

ЭКСТРАКЦИЯ СУРЬМЫ(V) МЕТИЛОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ

Ж. М. АРСТАМЯН и В. М. ТАРАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 12 VII 1971

Изучено взаимодействие хлоридного анионного комплекса сурьмы(V) с катионом основного красителя—метилового зеленого. Образующееся трехкомпонентное соединение однократно экстрагируется изообъемной смесью бензола с этилацетатом (рН 0,35—0,75). Найдены оптимальные условия экстракции сурьмы(V), кажущийся мольный коэффициент погашения ($1 \cdot 10^5$), отношение компонентов в экстрагируемом соединении (1:1) и избирательность экстракции. Изучены также оптимальные условия экстракции сурьмы(V) с применением в качестве экстрагента бензола в интервалах кислотности рН 0,35—0,75 и 1,0—5,0 и HCl. В этом варианте несколько снижаются чувствительность ($\bar{\alpha} = 7,0 \cdot 10^4$) и избирательность определения.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 23.

В настоящее время все большее распространение находит экстракционно-фотометрическое определение сурьмы основными красителями.

В качестве реагентов предложены метиловый фиолетовый [1—4], кристаллический фиолетовый [5—9], бриллиантовый зеленый [10—13], родамин С [14—19], метиленовый голубой [20], этиловый фиолетовый [21] и другие.

Взаимодействие метилового зеленого (МЗ) с хлоридным анионным комплексом сурьмы не изучено.

Экспериментальная часть

Раствор сурьмы готовили растворением 3 г пятихлористой сурьмы в 9 н HCl. Титр запасного раствора установили йодометрически. При дальнейшем разбавлении использовали 9 н HCl.

Раствор метилового зеленого готовили по навеске продажного реактива марки «Reanal» (для микроскопии). Органические растворители марки «х.ч.» дополнительной очистке не подвергались, кроме бензола, испытываемого на отсутствие тиофена.

В качестве экстрагентов для образующегося ассоциата сурьмы изучались: бензол, толуол, ксилол, сложные эфиры уксусной кислоты, смесь дихлорэтана с трихлорэтиленом, бензола с этилацетатом в различных соотношениях и другие.

Для изучения влияния кислотности водной фазы на экстракцию сурьмы опыты проводились в довольно широком интервале кислотности: рН 0,25—1,0 и 1,0—7,0 μ HCl*.

Оптическую плотность исследуемых экстрактов тройного соединения измеряли на спектрофотометре СФ-4А, а равновесные значения рН—стеклянным электродом на потенциометре ЛПУ-01.

Окрашенное соединение Sb(V) максимально извлекается при рН 0,35—0,75 однократной экстракцией смесью бензола с этилацетатом (1:1) или ксилола с этилацетатом (1:1) (рис. 1, кр. 1).

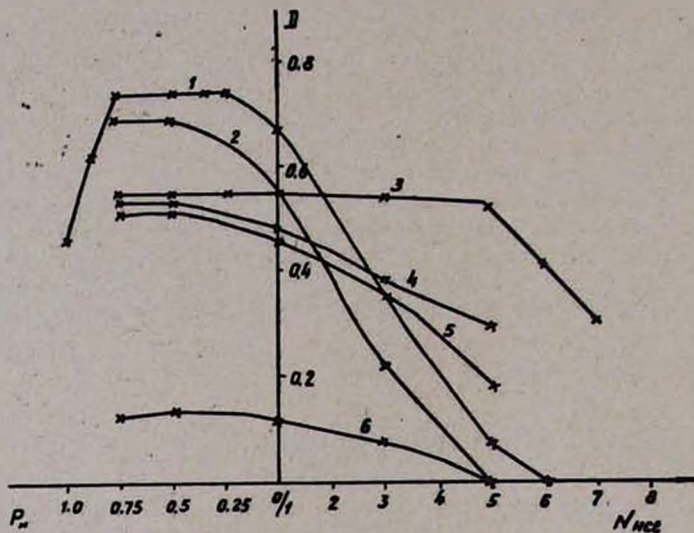


Рис. 1. Зависимость оптической плотности экстрактов от кислотности водной среды. $[Sb(V)] = 8,2 \cdot 10^{-6}$ М. 1—бензол: этилацетат (1:1), 2—бутилацетат; 3—бензол; 4—ксилол; 5—толуол; 6—изоамилацетат.

Далее в ходе работы нами была применена изообъемная смесь бензола с этилацетатом. При дальнейшем повышении кислотности оптическая плотность экстрактов уменьшается.

На рисунке 2 приведены спектры поглощения экстрактов трехкомпонентного соединения сурьмы в интервале кислотности рН 0,35—0,75.

Из приведенных данных следует, что максимальное светопоглощение экстракта наблюдается в области спектра 640 μ м. Оптическая плотность «холостого опыта» практически равна нулю (0,005—0,01).

Оптимальная концентрация реагента красителя в конечном объеме водной фазы равна $5,1 \cdot 10^{-4}$ М. Экстракционное равновесие устанавливается в течение минуты. Окраска экстракта очень устойчива и

* Вопрос о составе извлекаемого в органическую фазу анионного комплекса сурьмы в зависимости от кислотности водной фазы рассмотрен нами в ранее опубликованной статье [23].

сохраняется без изменения 24 часа. Подчиняемость закону Бера наблюдается в интервале концентрации 0,06—4,0 мкг Sb/мл.

На основании данных калибровочного графика найдено среднее значение кажущегося молярного коэффициента погашения ($\bar{\epsilon} = 1 \cdot 10^5$).

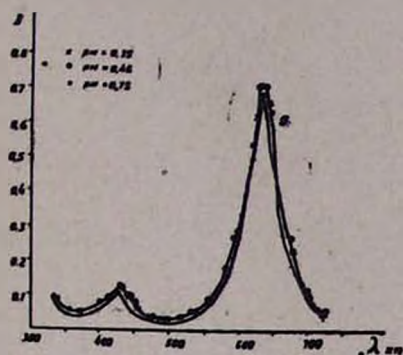


Рис. 2. Спектры поглощения экстрактов трехкомпонентного соединения сурьмы. : pH = 0,35—0,75, [Sb(V)] = $8,2 \cdot 10^{-6}$ М.

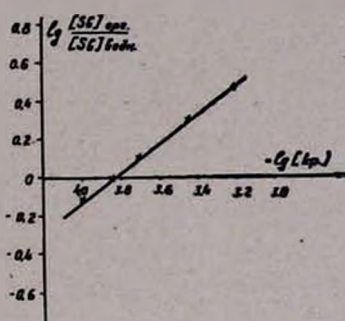


Рис. 3. Логарифмический график зависимости $\bar{\epsilon}$ образования ассоциата анионного комплекса сурьмы с МЗ, от концентрации метилового зеленого. [Sb(V)] = $1,23 \cdot 10^{-6}$ М, pH = 0,45.

Соотношение компонентов в экстрагируемом соединении сурьмы с метиловым зеленым определяли методом сдвига равновесия (рис. 3) и прямой линии (рис. 4).

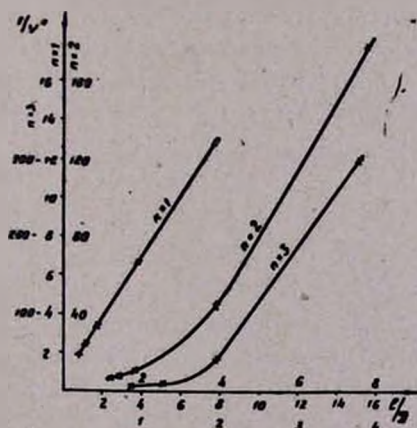


Рис. 4. Определение молярного отношения хлоридного анионного комплекса сурьмы и катиона метилового зеленого в ассоциате методом прямой линии. (при $n = 1$, функция прямолинейна [Sb(V)] = $1,23 \cdot 10^{-6}$ М, pH = 0,45).

Результаты однозначны и говорят о взаимодействии хлоридного анионного комплекса сурьмы с катионом красителя в отношении (1:1).

Количественной характеристикой извлечения образующегося соединения из водной фазы в органическую является коэффициент экстракции K_e [22]. В данном случае K_e составляет $\sim 1,0$. Найден фактор специфичности [22], т. е. избирательность экстракции исследуемого соединения сурьмы (табл.).

Таблица
Избирательность экстракции сурьмы(V)
метилловым зеленым. pH 0,45, [Sb(V)]= $4,1 \cdot 10^{-6}$ М

И о н	$K = \frac{[\text{ион}]}{[\text{Sb}]}$	И о н	$K = \frac{[\text{ион}]}{[\text{Sb}]}$
Ni ²⁺	17000	Mn ²⁺	100
Co ²⁺	17000	Bi ³⁺	30
Zn ²⁺	9500	MoO ₄ ⁻	100
Cd ²⁺	50000	NO ₃ ⁻	1000
Cu ²⁺	12000	AsO ₃ ³⁻	22000
Tl ⁴⁺	10	SeO ₃ ²⁻	40
Al ³⁺	360	TeO ₃ ²⁻	30
Pb ²⁺	370	Fe ³⁺	50
Mg ²⁺	30000	Ga ³⁺	30

Как видно из рисунка 1, поведение бензола несколько отличается от других изученных нами экстрагентов. Оптическая плотность бензольного экстракта сохраняется почти без изменения в широком интервале кислотности и при высоких ее значениях. Поэтому с практической точки зрения интересно было изучить условия экстракции бензолом соединения сурьмы с метилловым зеленым из 5 м по HCl растворов, несмотря на то, что в этих условиях чувствительность метода снижается ($\bar{\epsilon} = 7,0 \cdot 10^4$).

Было установлено, что, в отличие от смеси бензола с этилацетатом (1:1), бензол*, независимо от кислотности среды, в отсутствие красителя не экстрагирует сурьму. Максимум светопоглощения соединения и оптимальные условия при экстракции сурьмы (V) бензолом почти аналогичны. Не изменяется и состав образующегося тройного соединения. Экстракционное равновесие создается в течение 2—3 минут. Оптимальная концентрация красителя равна $4,2 \cdot 10^{-3}$ М. Окраска бензольного экстракта сохраняется без изменения 48 часов. Несколько уменьшается интервал концентрации подчиняемости закону Бера (0,12—3,5 мкз

* Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что сурьма(V) экстрагируется в виде ионного ассоциата с катионом красителя. В случае применения в качестве экстрагента изобъемной смеси бензола с этилацетатом механизм экстракции, по-видимому, может быть представлен иначе, а именно, сурьма(V) извлекается указанной смесью в виде металлокомплексной кислоты.

Sb/мл). Золото(III), железо(III), галлий(III) мешают. Устранить мешающее влияние железа(III) маскировкой его с помощью PO_4^{3-} или $P_2O_7^{2-}$ -ионов не удалось.

ԱՆՏԻՄՈՆԻ(V) ԷՔՍՏՐԱԿՑԻԱՆ ՄԵԹԻԼԱՅԻՆ ԿԱՆԱԶՈՎ

ժ. Մ. ԱՌՍԱՄՅԱՆ և Վ. Մ. ՔԱՌԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է անտիմոնի (V) ըլորիդային անիոնային կոմպլեքսի փոխազդումը հիմնային ներկանյութ՝ մեթիլային կանաչի հետ:

Առաջացած եռակոմպլեքսներ միացությունը միանվագ լուծահանվում է բենզոլ էթիլացետատ (1:1) խառնուրդով (рН 0, 35—0, 75): Որոշված են անտիմոնի(V) լուծահանման օպտիմալ պայմանները, մարման մոլային թրվացող գործակիցը ($1,0 \cdot 10^5$), լուծահանվող միացության մեջ բաղադրիչների հարաբերությունը (1:1) և լուծահանման ընտրողականությունը:

Ուսումնասիրվել են նաև անտիմոնի(V) լուծահանման օպտիմալ պայմանները, որպես լուծահանիչ օգտագործելով բենզոլը, թթվության լայն մարզում՝ рН 0,35—0,75 և 1,0—5,0 և HCl: Այս դեպքում որոշ շահով նվազում են զգայնությունը ($\bar{\Sigma} = 7,0 \cdot 10^4$) և ընտրողականությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. Ю. Лурье, Н. А. Филиппова, Зав. лаб. 18, 30 (1952).
2. А. Г. Коньков, Тр. Сталингр. с-х ин-та, 8, 59 (1960).
3. Л. И. Максид, А. А. Силаева, Сб. тр. Вс. н-и. горно-мет. ин-та цвет. мет., № 7, 343 (1962).
4. П. Н. Коваленко, Сб. «Электрохим. и опт. методы анализа», Ростовск. ун-т, 1963, стр. 166.
5. М. Jean, Analyt. Chim. Acta, 7, 462 (1952).
6. Ю. Ю. Лурье, «Зав. лаб.», 24, 133 (1958).
7. Л. Штудлер, И. Яноушек, Coll. Czech. Chem., Commun, 25, 1965 (1960).
8. С. Д. Гурьев, Н. Ф. Сараева, Сб. науч. тр. ГИИЦВЕТМЕТА, № 18, 37 (1961).
9. З. Ржезач, Ю. Дитз, «Зав. лаб.», 29, 1176 (1963).
10. Л. Е. Лалич, В. О. Гейн, Тр. комиссии по анал. химии, Изд. АН СССР, Москва, 7 (10), 217 (1956).
11. Л. Б. Кристалева, Тр. Томского ун-та, 154, 271 (1962).
12. D. J. B. Galliford, J. T. Jordley, „Analyst“, 88, 653 (1963).
13. Л. А. Солдатова, З. Г. Кулина, П. А. Караев, ЖАХ, 19, 1267 (1964).
14. F. H. Webster, L. T. Fairhall, J. Ind. Hyg. Toxicol., 28, 183 (1945).
15. Т. Н. Марен, Analyt. Chem., 19, 487 (1947).
16. D. Freedman, Analyt. Chem., 19, 502 (1947).
17. С. L. Luke, Analyt. Chem., 25, 674 (1953); 31, 1680 (1959).
18. R. E. Van Aman, F. D. Hallibaugh, J. H. Kanzelmeyer, Analyt. Chem., 31, 1783 (1959).

19. R. Greenhalgh, J. P. Riley, Anal. Chim. Acta, 27, 305 (1962).
20. П. П. Киш, Ю. К. Онищенко, ЖАХ, 23, 1651 (1968).
21. Мацуо Цutomу, Курояначи Ясуо, Мэгуро Синсаку, „Бунсэки Кагаку, Jарап Analyst“, 12, 515 (1963); РЖХ 2Г, 106 (1964).
22. И. А. Блюм, Экстракционно-фотометрические методы анализа, Изд. «Наука», 1970, стр. 34, 147.
23. В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, Докл. АН Арм. ССР, 53, № 5 (1971).