

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.062+546.49

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БРОММЕРКУРИАТ-АНИОНА С ОСНОВНЫМ  
 КРАСИТЕЛЕМ—МЕТИЛЕНОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ

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

Ереванский государственный университет

Поступило 17 XII 1971

Исследовано взаимодействие бромидного ацидокомплекса ртути(II) с красителем тиазинового ряда—метиленовым зеленым. Показана возможность экстракции броммеркуриат-аниона как из бромистоводородной, так и из сернистой среды, содержащей бромид калия. Определены оптимальные условия комплексообразования и экстракции образующегося трехкомпонентного соединения. Рассчитаны кажущиеся молярные коэффициенты погашения экстрактов броммеркуриата метиленового зеленого:  $\Sigma = 1,0 \cdot 10^5$  (бромистоводородная среда),  $\Sigma = 8,0 \cdot 10^4$  (сернистая среда). Установлено отношение компонентов в исследуемых ионных ассоциатах. Исследовано влияние некоторых сопутствующих и посторонних элементов на избирательность экстракции ртути(II) метиленовым зеленым.

Рис. 5, табл. 1, библиографические ссылки 3.

Экстракционно-фотометрическому определению микрограммовых количеств ртути(II) основными красителями посвящено немало исследований.

Вместе с тем взаимодействие галогенидных ацидокомплексов ртути(II) с катионами тиазиновых красителей недостаточно исследовано [1,2]. В качестве соответствующего реагента использован Азур II [3]. Исследования, проведенные с этими реагентами, показали, что основные красители тиазинового ряда имеют определенные преимущества по сравнению с широко применяемыми красителями трифенилметанового ряда. Почти не уступая последним в чувствительности, они характеризуются более широким интервалом оптимальной кислотности, заметной устойчивостью экстрактов образующихся окрашенных соединений во времени и отсутствием флуктуаций в экспериментальных данных, т. е. хорошей их воспроизводимостью.

Настоящее исследование посвящено изучению экстракции микрограммовых количеств ртути(II) нитропроизводным тетраметилтионина—метиленовым зеленым (МЗ).

Экстракция броммеркуриата МЗ из бромистоводородной  
 водной фазы

В качестве экстрагентов были испробованы различные органические растворители и в том числе эфир, бензол и его гомологи, а также трихлорэтилен и четыреххлористый углерод. Перечисленные растворители

не экстрагировали образующееся соединение. Последнее заметно извлекалось дихлорэтаном, но практическому применению этого экстрагента препятствовало высокое значение оптической плотности «холостого» опыта. Более пригодными оказались бинарные смеси дихлорэтан-четыре-хлористый углерод и дихлорэтан-трихлорэтилен и, в частности, первая из них при отношении компонентов 3:1 (рис. 1). Для соответствующего экстракта окрашенного соединения характерна полоса поглощения в области 660 нм (рис. 2, кр. 1).

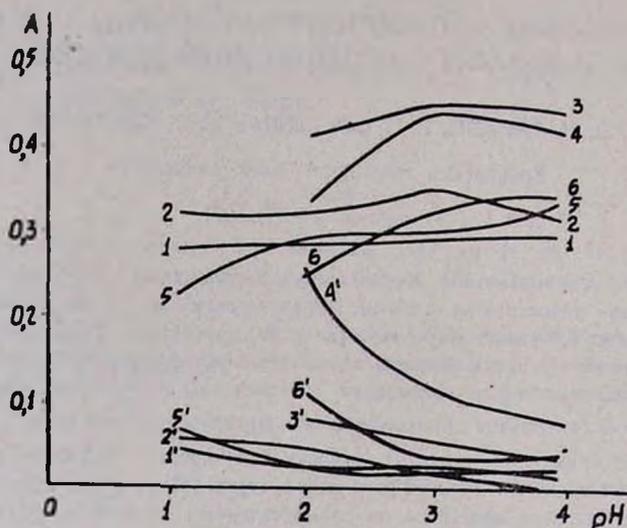


Рис. 1. Оптическая плотность экстрактов броммеркуриата МЗ: 1, 2, 3, 4 — дихлорэтан:четырехлористый углерод = 1:1, 2:1, 3:1 и 4:1, соответственно; 5, 6 — дихлорэтан-трихлорэтилен 1:1, 2:1; 1', 2', 3', 4', 5', 6' — экстракты «холостых» опытов. Среда бромистоводородная,  $[Hg^{2+}] = 5 \cdot 10^{-6}$  М.

Все дальнейшие измерения проводились при этой длине волны.

Установлено, что в оптимальном интервале кислотности ( $pH=4-5$ ) (рис. 3), исследуемое соединение ртути(II) максимально экстрагируется из  $5,5 \cdot 10^{-5}$  М по реагенту растворов однократной экстракцией в течение 1 минуты (при отношении фаз 1:1, по 10 мл каждая).

В указанных оптимальных условиях были определены пределы подчиняемости экстрактов трехкомпонентного соединения ртути(II) основному закону фотометрии ( $0,1-2,9$  мкг Hg/мл). Кажущийся молярный коэффициент погашения экстракта окрашенного соединения равен  $10^5$ . Оптическая плотность последнего остается неизменной в течение 1,5 часов.

Из изомольной диаграммы «состав—оптическая плотность» следует, что экспериментальной точке соответствует отношение стехиометрических коэффициентов реагирующих веществ 1:1 (рис. 4а). Кривые за-

зависимости  $\frac{1}{V_R^n} = f\left(\frac{1}{m_A}\right)$ , построенные по опытным данным для значений  $n = 1$  и  $2$  и представленные на рис. 46 (кр. 1 и 2), показывают, что условию прямолинейности удовлетворяет значение  $n = 1$  (кр. 1).

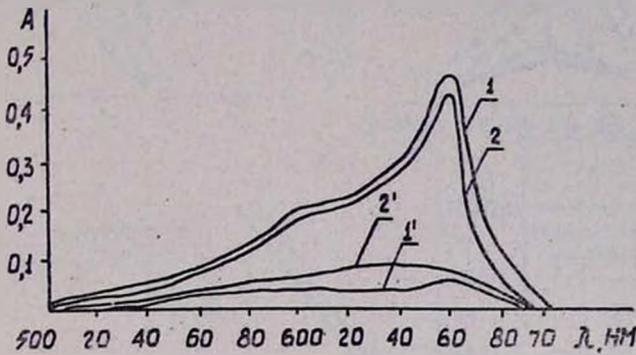


Рис. 2. Спектры поглощения экстрактов броммеркурата МЗ и простой соли МЗ: 1, 1' — бромистоводородная среда; 2, 2' — сернистая среда,  $[Hg^{2+}] = 5 \cdot 10^{-6}$  М.

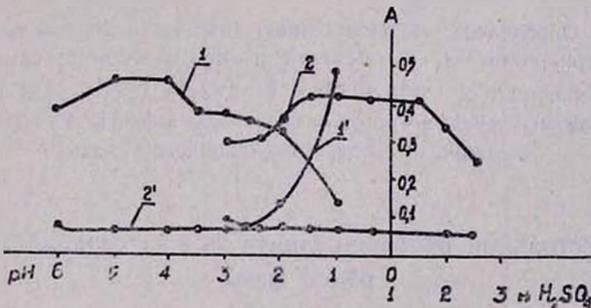


Рис. 3. Зависимость оптической плотности экстрактов броммеркурата МЗ и соответствующего „холостого“ от кислотности водной фазы: 1, 1' — среда бромистоводородная; 2, 2' — среда сернистая,  $[Hg^{2+}] = 5 \cdot 10^{-6}$  М.

Данные, показывающие зависимость оптической плотности экстрактов от концентрации красителя, были проанализированы и методом сдвига равновесия. В логарифмических координатах тангенс угла наклона прямой близок к единице (рис. 4в). Следовательно, всеми упомянутыми методами однозначно подтверждается, что катион реагента и броммеркуриат-анион входят в извлекаемый в органическую фазу ионный ассоциат в отношении 1:1.

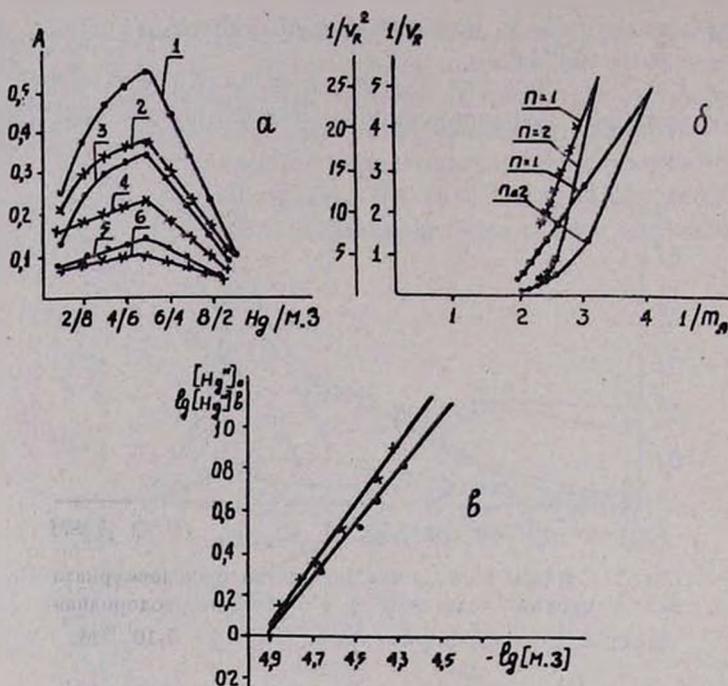


Рис. 4. Определение мольного отношения компонентов в экстракте броммеркуриата МЗ: а — методом изомольных серий; суммарные концентрации: 1, 2— $4,70 \cdot 10^{-5}$ ; 3, 4— $2,82 \cdot 10^{-5}$ ; 5, 6— $0,94 \cdot 10^{-5}$  М; б—методом Асмуса, в—методом сдвига равновесия. ● — бромистоводородная среда; х — сернистая среда.

### Экстракция броммеркуриата МЗ из сернистой водной фазы

Предварительными опытами была установлена оптимальная концентрация бром-иона в конечном объеме водной фазы ( $4 \cdot 10^{-3}$  —  $10^{-2}$  М). Последняя регулировалась добавлением раствора бромида калия.

Из исследованных нами экстрагентов наилучшей оказалась бинарная смесь дихлорэтан-трихлорэтилен в отношении 3:2 (рис. 5). Соответствующий спектр поглощения имеет максимум в области  $\lambda = 660$  нм (рис. 2, кр. 2). Дальнейшие измерения проводились при этой эффективной длине волны.

В оптимальных условиях кислотности (рН=1,5 до 1,5 н  $H_2SO_4$ , рис. 3, кр. 2) образующийся ионный ассоциат максимально извлекается в органическую фазу однократной экстракцией—встряхиванием в течение 1 минуты, при отношении фаз 1:1 (по 10 мл каждая) и оптимальной концентрации реагента  $3,7 \cdot 10^{-5}$  М в конечном объеме водной фазы.

Прямолинейная зависимость оптических плотностей исследуемых экстрактов от концентрации ртути(II) наблюдается в интервале 0,1—

3,0 мкг Hg/мл. Кажущийся мольный коэффициент погашения экстракта оказался равным  $8 \cdot 10^4$ . Отношение компонентов в экстрагируемом соединении было установлено тремя спектрофотометрическими методами. Из изомольной диаграммы «состав—оптическая плотность» следует, что максимум на кривых соответствует стехиометрическому отношению компонентов 1:1 (рис. 4а, кр. 2,4,6). Аналогичные результаты были получены методами Асмуса (рис. 4б, кр. 3 и 4) и сдвига равновесия (рис. 4в, кр. 2).

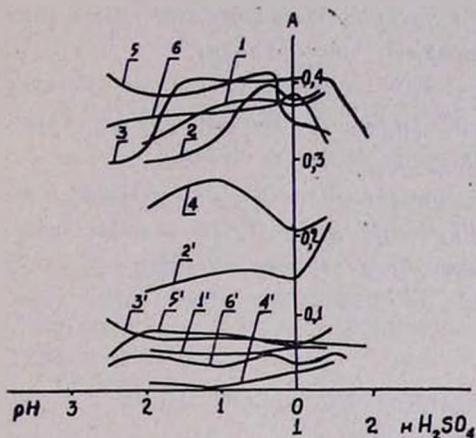


Рис. 5. Оптическая плотность экстрактов броммеркуриата МЗ (среда сернокислая): 1, 2, 3 — смеси дихлорэтан: трихлорэтилен = 1:1, 1:1, 3:2; 4, 5, 6 — смеси дихлорэтан: четыреххлористый углерод = 1:1, 2:1, 3:2; измерено по отношению к холостым — 1', 2', 3', 4', 5', 6', соответственно.

Таблица

Ион	$K = \frac{[\text{ион}]}{[\text{Hg}^{2+}]}$	
	бромистоводородная	сернокислая
Al <sup>3+</sup>	4,0 · 10 <sup>4</sup>	1,2 · 10 <sup>5</sup>
Cd <sup>2+</sup>	4,4 · 10 <sup>4</sup>	3,5 · 10 <sup>4</sup>
Co <sup>2+</sup>	5,5 · 10 <sup>4</sup>	1,2 · 10 <sup>5</sup>
Ni <sup>2+</sup>	1,3 · 10 <sup>4</sup>	2,7 · 10 <sup>4</sup>
Mg <sup>2+</sup>	4,1 · 10 <sup>4</sup>	1,6 · 10 <sup>5</sup>
Mn <sup>2+</sup>	9,0 · 10 <sup>4</sup>	1,8 · 10 <sup>5</sup>
Fe <sup>3+</sup>	4,4 · 10 <sup>3</sup>	1,7 · 10 <sup>5</sup>
Cu <sup>2+</sup>	4,0 · 10 <sup>3</sup>	1,3 · 10 <sup>3</sup>
Zn <sup>2+</sup>	7,7 · 10 <sup>4</sup>	1,9 · 10 <sup>4</sup>
Ca <sup>2+</sup>	7,7 · 10 <sup>4</sup>	—
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3,0 · 10 <sup>4</sup>	9,8 · 10 <sup>3</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	8,4 · 10 <sup>5</sup>	—
AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1,3 · 10 <sup>4</sup>	4,0 · 10 <sup>3</sup>
Pb <sup>2+</sup>	9,8 · 10 <sup>3</sup>	—

Данные, касающиеся избирательности экстракции броммеркуриата МЗ из бромистоводородной и сернокислой среды, приведены в таблице.

Ионы таллия(III), золота(III) и сурьмы(V) экстрагируются одновременно с ионами ртути(II). Оба варианта достаточно избирательны, но извлечение ртути(II) из сернокислой водной фазы обладает более широким интервалом оптимальной кислотности.

ԲՐՈՄՄԵՐԿՐԿՈՒՐԻՒՍ-ԱՆԻՈՆԻ ՓՈՆԱԶԴՌՈՒՄԸ ՄԵԹԻԼԵՆԱՅԻՆ  
ԿԱՆԱԶ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՑՈՒԹԻ ՀԵՏ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ, Ե. Ն. ՂՈՎՍԵՓՅԱՆ ԵՎ Ն. Ս. ԳԱՐՄՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է սնդիկի (II) բրոմիդային աջիդակոմպլեքսի փոխազդումը թիազինային շարքի ներկանյութ՝ մեթիլենային կանաչի հետ: Ցույց է տրված բրոմիդիոնախտ-անիոնի էքստրակտման հնարավորությունը փնչպես բրոմաջրածնական, այնպես էլ ծծմբաթթվական միջավայրից, կալիումի բրոմիդի ներկայությամբ: Որոշված են առաջացող եռկոմպոնենտ միացության կոմպլեքսագոյացման և էքստրակցիայի օպտիմալ պայմանները:

Հաշված են մեթիլենային կանաչի բրոմիդիոնախտի էքստրակտի թվացող մարման մոլային գործակիցները՝  $\bar{\Sigma} = 10^5$  (բրոմաջրածնական թթվի միջավայր),  $\bar{\Sigma} = 8,0 \cdot 10^4$  (ծծմբաթթվական միջավայր):

Որոշված է հետազոտվող իոնային ասոցիատներում բաղադրիչների հարաբերությունը: Ուսումնասիրված է մեթիլենային կանաչի հետ սնդիկի առաջացրած միացությունների էքստրակտման վրա որոշ ուղեկցող և օտար տարրերի ազդեցությունը:

INTERACTION OF BROMOMERCURIC ANION WITH  
METHYLEN GREEN

V. M. TARAYAN, Ye. N. HOVSEPIAN and H. S. KARAMIAN

The possibility of bromomercuric anion extraction from both hydrogen bromide and sulphuric acid solutions, containing potassium bromide has been established. The optimal conditions of complex formation and the extraction of the compounds formed have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Ганчев, Д. Атанасова, Докл. Болг. АН, 21, 359 (1968).
2. Վ. Մ. Թարայան, Ե. Ն. Օվսեփյան, Ն. Ս. Կարմյան, ДАН Арм. ССР, 51, 96 (1970).
3. Վ. Մ. Թարայան, Ե. Ն. Օվսեփյան, Ն. Ս. Կարմյան, Арм. хим. ж., 24, 121 (1971).