

ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКТИВІВ ДЛЯ ЕКСТРАКЦІЙНО-  
ФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ СУРМИ

Комплексний аніон  $SbCl_6^-$  утворює з основними барвниками іонні асоціати, які мало розчинні у воді, але добре екстрагуються органічними розчинниками.

Описані екстракційно-фотометричні методи визначення сурми з використанням родаміну С [1, 2], метилового фіолетового [3], кристалічного фіолетового [4, 5], брильянтового зеленого [6], антипіринових барвників [7, 8], сафраніну Т [9], метиленового голубого [10], вікторію голубого 4R [11], 1,4-диметил-1,2,4-триазоліній-(3-азо-4)-N,N-діетиланіліну [12] і деякими іншими. В літературі відсутні об'єктивні характеристики, необхідні для оцінки і порівняння цих реактивів, немає науково обгрунтованих критеріїв для вибору реактивів.

Найбільш важливим критерієм можуть бути: а) молярний коефіцієнт поглинання комплексу  $\epsilon$ ; б) відносна різниця між оптичними густинами екстракту комплексу і реактиву  $\frac{D_K}{D_R}$  при  $\lambda_{\max}$  комплексу; в) коефіцієнт розподілу металу ( $K_p$ ) у вигляді потрійної сполуки.

Крім цього, важливим критерієм є той інтервал кислотності водної фази, при якій оптична густина екстракту комплексу залишається постійною. Цей критерій може характеризуватись значенням зміни оптичної густини екстракту комплексу при деяких змінах кислотності (рН або  $N_{K-ти}$ ) водної фази поблизу оптимального рН або  $N_{opt}$ )  $\Delta D/\Delta pH$  або  $\Delta D/\Delta N_{K-ти}$ .

У даній роботі вивчені спектрофотометричні характеристики екстрактів більшості названих вище реактивів і їх комплексів з сурмою, а також деякі інші реактиви.

Вперше вивчені комплексні сполуки сурми з метиловим зеленим, іодним зеленим, вікторію голубим 4R, піроніном Ж, родаміном Ж, 6Ж, бутилродаміном С, метиленовим синім, акридіновим оранжевим, нільським голубим, 6-метокси-3-метилбензтіазол-азо-4N-метилдифеніламіном (ММАМ), 1,4-диметил-1,2,4-триазоліній-(3-азо-4)-N,N-діетиланіліном (ДТАД) і астразоновим розовим ФГ. Вивчені реактиви відносяться до різних класів органічних барвників. Реактиви 1—7 (таблиця) являють собою триарилметанові барвники, 8—12 — ксантенові, 13 — тіазиновий, 14 — азиновий, 15 — оксазиновий, 16 і 17 — азобарвники, а 18 — ціаніновий барвник.

Для з'ясування оптимальних умов комплексоутворення і екстракції потрійної сполуки сурми було вивчено вплив кислотності середовища, концентрації хлорид-іонів, реактиву і сурми, природи органічного розчинника, часу екстракції і співвідношення об'ємів органічної і водної фази на коефіцієнт розподілу цинку.

Для екстракції потрійних комплексів сурми були вивчені різні класи органічних розчинників: вуглеводні, ефіри, спирти, кетони, альдегіди, галогенопохідні вуглеводнів і нітросполуки, а також деякі суміші екстрагентів на основі бензолу і  $CCl_4$ . Розчинники підбирали так, щоб вони найбільш повно екстрагували потрійні сполуки і не екстрагували просту сіль барвника. Критерії для підбору екстрагентів при екстракційно-фотометричному аналізі описані раніше [13]. Кращі екстрагенти для потрійної сполуки сурми наведені в таблиці.

В оптимальних умовах комплексоутворення і екстракції були зняті спектри поглинання на спектрофотометрі СФ-10. Із спектрів поглинання

Екстракція  $SbCl_6^-$  з основними барвниками

Реактив	Екстрагент	$N_{opt}, HCl$	$\frac{\Delta D}{\Delta N}$	$\lambda_{max}$	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$K_p$	Е %	$\frac{D_k}{D_R}$
Малахітовий зелений	Бензол	3	0,03	636	7,6	16,3	94,2	128
	Толуол	3	0,02	636	7,2	14,1	93,3	120
	о-Ксилол	2	0,02	636	6,1	10,0	90,9	101
	Хлороформ	7	0,025	632	9,7	16,2	94,1	42
	Хлорбензол	3	0,025	624	8,3	39,3	97,5	13
Метилловий фіолетовий	Бензол	2	0,06	608	5,4	13,5	92,5	90
	Хлороформ	4	0,09	590	8,0	78	98,7	32
	Бензол + нітробензол (4 : 1)	3	0,03	598	9,5	250	99,6	41
	Бензол + дихлоретан (1 : 1)	3	0,02	594	8,8	120	99,1	75
Кристалічний фіолетовий	Бензол	2	0,03	610	9,3	19	95,9	155
	Хлороформ	4	0,08	592	11,5	120	99,0	97
	Хлорбензол	3	0,06	598	11,2	80	98,7	188
	Бензол + дихлоретан (1 : 1)	3	0,005	596	11,8	240	99,5	100
Брильянтовий зелений	Бензол	3	0,01	644	10,8	39,3	97,5	108
	Толуол	3	0,005	644	10,6	33,6	97,1	70
	о-Ксилол	3	0,025	644	10,5	24,9	96,2	105
	Хлороформ	7	0,005	634	11,7	48	98	11,1
	Хлорбензол	3	0,015	640	12,0	14,1	93	51
Вікторію голубий 4R	Бензол	$9NH_2SO_4$	0,005	610	5,6	3,8	79	10,6
	Бензол + амілацетат (5 : 1)	Te ж	0,007	608	7,5	14,1	93	14,2
Метилловий зелений	Хлороформ	$2NH_2SO_4$	0,03	648	3,8	10	91,0	42
	Дихлоретан		0,015	650	3,9	8	90,0	48
Йодний зелений	Бензол + нітробензол (5 : 1)	$3NH_2SO_4$	0,01	650	3,9	15,5	94,0	64
	Хлороформ	$2NH_2SO_4$	0,02	650	3,9	8,9	89,8	75
	Дихлоретан	Te ж	0,01	650	3,8	7,5	88,5	65
Піронін Ж	Бензол + нітробензол (5 : 1)	$3NH_2SO_4$	0,01	650	4,4	14	93,0	63
	Бензол	$8NHCl$	0,015	528	9,03	10,8	90,7	47
Родамін С	$CCl_4$ + нітробензол (14 : 1)	Te ж	0,02	528	10,8	14,8	93,6	170
	Бензол	4,5	0,03	566	10,0	12,2	92,3	80
Родамін 6Ж	$CCl_4$ + нітробензол (6,3 : 1)	5,0	0,01	562	10,1	24,9	96,1	16
	Бензол	7,5	0,02	530	9,1	18,3	94,4	29
Родамін Ж	$CCl_4$ + дихлоретан	8,0	0,005	524	10,2	20,4	95,5	35
	Бензол	8	0,02	530	10,1	15,6	93,7	11,4
	$CCl_4$ + дихлоретан (5,6 : 1)	8,5	0,005	524	10,2	20,4	95,5	35
Бутилродамін С	$CCl_4$ + нітробензол (14 : 1)	8,5	0,001	528	11,0	19,1	95,1	44,5
	Бензол	8	0,03	568	10,75	8,6	89,5	11,6
	о-Ксилол	8	0,02	568	10,3	7,7	87,0	28
	$CCl_4$	6	0,04	563	10,1	1,4	63,0	120
	$CCl_4$ + дихлоретан (5,6 : 1)	8	0,02	560	11,8	31,9	97,0	48,5
	$CCl_4$ + нітробензол (14 : 1)	8	0,005	562	11,6	19,1	94,5	46,5

Реактив	Екстрагент	$N_{\text{опт}}^{\text{HCl}}$	$\frac{\Delta D}{\Delta N}$	$\lambda_{\text{max}}$	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$K_p$	E %	$\frac{D_k}{D_R}$
Метиленовий синій	Хлороформ	9NH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,02	654	4,6	14,8	93,5	25,6
	Хлорбензол	9NH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,01	662	5,8	13,0	93,0	32
	Бензол + нітробензол (5 : 1)	»	0,007	666	6,9	180	99,3	23,2
	Бензол + дихлоретан (1 : 1)	»	0,01	662	7,0	120	99,1	11,4
Акридиновий Оранжевий	Бензол	3	0,015	510	7,6	9	90	200
	Хлорбензол	3	0,01	508	8,0	18	95	22
Нільський синій	Бензол	3	0,01	656	5,6	18,5	95	96
	Хлорбензол	5	0,03	652	7,1	67	98,5	60
	Бензол + циклогексанон (5 : 1)	3	0,01	654	7,7	400	99,7	120
ММАМ	Амілацетат	3	0,005	630	7,7	12,8	95	30
	Бутилацетат	3	0,005	630	7,0	6,1	86	19
ДТАД	Бензол	3NH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,002	550	6,2	10,0	90,9	83
	Хлороформ	6NH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,003	548	6,9	120	99,1	25
	Хлорбензол	3NH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,001	546	6,7	300	99,7	49
	Бензол + нітробензол (5 : 1)	3NH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,001	552	6,8	250	99,6	33
Астразоновий розовий ФГ	Бензол	3	0,01	560	8,2	120	99,1	69
	Хлорбензол	6	0,015	560	7,8	100	99	27
	CCl <sub>4</sub> + дихлоретан (3,8 : 1)	3	0,01	555	8,1	120	99,1	46

були розраховані молярні коефіцієнти поглинання комплексу, при цьому враховували і екстракцію простої солі барвника.

Коефіцієнт розподілу сурми у вигляді потрійної сполуки визначали при співвідношенні фаз 1 : 1 методом повторної екстракції [14].

Кислотність розчину створювали соляною або сірчаною кислотою. Концентрацію хлорид-іонів у випадку сірчаної кислоти створювали додаванням NaCl (концентрація Cl<sup>-</sup> була 2,5 г-іон/л). Оптимальна кислотність, при якій проводилась екстракція потрійних сполук, наведена в таблиці. За оптимальне значення кислотності водної фази приймали таке значення N кислоти, при якому спостерігається найбільше значення  $\frac{D_k}{D_R}$  і максимальна різниця поглинання екстракту комплексу і реактиву

і незначна зміна  $\Delta D$  екстракту комплексу.

Для чисельної характеристики зміни оптичної густини екстракту комплексу при зміні кислотності середовища ( $\Delta N$  кислоти) в таблиці наводяться значення оптичної густини ( $\Delta D$ ) при зміні кислотності водної фази в інтервалі  $N_{\text{опт}} \pm 0,5$ .

Склад екстрагованих комплексів визначали різними оптичними методами: методом ізомолярних серій, методом тангенса кута нахилу і методом змінної концентрації одного з компонентів. У деяких випадках комплекси виділяли в сухому стані і аналізували на сурму, хлор і азот. У більшості випадків утворюються потрійні комплекси з співвідношенням компонентів [SbV] : [Cl<sup>-</sup>] : [R] = 1 : 6 : 1, у деяких випадках співвідношення [SbV] : [Cl<sup>-</sup>] : [R] = 1 : 7 : 2.

За чутливістю кращими виявилися реактиви 3,4 і 12. Найменше значення  $\frac{\Delta D}{\Delta N}$  спостерігається для екстрактів комплексу 6, 11, 16 і 17.

За селективністю кращими виявилися реагенти 3, 12 і 17.

1. F. H. Webster, L. T. Fairhall, J. Ind. Hyg. Toxicol., **28**, 183 (1945).
2. Т. Н. Марсн, *Analyt. Chem.*, **19**, 487 (1947).
3. Ю. Ю. Лурье, Н. А. Филипова, *Зав. лаб.*, **18**, 30 (1952).
4. М. Жан, *Analyt. chim. acta*, **7**, 462 (1962).
5. Ю. Ю. Лурье, *Зав. лаб.*, **24**, 133 (1952).
6. Л. Е. Лапин, В. О. Гейн, *Тр. комисс. по аналит. хим. АН СССР*, **7**, (10), 217 (1956).
7. А. И. Бусев, Е. С. Богданова, В. Г. Типцова, *ЖАХ*, **20**, 585 (1965).
8. А. И. Бусев, В. Г. Типцова, Е. С. Богданова, А. М. Андрейчук, *ЖАХ*, **20**, 812 (1968).
9. А. Т. Пилипенко, Игуен Монг Шинь, *Укр. хим. ж.*, **34**, 1286 (1968).
10. П. П. Киш, Ю. К. Онищенко, *ЖАХ*, **23**, 1651 (1968).
11. П. П. Киш, Ю. К. Онищенко, *Ж. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева*, **14**, 355 (1969).
12. П. П. Киш, Ю. К. Онищенко, *ЖАХ*, **35**, 112 (1970).
13. П. П. Киш, А. М. Букович, *ЖАХ*, **34**, 1653 (1969).
14. П. П. Киш, А. М. Букович, *Укр. хим. ж.*, **35**, 1290 (1969).

Інститут загальної та неорганічної хімії АН УРСР  
Ужгородський державний університет

Надійшло до редакції  
21.VIII 1970 р.

A. T. PILIPENKO, Corr. Member Academy of Sciences, Ukrainian SSR,  
P. P. KISH and Yu. K. ONISHCHENKO

## INVESTIGATION OF THE REAGENTS FOR EXTRACTION- PHOTOMETRIC DETERMINATION OF ANTIMONY

### Summary

Complexing was studied and optimum conditions were found of  $SbCl_6$  extraction with 18 basic dyes. For the first time ternary complexes were studied with methyl green, iodine green, victoria blue 4R, pyronine Ж, rhodamine Ж and 6Ж, butyl rhodamine C, methyl thionine chloride, acridine orange, Nile blue, 6-methoxy-3-methyl benzthiozole azo-4 N methyl diphenyl amine (ММММ), 1,4-dimethyl-1,2,4-triazoliny-(3-azo-4)-N<sub>1</sub>N-dimethyl aniline (DTAD) and astrazone pink.

An effect was investigated of the environment acidity and nature of organic solvent on the antimony ternary compound extraction. The spectrophotometric characteristics of the stained extracts were studied and antimony distribution coefficients were found during their extraction by different extragents. Haloid derivatives of benzol, mixture of benzol or  $CCl_4$  with donor-active solvents and in some cases benzol proved to be the best extragents for antimony ternary compounds.

Of all the reagents studied crystalline violet, butyl rhodamine C, DTAD, D and ММММ are the best ones for extraction-photometric determination of antimony by all estimation criteria.

---