

## ЭКСТРАКЦИЯ БРОМИДНОГО АЦИДОКОМПЛЕКСА РТУТИ(II) ТРИМЕТИЛТИОНИНОМ

В. М. ТАРАЯН, Е. Н. ОВСЕПЯН и Н. С. КАРИМЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 2 VII 1970

Исследовано взаимодействие бромидного ацидокомплекса ртути(II) с основным красителем тиазинового ряда—триметилтионином. Определены оптимальные условия экстракции образующегося ионного ассоциата из бромистоводородной и сернистой сред. Соединение практически количественно извлекается однократной экстракцией бинарной смесью дихлорэтан-трихлорэтилен. Определены пределы подчиняемости основному закону фотометрии. Кажущиеся молярные коэффициенты светопоглощения равны:  $\bar{\epsilon} = 1,05 \cdot 10^5$  и  $10^5$ . Установлено отношение компонентов в экстрагируемых ионных ассоциатах. Изучено влияние сопутствующих и построенных ионов на избирательность экстракции тройного соединения ртути(II).

Рис. 5, табл. 1, библиографические ссылки 7.

Возможность экстрагирования ацидокомплексов двухвалентной ртути в виде тройного соединения с катионами основных красителей показана на ряде примеров.

Описаны экстракционно-фотометрические методы определения ртути(II) с применением красителей трифенилметанового ряда; малахитового зеленого [1, 2], метилового зеленого и кристаллического фиолетового [3], бриллиантового зеленого [4]. Для этой цели оказались вполне пригодными: основной краситель коантенового ряда роданин С [5] и краситель тиазинового ряда—метиленовый голубой [6].

Настоящая статья посвящена изучению оптимальных условий комплексообразования и экстракции бромидного ацидокомплекса ртути(II) с аналогом тетраметилтиоциана—триметилтионином (азур II—АЗ II).

### Экстракция бромидного ацидокомплекса ртути(II) с АЗ II из бромистоводородной водной фазы

Из довольно большого числа органических растворителей (а также их смесей), опробованных для извлечения образующегося тройного соединения, наиболее эффективной оказалась бинарная смесь дихлорэтан-трихлорэтилен в отношении 4:3 (рис. 1). Простая соль реагента почти не извлекается в органическую фазу ( $D_{хол.}$  равна 0,05—0,075), а ионный ассоциат ацидокомплекса ртути(II) с АЗ II практически количественно переходит в органическую фазу однократной экстракцией, что было подтверждено методом повторной экстракции. Для соответствующих экстрактов комплекса и реагента характерна полоса поглощения в области спектра 655 нм (рис. 2, крив. 1). Последнее указывает на

взаимодействие бромидного аниона ртути(II) с катионом реагента с образованием ионного ассоциата.

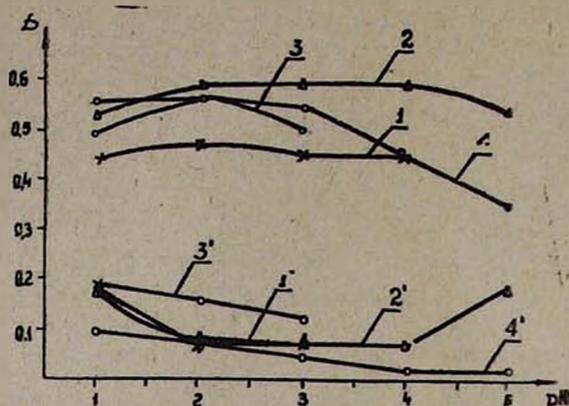


Рис. 1. Экстракция соединения ртути(II) с АЗ II из бромистоводородной среды различными экстрагентами ( $[Hg^{2+}] = 5 \cdot 10^{-6}$  М). (1, 2, 3, 4 — дифференциальные кривые): 1 — дихлорэтан—трихлорэтилен, 1:1; 2 — дихлорэтан—трихлорэтилен, 4:3; 3 — дихлорэтан—четырёххлористый углерод, 2:1; 4 — дихлорэтан—четырёххлористый углерод, 1:1. 1', 2', 3', 4' — соответствующие экстракты красителя.

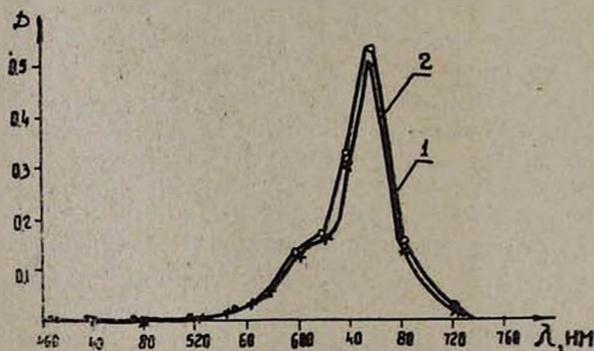


Рис. 2. Спектры поглощения экстрактов ассоциата ртути(II) с АЗ II. 1 — бромистоводородная среда; 2 — сернистая среда.

С целью установления оптимальных условий экстракции была изучена зависимость оптической плотности дихлорэтан-трихлорэтиленовых экстрактов соединения и простой соли красителя от кислотности водной—фазы. За оптимальную была принята кислотность, при которой наблюдалась как максимальная разность в оветопоглощении экстракта соединения и красителя, так и сравнительно низкое значение оптической плотности «холостого».

Установлено, что в интервале кислотности рН 2,0—4,0 образующееся тройное соединение практически полностью извлекается 10 мл вышеупомянутой бинарной смеси при отношении фаз 1:1 (рис. 3).

Максимальная оптическая плотность экстрактов достигается в растворах  $2 \cdot 10^{-5}$ — $8 \cdot 10^{-5}$  М по реагенту. При дальнейшем повышении концентрации реагента возрастает оптическая плотность экстрактов «холостых».

Четкая подчиняемость основному закону фотометрии в оптимальных для экстракции условиях наблюдается в интервале концентрации ртути 0,1—3,3 мкг  $Hg^{2+}$ /мл.

Определения проводились следующим образом: к 8 мл разбавленного раствора бромистоводородной кислоты с рН 2—4 добавляли соответствующее количество  $Hg^{2+}$ , 1 мл 0,01 %-ного раствора АЗ II и 10 мл экстрагирующей смеси (дихлорэтан-трихлорэтилен, 4:3). После однократной 1—1,5-минутной экстракции и разделения фаз органическую фазу фотометрировали при эффективной длине волны. Среднее значение кажущегося молярного коэффициента светопоглощения экстракта тройного соединения ртути(II), рассчитанное на основании данных калибровочного графика, оказалось равным  $1,05 \cdot 10^5$ .

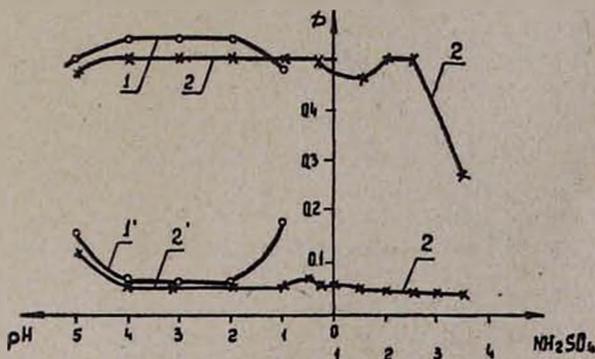


Рис. 3. Кривые светопоглощения экстрактов соединений ртути(II) с АЗ II в зависимости от кислотности водной фазы ( $[Hg^{2+}] = 5 \cdot 10^{-6}$  М). 1, 2 — дифференциальные кривые; 1', 2' — «холостой опыт». x — сернистая; o — бромистоводородная среда.

Отношение компонентов в извлекаемом в органическую фазу соединении определяли различными спектрофотометрическими методами. Из изомольной диаграммы «состав—оптическая плотность» при эффективной длине волны ( $\lambda = 655$  нм) видно, что экстремальной точке соответствует отношение стехиометрических коэффициентов реагирующих веществ 1:1 (рис. 4а). Кривые зависимости  $\frac{1}{V \cdot R} = f\left(\frac{1}{m_D}\right)$ , построенные по опытным данным для значений  $n = 1, 2$  и представленные на рисунке 4б, показывают, что только  $n = 1$  удовлетворяет требованию прямолинейности.

Были использованы и результаты определения зависимости экстракции от концентрации красителя. Полученные данные были проанализи-

рованы методом, аналогичным методу сдвига равновесия. В логарифмических координатах зависимость образования исследуемых соединений от концентрации красителя носит линейный характер и тангенс угла наклона прямой близок к единице (рис. 4в).

Таким образом, тремя независимыми методами однозначно установлено, что отношение компонентов в экстрагируемом соединении равно 1:1.

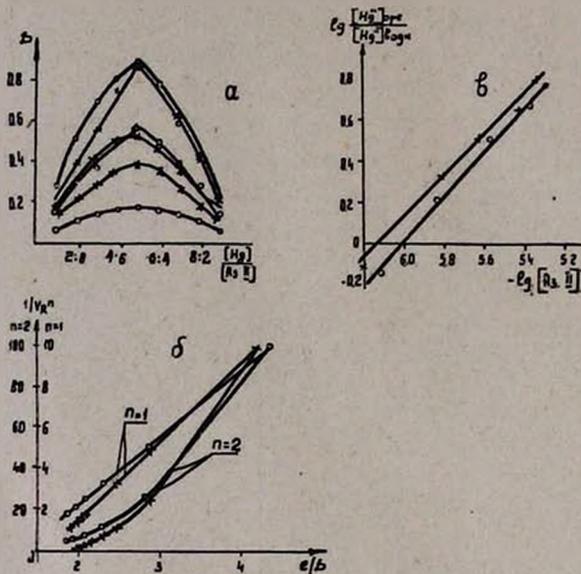


Рис. 4. Определение соотношения компонентов в соединении ртути (II) с АЗ II методами: а — изомольных серий; (суммарные концентрации:  $5 \cdot 10^{-5}$ ;  $1,5 \cdot 10^{-4}$ ,  $2,5 \cdot 10^{-4}$  М); б — прямой; в — сдвига равновесия. х — сернокислая; о — бромистоводородная среда.

#### Экстракция бромидного ацидокомплекса ртути(II) с АЗ II из сернокислой водной фазы

Согласно литературным данным [7], избирательность экстракции образующегося тройного соединения можно повысить, используя для подкисления водной фазы какую-либо кислородсодержащую кислоту ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ), а концентрацию аниона-адденда создавать нейтральной солью ( $NaCl$ ,  $NaBr$ ,  $NaF$  и т. д.). Этими соображениями и был продиктован выбор сернокислой среды.

Предварительными опытами была найдена оптимальная концентрация бромидов ( $5 \cdot 10^{-3}$  М). Как и в случае с бромистоводородной водной фазой, для извлечения соединения ртути(II) с АЗ II в органическую фазу была использована бинарная смесь дихлорэтан-трихлорэтилен 4:3 (рис. 5). Последняя позволила однократной экстракцией (при соотношении фаз 1:1 и 1,0—1,5-минутном встряхивании) практически полно-

стью извлечь тройное соединение. Спектр поглощения полученного экстракта приведен на рисунке 2 (кр. 2); влияние концентрации серной кислоты в водной фазе на оптическую плотность экстракта представлено на рисунке 3. (кр. 2). Согласно этим данным, оптимальной для экстракции из сернокислой среды кислотностью следует считать pH 4—0,5 и  $H_2SO_4$  и небольшой интервал 2,0—2,5 н  $H_2SO_4$ . Максимального и постоянного значения оптической плотности экстракта тройного соединения можно достичь в интервале концентрации реагента  $3,3 \cdot 10^{-5}$  —  $8,2 \cdot 10^{-5}$  М в водной фазе. Оптическая плотность экстрактов устойчива в течение 15—18 часов.

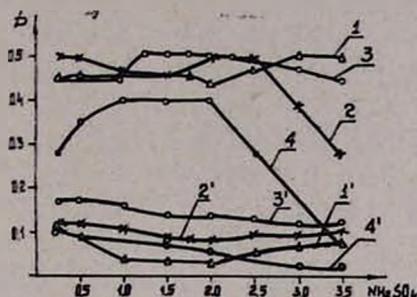


Рис. 5. Экстракция соединения ртути(II) из сернокислой среды различными экстрагентами ( $[Hg^{2+}] = 5 \cdot 10^{-6}$  М): 1 — дихлорэтан—трихлорэтилен, 1:1; 2 — дихлорэтан—трихлорэтилен, 4:3; 3 — дихлорэтан—трихлорэтилен, 3:2; 4 — хлороформ—трихлорэтилен, 3:1; 1', 2', 3', 4' — соответствующие экстракты красителя.

В найденных оптимальных условиях комплексообразования и экстракции проверяли подчиняемость исследуемых экстрактов закону Бера. С этой целью к 8 мл серной кислоты с pH 4—0,5 н  $H_2SO_4$  или 2,0—2,5 н  $H_2SO_4$  добавляли различные количества  $Hg^{2+}$ -иона, 0,5 мл 0,1 М раствора бромида калия, 1 мл 0,01% раствора АЗ II, 10 мл экстрагирующей смеси (дихлорэтан-трихлорэтилен 4:3) и проводили однократную экстракцию в течение 1,0—1,5 минут. Органическую фазу отделяли и фотометрировали в области спектра 655 нм.

Основной закон фотометрии соблюдается для концентрации ртути в водной фазе от 0,1 до 2,5 мкг  $Hg^{2+}$ /мл (при pH 4,0—1,0). При более высокой кислотности (0,2—0,5 н и 2,0—2,5 н  $H_2SO_4$ ) эти пределы несколько расширяются, а именно, 0,1—2,9  $Hg^{2+}$ /мл. Дополнительными экспериментами было показано, что более узкий интервал концентрации подчиняемости закону Бера при низкой кислотности (pH 4,0—1,0) объясняется некоторым снижением коэффициента распределения при концентрации ртути в водной фазе свыше 2,5 мкг  $Hg^{2+}$ /мл.

Среднее значение кажущегося мольного коэффициента светопоглощения, рассчитанное по данным калибровочного графика, равно  $1,0 \cdot 10^5$ .

Стехиометрическое отношение компонентов в извлекаемом ионном ассоциате с переходом от бромистоводородной среды к сернокислрой не изменяется. Последнее установлено тремя различными спектрофотометрическими методами (рис. 4).

Избирательность экстракции ассоциата бромидного комплекса ртути(II) с АЗ II была исследована как при извлечении его из бромистоводородной, так и из сернокислрой среды (см. табл.).

*Таблица*  
Избирательность экстракции бромидного ацидокомплекса ртути(II) из бромистоводородной и сернокислрой водной фаз.  $[Hg]^{2+} = 5 \cdot 10^{-6}$

И о н*	Сернокислрой среда	Бромистоводородная среда
	$\frac{[\text{ион}^*]}{[Hg^{2+}]}$	$\frac{[\text{ион}^*]}{[Hg^{2+}]}$
$Al^{3+}$	400000	300000
$Mg^{2+}$	5000000	4000000
$Mn^{2+}$	130000	130000
$Co^{2+}$	340000	250000
$Fe^{3+}$	13000	9000
$Ni^{2+}$	85000	85000
$Cd^{2+}$	12000	13000
$Zn^{2+}$	30000	30000
$Pb^{2+}$	—	3200
$Ca^{2+}$	—	40000
$AsO_4^{3-}$	37000	66
$NO_3^-$	3000	3000
$SO_4^{2-}$	—	7000000

Из приведенных в таблице данных следует, что экстракция тройного соединения ртути из сернокислрой водной фазы в присутствии бромида более избирательна. Этот вариант отличается и широким интервалом оптимальной кислотности. Поскольку чувствительность определения рассматриваемых двух вариантов почти равна, то предпочтение следует отдать экстракции из сернокислрой водной фазы, обладающей несомненными преимуществами.

На основании полученных данных разработан экстракционно-фотометрический метод определения микроколичеств ртути.

ՍՆՂԻԿԻ(II) ԲՐՈՄԻԴԱՏԻՆ ԱՑԻԴԱԿՆՈՄՊԼԵՔՍԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻԱՆ  
ՏՐԻՄԵԹԻԼԹԻՈՆԻՆՈՎ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ, Ե. Ն. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ և Ն. Ս. ՔԱՐԻՄՅԱՆ

Ա մ փ ա փ ու մ

Ուսումնասիրված է սնդիկի(II) բրոմիդային ացիդակոմպլեքսի ռեակցիան թիալինային շարքի հիմնային ներկ՝ տրիմեթիլթիոնինի հետ:

Որոշված են բյուրաչրածնական և ծծմբաթթվային միջավայրերում առաջացող իոնական ասոցիատի էքստրակցիայի օպտիմալ պայմանները: Միացությունը գործնականորեն քանակապես կորզվում է միանվագ էքստրակցիայով՝ դիքլորէթան-տրիքլորէթիլեն բինար խառնուրդներով: Որոշված են ֆոտոմետրիայի հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները: Լուսակլանման թվացող մոլային գործակիցները հավասար են  $1,05 \cdot 10^5$  և  $1,0 \cdot 10^5$ :

Հաստատված է բաղադրամասերի հարաբերությունն էքստրակցվող իոնական ասոցիատներում: Ուսումնասիրված է ուղեկցող և կողմնակի իոնների ազդեցությունը սնդիկի(II) եռակի կոմպլեքսի էքստրակցիայի ընտրողականության վրա:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. П. Ананьевская, Тр. совещения работников вузов и завод. лаб. Юго-Востока СССР по физ.-хим. методам контроля производства, Изд. Рост. ун-та, 1959, стр. 303.
2. М. П. Ананьевская, Тр. Новочерк. политехн. ин-та, 143, 3 (1963).
3. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, С. П. Лебедева, Арм. хим. ж., 22, 551 (1969).
4. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, Н. С. Каримян, ДАН Арм. ССР, XLIX, № 5, 242 (1969).
5. Имаи Хирому [РЖХим 2Г86 (1969)], „Нихон кагаку дзасси, Nippon Kagaku Zasshi, J. Chem. Soc., Japan, Pure Chem. sec.“, 1969, 90, № 3 A (15).
6. Н. Ганчев, Д. Атанасова, Докл. Болг. АН, 21, № 4, 359 (1968).
7. И. А. Блум, И. Т. Соловьян, Г. Н. Шебаклова, Зав. лаб., 27, № 8, 950 (1961).