

УДК 542.61 : 543.76

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И ЭКСТРАКЦИИ СУРЬМЫ С КСАНТЕНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Н. П. КИШ и Ю. К. ОНИЩЕНКО

Ужгородский государственный университет

Родамин С, предложенный для обнаружения сурьмы [1], оказался перспективным реагентом для определения ряда элементов [2—7]. Был синтезирован бутилродамин С [8], который впоследствии применен как высокочувствительный реагент для экстракционно-фотометрического и люминесцентного определения бора, рения, галлия, индия, ртути, тантала и других элементов. Нашла применение в аналитической практике и другие родамины, например родамины 3Б и 6Ж [2, 3, 6, 7]. Однако комплексобразование и экстракция сурьмы(V) изучались только для родамина С [9, 10].

В данной работе изучены реакции комплексобразования и экстракция сурьмы(V) из хлоридных растворов с ксантеновыми красителями — пиронином Ж(I), родамином С(II), родамином 6Ж(III), родамином Ж(IV) и бутилродамином С(V). Найдены оптимальные условия образования тройных комплексов и показано влияние природы реагента и органического растворителя на их экстракцию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и аппаратура. Реагенты I, II, III и IV применяли в виде имеющихся в продаже препаратов, дополнительно очищенных двукратной перекристаллизацией из метилового спирта. Бутилродамин С(V) синтезирован по методике [8]. Чистоту реагентов проверяли при помощи бумажной хроматографии [11]. Органические растворители очищали известными методами [12], чистоту их контролировали по температуре кипения. Другие реагенты описаны в [13].

Оптическую плотность окрашенных экстрактов измеряли на приборе ФЭК-56, спектры поглощения снимали на спектрофотометре СФ-10.

Методика работы. В пробирки с притертыми пробками помещали 0,1 мл 10^{-2} М SnCl_4 при помощи НСl создавали различную кислотность среды, добавляли 1 мл 10^{-4} М раствора красителя и доводили объем бицистилятом до 6 мл. Экстрагировали 1 мин равным объемом растворителя, после разделения фаз экстракт центрифугировали и измеряли оптическую плотность в кюветах с $l=0,5$ см на ФЭК-56 при $\lambda_{\text{эф}}=510$ нм (для I, III и IV) или при $\lambda_{\text{эф}}=540$ нм (для II и V).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние кислотности среды. Данные, характеризующие влияние кислотности на экстракцию бензолом тройных соединений и солянокислых солей реагентов, приведены на рис. 1. При извлечении сурьмы родамином Ж и родамином 6Ж оптимальной кислотностью является 7,5 N HCl, для пиронина Ж и бутилродамина С соответственно 8 и 8—9 N HCl, а в случае родамина С максимальное извлечение сдвигается в менее кис-

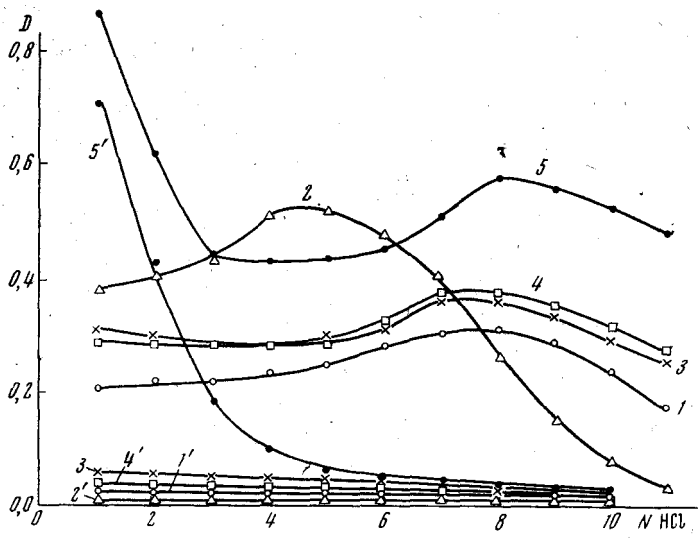


Рис. 1. Влияние кислотности на экстракцию бензолом гексахлоростибианатов ксантовых красителей.
 Номера на кривых 1-5 соответствуют номерам красителей; 1'-5' — соответственно для холостых опытов. 12 мкг Sb(V); $1,66 \cdot 10^{-4}$ M R; $l=0,5$ см

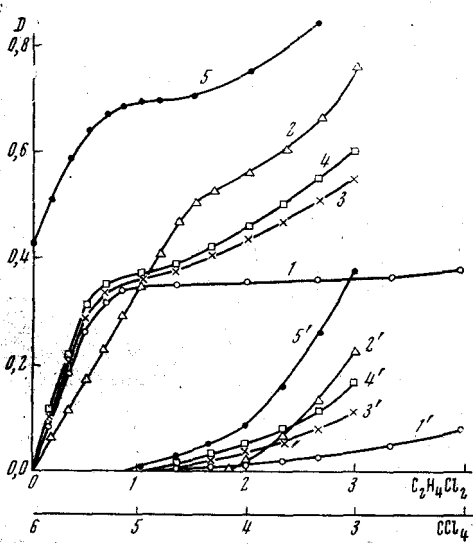


Рис. 2. Зависимость экстракции гексахлоростибианатов ксантовых красителей от состава смеси CCl_4 с дихлорэтаном
 Номера на кривых 1-5 соответствуют номерам красителей; 1'-5' — соответственно холостые. 12 мкг Sb(V); $1,66 \cdot 10^{-4}$ M R; $l=0,5$ см

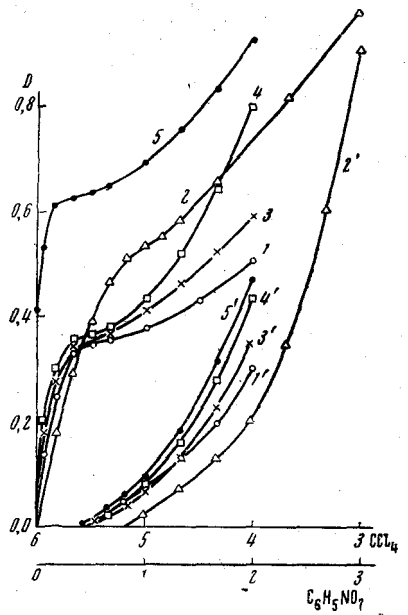


Рис. 3. Зависимость экстракции гексахлоростибианатов ксантовых красителей от состава смеси CCl_4 с нитробензолом
 Обозначения те же, что и на рис. 2

ную область и находится при 4,5 N HCl. Различие в оптимальных кислотностях экстракции объясняется различием основных свойств реагентов, которые уменьшаются в ряду родамин С < родамин Ж ≈ родамин 6Ж < < пиронин Ж ≤ бутилродамин С [14, 15]. В этой же последовательности наблюдается и смещение оптимальной кислотности в более кислую область.

Оптимальная кислотность экстракции трехкомпонентного комплекса зависит и от природы растворителя. Так, при экстракции бензолом ион-

Экстракция $SbCl_6^-$ с ксантоновыми красителями

Экстрагент	Пиронин Ж			Родамин С*			Родамин 6Ж			Родамин Ж			Бутилродамин С		
	λ_{max}	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\frac{D_K}{DR}$	λ_{max}	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\frac{D_K}{DR}$	λ_{max}	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\frac{D_K}{DR}$	λ_{max}	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\frac{D_K}{DR}$	λ_{max}	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\frac{D_K}{DR}$
Бензол	528	9,03	47	566	40,00	80	530	9,10	29	530	10,10	15,6	568	10,75	8,6
Толуол	528	9,00	91	566	9,70	77	530	9,00	72	530	10,00	13,3	568	10,30	8,0
о-Ксилол	528	8,29	119	566	8,90	136	530	8,50	128	530	9,60	10,8	568	10,30	7,7
CCl_4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	563	10,10	1,4
CCl_4 + дихлорэтан (5,6:1)	526	9,55	101	560	40,80	29	524	10,60	77	524	10,20	20,4	560	11,80	31,9
CCl_4 + циклогексанон (11:1)	528	9,32	142	560	40,20	52	528	9,10	77	530	10,60	9,9	562	11,20	11,9
CCl_4 + метилбутилкетон (6,5:1)	528	9,20	140	560	40,30	85	530	8,90	67	530	9,00	9,0	564	11,40	12,4
CCl_4 + нитробензол (14:1)	528	10,80	170	562	40,10	16	528	10,10	55	528	11,00	19,1	562	11,60	19,1

* Для родамин С: CCl_4 + дихлорэтан (2,3:1); CCl_4 + циклогексанон (6:1); CCl_4 + метилбутилкетон (5:1); CCl_4 + нитробензол (6,6:1).

ного ассоциата, образованного $SbCl_6^-$ и катионом бутилродамин С, оптимальная кислотность составляет 8—9 N HCl, а при экстракции CCl_4 — 6 N HCl.

Влияние природы растворителя. Тройные соединения сурьмы с ксантоновыми красителями извлекаются бензолом и его гомологами. Так как спирты, сложные эфиры, кетоны, альдегиды, нитрилы, нитросоединения, хлороформ и дихлорэтан заметно извлекают и простые соли реагентов, они не пригодны в качестве экстрагентов при экстракционно-фотометрическом определении сурьмы. Четыреххлористый углерод хорошо извлекает тройное соединение сурьмы с бутилродамином С и практически не экстрагирует простую соль реагента.

Была определена также степень извлечения трехкомпонентных комплексов смесями растворителей. Ранее было показано [13, 16], что добавка полярных растворителей к инертным сильно увеличивает степень извлечения трехкомпонентных комплексов и почти не влияет на экстракцию простой соли реагента. В качестве инертного растворителя использовали добавок — нитробензол, 1,2-дихлорэтан и кетоны. Данные, полученные при экстракции $Sb(V)$ в зависимости от состава смесей CCl_4 с дихлорэтаном и нитробензолом, приведены на рис. 2 и 3. Максимальное извлечение при использовании в качестве реагентов пиронина Ж, родамин Ж и 6Ж, а также бутилродамин С наблюдается при соотношении CCl_4 : дихлорэтан 5:1. Оптимальное соотношение для смеси CCl_4 : нитробензол составляет 11:1. При этих соотношениях растворителей простые соли реагентов почти не извлекаются, а экстракция комплекса максимальна. Для родамин С максимальная эк-

стракция наблюдается при соотношениях тех же растворителей, равных соответственно 2 : 1 и 5 : 1. Это, по-видимому, объясняется большей гидрофильностью родамина С, содержащего карбоксильную группу. Действие кетонов аналогично действию дихлорэтана и нитробензола. Оптимальные соотношения CCl_4 : кетон для экстракции трехкомпонентных соединений сурьмы приведены в таблице.

Спектрофотометрические характеристики. При снятии кривых поглощения комплексы сурьмы с пиронином Ж экстрагировали из 6 N HCl (в случае бензола — 8 N HCl), с родамином С — из 5 N HCl, с родамином Ж и 6Ж — 7 N HCl, а с бутилродамином С — 6 N HCl. На рис. 4 приведены кривые поглощения трехкомпонентных комплексов сурьмы и простых солей реагентов при извлечении смесями растворителей. При извлечении другими растворителями спектры поглощения имеют аналогичный характер, небольшой сдвиг максимумов поглощения, вероятно, связан с эффектом сольватохромии. Из кривых поглощения были рассчитаны молярные коэффициенты погашения (см. таблицу). При расчетах исходили из разности оптической плотности экстрактов трехкомпонентного комплекса и реагента и учитывали коэффициент распределения сурьмы в виде ионного ассоциата. При равных объемах водной и органической фазы молярный коэффициент погашения выражается соотношением

$$\epsilon = \frac{(D_{\text{компл}} - D_{\text{холост}})(E + 1)}{E \cdot c \cdot l}$$

Молярные коэффициенты погашения трехкомпонентных соединений для различных красителей и экстрагентов имеют значения $8,50 \cdot 10^4$ — $1,18 \cdot 10^5$.

Чувствительность ксантовых красителей повышается с увеличением их молекулярного веса. По чувствительности определения сурьмы изученные реагенты располагаются в ряд: пиронин Ж < родамин 6Ж < родамин С < родамин Ж < бутилродамин С.

Методом повторной экстракции [17, 18] при равных объемах фаз были определены коэффициенты распределения (E) сурьмы и рассчитана степень однократного извлечения (R). Полученные данные, приведенные в таблице, показывают, что однократной экстракцией извлекается до 63—97% сурьмы. Наиболее полно сурьма извлекается смесями растворителей.

Из кривых поглощения были рассчитаны значения $\frac{D_K}{D_R}$, которые характеризуют относительное извлечение простой соли реагента в условиях извлечения комплекса (D_K — оптическая плотность экстрактов трехкомпонентного комплекса, D_R — реагента). Данные, приведенные в

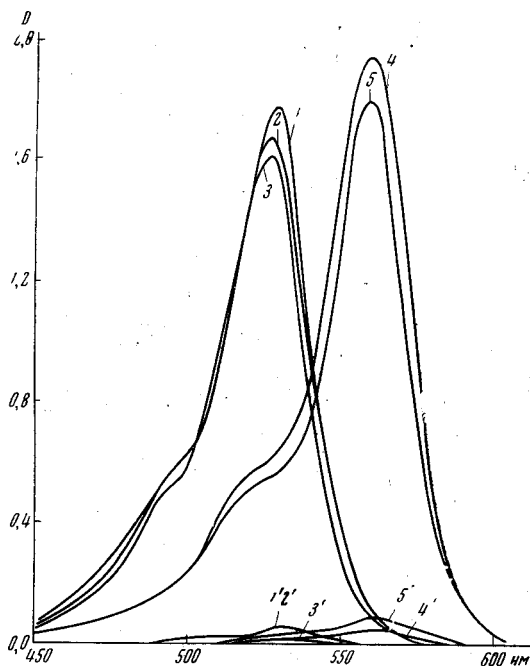


Рис. 4. Кривые поглощения гексахлоростибанатов ксантовых красителей и простых солей этих красителей в органических экстрактах
1 — IV (CCl_4 : $C_6H_5NO_2$ = 16 : 1); 2 — III (CCl_4 : $C_6H_5NO_2$ = 16 : 1); 3 — I (CCl_4 : $C_6H_5NO_2$ = 16 : 1); 4 — V (CCl_4 : $C_2H_5Cl_2$ = 5,6 : 1); 5 — II (CCl_4 : $C_2H_5Cl_2$ = 2,3 : 1). 1'—5' — соответственно для холостых. $1,66 \cdot 10^{-5}$ M $SbCl_6$; $1,66 \cdot 10^{-4}$ M R; $l = \text{см}$

таблице, показывают, что с увеличением размера катиона реагента растет экстракция простой соли реагента. Наименьшая экстракция наблюдается для пиронина Ж, а наибольшая — для бутилродамина С.

Состав экстрагирующихся соединений. Состав экстрагирующихся соединений определяли методами изомолярных серий, тангенсов угла наклона и сдвига равновесия. В некоторых случаях состав определяли и

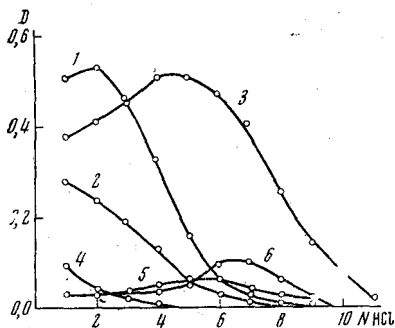


Рис. 5. Влияние кислотности на экстракцию бензолом хлоридных комплексов элементов с родамином С

1—20 мкг Au(III); 2—20 мкг Ti(III); 3—12 мкг Sb(V); 4—200 мкг Hg(II); 5—80 мкг Fe(III); 6—14 мкг Ga(III); $1,66 \cdot 10^{-4}$ M R; $l=0,5$ см; $\lambda_{эф}=540$ нм

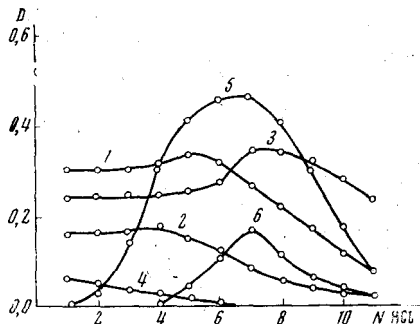


Рис. 6. Влияние кислотности на экстракцию бензолом хлоридных ацидокомплексов элементов с родамином Ж

5—40 мкг Fe(III); $\lambda_{эф}=510$ нм; другие обозначения те же, что и на рис. 5

препаративным методом после отгонки экстрагента на водяной бане. Во всех случаях в экстрагируемых ионных ассоциатах соотношение $Sb : R$ равно 1 : 1, где R — однозарядный катион ксантеновых красителей.

Кинетика экстракции. Равновесие экстракции трехкомпонентного соединения сурьмы при использовании различных красителей и экстрагентов достигается за 0,5—1 мин. Оптическая плотность окрашенных экстрактов комплекса устойчива на протяжении нескольких часов.

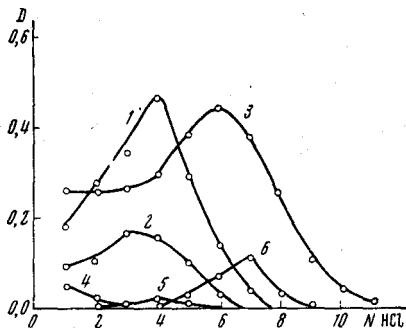


Рис. 7. Влияние кислотности на экстракцию CCl_4 хлоридных ацидокомплексов металлов с бутилродамином С

Обозначения и условия те же, что и на рис. 5

Влияние соотношения объемов фаз.

Изучение влияния соотношения $V_{H_2O} : V_O$ на оптическую плотность бензольных экстрактов показало, что оптимальным является отношение 1 : 1. Для родамина С оптическая плотность экстракта комплекса не изменяется до $V_{H_2O} : V_O = 5$ (при фиксированном $V_O = 6$ мл), что дает возможность проводить концентрирование сурьмы.

Селективность реагентов. В условиях образования $SbCl_6^-$ образуются и анионные галогенидные комплексы золота, ртути, галлия, таллия, железа и др., которые также могут давать тройные соединения с ксантеновыми красителями и извлекаться органиче-

скими растворителями. Нами определялась степень извлечения $AuCl_4^-$, $HgCl_4^-$, $GaCl_4^-$, $TlCl_4^-$ и $FeCl_4^-$ с родамином С, родамином Ж и бутилродамином С в зависимости от кислотности среды. При экстракции посторонних металлов с первыми двумя красителями в качестве растворителя использовали бензол, а в случае бутилродамина С — четыреххлористый углерод. Данные, приведенные на рис. 5, 6 и 7, показывают, что определению сурьмы при использовании в качестве реагентов родами-

на С и родамина Ж не мешает только ртуть. В случае бутилродамина С (рис. 7) определение сурьмы можно проводить в присутствии ртути, железа и таллия. При использовании CCl_4 в качестве экстрагента можно проводить определение золота с бутилродамином С в присутствии ртути, железа и галлия, которые обычно мешают определению золота известными экстракционно-фотометрическими методами. Можно отметить также значительную экстракцию бензолом тройного соединения $FeCl_4$ с родамином Ж.

По селективности ксантеновые красители могут быть расположены в ряд: бутилродамин С > родамин С > родамин Ж > родамин 6Ж > пиронин Ж.

ВЫВОДЫ

Спектрофотометрически изучены комплексообразование и экстракция сурьмы(V) с ксантеновыми красителями (хлоридные растворы). Экстрагируются ионные ассоциаты с соотношением Sb : краситель, равным 1 : 1. Оптимальная кислотность экстракции зависит от основности красителей. С увеличением основности красителя оптимальная экстракция достигается в более кислой среде. Изучено влияние природы органического растворителя на экстракцию сурьмы(V) и найдены спектрофотометрические характеристики экстрагируемых комплексов. Молярный коэффициент погашения комплексов достигает $8,50 \cdot 10^4$ — $1,18 \cdot 10^5$. Однократной экстракцией при соотношении фаз 1 : 1 извлекается 63—97% Sb(V). По чувствительности и селективности лучшим реагентом для экстракционно-фотометрического определения сурьмы является бутилродамин С.

Литература

1. E. Eaggiwe. Z. analyt. Chem., 70, 400 (1927).
2. И. А. Блюм, Н. И. Павлова. Заводская лаборатория, 12, 1407 (1963).
3. А. К. Бабко, Ф. Г. Жаровский. Тр. Комисс. по аналит. химии, т. 14. М., «Наука», 1963, стр. 218.
4. Е. Б. Сендэл, Колориметрическое определение следов металлов. М., «Мир», 1964.
5. Дж. Моррисон, Г. Фрейзер. Экстракция в аналитической химии. Л., Госхимиздат, 1960.
6. Е. А. Божевольнов. Люминесцентный анализ неорганических веществ. М., «Химия», 1966.
7. К. П. Столяров, Н. Н. Григорьев. Введение в люминесцентный анализ неорганических веществ. Л., «Химия», 1967.
8. В. И. Кузнецов, В. И. Большакова. Ж. аналит. химии, 15, 523 (1960).
9. F. H. Webster, L. T. Fairhall, J. Ind. Hyg. Toxicol., 28, 183 (1945).
10. T. H. Mason. Analyt. Chem., 19, 487 (1947)
11. V. B. Coldwell. Analyst, 80, 68 (1955).
12. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Руддик, Э. Тупс. Органические растворители, М., Изд-во иностр. лит., 1958.
13. П. П. Киш, Ю. К. Онищенко. Ж. аналит. химии, 23, 1651 (1968).
14. А. Т. Пилипенко, Л. И. Савранский, Нгуен Монг Шинь. Ж. аналит. химии, 24, 460 (1969).
15. С. А. Ломоносов, М. К. Звездин, В. Д. Инишев. Там же, стр. 1115.
16. П. П. Киш, А. М. Букович. Там же, стр. 1653.
17. Д. П. Щербов. В сб.: «Исследование и разработка фотометрических методов для определения микроколичеств элементов в минеральном сырье». Алма-Ата, Каз. ИМС, 1967, стр. 159.
18. П. П. Киш, А. М. Букович. Укр. хим. ж., 35, 1290 (1969).

Поступила в редакцию
4.V.1970