

## ЭКСТРАКЦИЯ ГАЛОИДНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ АНИОНОВ РТУТИ(II) КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ФИОЛЕТОВЫМ ИЗ СЕРНОКИСЛОЙ СРЕДЫ

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

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

Поступило 14 I 1972

Изучена экстракция хлормеркуриата и броммеркуриата кристаллического фиолетового\* из сернокислой среды. Эффективными экстрагентами оказались: бензол (хлормеркуриат КФ) и изобъемная смесь бутилацетат-диизопропиловый эфир (броммеркуриат КФ). Максимум светопоглощения наблюдается в области 605 и 590 нм, соответственно. Кажущиеся коэффициенты мольного погашения бензольного экстракта  $\epsilon_{605} = 7,2 \cdot 10^4$ , а бутилацетат-диизопропилового  $\epsilon_{590} = 9,0 \cdot 10^4$ . Подчиняемость основному закону фотометрии: 0,19—6,5 мкг Hg/мл (хлормеркуриат КФ) и 0,19—5,6 мкг Hg/мл (броммеркуриат КФ). Отношение компонентов в обоих экстрагируемых ионных ассоциатах равно 1:1. Изучено влияние посторонних и сопутствующих ионов.

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

Ранее было показано, что основной краситель трифенилметанового ряда КФ может быть применен в качестве реагента для экстракционно-фотометрического определения микрограммовых количеств ртути(II) в солянокислой и бромистоводородной средах [1]. Последнее обстоятельство не позволяло исследовать влияние концентрации галогенидного иона на избирательность экстракции хлормеркуриата или броммеркуриата КФ из соответствующей водной фазы.

В настоящем исследовании рассмотрено взаимодействие хлоридного и бромидного анидокомплексов ртути(II) с КФ в сернокислой среде и особенности извлечения образующихся ионных ассоциатов в органическую фазу.

### Экспериментальная часть

Рабочий раствор ртути(II) готовили разбавлением запасного раствора, титр которого устанавливали титриметрически по гарантийному препарату хлорида натрия с индикатором—дифенилкарбазидом, а также потенциометрически. Во избежание гидролиза полученный раствор подкисляли серной кислотой.

\* Далее будет обозначаться КФ.

В ходе исследования были использованы водные растворы хлорида натрия, бромида калия и КФ. Кислотность водной фазы регулировали добавлением разбавленной серной кислоты. Равновесные значения рН водной фазы измеряли стеклянным электродом (ламповый потенциометр ЛПУ-01). Значения оптических плотностей экстрактов измеряли на спектрофотометре СФ—4А. В качестве экстрагентов были исследованы многочисленные органические растворители и их бинарные смеси. Для извлечения хлормеркуриата КФ был избран бензол, а для соответствующего бромидного соединения—бинарная смесь бутилацетат—диизопропиловый эфир в отношении 1:1.

**Экстракция хлормеркуриата КФ.** Водную фазу, содержащую все компоненты (кроме красителя), выдерживали 2 минуты, затем добавляли раствор красителя, бензол и извлекали образовавшееся трехкомпонентное соединение дважды (встряхиванием в течение 2—3 минут) 5 мл экстрагента. По окончании процесса извлечения два объединенных экстракта оставляли на 20 минут, после чего фотометрировали. Оптическая плотность экстрактов устойчива в течение последующих 24 часов. Для спектра поглощения экстракта трехкомпонентного соединения характерен максимум при 605 нм (рис. 1).

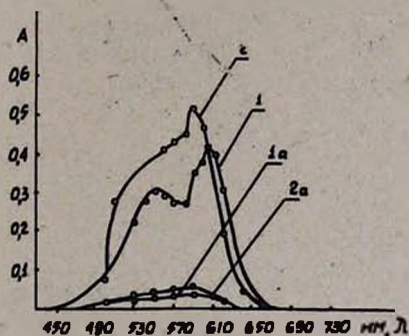


Рис. 1. Светопоглощение экстрактов: 1—хлормеркуриата КФ (рН 1,8); 2—броммеркуриата КФ (рН 1,2). Среда сернокислая. 1а, 2а — „холостые“. Снято относительно растворителя, 0,56 мкг Нг/мл,  $b=1$  см.

Оптическая плотность достигает своего максимального и постоянного значения при рН 1,5—2,5. Дальнейшие измерения проводили при рН 1,8, соблюдая следующий порядок добавления реагентов: раствор ртути(II), кислота, раствор хлорида натрия, краситель, экстрагент (рис. 2).

Рекомендуемая концентрация хлорида натрия и реагента-красителя  $6 \cdot 10^{-2}$  и  $2,6 \cdot 10^{-2}$  М, соответственно.

Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается в интервале 0,19—6,5 мкг Нг/мл. Среднее значение коэффициента мольного поглощения экстракта хлормеркуриата КФ  $\epsilon_{605} = 605 = 7,2 \cdot 10^4$ .

Отношение компонентов в извлекаемом в органическую фазу соединении установлено методами изомольных серий, прямой линии Асмуса и



сдвига равновесия. При этом был получен однозначный результат: катион красителя взаимодействует с хлормеркуриат-анионом в отношении 1:1 (рис. 3, 4 и 5), т. е. в образовании ионного ассоциата принимают участие однопротонированный катион красителя и  $[\text{HgCl}_3^-]$ -анион.

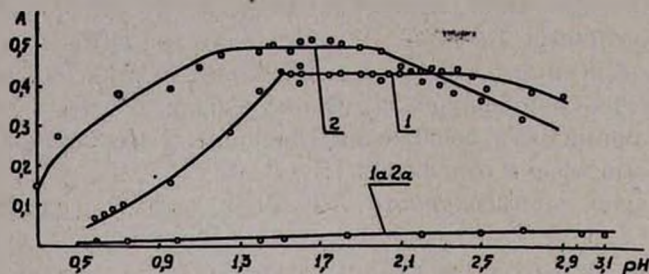


Рис. 2. Зависимость оптической плотности экстрактов от кислотности водной фазы: 1—хлормеркуриат КФ; 2—броммеркуриат КФ. Снято относительно растворителя, 1а, 2а — „холостые“. 0,56 мкг Hg/мл,  $b=1$  см.

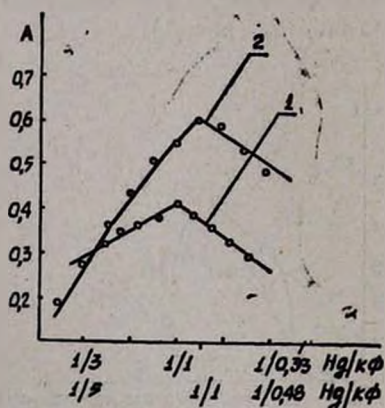


Рис. 3. Определение отношения компонентов в соединениях: 1 — хлормеркуриата КФ (рН 1,8); 2 — броммеркуриата КФ (рН 1,2) методом изомольных серий. 1 —  $0,3724 \cdot 10^{-4}$ ; 2 —  $0,2793 \cdot 10^{-4}$  М,  $b=1$  см.

**Экстракция броммеркуриата КФ.** Порядок добавления реагентов аналогичен вышеуказанному. К водной фазе, содержащей все компоненты, кроме красителя, по истечении 2 минут добавляли краситель и образующийся ионный ассоциат извлекали однократной экстракцией. При этом водную фазу объемом в 10 мл в течение 1,5 минут встряхивали с равным объемом изобъемной смеси бутилацетат-диизопропиловый эфир. Оптическая плотность экстракта броммеркуриата КФ остается постоянной в течение 10 часов.

Для спектра поглощения экстракта соответствующего трехкомпонентного соединения характерна полоса поглощения при 590 нм. Интервал оптимальной кислотности при экстракции броммеркуриата равен

pH 1,2—2,0 (рис. 2). Избранная концентрация бромида калия и красителя:  $1,0 \cdot 10^{-2}$  и  $3,5 \cdot 10^{-4}$  М, соответственно.

Подчиняемость основному закону фотометрии соблюдается в интервале 0,19—5,6 мкг Hg/мл. Среднее значение кажущегося коэффициента молярного погашения экстракта образующегося соединения равно  $\epsilon_{590} = 9,0 \cdot 10^4$ .

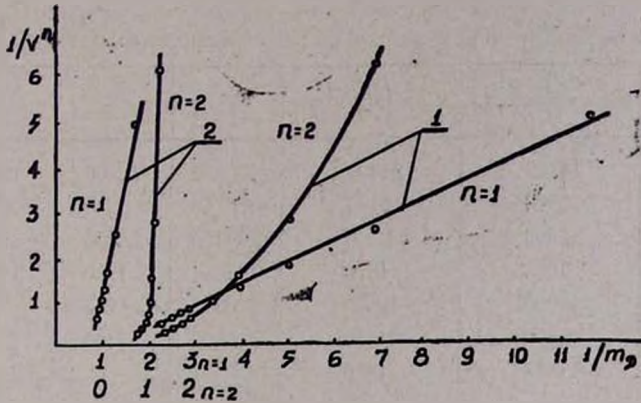


Рис. 4. Определение отношения компонентов в соединениях: 1 — хлормеркуриата КФ (pH 1,8); 2 — броммеркуриата КФ (pH 1,2) методом прямой линии. 0,56 мкг Hg/мл,  $b=1$  см.

Отношение компонентов в ионном ассоциате определяли методами изомольных серий, прямой линии Асмуса и сдвига равновесия. Согласно полученным результатам (рис. 3,4 и 5), подобно хлоридной системе, ртуть(II) извлекается однозарядным катионом красителя в виде трехкоординированного однозарядного  $[\text{HgBr}_3^-]$ -иона.

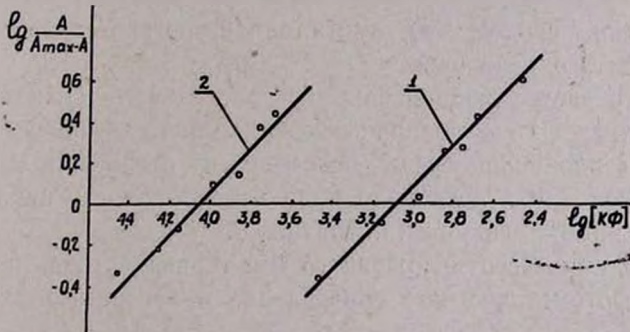


Рис. 5. Определение отношения компонентов в соединениях: 1 — хлормеркуриата КФ (pH 1,8); 2 — броммеркуриата КФ (pH 1,2) методом сдвига равновесия. 0,56 мкг Hg/мл,  $b=1$  см.

В вышеописанных оптимальных условиях экстракции было изучено влияние сопутствующих и посторонних ионов на избирательность извле-



чения хлормеркуриата КФ и броммеркуриата КФ в органическую фазу (табл. ).

В обоих вариантах определению мешают золото, таллий, сурьма и свинец.

Таблица

Влияние сопутствующих и посторонних элементов на избирательность экстракции соединений галогенидных ацидокомплексов ртути с КФ

Ион	$K_1 = \frac{[\text{ион}]^*}{[\text{HgCl}_3^-]}$	$K_2 = \frac{[\text{ион}]^{**}}{[\text{HgBr}_3^-]}$	Ион	$K_1$	$K_2$
Ca	16150	21300	Ni	12900	12890
Mg	1700	2130	Al	5380	8590
Mn	8600	9600	Fe(III)	1075	1070
Cd	1075	1070	Cu	1290	11800
Zn	15000	12890	$\text{NO}_3^-$	215	430
Co	21500	23600	$\text{Br}^-$	2150	—
$\text{PO}_4^{3-}$	11550	1070	$\text{Cl}^-$	—	25600

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

\*\*  $[\text{HgCl}_3^-] = [\text{HgBr}_3^-] = 9,31 \cdot 10^{-7}$  м.

Из изложенного следует, что чувствительность определения микрограммовых количеств ртути КФ в серноокислой среде в случае с броммеркуриат-анионом выше.

Сопоставление полученных данных с ранее описанными для солянокислой и бромистоводородной сред [1] свидетельствует о том, что в серноокислой среде интервал оптимальной кислотности и подчиняемости основному закону фотометрии заметно шире при несколько заниженной чувствительности определения.

Что же касается избирательности экстракции трехкомпонентных соединений ртути (II) из различных сред, то она заметно выше при извлечении из серноокислой среды, особенно в отношении к иону меди (броммеркуриат КФ). Несколько иная закономерность наблюдается в случае ионов кадмия, свинца и нитрата.

На основании всего изложенного была разработана методика экстракционно-фотометрического определения микрограммовых количеств ртути (II).

ԲՅՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ՄԱՆՈՒՇՇԱԿԱԳՈՒՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՑՈՒԹՈՎ ՍՆԴԻԿԻ (II)  
 ՀԱՆՈՒԿԵՆԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ԱՆԻՈՆՆԵՐԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻԱՆ  
 ԾԾՄԲԱԹԹՎԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐԻՑ

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

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է բյուրեղային մանուշակագույն ներկանյութով քլորմերկուրիատի և բրոմմերկուրիատի էքստրակցիան ծծմբաթթվային միջավայրից: Էֆեկտիվ էքստրագեններ են բենզոլը (քլորմերկուրիատ-բմ) և բուտիլացետատ-դիզոպրոպիլեթեր հավասարաժամալ խառնուրդը (բրոմմերկուրիատ-բմ): Լուսակլանման մաքսիմումները դիտվում են համապատասխանաբար 605 և 590նմ մարզում: Թվացող մարման մոլային գործակիցներն են՝ բենզոլային էքստրակտի համար  $\epsilon_{605} = 7,2 \cdot 10^4$ , իսկ բուտիլացետատ-դիզոպրոպիլային եթեր էքստրակտի համար  $\epsilon_{590} = 9,0 \cdot 10^4$ : Ֆոտոմետրիայի հիմնական օրենքին ննթարկվելու տարժանն է 0,19—6,5 մկգ Hg/մլ (քլորմերկուրիատ-բմ) և 0,19—5,6 մկգ Hg/մլ (բրոմմերկուրիատ-բմ):

էքստրակցիայի ենթարկվող իոնական ասոցիատներում բաղադրիչների հարաբերակցությունը 1:1 է:

EXTRACTION OF MFRCURY(II) HALIDE COMPLEX ANIONS FROM SULPHURIC ACID SOLUTIONS BY CRYSTAL VIOLET

S. P. LEBEDEVA, V. M. TARAYAN and Ye. A. HOVSEPIAN

Extraction of chloromercuric and bromomercuric complex anions from sulphuric acid solutions by crystal violet has been studied.

It has been found that benzene and butyl acetate-diisopropyl ether 1:1 mixture are effective extragents correspondingly for chloromercuric and bromomercuric complex anions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, С. П. Лебедева, Арм. хим. ж., 23, 1085 (1970).