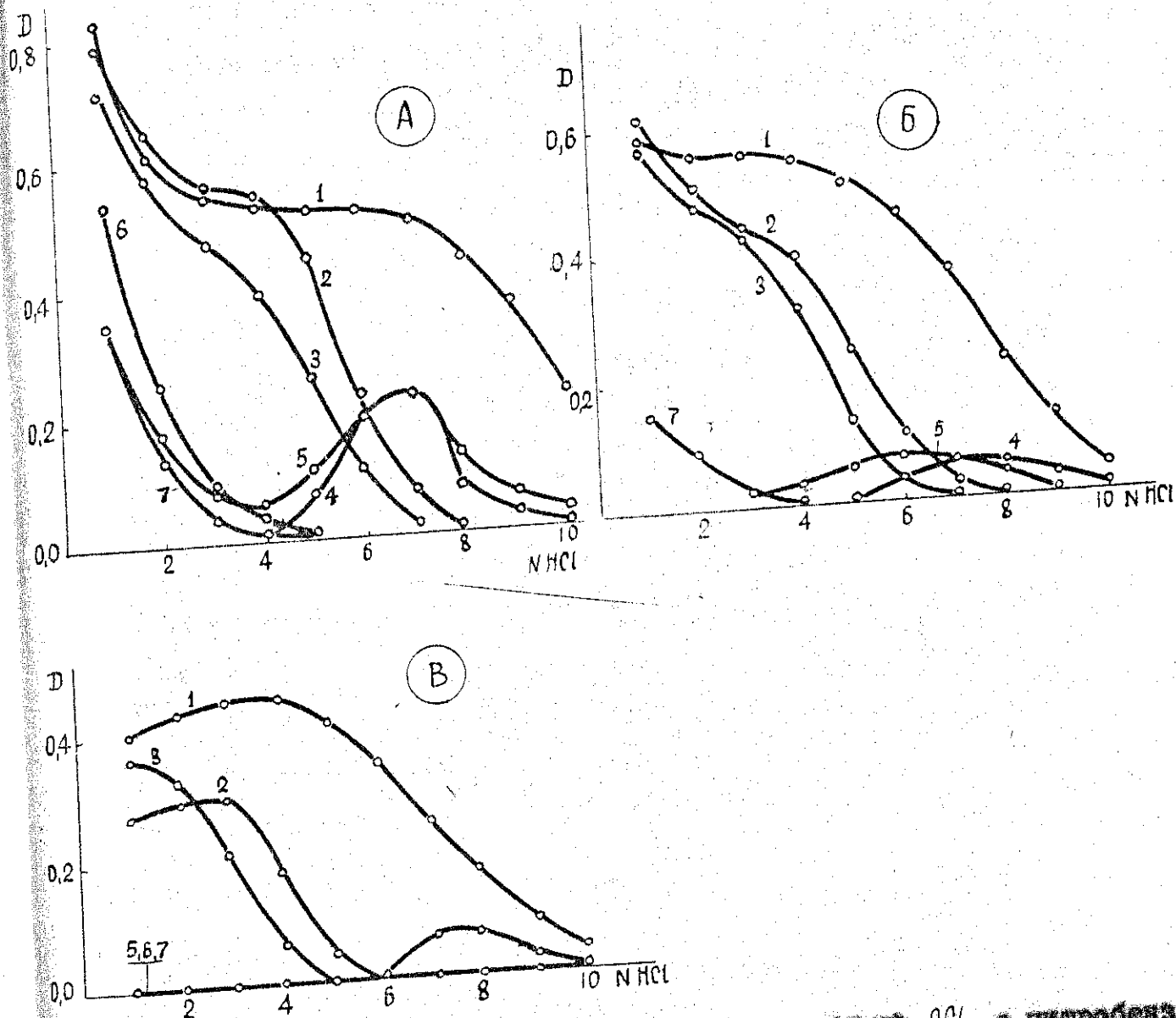


Рис. 55. Экстракция хлорбензолом (А), смесью (7:1) CCl_4 с нитробензолом (Б) и бензолом (В) хлоридных амидокомплексов некоторых элементов с нильским голубым А.

1 - 12 мкг Sb(V) ; 2 - 20 мкг Au(III) ; 3 - 20 мкг Al(III) ; 4 - 7 (А), 15 (Б) и 100 (В) мкг Ga(III) ; 5 - 45 (А) и 450 (Б, В) мкг Fe(III) ; 6 - 200 мкг Hg(II) ; 7 - хлорид реактива.

$\lambda_{\text{эфф.}} = 630 \text{ нм}$; $l = 0,5 \text{ см}$; $V_0 = V_{\text{H}_2\text{O}} = 6 \text{ мл}$.

Таким образом, среди всех изученных реагентов наиболее селективными реактивами на сурьму (V) являются ДТАД (при использовании в качестве экстрагента хлорбензола) и метиловый зеленый (экстрагент - смесь (5:1) бензола с нитробензолом). Высокой селективностью обладают также модный зеленый, кристаллический и метиловый фиолетовый, а также нильский голубой А.

Наименее селективными реагентами на сурьму являются ксантоновые красители, за исключением бутилродамина С (при использовании в качестве экстрагента четыреххлористого углерода).

Аналитическое применение экстракции хлористобата
с основными красителями.

I. Экстракционное концентрование.

Степень извлечения сурьмы в виде тройных комплексов с различными реагентами зависит от соотношения объемов находящихся в контакте фаз. При этом, как правило, с уменьшением соотношения объемов органической и водной фаз ($\frac{V_o}{V_{H_2O}}$) степень извлечения сурьмы (v) уменьшается.

Нами было исследовано зависимость оптической плотности экстрактов тройных комплексов сурьмы с различными реагентами от соотношения объемов органической и водной фаз. Эти данные приведены на рис. 56. Как видно из приведенного рисунка, только ММАМ позволяет определять сурьму (v) из очень разведенных растворов. Оптическая плотность экстрактов в этом случае не изменяется при изменении соотношения фаз в интервале от $V_o : V_{H_2O} = 1:1$ до $V_o : V_{H_2O} = 1:200$. Это позволяет экстрагировать сурьму из большого объема сильно разведенных растворов, содержащих 0.002-0.01 мкг/мл Sb.

Полученные данные показывают, что ММАМ можно применить для концентрирования следов сурьмы (v).

Небольшое концентрирование сурьмы (v) ($\sim$ в 10 раз) можно проводить при помощи метилового фиолетового и виолетового голубого 4R.

Если при увеличении объема водной фазы концентрацию реагента в ней поддерживать постоянной прибавлением дополнительного количества реагента, интервал соотношения объемов фаз, при котором степень извлечения тройного соединения изменяется мало, расширяется. Это видно на примере метилового

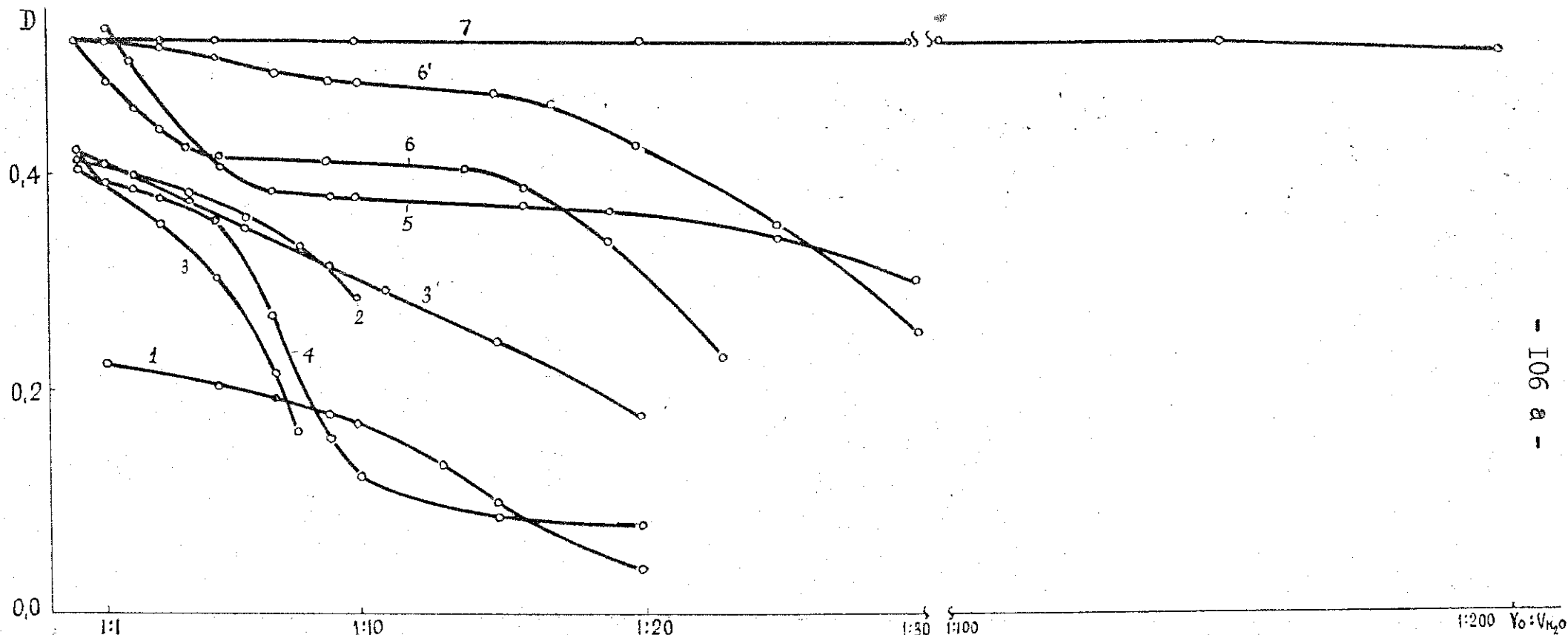


Рис. 56. Зависимость оптической плотности экстрактов соединений сурьмы (V) с некоторыми реагентами от соотношения объемов фаз.

Реагенты: 1 - метиловый фиолетовый (экстрагент - ацетат); 2 - индикатор голубой 4R (экстрагент - бензол); 3 - метиловый голубой (экстрагент - смесь (1:1) бензола с дихлорэтаном); 4 - роданин С (экстрагент - бензол); 5 - нильский голубой А (экстрагент - смесь (5:1) бензола с циклогексаном); 6 - АТАА (экстрагент - смесь (5:1) бензола с нитробензолом); 7 - ИААИ (экстрагент - ацетат); 3', 6' - соответственно для тех же реагентов при $[R]_{H_2O} = \text{const}$.

голубого и особенно ДТАД (рис. 56). Так, если экстракцию соединения сурьмы (ν) с ДТАД проводить при постоянной концентрации реактива в водной фазе, степень извлечения сурьмы мало зависит от соотношения объемов фаз в интервале $V_o:V_{H_2O}$ от 1:1 до 1:20, что позволяет проводить экстракционное концентрирование сурьмы.

2. Кинетика экстракции и устойчивость тройных комплексов во времени.

Исследовано зависимость экстракции тройных комплексов сурьмы от времени контактирования фаз. При энергичном встряхивании фаз равновесие экстракции $SbCl_6^-$ с различными реагентами при использовании различных экстрагентов достигается на протяжении 30-60 сек.

Все тройные комплексы устойчивы во времени. Оптическая плотность экстрактов тройных комплексов $SbCl_6^-$ с трифенилметановыми красителями не изменяется на протяжении шести часов, соединения $SbCl_6^-$ с другими реагентами более устойчивы - оптическая плотность экстрактов не изменяется на протяжении суток.

3. Разработка экстракционно-фотометрических методов определения сурьмы.

Тройные комплексы сурьмы с основными красителями в экстрактах подчиняются закону Бера в пределах 0.5-25 мкг/мл

Результаты проведенных исследований экстракции тройных комплексов сурьмы были использованы для ее экстракционно-фотометрического определения. Сущность методов определения сурьмы состоит в образовании тройных комплексов катионами основных красителей со $SbCl_6^-$ -анионом, экстракции образующегося соединения из оптимальной среды соответствующим экстрагентом и фотометрировании окрашенного органического слоя.

$SbCl_6^-$ -анион может быть получен окислением $Sb(III)$ в среде с высоким содержанием Cl^- при значительной кислотности.

Исследование влияния кислотности среды на полноту окисления $Sb(III)$ показало, что при использовании различных окислителей, как $NaNO_2$, $KBrO_3$, хлорная вода $SbCl_6^-$ максимум образуется, если окисление $Sb(III)$ проводить из среды $\geq 6N$ по HCl . $SbCl_6^-$ можно получить также окислением $Sb(III)$ в среде H_2SO_4 . В этом случае при окислении $Sb(III)$ концентрация Cl^- должна быть не менее, чем 2 г-ион/л (по $NaCl$). Оптимальной кислотностью в этом случае является 9N по H_2SO_4 .

Окисление $Sb(III)$ в сильноразбавленных растворах проходит трудно. Наши исследования показали, что если концентрация в растворе составляет $\sim 1 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л, в качестве окислителя пригодна только свежеприготовленная хлорная вода. Другие окислители, как H_2O_2 , $KMnO_4$, $NaNO_2$, $KBrO_3$ в этих условиях $Sb(III)$ количественно не окисляют.

Избыток окислителя, как правило, разрушает органические реагенты, поэтому его нужно разрушать. Для разрушения избытка окислителя во всех случаях был использован насыщенный раствор мочевины.

Разработанные нами экстракционно-фотометрические методы определения сурьмы с основными красителями были использованы для определения ее в металлическом кадмии, окиси кадмия и его солях, в полупроводниковых сплавах, в двуокиси германия, в воде, а также в высокочистых соляной и серной кислотах.

а. Применение метиленового голубого для экстракционно-фотометрического определения сурьмы в металлическом кадмии, окиси кадмия и сульфате кадмия.

Определение сурьмы в металлическом кадмии, окиси и сульфате кадмия проводили при помощи метиленового голубого на

основании данных, полученных при изучении комплексобразования и экстракции $SbCl_6^-$ с метиленовым голубым.

Выполнение определения. Навеску металлического кадмия или окиси кадмия 0.4-0.5 г растворяют при нагревании в 10 мл H_2SO_4 (1:1) и полученный раствор выпаривают досуха. К сухому остатку прибавляют 5 мл H_2SO_4 (1:1) и выпаривают досуха повторно. Сухой остаток растворяют в 5 мл бидистиллата и переносят в делительную воронку. К полученному раствору добавляют 1 г кристаллического $NaCl$, 6 мл H_2SO_4 (1:1), 0.2 мл 10%-ного раствора $NaNO_2$, перемешивают и через 1 мин. избыток $NaNO_2$ удаляют прибавлением 1 мл насыщенного раствора мочевины. Затем к раствору добавляют 0.5 мл 0.1%-ного раствора метиленового голубого, после перемешивания добавляют 6 мл смеси бензола с нитробензолом (5:1) и экстрагируют 1 мин. После разделения фаз экстракт центрифугируют и измеряют оптическую плотность относительно холостого раствора на спектрофотометре при $\lambda = 666$ нм или на ФЭК-56 с $\lambda = 630$ нм в кюветах $l = 1$ см. Содержание сурьмы находят по калибровочному графику или методом добавок.

Для определения сурьмы в сульфате кадмия навеску соли 0.8 г растворяют в 5 мл бидистиллата и далее поступают, как описано выше. Результаты определения сурьмы методом добавок приведены в табл. 10.

6. Экстракционно-фотометрическое определение сурьмы в двуокиси германия с использованием виктория голубого 4R.

Определение сурьмы в двуокиси германия заключается в сочетании предварительного химического концентрирования ее и последующего экстракционно-фотометрического определения. Сурьма концентрируется путем отделения основы отгонкой в виде тетрахлорида германия из солянокислого раствора пробы.

Определение сурьмы с метиленовым голубым.

Таблица 10.

Материал	: <u>Sb, мкг</u> :		Ошибка, %
	: добавлено	: найдено	
металлический кадмий,	-	1,3	-
0,4 г	1,2	2,3	-8
	2,4	3,6	-2,7
	3,6	5,1	+4
	4,8	6,2	+1,6
	12,1	13,6	+1,5
окись кадмия,	-	0,6	-
0,5 г	1,2	2,7	-5
	2,4	3,1	+3
	3,6	4,3	+2,2
	4,8	5,7	+5,5
	12,1	12,5	-1,6
сульфат кадмия,	-	0,8	-
0,8 г	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

Определение сурьмы в двуокиси германия
с винтоном голубым 4R (5г GeO_2).

Таблица 11.

Добавлено Sb	мкг	: <u>Найдено Sb</u> :		Ошибка, %
		: мкг	: %	
-		1,2	$2,5 \cdot 10^{-5}$	-
0,5		1,8	$3,2 \cdot 10^{-5}$	+5,5
1,0		2,1	$4,2 \cdot 10^{-5}$	-4,7
2,0		3,3	$6,6 \cdot 10^{-5}$	+3,3
3,0		4,1	$8,2 \cdot 10^{-5}$	-2,4
4,0		5,0	$1,0 \cdot 10^{-4}$	-4,0

Навеску двуокиси германия помещают в дистилляционную кварцевую колбу и растворяют в 20 мл концентрированной HCl . Затем отгоняют GeCl_4 на водяной бане до 1-1.5 мл и остаток переносят в делительную воронку емкостью 50 мл. Дистилляционную колбу тщательно споласкивают 2 раза водой (по 1.5 мл) и промывные воды присоединяют к концентрату в делительной воронке. К полученному раствору в делительной воронке добавляют 2 г NaCl , 4.5 мл H_2SO_4 (1:1) и доводят объем бидистиллятом до 10 мл. Затем окисляют Sb(III) прибавлением 0.2 мл 10%-ного раствора NaNO_2 , избыток которого после перемешивания разлагают прибавлением 1 мл насыщенного раствора мочевины. Затем прибавляют 1 мл 0.1%-ного раствора индикатора голубого 4R, 6 мл смеси бензола с амилацетатом (5:1), экстрагируют 1 мин. и после разделения фаз органический слой центрифугируют и измеряют оптическую плотность экстрактов на спектрофотометре при $\lambda = 608$ нм или на ФЭК-56 при $\lambda_{\text{эфф}} = 590$ нм в кюветах $l = 1$ см относительно "холостого" опыта. Количество Sb находят по калибровочному графику, или методом добавок (табл. II). Чувствительность метода $2.5 \cdot 10^{-5}\%$.

в. Экстракционно-фотометрическое определение сурьмы в полупроводниковых сплавах с ДТАД.

В полупроводниковых сплавах сурьму определяли при помощи ДТАД. В качестве экстрагента тройного комплекса при анализе сплава Sb-Bi-S-7 использовали смесь бензола с нитробензолом (5:1), в других случаях экстракцию проводили хлорбензолом.

Определение сурьмы в сплаве Sb-Bi-S-7 . Навеску сплава 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, прибавляют 5 мл 5 %-ного свежеприготовленного раствора SnCl_2 , 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, 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 ОК-56 при $\lambda_{\text{эфф}} = 540$ нм в кюветах с $l = 0,5$ см относительно экстракта из "холостого" опыта. Количество Sb находят по калибровочному графику, построенному аналогично. Результаты определения, обработанные методом математической статистики [246, 247] приведены в табл. 12.

Определение сурьмы в сплавах Sn-Sb , Ga-Sb , In-Sb-Au-Ga , In-Bi-Sb-Au-Ga .

Навеску сплава 0,1 г растворяют при нагревании в 10 мл смеси HNO_3 и HCl и раствор выпаривают досуха, к остатку прибавляют 10 мл H_2SO_4 (1:1) и снова выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 40 мл H_2SO_4 (1:1), раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят до метки бидистиллятом. Если сплав не содержит золота, растворяют его

в 20 мл H_2SO_4 (1:1), переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, добавляют еще 30 мл H_2SO_4 (1:1) и доводят до метки бидистиллятом.

При содержании в сплаве 1-10% Sb из полученного раствора отбирают 10 мл и разбавляют в мерной колбе емкостью 100 мл бидистиллятом и прибавлением еще 30 мл H_2SO_4 (1:1). 1 мл полученного раствора переносят в делительную воронку емкостью 50 мл, прибавляют 1 г NaCl, 6 мл H_2SO_4 (1:1) и 4 мл бидистиллята. После растворения NaCl к раствору прибавляют 1 мл 5%-ного раствора $SnCl_2$ и через 5 мин. окисляют Sb(III) прибавлением 0.2 мл 10%-ного $NaNO_2$ при перемешивании на протяжении 1 мин. Избыток $NaNO_2$ разрушают прибавлением 1 мл насыщенного раствора мочевины. К полученному раствору прибавляют 1 мл 0.1%-ного раствора ДТАД, 6 мл хлорбензола и экстрагируют 1 мин. Экстракт отделяют, фильтруют в кюветы 0.5 см и измеряют оптическую плотность экстрактов на спектрофотометре при 550 нм или на фотоэлектроколориметре ФЭК-56 при $\lambda_{эфф.} = 540$ нм относительно экстракта из "холостого" опыта. Количество Sb находят по калибровочному графику, построенному аналогично, или методом добавок. Результаты определения, обработанные методом математической статистики, приведены в табл. I2.

г. Применение ММАМ для экстракционно-фотометрического определения сурьмы в воде и высокочистых соляной и серной кислотах.

Для определения сурьмы в воде соляной и серной кислотах был использован ММАМ. В качестве экстрагента тройного комплекса был использован амилацетат. Окисление сурьмы

Определение сурьмы в полупроводниковых сплавах
с использованием ДТАД.

Таблица 12.

Сплав	Найдено: Sb, %	Средний: результат	Выбороч- ная дисперсия	Стандарт- ное отклонение	Критический степень свободы ($\alpha = 0,95$)	Число степеней свободы	Доверительный интервал	Относительная погрешность
		$\bar{x}$	s^2	$s\bar{x}$	t_{α}	ε_{α}	Δ	Δ
Sb - Bi - S - J	17,1 17,0 15,4 17,3 16,6 16,8	16,7	0,464	0,278	2,571	0,715	16,7 ± 0,715	4,3
Sn - Sb	0,874 0,862 0,862 0,868 0,876 0,886 0,887	0,873	$10,7 \cdot 10^{-5}$	$3,96 \cdot 10^{-3}$	2,447	$9,69 \cdot 10^{-3}$	0,873 ± 0,00969	± 1,1
Ga - Sb	0,652 0,628 0,614 0,664 0,634 0,646	0,639	$3,22 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-3}$	2,571	0,0187	0,639 ± 0,0187	± 2,9
Jn - Sb - Au - Ga	3,057 3,001 3,080 2,920 2,961 2,973 2,994	2,996	$3,34 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	2,447	$5,38 \cdot 10^{-2}$	2,996 ± 0,179 · 10 ⁻²	± 1,79
Jn - Bi - Sb - Au - Ga	10,21 10,12 10,03 9,84 10,01 9,91 9,97	10,01	$1,03 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$	2,447	$9,5 \cdot 10^{-2}$	10,01 ± 0,95 ± 9,5 · 10 ⁻²	± 0,95

проводили при помощи хлорной воды.

Методика определения Sb в соляной кислоте. 300 мл пробы помещают в делительную воронку, емкостью 1.5-2.0 л, прибавляют 5 мл хлорной воды и перемешивают 2 мин. Прибавляют 50 мл насыщенного раствора мочевины и через 5 мин. 850 мл бидистиллята. Добавляют 1 мл 0.05 % -ного раствора МММ, 10 мл амил-ацетата и экстрагируют 1 мин. После отстаивания органическую фазу отделяют, центрифугируют и измеряют оптическую плотность экстрактов относительно экстракта "холостого" опыта. Количество сурьмы находят по калибровочному графику.

Определение сурьмы в серной кислоте. 100 мл кислоты помещают в делительную воронку емкостью 1.5 л, прибавляют 300 мл бидистиллята и 60 г $NaCl$. Окисляют $Sb(III)$ при тщательном перемешивании прибавлением 5 мл хлорной воды. Избыток окислителя разрушают, прибавляя 50 мл насыщенного раствора мочевины, затем прибавляют 450 мл бидистиллята. Далее поступают как при анализе соляной кислоты.

Определение сурьмы в воде. 300 мл анализируемой воды помещают в делительную воронку емкостью 1.5 л, приливают 300 мл предварительно очищенной HCl ($d=1.19$) и окисляют сурьму (III) 5 мл хлорной воды. Прибавляют 50 мл насыщенного раствора мочевины и 550 мл бидистиллята. Далее поступают так же, как при определении сурьмы в соляной кислоте.

Для проведения "холостых" опытов вместо испытуемых кислот и воды берут очищенные кислоты и воду, очищенную дополнительно концентрированным методом. Результаты анализа приведены в табл. 13.

Определение сурьмы с МММ в кислотах
и воде.

Таблица 13.

Анализируемый материал	:Добавлено: Sb, мкг	:Найдено: мкг	Sb % · 10 ⁻⁶	:Ошибка, % отн.
300 мл HCl	0	1,4	0,4	-
	2	3,6	1,1	+5,8
	3	4,6	1,5	+4,5
	6	7,2	2,3	-2,7
100 мл H ₂ SO ₄	0	0,9	0,3	-
	2	3,0	1,2	+3,4
	3	4,1	1,6	+5,1
	6	6,7	2,6	-2,9
300 мл воды	0	0,6	0,2	-
	2	2,8	0,9	+7,1
	3	3,4	1,1	-5,5
	6	6,8	2,3	+3,0

В ы в о д н ы е.

1. Исследовано комплекссообразование и экстракцию сурьмы в виде ионных ассоциатов $SbCl_6^-$ с 18 основными красителями различных классов - триарилметановыми, ксантоновыми, азокрасителями, а также представителями азинового, гиазинового, оксазинового и цианинового рядов. Впервые изучены соединения сурьмы (V) с метиловым зеленым, кобальтовым зеленым, виолетом 4R, пиронином B, родонином B, родонином 6B, 5-тилродонином C, 1,4-диметил-1,2,4-триазолиний-(3-азо-4)-N,N-диэтиланилином (ДАД), 6-метокс-3-метилбензотриазол-азо-4-N-метилдифениламином (ММАМ), метиленовым голубым, нильским голубым A, акридиновым оранжевым и астразоном розовым ФГ.

2. Спектрофотометрическим методом исследовано состояние реактивов в водном растворе в зависимости от кислотности водной фазы и установлены интервалы кислотности, при которых преобладают различные протонированные формы реактивов. Определены константы первой протонизации для 5 красителей в кислых средах. Лучше всего проходит протонизация однозарядных катионов с превращением в двухзарядные ($R^+ + H^+ \rightleftharpoons RH^{2+}$) для триарилметановых красителей, труднее для ксантоновых и цианиновых и наиболее трудно для азокрасителей. В этом же ряду сдвигается максимум экстракции сурьмы в виде трехкомпонентных соединений в более кислую область.

3. Исследовано влияние природы основного красителя на экстракцию сурьмы в виде трехкомпонентного комплекса и показано, что размер и общая основность красителей не определяет их экстракционные способности. Экстракционная способность основных красителей определяется величиной зарядов на граничных группах, несущих максимальный положительный заряд. С увеличением суммарного положительного заряда на участке ассоциации

увеличивается экстракционная способность в ряду трифенилметановых и ксантеновых красителей по отношению к $SbCl_6^-$.

4. Изучено влияние природы органического растворителя на экстракцию трехкомпонентных комплексов сурьмы. Показано, что экстракционная способность растворителей увеличивается с увеличением диэлектрической проницаемости их. При одинаковой величине диэлектрической проницаемости более активным является экстрагент с минимальным числом атомов в молекуле, т.е. являющийся более простым в пространственном отношении.

В качестве экстрагентов исследованы углеводороды, галониды и нитропроизводные углеводородов, спирты, кетоны, нитросоединения, эфиры. Наиболее эффективными экстрагентами оказались ароматические углеводороды и галонидопроизводные углеводородов.

Исследовано экстракцию тройных комплексов сурьмы бинарными смесями растворителей. Показано, что эффективными экстрагентами тройных комплексов сурьмы являются смеси малополярных растворителей (CCl_4 , бензол, простые эфиры и др.) с донорно-активными, имеющими высокие значения диэлектрической проницаемости (кетоны, нитробензол, дихлорэтан и др.). Бинарные смеси растворителей количественно извлекают трехкомпонентные комплексы сурьмы и в значительной степени простые соли реагентов.

Применение экстрагентов с более высокой диэлектрической проницаемостью расширяет интервал кислотности экстракции трехкомпонентных комплексов сурьмы.

5. Изучено условия образования и экстракции трехкомпонентных комплексов сурьмы в зависимости от природы кислоты, основного красителя и кислотности водной фазы. Для создания кислотности среды лучшими оказались соляная и серная кислоты.

Оптимальная кислотность экстракции зависит от прочности

образованного ассоциата. Со $SbCl_5$ более устойчивые соединения образуют те красители, у которых больше величина положительного заряда на участке ассоциации.

6. Различными спектрофотометрическими методами (методом изомольных серий, молярных отношений, сдвига равновесий, отношения углов наклона и прямой линии Асмуса) установлен состав экстрагирующихся трехкомпонентных комплексов сурьмы. В некоторых случаях для определения состава использовали и препаративный метод. Установлено, что при извлечении сурьмы (V) с виолетом голубым 4R, бриллиантовым зеленым и малахитовым зеленым соотношение $Sb : Cl : R$ в экстрагирующемся комплексе равно 1:7:2. ДТАД образует два соединения $Sb : Cl : R$ 1:6:1 и 1:7:2. Все другие реактивы образуют соединения состава 1:6:1.

Методом разбавления Бабо определены константы диссоциации ионных ассоциатов, образованных $SbCl_5$ и катионами ДТАД, ММАМ и нильского голубого А.

7. Проведено сравнительное изучение 18 основных красителей, как экстракционно-фотометрических реагентов на сурьму (V). Предложены критерии для оценки и сравнения реагентов в экстракционно-фотометрическом анализе. Показано, что такими критериями могут быть: а/молярный коэффициент поглощения тройного комплекса в экстракте ε ; б/коэффициент распределения элемента (E) в виде тройного комплекса; в/относительная разность между оптическими плотностями экстракта комплекса реагента $\frac{D_K}{D_R}$ при λ_{max} комплекса. Кроме того, важным критерием является интервал кислотности водной фазы, при которой экстракция комплекса остается постоянной. Этот критерий может характеризоваться значением изменения

оптической плотности экстракта при некотором изменении кислотности водной фазы $\frac{\Delta D}{\Delta N}$.

Показано, что наиболее чувствительными реагентами на сурьму являются однозарядные трифенилметановые /бриллиантовый зеленый и кристаллический фиолетовый/ и ксантеновые /бутилроданин С/ красители. Наименьшей чувствительностью обладают двухзарядные красители -метилловый и иодный зеленые. По критерию $\frac{\Delta D}{\Delta N}$ лучшими реагентами являются роданин Х, МММ, ДТАД и метиленовый голубой.

8. Определены коэффициенты распределения сурьмы в виде трехкомпонентных комплексов при экстракции различными экстрагентами. Однократной экстракцией при соотношении фаз 1:1 лучшими экстрагентами сурьмы в виде трехкомпонентного комплекса извлекается на 85-99,7%. Наблюдается корреляция между экстракционной способностью растворителей и диэлектрической проницаемостью их.

Найдены границы концентрации сурьмы, в которых ее окрашенные трехкомпонентные комплексы подчиняются закону Бера.

9. Исследовано влияние посторонних ионов на экстракционно-фотометрическое определение сурьмы с различными реагентами и найдены допустимые их количества. Показано, что повышение селективности определения сурьмы достигается подбором соответствующего реактива и растворителя, регулированием кислотности среды и концентрацией хлорида иона, а также связыванием мешающего элемента в комплекс.

Изучено влияние кислотности водной фазы на экстракцию различными реагентами $GaCl_4^-$, $TlCl_4^-$, $AsCl_4^-$, $InCl_4^-$, $FeCl_4^-$ и $HgCl_4^{2-}$ и установлено, что мешающее влияние Ga^{3+} , Fe^{3+} и Hg^{2+} при использовании различных реагентов легко устранить

подбором соответ-

ствующего реагента и растворителя.

При использовании экстрагента с более высокой диэлектрической проницаемостью растет степень извлечения сурьмы, однако это приводит к снижению селективности.

По отношению к $SbCl_6^-$ наиболее селективными реагентами являются ДТАД, метиловый зеленый, родный зеленый, а также кристаллический фиолетовый. Наименее селективными реактивами являются ксантеновые красители.

10. Исследовано кинетику экстракции ионных ассоциатов, образованных $SbCl_6^-$ с катионами различных красителей. Установлено, что равновесие экстракции трехкомпонентного соединения сурьмы при использовании различных красителей и экстрагентов достигается за 0,5-1 мин. Оптическая плотность окрашенных экстрактов устойчива на протяжении 6-24 часов.

11. В результате проведенного нами исследования ряда реактивов и их тройных комплексов со $SbCl_6^-$ предложено несколько чувствительных реактивов для экстракционно-фотометрического определения сурьмы.

12. Дополнительно показана возможность использования экстракций ионных ассоциатов для экстракционного концентрирования сурьмы. Исследование зависимости степени извлечения сурьмы от соотношения фаз показало, что при использовании в качестве реагента 6-метоксн-3-метилбензотриазол-4-азо-4' N -метилдифениламина степень извлечения сурьмы не зависит от $V_{H_2O} : V_o$ в широком интервале от 1 до 200, что дает возможность концентрировать и определять сурьму из сильно разбавленных растворов, содержащих 0,002-0,01 мкг/мл Sb .

13. Разработаны экстракционно-фотометрические методы определения сурьмы в металлическом кадмии и его соединениях с

применением метиленового голубого, в двуокиси германия с применением виктория голубого 4 R , в различных полупроводниковых сплавах с применением ДТАД и в высокочистых соляной и серных кислотах и воде с применением ММАМ.

Автор выражает искреннюю благодарность руководителю доц. Павлу Павловичу Кишу а также сотрудникам кафедры аналитической химии Ужгородского университета за ценные указания и постоянную помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА.

1. А.Г.Шиннов. Производство сурьмы. М., 1961.
2. А.А.Угай. Введение в химию полупроводников. М., "Вышая школа", 1965, стр.249.
3. А.В.Чепур, И.Д.Туряница, И.И.Довгошей и др. Мат-лы Республ. сим-
поз. по фотоэлектрическим, электролюминесцентным и полевым п/п
приборам. Ужгород, 1969, стр.73.
4. А.Д.Беллев, В.Л.Громашевский, Е.Г.Миселюк, и др. Там же, стр.5.
5. Ф.Г.Гиллебранд, Г.Э.Лендель, Г.А.Брайт, Д.И.Геофман. Практичес-
кое руководство по неорганическому анализу. Пер. с англ. под ред.
- 6 В.О.Лурье. М., "Химия", 1966.
- 6' В. Гуду. З. analyt. Chem., 22, 415 (1893). цит. по [5].
7. А.А.Васильев, В.Каргин. Тр. ин-та им. Карпова, 15 (1928).
8. В.А.Черников, П.В.Колодуб. Заводск. лаборатория, 2, 467 (1940).
9. И.М.Кольтгоф, Р.Белчер, В.А.Стенгер, Дж. Матсуяма. Объемный
анализ, т. III., Госхимиздат., 1961, стр. 375.
10. В.А. Назаренко, И.В.Лебедева. Л. аналит. химии, 10, 289 (1955).
11. В.А. Назаренко, И.В.Лебедева. Л. аналит. химии, 11, 5 (1956).
12. И.С.Мустафин, А.Н.Иванова. Изв. высш. учебн. заведений. Химия
и хим. технол., 5, 104 (1962).
13. Е.Н.Розенблюм, А.Я.Почтман. Заводск. лаборатория, 22,
929 (1963).
14. В.А. Бирок. Заводск. лаборатория, 20, 651 (1964).
15. Т.Т. Быховцева, И.А.Черковническая. Заводск. лаборатория, 20,
943 (1964).
16. А.Нарушкявичус, Р.Казлаускас. Научн. тр. высш. учебн. заведений
Лит. ССР. Химия и хим. технол., 17, 9 (1965).
17. С.И.Гусев, Л.В.Поплевина, А.С.Песис. Л. аналит. химии, 22,
731 (1967).
18. С.И.Гусев, Л.В.Поплевина, Г.Г.Валамова. Уч. зап. Пермск. ун-та,
1178, 214 (1968).

19. С.И. Гусев, Л.В. Поплевина. И. аналит. химии, 23, 541 (1968).
20. С.И. Гусев, Т.А. Курена, Л.В. Поплевина, Л.И. Маламова, Л.М. Сурова, А.С. Песко. И. аналит. химии, 24, 1319 (1969).
21. B.B. Garg, K.B. Tripathi, K.P. Singh. Talanta, 16, 462 (1969).
22. H.H. Goshawk. J. Pharm. Chem., 25, 537 (1937).
23. B.W. Meschery. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 146 (1946).
24. Т.И. Морешкина, В.К. Прокофьев. И. аналит. химии, 11, 714 (1956).
25. S.G. Clarke. Analyst, 53, 373 (1928).
26. С.С. Тайнберг. Заводск. лаборатория, 6, 36 (1937).
27. А.А. Васильев, И.Е. Луб. И. прикл. химии, 6, 560 (1933).
28. И.Я. Шапиро. Заводск. лаборатория, 8, 986 (1939).
29. Д.Н. Синкельштейн, Т.А. Крочкова. И. аналит. химии, 2, 150 (1954).
30. W. Hiesch, G. Rölts. Z. analit. Chem., 143, 81 (1954).
31. А.И. Лазарев, В.И. Лазарева. Заводск. лаборатория, 25, 557 (1959).
32. А.И. Бусев, Е.С. Богданова. И. аналит. химии, 19, 1346 (1964).
33. А.К. Бабко, И.М. Тананайко. Укр. хим. н., 24, 500 (1958).
34. А.К. Бабко, В.Н. Данилова, И.Л. Кеплен. Укр. хим. н., 32, 1009 (1966).
35. А.И. Конорин. Заводск. лаборатория, 6, 36 (1946).
36. В.И. Кузнецов. Успехи химии, 23, 16, 654 (1954).
37. К.Б. Яцимирский. И. аналит. химии, 6, 211 (1951).
38. В.И. Кузнецов, Л.И. Большакова. И. аналит. химии, 15, 523 (1960).
39. И.А. Бляш, Н.Н. Павлова. Заводск. лаборатория, 29, 1407 (1963).
40. В.И. Кузнецов. Сб. Экстракция, т. 2, М., 1962, стр. 3.
41. Дж. Моррисон, Г. Фрейзер. Экстракция в аналитической химии, Л., Госхимиздат., 1960.
42. Р.М. Даймонд, А.Т. Так. Экстракция неорганических соединений. М., Госатомиздат, 1962.
43. Р.М. Даймонд. В сб. Экстракция в аналитической химии и радиохимии. М., И-Л., 1961, стр. 294.

44. С.А.Ломоносов, А.В.Николаев. Доклады АН СССР, 107, 394 (1966).
45. К.Б.Яцимирский. Известия высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол., 2, 323 (1960).
46. К.С.Краснов, К.Б.Яцимирский, Ф.Д.Каширина. Радиохимия, 4, 143 (1962).
47. К.С.Краснов, Ф.Д.Каширина. Радиохимия, 4, 633 (1962).
48. К.С.Краснов, Ф.Д.Каширина, К.Б.Яцимирский. Тр. комисс. по аналит. химии, Изд-во АН СССР, 14, 59 (1963).
49. К.С.Краснов. Радиохимия, 5, 222 (1963).
50. С.А.Ломоносов. И. аналит. химии, 22, 1125 (1967).
51. R.Diamond. J. phys. chem., 61, 75 (1957).
52. V.Azmoanu, P.Costinescu. Omagui acad. prof. Raluca Ripan. Bucuresti, 1966, стр. 73.
53. В.И.Кузнецов, Л.И.Мосеев. Радиохимия, 6, 280 (1964).
54. А.К.Бабко, Д.С.Турова, П.П.Туров. Укр. хим. в., 35, 954 (1969).
55. В.И.Кузнецов, Л.И.Мосеев. Радиохимия, 6, 443 (1964).
56. И.А.Певчук, Т.Н.Симонова. Укр. хим. в., 35, 753 (1969).
57. С.А.Ломоносов, И.К.Мурштейн. И. аналит. химии, 20, 289 (1965).
58. С.А.Ломоносов, И.К.Звездин, В.Д.Илишев. И. аналит. химии, 24, 1115 (1969).
59. А.Т.Пилипенко, Л.И.Савранский, Нгуен Монг Шинь. И. аналит. химии, 24, 460 (1969).
60. А.Т.Пилипенко, Нгуен Монг Шинь. Укр. хим. в., 35, 551 (1969).
61. Е.А.Селезнева, З.И.Брагина. Уч. зап. Пермск. ун-та, 1141, 226 (1966).
62. Z.Slovak, M.Pribyl. Collect. Czechosl. Chem. Commun., 31, 1742 (1966).
63. П.П.Вин, И.И.Зинюря. Заводск. лаборатория, 35, 541 (1969).
64. R.T.Arnussen, A.R.Solner-Olsen. Analyst chim. acta, 33, 335 (1965).
65. J.J.Lambert, D.J.Manso. Analit. chim. acta, 43, 185 (1969).

66. А.Т.Пилипенко, Нгуен Ами Ту. Укр. хим. з., 25, 303 (1969).
67. В.М.Тараян, Х.М.Артотамян, Д.А.Миксаян. Докл. АН Арм.ССР, 46,
15 (1968).
68. В.М.Тараян, Е.Н.Овсепян, А.Н.Погосян. Уч. зап. Ереванск. ун-та.
Естеств. н., д 3 (109), 200 (1968).
69. В.М.Тараян, Е.Н.Овсепян, С.Р.Бархударян. Докл. АН Арм.ССР, 43,
52 (1969).
70. В.М.Тараян, С.В.Вартанян, Л.А.Элиазян. Х. анализ. химии, 24,
1040 (1969).
71. А.К.Бабко, А.Т.Пилипенко. Фотометрический анализ. М., "Химия",
1968, стр. 164.
72. А.К.Бабко, Ф.Г.Маровский. Тр. комис. по анализ. химии АН СССР,
14, 218 (1963).
73. Ю.А.Золотов, И.П.Алимарин. Докл. АН СССР, 136, 603 (1960).
74. B. Duttgeen. Svensk. kem. Tidskr., 68, 212 (1956).
75. А.К.Бабко, Ф.Г.Маровский. Заводск. лаборатория, 28, 1237 (1962).
76. Ю.А.Золотов, О.И.Петрухин, И.П.Алимарин. Х. анализ. химии, 20,
347 (1965).
77. Ф.Г.Маровский, В.П.Рыженко. Х. анализ. химии, 22, 1142 (1967).
78. Ю.А.Золотов, Г.Е.Власова. Х. анализ. химии, 24, 1642 (1969).
79. И.П. Алимарин, С.В.Макарова. Х. анализ. химии, 19, 90 (1964).
80. А.И.Бусев, М.Б.Огарева, М.Е.Дзинтарнякис. Х. анализ. химии, 22,
205 (1967).
81. П.П.Мин, Е.Е.Монич. Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим.
технол., 7
1031 (1969).
82. П.П.Мин, А.И.Букович. Укр. хим. з., 25, 1290 (1969).
83. H. Ziegler, E. Winkler. Z. analyt. Chem., 192, 241 (1963).
84. В.С.Шmidt, Э.А.Менов. Усп. химии, 24, 1388 (1965).
85. А.И.Бусев, Г.Н.Рудзит, М.Н.Дзинтарнякис. Х. анализ. химии, 21,
176 (1966).
86. Н.П.Руденко, Л.В.Коптун. Х. анализ. химии, 24, 1390 (1969).

37. A. Garais, L. Sommer, Collect. Czech. chem. Commun., 35, 1047 (1970).
38. П.П.Ким, А.М.Букович. *И. аналит. химии*, 24, 1653 (1969).
39. П.П.Ким, О.К.Онищенко. *И. аналит. химии*, 26, 514 (1971).
40. П.П.Ким, Е.Е.Монич. В сб. *Аналит. химия и экстракционные процессы*. Киев, "Наукова думка", 1970, стр. 60.
41. А.Т.Пилипенко, П.П.Ким, И.И.Зиждоря. *Укр. хим. ж.*, 37, 136 (1971).
42. D. Dyrssen, D.N. Liden. *Acta chem. Scand.*, 14, 1091 (1960).
43. S. Bickelski, W. Smulek. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 1651 (1962).
44. В.С.Имидт, Э.А.Мелов, С.С.Номикова. *Радиохимия*, 9, 317 (1967).
45. О.К.Онищенко, П.П.Ким. В сб. *Материалы научной конференции аспирантов*. Ужгород, 1969, стр. 74.
46. П.П.Ким, О.К.Онищенко. *И. аналит. химии*, 25, 112 (1970).
47. Н.Л.Шестидесятная, П.П.Ким, А.В.Черенич. *И. аналит. химии*, 25, 1547 (1970).
48. В.И.Кузнецов. *Химические основы экстракционно-фотометрических методов анализа*. М., Госгеолтехиздат, 1963.
49. В.И.Кузнецов. *И. аналит. химии*, 2, 179 (1947).
100. H.M. Neumann. *J. Amer. chem. Soc.*, 76, 2611 (1954).
101. H.M. Neumann, R.W. Remette. *J. Amer. chem. Soc.*, 78, 1848 (1956).
102. H.A. Bonner, W. Goliski. *J. Amer. chem. Soc.*, 83, 85 (1961).
103. O.P. Haight. *J. Amer. chem. Soc.*, 75, 3848 (1953).
104. R.W. Lowe, S.H. Prestwood, R.E. Rickard, L.J. Wyatt. *Analyt. Chem.*, 33, 874 (1961).
105. R.W. Burke, O. Monis. *Analyt. Chem.*, 19, 1719 (1966).
106. О.Ю.Дурье, Н.А.Филиппова. *Заводск. лаборатория*, 18, 30 (1952).
107. T.H. Noren. *Analyt. Chem.*, 38, 487 (1947).
108. H.E. Hegriwe. *Z. analyt. Chem.*, 70, 400 (1927).
109. R. Greelagh, J.P. Riley. *Analyt. chim. acta*, 23, 305 (1962).
110. C.L. Luke. *Analyt. Chem.*, 25, 674 (1953).
111. C.L. Luke, H.E. Campbell. *Analyt. Chem.*, 25, 1588 (1953).
112. Л.Н.Лавин, В.О.Гейн. *Тр. комисс. по аналит. химии АН СССР*, 7 (10), 217 (1956).

- II3. Л.П.Адамович, Р.И.Ружинская, Л.А.Андрющенко. Укр. хим. ж., 27, 817 (1961).
- II4. Л.Б.Кристалева. Тр. Томск. ун-та им. В.В.Куйбышева, 154, 271 (1962).
- II5. D.J.B.Galliford, J.T.Yardley. *Analyst*, 82, 653 (1963).
- II6. C.E.White, H.J.Rose. *Analyst. Chem.*, 25, 351 (1953).
- II7. H.Onishi, E.B.Sandell. *Analyst. chim. acta*, 11, 444 (1954).
- II8. W.C.Cerpinas, J.W.Frice. *Metallurgia*, 53, 502 (1956).
- II9. By.L.Kidman, C.B.Waite. *Metallurgia*, 66, 143 (1962).
- I20. H.Jean. *Analyst. chim. acta*, 11, 82 (1954).
- I21. H.Goto, J.Makita. *Sci Repts. Res. Inst. Tohoku Univ.*, A10, 103 (1958).
- I22. В.В.Мурье, Н.А.Силиникова. Заводск. лаборатория, 19, 771 (1953).
- I23. Е.И.Никитина, Л.А.Ненашева, Н.Т.Слинко. Заводск. лаборатория, 20, 551 (1954).
- I24. Е.И.Имутьенико, В.М.Елисеева. Заводск. лаборатория, 21, 791 (1955).
- I25. Л.С.Надеждина. Тр. Ленингр. политехн. ин-та, 201, 120 (1959).
- I26. Л.А.Солдатова, З.Г.Милина, Г.А.Катаев. И. аналит. химии, 19, 1267 (1964).
- I27. С.А.Ломоносов, В.Н.Подчаинова, В.Е.Рыбина. Заводск. лаборатория, 21, 420 (1965).
- I28. W.Nielsen, G.Bölta. *Z. analyt. Chem.*, 143, 264 (1954).
- I29. B.J.MacGillivray, L.D.Woollard. *Analyst. chim. acta*, 13, 64 (1955).
- I30. Л.Нарушкивичус, Р.Каулаускас. Научн. тр. высш. учебн. завед. Лит.ССР. Химия и хим. технол., 3, 45 (1967).
- I31. Д.Г.Барбанель, Чжан Хуа-Ли. В сб. Методы количеств. определения элементов. Л., Ленингр. ун-т, 1964, стр.96.
- I32. В.М.Кузнецов. Докл. АН СССР, 52, 231 (1946).
- I33. F.W.Ward, H.W.Lakin. *Analyst. Chem.*, 26, 1168 (1954).
- I34. R.W.Benette, E.B.Sandell. *Analyst. chim. acta*, 13, 455 (1955).
- I35. П.Н.Коваленко, Н.П.Моричева. Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол., 2, 322 (1959).

- I36. В.И.Кузнецов. Х. аналит. химии, 2, 179, (1947).
- I37. M.Сутанковска, J.Пошпатовска. Chem. analyt.(Polaka), 10, 67 (1958).
- I38. Д.Д.Лурье, Т.В.Заглодина. Заводск. лаборатория, 29, 133 (1958).
- I39. Л.И.Максая, А.А.Силвава. Сб. тр. Всес. н.-и. горно-металлург. ин-та цветн. мет., в 7, 343 (1962).
- I40. Л.И.Красильникова, Е.Н.Долгорукова. Сб. тр. Всес. н.-и. горно-металлург. ин-та цветн. мет., в 9, 22 (1965).
- I41. З.Резач, Д.Литз. Заводск. лаборатория, 29, 1176 (1961).
- I42. И.А.Блом. В сб. Методы хим. анализа минеральн. сырья, в 3, 191 (1965).
- I43. Ф.Фейгль. Капельный анализ. ГОНТИ, 1937, стр. 463.
- I44. Л.Е.Сабинаина, А.П.Золотукина. Заводск. лаборатория, 15, 398(1949).
- I45. W.G.Fredrick, Ind. Eng. Chem., Anal.Ed., 13, 922 (1941).
- I46. E.H.Webster, L.T.Fairhall. J. ind. Eng. Toxicol., 22, 184 (1945).
- I47. H.Edenok. Nuta. listy, 12, 733 (1962).
- I48. И.Харому. Никел кагаку дзасок, А-15, 86, 822 (1967). Цит. по РХИм, 1113 (1968).
- I49. А.А.Нахарова Е.С.Товстолат, В.Н.Яременко. Гидрохим. материалы, 51, 196 (1969).
- I50. H.E.Van Aman, P.D.Hallibaugh, J.H.Kanzelmaeyer. Analyt. Chem., 31, 1783 (1959).
- I51. O.L.Lake. Analyt. Chem., 31, 1680 (1959).
- I52. H.A.Jardine. Paper. Geol. Surv. Canada, N 29, 41 pp., 111(1963).
- I53. T.Lavric. Rud.-met. sb., posebna šteilka, 1966, стр 575.
- I54. Т.Кацу. Бунзэки кагаку, 14, 1165 (1965). Цит. по РХИм, 15124 (1966).
- I55. И.Мосихиро. К.Марятака, К.Мидзо. Бунзэки кагаку, 11, 566 (1962). Цит. по РХИм, 9125 (1963).
- I56. J.Schwastowska, Z.Skorcho-Trybulowa. Chem. analyt.(Polaka), 2, 123 (1964).

157. L.D. Freedman. *Analyt. Chem.*, 19, 502 (1947).
158. А.П.Шербов, А.И.Иванкова. Заводск. лаборатория, 24, 667 (1959).
159. Л.И.Скребкова. *И. аналит. химии*, 16, 422 (1961).
160. И.С.Летин, Г.Н.Азаренко. Заводск. лаборатория, 23, 1313 (1962).
161. И.А.Блюм, И.Т.Соловьян, Г.Н.Шебалкова. Заводск. лаборатория, 27, 970 (1961).
162. И.А.Блюм, Г.Н.Шебалкова. В сб. Методы хим. анализа минералы. сырья. М., "Недра", в 3, 67 (1965).
163. И.А.Блюм, Т.К.Душина. Заводск. лаборатория, 25, 135 (1959).
164. Т.И.Пушова, И.А.Блюм. Заводск. лаборатория, 24, 659 (1963).
165. Т.И.Пушова, И.А.Блюм. В сб. Спектр. и хим. методы анализа минералов. М., "Металлургия", 1964, стр. 139.
166. Р.С.Лауэр, И.С.Полуэктов. Заводск. лаборатория, 25, 903 (1959).
167. Н.Н.Павлова, И.А.Блюм. Заводск. лаборатория, 23, 1305 (1962).
168. Н.Н.Павлова, И.А.Блюм. В сб. Методы хим. анализа минералы. сырья, вып.7. М., Госгеолтехиздат, 1963, стр. 53.
169. С.В.Макарова, И.Н.Алимарин. *И. аналит. химии*, 19, 564 (1964).
170. Н.Н.Павлова. В сб. Вопр. прикл. геохимии, вып.1. М., "Недра", 1966, стр.121.
171. И.А.Блюм, Т.К.Душина. Заводск. лаборатория, 23, 903 (1962).
172. А.И.Иванкова, И.А.Блюм. Заводск. лаборатория, 27, 372 (1961).
173. A.Bordea. *Bul. Inst. politehn. Jasi*, 13, 209 (1967).
174. B.Fisel, A.Crăciun-Cioabă, J.Porrescu. *Rev. Roumaine Chim.*, 9, 559 (1964).
175. А.И.Иванкова, А.П.Шербов. В сб. Исслед.и разработка фотометрич. методов для опр. микроколичеств элементов в минералы. сырье. Алма-Ата, 1967, стр. 133.
176. M.Jean. *Chim. analyt.*, 31, 271 (1949).
177. M.Jean. *Analyt. chim. acta*, 2, 462 (1952).
178. H.Goto, Y.Kakita. *Sci Rep. Res. Inst. Tohoku Univ.*, Ser. A-4, 522 (1956).

179. J.Jenik. Collect. Czechosl. chem. Commun., 23, 1056 (1958).
180. E.Studlar, J.Janousek. Collect. Czechosl. chem. Commun., 25, 1966 (1960).
181. С.Д.Гурьев, Н.Ф.Сараева. Сб. научн. тр. Гос. н.- и. ин-та цветн. мет., в 13, 37 (1961).
182. H.Kivere. Lab.-Prax., 15, 21 (1965).
183. П.Н.Коваленко, Н.А.Бабенко. Сообщ. ВХО им. Д.И.Менделеева, вып.1, 8 (1955).
184. И.А.Блюи, Т.К.Душина, Т.В.Семенова, И.Я.Нерба. Заводск. лаборатория, 27, 644 (1961).
185. С.В.Фалинберг. Анализ руд цветных металлов. М., Металлургиздат, 1953, стр.293.
186. E.Chetkowski. Prace Inst. hutn., 18, 109 (1966).
187. Р.Ф.Ховякова, С.А.Ломоносов. Тр. Уральск. политехн. ин-та, в 96, 142 (1960).
188. M.Surankowska, J.Donagowski. Chem. analyst. (Poland), 12, 137 (1967).
189. В.А.Зинченко, С.Н.Степанова. В сб. Методы анализа веществ высокой чистоты. М., "Наука", 1965, стр. 294.
190. И.А.Блюи, И.Н.Павлова. Л. аналит. химии, 20, 393 (1965).
191. А.И.Бусев, В.Г.Тупцова, Е.С.Богданова, А.И.Андрейчук. Л. аналит. химии, 20, 312 (1965).
192. Л.Б.Кристалева. Заводск. лаборатория, 25, 1294 (1959).
193. В.И.Курбатова, Л.Н.Макогонова, В.К.Карнизова. Тр. Всес. н.- и. ин-та стандартн. образцов и спектр. эталонов, в 4, 103 (1963).
194. Л.Р.Нарушкивичус, Р.М.Казлаускас. Научн. тр. высш. учебн. завед. Лит.ССР. Химия и хим. технол., в 9, 47 (1963).
195. G.O.Kett, G.H.W.C.Gregory. Analyst, 94, 1036 (1969).
196. B.Morollo. Metallurgia ital., 58, 317 (1966).
197. И.С.Левин, Е.Г.Леонтьев. Заводск. лаборатория, 25, 1325 (1969).
198. Л.А.Солдатова, Э.Г.Милина, Г.А.Катаев. В сб. Методы анализа веществ высокой чистоты. М., "Наука", 1965, стр.177.

199. R.E.Stanton, A.J.McDonald. *Analyst*, 82, 299 (1962).
200. Л.Р.Нарушкявичус, Р.М.Казлаускас, И.Б.Марнакайте. *Заводск. лаборатория*, 32, 926 (1966).
201. Чжао Лун-синь, Ли Фу-э, Фу Шень-фень, Чен Чан гуан, Чжун Цзин-го. *Хуасяэ шичэе*, 20, 173 (1966). *Цит. по РАХИИ*, ИГ130 (1967).
202. S.S.Katlyar. *Naturwissenschaften*, 49, 325 (1962).
203. О.Ф.Гинзбург, П.М.Завлин. *И. общ. химии*, 30, 1479 (1960).
204. О.Ф.Гинзбург, П.М.Завлин. *И. общ. химии*, 31, 75 (1961).
205. О.Ф.Гинзбург, П.М.Завлин. *И. общ. химии*, 32, 3559 (1962).
206. А.И.Бусев, Е.С.Богданова, В.Г.Типцова. *И. аналит. химии*, 20, 385 (1965).
207. А.Т.Пилипенко, Нгуен Монг Минь. *Укр. хим. в.*, 24, 1236 (1968).
208. А.Т.Пилипенко, Нгуен Монг Минь. *Заводск. лаборатория*, 32, 1074 (1967).
209. Л.Р.Нарушкявичус, Р.М.Казлаускас, В.С.Шидлаускас. *И. аналит. химии*, 26, 922 (1971).
210. С.И.Солодовник, Л.С.Василевская, А.И.Кондрашина. *Качество материалов для полупроводниковой техники*. Металлургиздат, 1956, стр. 116.
211. Г.Барло. *Методы аналитической химии*. М.-Л., "Химия", 1965, стр.217.
212. B.B.Goldwell. *Analyst*, 80, 63 (1955).
213. И.М.Коган. *Химия красителей*. М., Госхимиздат, 1956, стр. 278.
214. В.А.Оболончик. *Применение основных трифенилметановых красителей для колориметрического определения рения и тантала*. Диссертация, Киевский у-нт, Киев, 1960.
215. В.В.Перекалли, М.В.Савостьянова, Р.И.Морозова. *Изв. АН СССР, сер. физ., XIV*, в 14, 527 (1970).
216. B.Adams, Z.Rosenstein. *J. Amer. chem. Soc.*, 36, 1452 (1914).
217. *Химические реактивы и препараты*. Под ред. В.И.Кузнецова. Госхимиздат, М., 1953.
218. А.Т.Пилипенко, Н.Н.Шин, И.И.Зелтвая. *Укр. хим. в.*, 27, 477 (1971).

219. R.W.Ramette, E.B.Sandell. J. Amer. chem. Soc., 78, 4872 (1956).
220. В.Н.Чалах. Изучение люминесцентных методов анализа с применением роданидных красителей. Диссертация, Киевский ун-т, Киев, 1964.
221. А.Н.Теремин. Фотоника молекул красителей. Л., "Наука", 1967.
222. И.М.Корешин, Ф.Г.Монина, С.М.Маоленикова, Т.А.Кляквина. Тр. по химии и хим. технол. (Горький), 2, 280 (1966).
223. M.Savic, J.Savic. Glasnik hem. i tehnol. BiH, 16, 55 (1968).
224. К.Бенкатараман. Химия синтетических красителей, т. I. Л., ГИТИХЛ, 1956.
225. А.Вайсбергер, Э.Проскауэр, Л. Рудник, Э.Тупо. Органические растворители, М., изд-во иностран. лит., 1953.
226. Р.Прибил. Комплексоны в химическом анализе, ИЛ, 1960.
227. А.И.Бусев. Аналитическая химия мютона. М., изд-во АН СССР, 1953, стр. 79.
228. А.И.Бусев, В.Г.Тилцова. Х. анализ. химии, 12, 180 (1958).
229. А.Т.Пилипенко, П.П.Ким, В.К.Онищенко. Доклады АН УССР, 3, 249 (1971).
230. П.П.Ким, В.К.Онищенко. Х. Всесоюз. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева, 14, 333 (1969).
231. П.П.Ким, В.К.Онищенко. Х. анализ. химии (в печати).
232. П.П.Ким, В.К.Онищенко. Х. анализ. химии, 23, 1651 (1968).
233. П.П.Ким, В.К.Онищенко. Х. анализ. химии, 25, 500 (1970).
234. П.П.Ким, В.К.Онищенко. Заводск. лаборатория, 36, 520 (1970).
235. Н.Б.Зорев, А.П.Головина, И.П.Алимов, Э.М.Хваткова. Х. анализ. химии, 26, 1466 (1971).
236. Справочник химика, т. III. М.- Л., "Химия", 1965.
237. А.Т.Пилипенко, Л.И.Савранский, Нгуен Лык Ту. Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол., 12, 1711 (1969).
238. А.К.Бабко. Заводск. лаборатория, 13, 10 (1947).
239. А.И.Киприанов, Е.С.Тимошенко. Х. общ. химии, 17, 1468 (1947).

240. В.Л.Левшин. Ж. физич. химии, 6, 1 (1935).
241. В.Л.Левшин. Изв. АН СССР, сер. физ., 20, 397 (1956).
242. Х.Л.Арзая. Изв. АН СССР, сер. физ., 20, 433 (1956).
243. Д.П.Шербова. В сб. Исслед. и разработка фотометрич. методов для опред. микрокол. элементов в минеральн. сырье. Алма-Ата, ИздНИС, 1967, стр. 159.
244. П.В.Нарченко, И.Е.Вдовенко, Б.И.Набижанец и др. Заводск. лаборатория, 27, 638 (1961).
245. И.А.Шевчук. Укр. хим. н., 22, 104 (1963).
246. Н.П.Комарь. Л. аналит. химии, 7, 325 (1952).
247. Л.П.Адамович. Рациональные пути составления аналитических прописей. Изд-во Харьковск. ун-та, 1966, стр. 54.