

## ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУРЬМЫ МЕТИЛЕНОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ

В. М. ТАРАЯН и Ж. М. АРСТАМЯН

Ереванский государственный университет

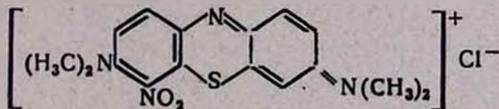
Поступило 27 XII 1973

Изучено взаимодействие хлоридного анионного комплекса сурьмы (V) с катионом основного красителя тиазинового ряда—метиленовым зеленым (МЗ). Образующийся ионный ассоциат МЗ однократно извлекается из водной фазы хлороформом. Найдены оптимальные условия экстракции сурьмы (V), кажущийся молярный коэффициент поглощения экстракта соединения ( $\bar{\Sigma}=7,6 \cdot 10^4$ ), отношение компонентов в экстрагируемом соединении (1:1) и избирательность экстракции. Показано, что извлекаемый в органическую фазу хлоридный анионный комплекс сурьмы (V) является не гексахлорантимонат-ионом  $[SbCl_6]^-$ , а соответствующим гидроксокомплексом.

Рис. 5, табл. 2, ссылок 3.

Хлоридный анионный комплекс сурьмы (V) образует с крупными органическими катионами малорастворимые в воде ионные ассоциаты, экстрагирующиеся различными органическими растворителями. В качестве подобных реагентов ранее были предложены различные основные красители.

Тиазиновый краситель—метиленовый зеленый (МЗ), для этой цели еще не был использован.



В настоящей статье изложены результаты изучения взаимодействия хлоридного анионного комплекса сурьмы (V) с МЗ. Найдены оптимальные условия образования окрашенного соединения, изучен химизм экстракционного процесса и разработан экстракционно-абсорбциометрический метод определения сурьмы.

### Экспериментальная часть

**Реагенты и аппаратура.** Раствор сурьмы (V) готовили ранее описанным методом [1].

Раствор МЗ готовили по навеске МЗ марки «Chemapol». Из органических растворителей (марки «х. ч.») дополнительной очистке (перегон-

кой) подвергался только хлороформ. Для установления оптимальных условий экстракции опыты проводили как в сернокислей (в присутствии хлорида натрия), так и в солянокислой средах. Из испытанных органических растворителей для извлечения сурьмы (V) из солянокислой водной фазы наиболее пригодным оказался хлороформ. Оптическая плотность экстракта образующегося ионного ассоциата и простой соли МЗ довольно постоянна в области значений рН 0,45—0. В этом же интервале кислотности отмечается максимальное значение дифференциальной оптической плотности экстракта исследуемого соединения. Последняя последовательно снижается с дальнейшим повышением кислотности, по-видимому, вследствие снижения реакционной способности красителя МЗ (рис. 1, кр. 1 и 1').

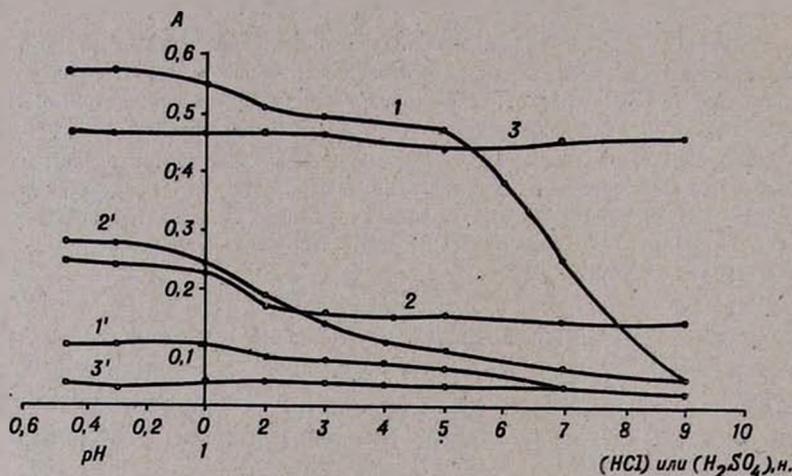


Рис. 1. Влияние кислотности водной фазы на оптическую плотность: а) хлороформных экстрактов соединения МЗ: 1 — среда солянокислая; 2 — среда сернокислая; 1', 2' — „холостые“, б) дихлорэтан—трихлорэтиленовых экстрактов соединения МЗ: 3 — среда сернокислая; 3' — „холостой“.  $[Sb(V)] = 8,2 \cdot 10^{-8}$  М,  $[MЗ] = 2,7 \cdot 10^{-5}$  М.

В отличие от солянокислой среды, извлечение ионного ассоциата хлороформом из сернокислей водной фазы заметно снижается, и, что особенно неблагоприятно, повышается оптическая плотность экстракта простой соли МЗ (рис. 1, кр. 2 и 2').

Замена хлороформа смесью дихлорэтана с трихлорэтиленом (1:2) при извлечении сурьмы из сернокислей 1,7 М по NaCl водной фазы позволила ощутимо снизить оптическую плотность экстракта «холостой» пробы и значительно расширить интервал оптимальной кислотности (рН 0,45—9,0 н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), но с некоторым снижением фактора извлечения (рис. 1, кр. 3 и 3'). Поэтому дальнейшие исследования проводили с солянокислой водной фазой при рН 0,3—0,45 и образующийся ионный ассоциат извлекали хлороформом.

Для спектров исследуемых хлороформных экстрактов характерна область максимального поглощения при 655 нм (рис. 2).

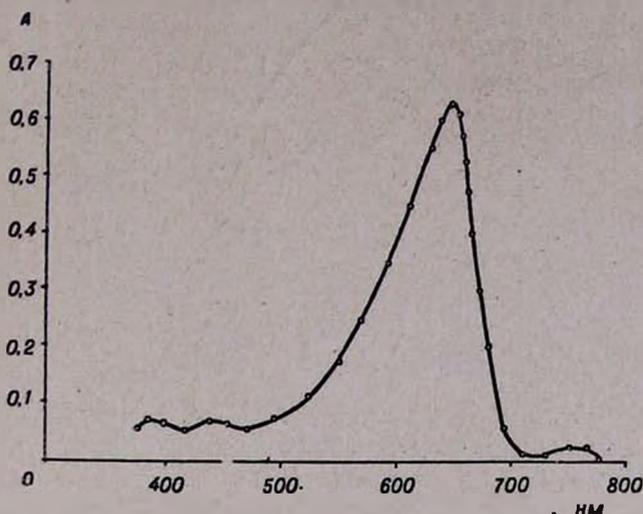


Рис. 2. Спектр поглощения хлороформного экстракта ионного ассоциата сурьмы (V) с МЗ.  $[Sb(V)] = 8,2 \cdot 10^{-6}$  М; рН 0,45.

Найдена оптимальная концентрация реагента-красителя в водной фазе ( $2,7 \cdot 10^{-5} - 4,4 \cdot 10^{-5}$  М).

Равновесие в изучаемой двухфазной системе достигается встряхиванием в течение 2 мин. Оптическая плотность экстрактов сохраняется без изменения 1,5 часа. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается при концентрации 0,25—3,5 мкг Sb/мл. Кажущийся молярный коэффициент погашения экстракта соединения равен  $\bar{\Sigma} = 7,6 \cdot 10^4 \pm \pm 1,3 \cdot 10^3$ . Фактор извлечения, определенный методом реэкстракции, равен 0,98 [2]. Молярные отношения при взаимодействии компонентов были установлены методами: изомольных серий, сдвига равновесия и прямой линии Асмуса (рис. 3, 4, 5). Результаты однозначны и свидетельствуют о том, что хлоридный анионный комплекс сурьмы взаимодействует с катионом МЗ в стехиометрическом отношении 1:1.

Исследовался и химизм экстракции сурьмы (V) в присутствии МЗ. При этом кислотность водной фазы рН 0,45\*. Методика исследования заключалась в следующем. Количество извлеченной в органическую фазу сурьмы (V) определяли по предварительно заготовленному калибровочному графику. Для определения количества хлор-иона в извлекаемом в органическую фазу соединении несколько бензольных экстрактов

\* Ранее был изучен химизм экстракции сурьмы основными красителями: метиловым зеленым и метиловым голубым [1,3], и было показано, что извлекаемые как из солянокислой, так и сернокислой водной фазы ионные ассоциаты содержат гидроксо-комплексы сурьмы, состав которых меняется в зависимости от исходной кислотности водной фазы.

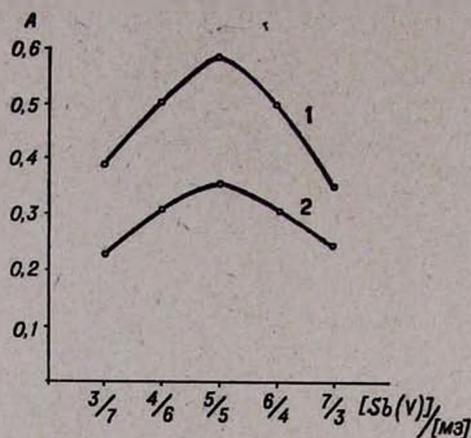


Рис. 3. Изомольная серия системы  $\text{Sb(V)} - \text{M3}$ . Суммарная мольная концентрация: 1 —  $8,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ; 2 —  $1,72 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , pH 0,45.

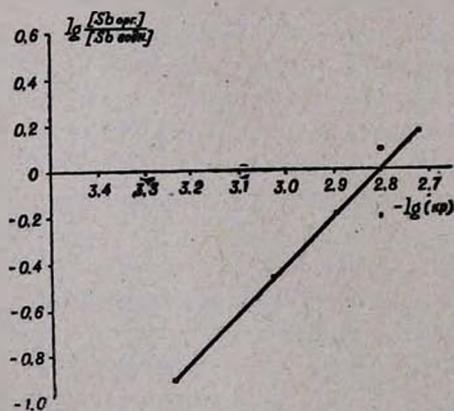


Рис. 4. Логарифмическая зависимость образования ионного ассоциата сурьмы от концентрации МЗ.

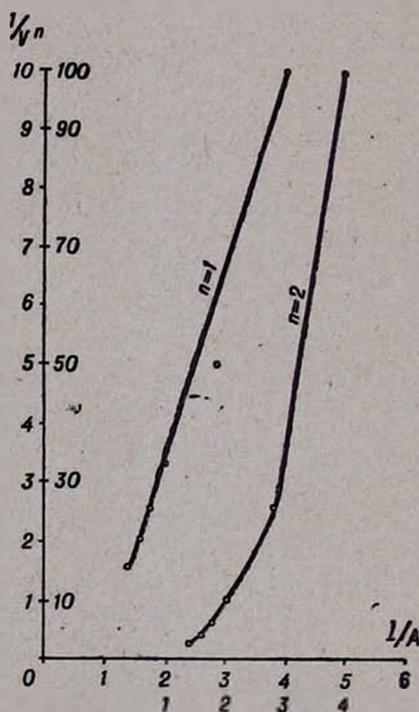


Рис. 5. Графическое определение стехиометрического коэффициента методом Асмуса (при  $n = 1$  — функция прямолинейна).

тщательно отделялись от остатков водной фазы. Затем объединенный экстракт выпаривали на водяной бане до объема 5—7 мл, добавляли 5 мл 2,0 н азотной кислоты и выпаривали до полного разложения реагента красителя. Остаток разбавляли дистиллированной водой до 25—30 мл и выделяли сурьму цементацией на медной спирали. В полученном описанным способом растворе определяли концентрацию хлор-иона амперометрическим титрованием  $10^{-3}$  М раствором нитрата серебра (табл. 1).

Таблица 1

Состав извлекаемого в органическую фазу (хлороформ)хлоридного анионного комплекса сурьмы(V). Среда солянокислая (рН 0,45)

| Содержание сурьмы в экстракте<br>$г\text{-ион} \cdot 10^{-6}$ | Содержание хлор-иона в экстракте<br>$г\text{-ион} \cdot 10^{-6}$ | Отношение $Sb(V) : Cl^-$ | В органическую фазу извлекается преимущественно гидроксо-комплекс состава |
|---|--|--------------------------|---|
| 0,58  | 0,60   | 1:1,03                   | $[Sb(OH)_2Cl]^-$  |
| 1,15  | 1,12   | 1:0,98                   | .   |
| 1,72  | 1,80   | 1:1,05                   | .   |
| 1,72  | 1,85   | 1:0,7                    | .   |

Таким образом, извлекаемый реагентом МЗ' в органическую фазу анионный комплекс сурьмы (V) не является гексахлорантимонат-ионом  $[SbCl_6]^-$ , что вполне согласуется с ранее полученными данными [1,3].

Для практического применения необходимо было выяснить избирательность экстракции сурьмы (V) в оптимальных условиях (табл. 2) Золото (III), ртуть (II), таллий (III) мешают.

Таблица 2

Избирательность экстракции сурьмы метиленовым зеленым рН = 0,45,  $[Sb(V)] = 2,05 \cdot 10^{-6}$  М

| И о н     | $K = [ион]/[Sb(V)]$ | И о н        | $K = [ион]/[Sb(V)]$ |
|-----------|---------------------|--------------|---------------------|
| $Ni^{2+}$ | 43000               | $SeO_3^{2-}$ | 120                 |
| $Co^{2+}$ | 43000               | $TeO_3^{2-}$ | 2000                |
| $Zn^{2+}$ | 38000               | $SO_4^{2-}$  | 50000               |
| $Cd^{2+}$ | 8900                | $NO_3^-$     | 40000               |
| $Mg^{2+}$ | 50000               |              |                     |
| $Ge^{4+}$ | 90                  |              |                     |
| $Ga^{3+}$ | 107                 |              |                     |
| $Fe^{3+}$ | 2000                |              |                     |
| $Cu^{2+}$ | 3000                |              |                     |

### Определение сурьмы в металлическом кадмии

Навеску металлического кадмия растворяют при нагревании в 7—10 мл  $\text{HCl}$  ( $D=1,14$ ). Раствор выпаривают до 2—3 мл, добавляют 3—4 мл дистиллированной воды, 2—3 мл 10% раствора  $\text{NaNO}_2$ , перемешивают и через 5 мин. избыток  $\text{NaNO}_2$  удаляют прибавлением 3—4 мл 50% раствора мочевины. Раствор переносят в 25—50 мл мерную колбу, доливают до метки водой. К аликвотной части раствора (10 мл) добавляют\* 9 н  $\text{HCl}$  с расчетом получить раствор с  $\text{pH}$  0,30—0,45, затем 0,25 мл 0,04% раствора метиленового зеленого, после перемешивания добавляют 10 мл хлороформа и экстрагируют 2 мин. После разделения фаз экстракт центрифугируют и измеряют оптическую плотность при 655 нм. Содержание сурьмы находят методом добавок (табл. 3)

Метод дает возможность определять сурьму с чувствительностью  $1,0 \cdot 10^{-4}$  %.

Таблица 1  
Определение сурьмы в металлическом кадмии

| Навеска,<br>г | Sb, мкг   |         | Ошибка,<br>% |
|---------------|-----------|---------|--------------|
|               | добавлено | найдено |              |
| 0,224         | —         | 2,495   | —            |
| 0,224         | 10        | 12,160  | -2,68        |
| 0,224         | 10        | 12,330  | -1,32        |
| 0,224         | 20        | 22,290  | -0,91        |
| 0,244         | 20        | 22,620  | +0,55        |
| 0,448         | —         | 4,495   | —            |
| 0,448         | 10        | 14,330  | -1,15        |
| 0,448         | 5         | 9,330   | -1,74        |
| 0,448         | 15        | 19,600  | +0,53        |

### ԱՆՏԻՄՈՆԻ ԷՔՍՏՐԱԿՏԻՈՆ-ԱՔՍՈՐՐՔՏԻՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՄԵԹԻԼԵՆԱՅԻՆ ԿԱՆԱԶՈՎ

Վ. Մ. ՔԱՌԱՅԱՆ Է Ժ. Մ. ԱՌՍԱՄՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է անտիմոնի (V) քլորիդային անիոնային կոմպլեքսի փոխազդրումը թիագինային շարքի հիմնային ներկանյութ՝ մեթիլենային կանաչի կատիոնի հետ: Առաջացած իոնական ասոցիատը միանվագ լուծահանվում է քլորոֆորմով: Որոշվել են անտիմոնի (V) լուծահանման օպտիմալ

\* Ввиду относительно низкого значения оптимальной кислотности ( $\text{pH} > 0,45$ ) дальнейшее экстракционно-фотометрическое определение сурьмы проводится непосредственно после разбавления.

սլայմանները, մարման մոլային թվացող գործակիցը ( $\bar{\Sigma}=7,6 \cdot 10^4$ ), բաղադրիչների հարաբերությունը լուծահանվող միացության մեջ (1:1), լուծահանման ընտրողականությունը:

Յույց է տրվել, որ անտիմոնի քլորիդային անիոնային կոմպլեքսը լուծահանվում է ոչ թև հեքսաքլորանիտիմոնատի  $[SbCl_6]^-$ , այլ համապատասխան հիդրօքսիկոմպլեքսի  $[Sb(OH)_5Cl]^-$  ձևով:

## EXTRACTION-ABSORBTIOMETRIC DETERMINATION OF ANTIMONY(V) BY METHYLENE GREEN

V. M. TARAYAN and Zh. M. ARSTAMIAN

The extraction of complex chloride of antimony (V) by methylene green has been studied and the optimum conditions determined. It has been established, that antimony (V) is extracted as a hydroxi-complex:  $[Sb(OH)_5Cl]^-$ .

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, ДАН АрмССР, 53, 231 (1971)
2. И. А. Блюм, Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей, Изд. «Наука», М., 1970, стр. 34.
3. В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, Арм хим. ж., 26, 124 (1973).