

ЭКСТРАКЦИЯ БРОМИДНОГО АЦИДОКОМПЛЕКСА РТУТИ(II)
МЕТИЛОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ

С. П. ЛЕБЕДЕВА

Ереванский государственный университет
Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 17 XII 1971

Исследована экстракция броммеркуриата метилового зеленого (МЗ) из H_2SO_4 бензолом и бутилацетатом. Образующиеся соединения максимально поглощают в области 640 нм (бензол) и 630 нм (бутилацетат). Кажущиеся коэффициенты молярного погашения равны $\bar{\epsilon}_{640} = 1,06 \cdot 10^5$ и $\bar{\epsilon}_{630} = 1,02 \cdot 10^5$.

В оптимальных условиях броммеркуриат взаимодействует с МЗ в отношении 1:2, а в более кислой области—1:1, независимо от природы использованного реагента. Изучено влияние сопутствующих и посторонних ионов.

Рис. 5, табл. 2, библиографические ссылки 13.

Ранее была изучена экстракция галоидмеркуриатов МЗ из HCl , HBr и H_2SO_4 [1, 2]. В отличие от других основных красителей [3—12] в исследованных случаях при оптимальной кислотности молярное отношение компонентов равно 1:2. С повышением кислотности оно становится равным: ацидокомплекс $Hg(II)$: катион МЗ=1:1, т. е. в органической фазе ртуть представлена в виде $[HgHal_3^-]$, что подтвердилось анализом электронных спектров водных растворов МЗ, из которых видно, что в заметном интервале кислотности извлекается однопротонированная форма МЗ [2]. Поэтому возникло предположение, в достаточной мере еще не подтвержденное экспериментом, что при оптимальной кислотности $Hg(II)$ извлекается также в виде $[HgHal_3^-]$ с одним катионом МЗ, но одновременно соэкстрагируется и молекула простой соли МЗ. Цель этой работы—выяснить характер взаимодействия броммеркуриата с катионом МЗ в зависимости от природы экстрагента.

Экспериментальная часть

Рабочий раствор нитрата $Hg(II)$ готовили разбавлением запасного раствора [2]. Кислотность водной фазы регулировали добавлением разбавленной H_2SO_4 , концентрацию аниона-адденда—раствором KBr . Раствор МЗ готовили растворением точной навески в подогретой дистиллированной воде. Органические растворители дополнительно не очищали; использовали спектрофотометр СФ-4А, потенциометр ЛПГУ-01 (стеклянный электрод).

Наиболее эффективными экстрагентами, кроме толуола [2], оказались бензол и бутилацетат.

Бензолные и бутилацетатные экстракты соединения и красителя максимально поглощают при одной и той же длине волны: при 640 и 630 нм, соответственно (рис. 1).

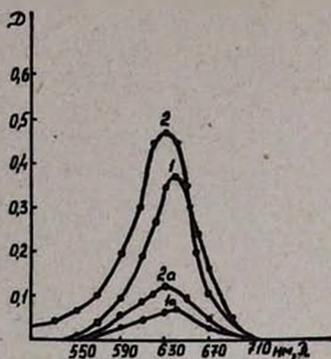


Рис. 1. Спектры поглощения соединений бромидных ацидокомплексов ртути(II) с метиловым зеленым (1, 2) и „холостых“ растворов (1а, 2а), снятые относительно растворителя, в зависимости от природы экстрагента: 1 — бензол; 2 — бутилацетат; рН 1,95; $l = 1$ см; 1 — $[\text{Hg}^{2+}] = 0,56$ мкг/мл; 2 — $[\text{Hg}^{2+}] = 0,75$ мкг/мл.

Соединения максимально извлекаются в обоих случаях 2-минутным встряхиванием (соотношение фаз 1:1). Оптические плотности экстрактов измеряли спустя 10 минут после прекращения встряхивания. Бензолные экстракты устойчивы 23 часа, а бутилацетатные 4—5. Оптимальные интервалы кислотности: рН 0,8—2,3 (бензол) и рН 1,34—2,05 (бутилацетат, рис. 2).

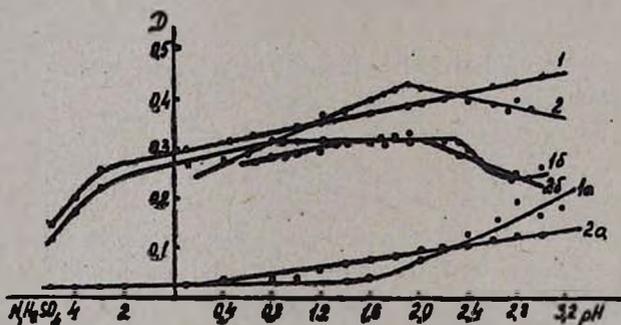


Рис. 2. Зависимость оптической плотности бензолных (1, 1а) и бутилацетатных (2, 2а) экстрактов соединений бромидного ацидокомплекса ртути(II) с метиловым зеленым и „холостых“ растворов от кислотности водной фазы. 1, 1а, 2, 2а—сняты относительно растворителя; 1б, 2б — относительно „холостого“ раствора; $l = 1$ см, $[\text{Hg}^{2+}] = 0,56$ мкг/мл.

В обоих случаях создавали 0,1 М концентрацию бром-иона. Постоянные и максимальные значения оптических плотностей наблюдались при концентрациях МЗ $8,2 \cdot 10^{-4}$ — $5,9 \cdot 10^{-3}$ М (бензол) и $1,0 \cdot 10^{-3}$ — $1,0 \cdot 10^{-2}$ М (бутилацетат), рабочими же концентрациями приняты

$2,0 \cdot 10^{-3}$ М. Подчиняемость закону Бера соблюдалась в интервалах 0,19—8,5 мкг Нг/мл и 0,19—9,3 мкг Нг/мл, соответственно. Рассчитаны кажущиеся молярные коэффициенты погашения: $1,06 \cdot 10^5$ (бензол) и $1,02 \cdot 10^5$ (бутилацетат).

В оптимальных условиях образования соединения броммеркуриата с МЗ проверена избирательность экстракции (табл. 1).

Таблица 1

Влияние посторонних и сопутствующих ионов на экстракцию броммеркуриата МЗ бензолом и бутилацетатом

И о н	$K_1 = \frac{[\text{ион}]^*}{[\text{Hg}^{2+}]^{**}}$ (бензол)	K_2 (бутил- ацетат)	И о н	K_1	K_2
Ca	237000	161000	Mg	1500	860
Al	193500	21500	Mn	33400	29000
Zn	32300	45000	Fe (III)	2150	10700
Co	34400	27900	Cl ⁻	49500	40800
Ni	13900	9700	PO ₄ ³⁻	3200	5400
Cu	5400	3200	NO ₃ ⁻	215	860

* Концентрация постороннего иона, которая не мешает определению.

** $[\text{Hg}^{2+}] = 9,31 \cdot 10^{-7}$ М.

Мешают Au (III), Tl (III), Sb (V), Pb и Cd.

Отношение компонентов в ионных ассоциатах определено тремя методами: изомольных серий (рис. 3), прямой Аомуса (рис. 4) и сдвига равновесия (рис. 5).

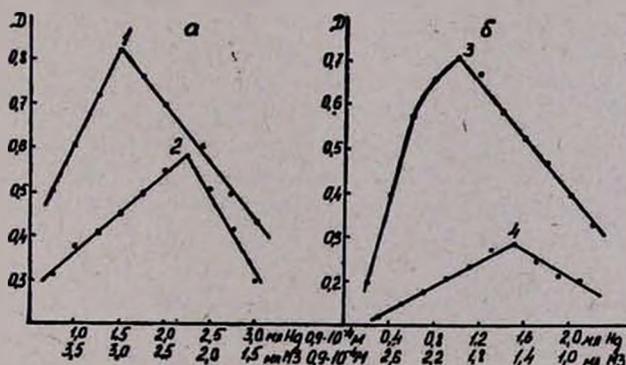


Рис. 3. Определение отношения компонентов в соединениях бромидного ацидокомплекса ртути(II) с метилвым зеленым методом изомольных серий: а — бензольные; б — бутилацетатные экстракты; рН: 1 — 1,6; 2 — 0,65; 3 — 1,7; 4 — 0,35; 1, 2 — $l=0,5$ см; $\Sigma_{\text{конц.}} = 0,32 \cdot 10^{-4}$ М; 3, 4 — $l=1$ см; $\Sigma_{\text{конц.}} = 0,30 \cdot 10^{-4}$ М.

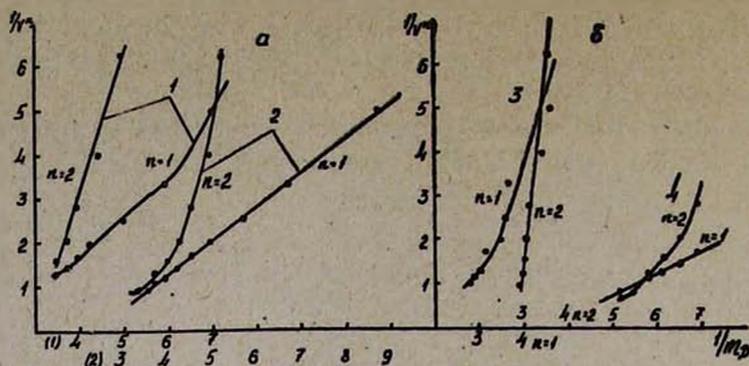


Рис. 4. Определение отношения компонентов в соединениях бромидного ацидокомплекса ртути(II) с метиловым зеленым методом прямой линии Асмуса: а — бензольные; б — бутилацетатные экстракты. рН: 1 — 1,6; 2 — 0,65; 3 — 1,75; 4 — 0,35; $[Hg^{2+}] = 0,56$ мкг/мл; $l = 1$ см.

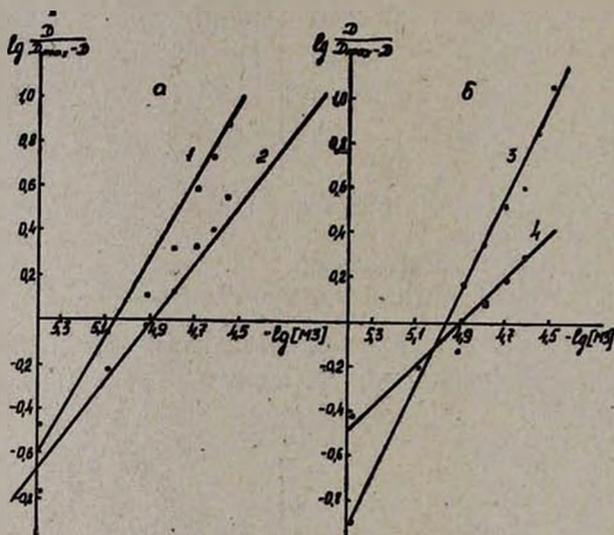


Рис. 5. Определение отношения компонентов в соединении бромидного ацидокомплекса ртути(II) с метиловым зеленым методом сдвига равновесия: а — бензольные; б — бутилацетатные экстракты. рН: 1 — 1,6; 2 — 0,65; 3 — 1,7; 4 — 0,35; $[Hg^{2+}] = 0,56$ мкг/мл; $l = 1$ см.

При оптимальной и более низкой кислотности отношение компонентов равно 1:2, при более высокой — 1:1. Методом амперометрического титрования показано [1,2], что при оптимальной кислотности ион ртути и бром-ион извлекаются в отношении 1:4, а при высокой кислотности — 1:3, что хорошо согласуется с ранее полученными данными. Сравнивая физические характеристики использованных экстрагентов (табл. 2), следовало ожидать, что бутилацетат будет вести себя иначе, чем бен-

зол и толуол. Однако, в отношении влияния его на соотношение компонентов в тройном соединении соответствующего эффекта не наблюдалось.

Таблица 2

Некоторые физические константы
использованных экстрагентов

Экстрагент	Диэлектрическая постоянная	Дипольный момент
Толуол	2,379	0,390
Бензол	2,284	0,0
Бутилацетат	5,010	1,841

Различные отношения компонентов в соединении, в зависимости от кислотности, могут быть объяснены образованием либо $[HgBr_4^{2-}]$ и $[HgBr_3^-]$, либо участием в образовании только $[HgBr_3^-]$ с одновременной соэкстракцией простой соли красителя.

ՍՆԴԻԿԻ ԲՐՈՄԻԴԱՑԻՆ ԱՑԻԴԱԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻԱՆ
ՄԵԹԻԼԱՑԻՆ ԿԱՆԱԶ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹՈՎ

Ս. Պ. ԼԵԲԵԴԵՎԱ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է բրոմմերկուրիատի էքստրակցիան մեթիլալին կանաչ ներկանյութով ծծմբաթթվալին միջավայրից, կիրառելով բենզոլ և բուտիլացետատ: Մաքսիմումները գոյացող միացությունների էքստրակտների կլանման սպեկտրների վրա դիտվում են 640 նմ (բենզոլ) և 630 նմ (բուտիլացետատ) ալիքի երկարությունների տակ:

Բենզոլալին էքստրակտի մարման մոլյար թվացող գործակիցը հավասար է $\bar{\epsilon} = 1,06 \cdot 10^5$, իսկ բուտիլացետատինը՝ $1,02 \cdot 10^5$: էքստրակցիայի օպտիմալ պայմաններում բրոմմերկուրիատը ռեագիրում է մեթիլալին կանաչի հետ 1 : 2 հարաբերությամբ, իսկ ավելի թթվալին մարզում՝ 7:1, անկախ կիրառվող էքստրագենտի բնույթից:

Ուսումնասիրված է ուղեկցող և կողմնակի փոնների ազդեցությունը մեթիլալին կանաչի բրոմմերկուրիատի էքստրակցիայի ընտրողականության վրա:

EXTRACTION OF MERCURY(II) BROMIDE ACIDOCOMPLEX
BY METHYL GREEN

S. P. LEBEDEVVA

State University of Yerevan,
Institute of General and Inorganic Chemistry, Armenian Academy of Sciences

Extraction of mercury(II) bromide acidocomplex with methyl green from H_2SO_4 solutions by benzene and butyl acetate has been studied.

The apparent molar extinction coefficients are $1,06 \cdot 10^5$ for benzene and $1,2 \cdot 10^5$ for butyl acetate. Under optimal conditions the acidocomplex of mercury(II) bromide interacts with methyl green in the ratio 1:2.

The effect of accompanying and foreign anions on the selective extraction of mercury(II) has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, С. П. Лебедева, ДАН АрмССР, 51, 219 (1970).
2. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, С. П. Лебедева, ЖАХ, 26, 1745 (1971).
3. М. П. Ананьевская, Тр. совещ. раб. вузов и зав. лаб., РГУ, 1959, стр. 303.
4. М. П. Ананьевская, Тр. Новочеркасского политехн. ин-та, 43, 31 (1963).
5. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, Н. С. Каримян, ДАН АрмССР, 50, 5, 242 (1969); Арм. хим. ж., 23, 664 (1970).
6. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, С. П. Лебедева, Арм. хим. ж., 23, 1085 (1970).
7. Фу Дао-пей, Ли-Бинь, Ниахие schijie, 18, 226 (1964); цит. по РЖХ, 13Г121, 1965.
8. N. Gantschev, Dr. Atanasova, Докл. Болгарской АН, 21, № 4, 359 (1968).
9. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, Н. С. Каримян, ДАН АрмССР, 51, 96 (1970).
10. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, Н. С. Каримян, Арм. хим. ж., 24, 121 (1971).
11. Tsubouchi Masahiro, Anal. Chem., 42, 1087 (1970); цит. по РЖХ, 1Г95, 1971.
12. Tsubouchi Masahiro, Bull. Chem. Soc. Jap., 43, № 9, 2812 (1970); цит. по РЖХ, 6Г90, 1971.
13. А. Ва-нберг, Э. Проскауэр, Дж. Риддин, Э. Тупс, «Органические растворители», ИЛ, М., 1958.