ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIII, № 12, 1970

УДК 542.61+546.49

ЭКСТРАКЦИЯ АССОЦИАТОВ ГАЛОИДНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ АНИОНОВ РТУТИ(II) С ОСНОВНЫМ КРАСИТЕЛЕМ— КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ФИОЛЕТОВЫМ

В. М. ТАРАЯН. Е. Н. ОВСЕПЯН и С. П. ЛЕБЕДЕВА

Ереванский государственный университет

Поступило 26 I 1970

Исследовано взаимодействие хлоридного и бромидного анионных комплексов ртути(II) с трифенилметановым красителем—кристаллическим фиолетовым. Выбраны экстрагенты, определена оптимальная кислотность водной фазы. Максимум светопоглощения экстрактов соединения в случае хлоридного анионного комплекса ртути(II) находится при 605 *нм*, а в случае бромидного—при 595 *нм*.

Кажущиеся мольные коэффициенты погашения экстрактов соединения хлоридного анионного комплекса ртути(II) $\varepsilon = 82000$, бромидного — $\varepsilon = 100000$.

Оба аниона взаимодействуют с катионом кристаллического фиолетового в соотношении 1:1. Выяснено влияние сопутствующих элементов.

Рис. 5, библ. ссылок 5.

Применение основных красителей при экстракционно-фотометрическом определении микрограммовых количеств различных элементов получило широкое распространение и признание.

Литературные данные, посвященные соответствующим методам определения ртути (II), ограничены. Так, имеются только указания о применении основного красителя трифенилметанового ряда—малахитового зеленого [1, 2]. Совсем недавно краситель того же ряда—кристаллический фиолетовый—был применен для экстракционно-фотометрического определения следов ртути в растениях, сликатах, почвах, природных водах, воздухе и различных газах. При этом для получения соответствующего ионного ассоциата было использовано взаимодействие йодидного анионного комплекса ртути с кристаллическим фиолетовым [3]. В цитируемой работе отсутствуют данные, широко характеризующие этот краситель как реагент для экстракционно-фотометрического определения ртути.

Нами изучено взаимодействие указанного основного красителя с двумя различными галоидными комплексными анионами ртути(II): хлоридным и бромидным. Одновременно проведено детальное исследование возможностей использования красителя кристаллического фиолетового (КФ) в качестве реагента при экстракционно-фотометрическом определении ртути.

Экспериментальная часть

Исходный раствор соли ртути(II) готовили растворением навески $Hg(NO_3)_2$ в 20 *мл* разбавленной азотной кислоты (2 : 3) с дальнейшим

разбавлением полученного раствора дистиллированной водой до 1 литра. Титр этого раствора устанавливали по точной навеске гарантийного препарата хлорида натрия с индикатором—дифенилкарбазидом, и потенциометрически.

Раствор красителя готовили растворением его навески в соответствующем объеме дистиллированной воды. Кислотность водной фазы регулировали добавлением разбавленной соляной или бромистоводородной кислоты. Равновесные значения pH измеряли стеклянным электродом (ламповый потенциометр ЛПУ-01), оптическую плотность экстрактов—на спектрофотометре СФ-4А. Соотношение водной и органической фаз было равно 1:1, объем каждой из них—10 *мл*.

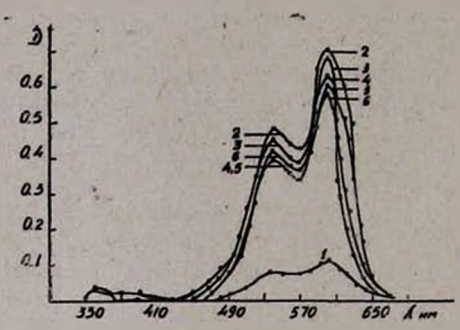

Рис. 1. Кривая светопоглощения бензольных экстрактов соединения хлоридного анионного комплекса ртути (II) с КФ в зависимости от кислотности водной фазы (pH: 1—0,65; 2—1,30; 3—1,60; 4 — 2,25; 5 — 2,6; 6 — 3,0) относительно экстракта „холостого" раствора. $[Hg^{2+}] = 0{,}5586 \cdot 10^{-5}$ М.

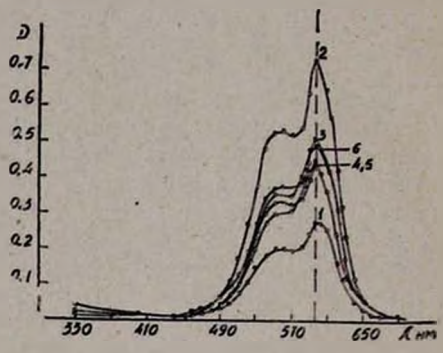

Рис. 2. Кривая светопоглощения экстрактов соединения бромидного анионного комплекса ртути (II) с КФ в зависимости от кислотности водной фазы (pH: 1 — 0,7; 2 — 1,02; 3 — 1,5; 4—2,57; 5—3,11) относительно экстракта „холостого" раствора $[Hg^{2+}] = 0{,}931 \cdot 10^{-5}$ М.

В случае хлоридного анионного комплекса ртути (II) наиболее эффективным экстрагентом оказался бензол, а в случае бромидного—бинарная смесь: диэтиловый эфир—бензол в соотношении 4:1.

На рисунках 1 и 2 приведены спектры поглощения экстрактов соединений хлоридного и бромидного анионных комплексов ртути (II), с исследуемым красителем в зависимости от кислотности водной фазы, снятые относительно «холостого» раствора*.

Для экстрактов соединения хлоридного анионного комплекса ртути (II), а также экстракта самого красителя максимум светопоглощения наблюдается при 605 *нм*, а в случае бромидной системы—при 595 *нм*. При изменении кислотности водной фазы максимум в обоих случаях не смещается.

---

* Оптическая плотность экстрактов «холостых» растворов незначительна: 0,010—0,017.

При выяснении оптимальных условий экстракции была изучена зависимость величины оптической плотности экстрактов от кислотности водной фазы, концентрации соли соответствующего галогенида, концентрации красителя, продолжительности и числа экстракций.

Оказалось, что для полного извлечения соединения хлоридного анионного комплекса ртути(II) с КФ необходима двукратная экстракция, каждая 3-минутной продолжительности. Бромидное тройное соединение ртути(II) практически количественно извлекается однократной экстракцией за 2 минуты.

Максимальное и постоянное значение оптической плотности экстрактов соединения хлоридного анионного комплекса ртути с КФ наблюдается при pH 1,3—1,58, для соответствующего соединения с бромидным—при pH 1,10—1,14.

Наряду с этим была изучена зависимость оптической плотности от концентрации NaCl или KBr, которые вводили в систему для стабилизации концентрации иона галогенида. Оптимальная концентрация NaCl — $4 \cdot 10^{-2}$ М, KBr — $1 \cdot 10^{-2}$ М.

При изучении влияния избытка реагента на экстрагируемость ртути(II) было установлено, что для достижения максимальной оптической плотности, т. е. для количественного извлечения ацидокомплекса ртути(II) в виде окрашенного соединения в органическую фазу, необходимо обеспечить $2{,}63 \cdot 10^{-4}$ М концентрацию КФ в случае хлоридной системы и $1{,}75 \cdot 10^{-4}$ М, в случае бромидной системы.

Значение оптической плотности экстрактов соединений зависит от порядка сливания растворов. К раствору ртути(II) приливали необходимое количество соответствующей кислоты (pH 1,5 или 1,14), 1,5 *мл* 0,2 *н* раствора NaCl или 1 *мл* 0,1 *н* раствора KBr и 2,5 *мл* 0,1%-ного раствора КФ к раствору хлоридного и 2,0 *мл* к раствору бромидного ацидокомплекса ртути (II). Образовавшееся соединение из хлоридсодержащей водной фазы экстрагировали 2 раза по 3 минуты 5 *мл* бензола. Соответствующее соединение из бромидсодержащей водной фазы извлекалось однократной экстракцией 10 *мл* смеси диэтиловый эфир—бензол в течение 2 минут.

Оптическая плотность полученных экстрактов измерялась через 15—20 минут после разделения фаз.

Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается в интервале концентраций: 0,19—4,68 *мкг* Hg/*мл* раствора в случае хлоридной системы и 0,19—1,85 *мкг* Hg/*мл* раствора в случае бромидного анионного комплекса ртути (II).

Среднее значение кажущегося коэффициента мольного погашения экстрактов исследуемых окрашенных соединений было рассчитано на основании данных калибровочных графиков, снятых в оптимальных условиях при эффективной длине волны. Для хлоридной системы $\bar{\varepsilon}_{605} = 8{,}2 \cdot 10^4$, для бромидной $\bar{\varepsilon}_{595} = 10^5$.

Мольное отношение компонентов в образующихся соединениях ртути(II) с КФ было установлено тремя независимыми методами.

Из изомольных диаграмм «состав—оптическая плотность» (рис. 3) следует, что экстремальной точке соответствует отношение стехиометрических коэффициентов реагирующих компонентов 1:1. Из рисунка 1, иллюстрирующего метод прямой линии [4], следует, что для обеих систем в семействе кривых прямая линия получается при $n=1$. Наконец, тангенс угла наклона прямой, полученной методом сдвига равновесия, близок к единице (рис. 5).

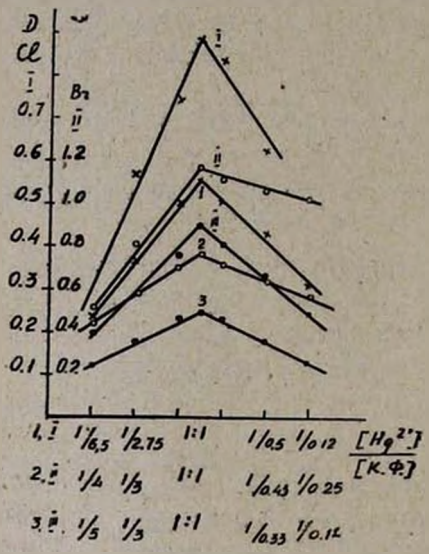

Рис. 3. Изомольная диаграмма „состав—оптическая плотность" систем: 1 — КФ—хлоридный анионный комплекс ртути (II) (I — $0{,}6982\cdot10^{-4}$ М; II—$0{,}4655\cdot10^{-4}$ М; III—$0{,}3724\cdot10^{-4}$ М); 2 — КФ—бромидный анионный комплекс ртути (II): (1 — $0{,}6982\cdot10^{-4}$ М; 2— $0{,}4655\cdot10^{-4}$ М; 3—$0{,}3724\cdot10^{-4}$ М).

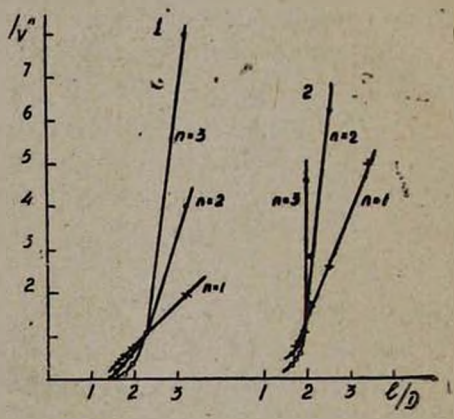

Рис. 4. Определение мольного отношения компонентов в соединениях: 1—хлоридного анионного комплекса ртути (II); 2 — бромидного анионного комплекса ртути(II) с КФ, методом прямой линии.

Таким образом, все полученные данные однозначно подтверждают, что отношение катиона красителя к галоидному аниону ртути (II) равно 1:1.

Известно, что ртуть(II) может существовать в растворе в зависимости от концентрации галогенид-иона в нескольких формах, которые можно описать реакциями:

$$Hg^{2+} + Hal^- \rightleftarrows HgHal^+,$$

$$HgHal^+ + Hal^- \rightleftarrows HgHal_2,$$

$$HgHal_2 + Hal^- \rightleftarrows HgHal_3^-,$$

$$HgHal_2 + 2Hal^- \rightleftarrows HgHal_4^{-2}.$$

Если принять во внимание, что при указанной выше оптимальной кислотности реакционной формой КФ является положительно однозарядный его катион и что, согласно теории экстракции [5], лучше всего экстрагируются соединения, образованные однозарядными компонентами, то, очевидно, более реакционноспособным будет анионный комплекс $HgHal_3^-$, чем и обусловливается вышеуказанное отношение компонентов.

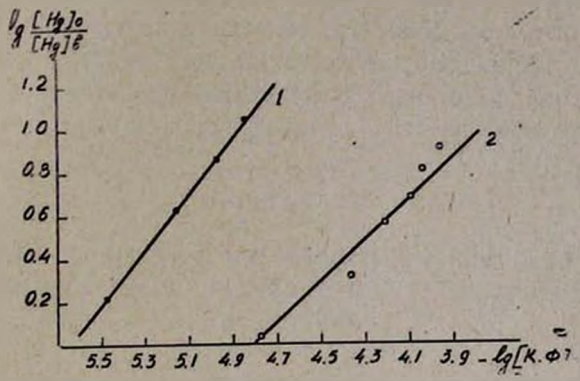

Рис. 5. Определение мольного отношения компонентов в соединениях: 1 — хлоридного анионного комплекса ртути (II); 2 — бромидного анионного комплекса ртути (II) с КФ, методом сдвига равновесия.

В условиях образования исследуемых галогенидных ацидокомплексов ртути(II) с КФ изучено влияние некоторых посторонних ионов

Таблица 1

Влияние сопутствующих и посторонних элементов на избирательность экстракции ассоциатов галогенидных комплексных анионов ртути (II) с красителем КФ

Ион	$K = \frac{[\text{ион}]^*}{[HgCl_3^-]^{**}}$	$K = \frac{[\text{ион}]^*}{[HgBr_3^-]^{***}}$	Ион	$K = \frac{[\text{ион}]^*}{[HgCl_3^-]^{**}}$	$K = \frac{[\text{ион}]^*}{[HgBr_3^-]^{***}}$
Co	23900	10400	Mn	1490	480
Ca	11900	2000	Cu	1190	360
Zn	11900	4800	Pb	184	46
Ni	11900	3200	Cl^-	—	10400
Al	8950	4000	PO_4^{3-}	20900	3600
Fe(III)	4770	1800	SO_4^{2-}	5970	3200
Mg	2390	800	NO_3^-	4700	9600
Cd	2390	—			

* [ион]—концентрация постороннего иона, которая еще не мешает определению.

** $[HgCl_3^-] = 8{,}38 \cdot 10^{-7}$ М; *** $[HgBr_3^-] = 2{,}51 \cdot 10^{-6}$ М.

Мешают золото, таллий, сурьма и кадмий в случае бромидной системы.

Из вышеприведенного следует, что чувствительность экстракционно-фотометрического определения ртути(II) КФ в бромидной среде выше таковой для хлоридной. Последняя, уступая бромидной системе в чувствительности, превосходит ее шириной интервала подчиняемости основному закону фотометрии, а также избирательностью (в особенности по отношению к ионам кадмия).

Оба варианта характеризуются узким интервалом оптимальной кислотности, но заметно более чувствительны по сравнению с ранее описанным методом определения ртути(II) малахитовым зеленым [1, 2].

На основании полученных результатов разработаны методики экстракционно-фотометрического определения микропраммовых количеств ртути (II).

ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹԻ՝ ԲՅՈՒՐԵՂԱԿԱՆ ՄԱՆՈՒՇԱԿԱԳՈՒՅՆԻ ՀԵՏ ՍՆԴԻԿԻ(II) ՀԱԼՈԳԵՆԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ԱՆԻՈՆՆԵՐԻ ԱՍՈՑԻԱՏՆԵՐԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻԱՆ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ, Ե. Ն. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ և Ս. Պ. ԼԵԲԵԴԵՎԱ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Ուսումնասիրված է տրիֆենիլմեթանային շարքի ներկանյութ՝ բյուրեղական մանուշակագույնի հետ սնդիկի (II) քլորիդային և բրոմիդային անիոնային կոմպլեքսների փոխազդումը։

Գտնված են էքստրագենտները, հաստատված է ջրային ֆազի օպտիմալ թթվությունը։ Միացության էքստրակտների լուսակլանման մաքսիմումները սնդիկի (II) քլորիդային անիոնային կոմպլեքսի դեպքում գտնվում է 605 նմ, իսկ բրոմիդայինի դեպքում՝ 595 նմ ալիքի երկարության մարզում։ Միացության էքստրակտների լուսակլանման թվացող մոլային գործակցի արժեքներն են՝ սնդիկի (II) քլորիդային անիոնային կոմպլեքսի համար ε =82000, բրոմիդայինի համար ε =100000։ Սնդիկի (II) քլորիդային և բրոմիդային անիոնային կոմպլեքսները բյուրեղական մանուշակագույնի կատիոնի հետ փոխազդում են 1:1 մոլային հարաբերությամբ։ Հետազոտված է ուղեկցող տարրերի ազդեցությունը։

ЛИТЕРАТУРА

1. *М. П. Ананьевская,* Тр. совещ. раб. вузов и зав. лаб., Ростовский ун-т, 1959, стр. 303.
2. *М. П. Ананьевская, Тр.* Новочеркасского политехн. ин-та, 143, 3 (1963).
3. *E. L. Kothny,* Analyst, 94, № 1116, 198 (1969).
4. *E. Asmus,* Z. analyt, Chem., 178, 104 (1960).
5. *В. И. Кузнецов,* «Химические основы экстракционно-фотометрических методов анализа», Госгеолтехиздат, Москва, 1963.