

УДК 542.61.316.546.491

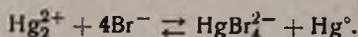
К ОСОБЕННОСТЯМ ЭКСТРАКЦИИ В СИСТЕМЕ
МЕРКУРОСОЛЬ—БРОМИД—ОСНОВНОЙ КРАСИТЕЛЬ
МЕТИЛОВЫЙ ЗЕЛЕНЫЙ—ЭКСТРАГЕНТ

В. М. ТАРАЯН и Ф. В. МИРЗОЯН

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

Поступило 27 II 1973

Показана возможность экстракции меркуро-иона после разложения его согласно реакции



Образующийся броммеркуриат-анион извлекается бензолом в виде ионного ассоциата катионом основного красителя метилового зеленого (МЗ). Процесс экстракции исследован в зависимости от кислотности водной фазы, концентрации МЗ и аниона-лиганда (бромиды). Установлено явление соэкстракции простой соли красителя при извлечении образующегося ионного ассоциата в органическую фазу. Состав экстрагирующегося соединения можно схематично выразить формулой $\text{MЗHgBr}_3 \cdot \text{MЗBr}$.

Рис. 5, библи. ссылок 6.

Ранее, при изучении экстракции хлор- и броммеркуриата метилового зеленого (МЗ) было установлено, что при определенной кислотности водной фазы меркури-анион и катион МЗ переходят в органическую фазу в соотношении 1:2. В этой связи возникло не подтвержденное экспериментом предположение о возможности соэкстракции простой соли красителя вместе с образующимся ионным ассоциатом [1—3].

Далее исследовались системы меркуро соль—хлорид—основной краситель МЗ—экстрагент и меркуро соль—бромид—основной краситель МЗ—экстрагент [4,5]. Механизм экстракции в этих системах связан с общеизвестным равновесием



которое легко сдвигается вправо в присутствии некоторых анионных лигандов, вследствие образования устойчивых анионных комплексов ртути (II). Последние, образуя с катионом МЗ ионные ассоциаты, переходят в фазу органического растворителя и тем самым способствуют практически количественному сдвигу равновесия (1) вправо.

В качестве критерия полноты перехода меркуро-иона в реакционно-способный по отношению к катиону МЗ меркури-анион служила величина оптической плотности соответствующих экстрактов. В качестве факторов, способных влиять на механизм экстракции, изучали кислотность

водной фазы, а также концентрацию реагента-красителя и аниона-лиганда. Детальное исследование механизма экстракции ртути-иона основным красителем МЗ вновь подтвердило возможность соэкстракции красителя вместе с основным ионным ассоциатом [4,5].

Для установления общих закономерностей и, в частности, зависимости наблюдаемого явления соэкстракции от природы анионного лиганда, была исследована и система: ртутосоле—бромид-ион—основной краситель МЗ—экстрагент. С этой целью были сняты кривые $A-pH$, $A-[MЗ]$ и $A-[Br^-]$, где A —оптическая плотность экстрактов ионного ассоциата бромртутиата МЗ, образующегося при взаимодействии ртути-иона с бромидом и МЗ.

Экспериментальная часть

Запасной 0,1 н раствор ртутонитрата готовили растворением навески в 0,1 М растворе азотной кислоты. Концентрацию этого раствора устанавливали иодометрически [6]. Раствор МЗ получали растворением навески препарата марки Reanal (Colour Index № 42590) в соответствующем объеме дистиллированной воды. Ввиду некоторой неустойчивости растворов этого красителя во времени, использовали свежеприготовленные его растворы.

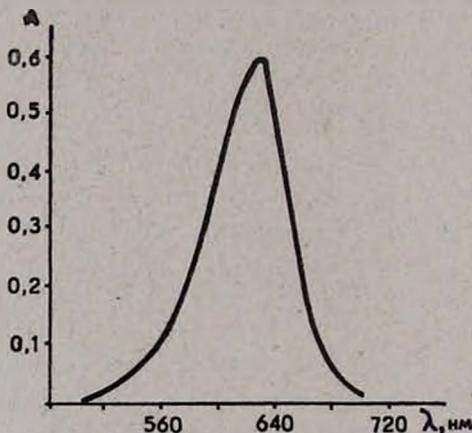


Рис. 1. Кривая светопоглощения бензольных экстрактов ионного ассоциата бромртутиата МЗ.

Кислотность водной фазы регулировали серной кислотой. Оптическую плотность экстрактов измеряли на спектрофотометре СФ-4А, а кислотность равновесной водной фазы—стеклянным электродом на потенциометре ЛПУ-01. Экстрагентом служил бензол. Экстракционное равновесие устанавливалось за 2—3 мин. Оптическая плотность экстрактов стабилизировалась через 20 мин., оставаясь постоянной в течение 5 час.

Влияние кислотности на оптическую плотность экстрактов бромртутиата МЗ. Анализ спектров поглощения экстрактов образующегося ионного ассоциата—бромртутиата МЗ показал, что реакционность

ной является однопротонированная форма катиона красителя с максимумом в области спектра 645 нм (рис. 1). Кривые светопоглощения указанных экстрактов в зависимости от кислотности водной фазы приведены на рис. 2. Опыты проводили с тремя различными концентрациями реагента—МЗ. Для полученных кривых характерны две «ступени» насыщения с соответствующими значениями оптических плотностей: 0,30—0,33 и 0,6—0,62 (кр. 1 и 2).

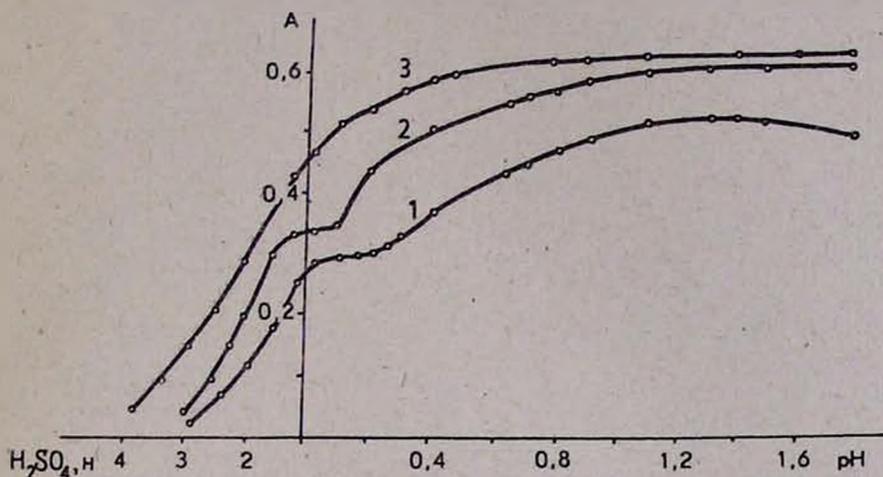


Рис. 2. Зависимость А беззольных экстрактов трехкомпонентного соединения ртути от кислотности водной фазы. $[\text{Hg}_2^{2+}] = 20 \text{ мкг}/10 \text{ мл}$; $[\text{KBr}] = 0,1 \text{ М}$; $b = 1 \text{ см}$; $[\text{МЗ}]$: 1 — $3 \cdot 10^{-5}$; 2 — $6 \cdot 10^{-5}$; 3 — $2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$.

На основании полученных данных был сделан вывод, что, по-видимому, в органическую фазу извлекаются ионные ассоциаты с различным отношением основных компонентов. Вторая «ступень» кр. 1 характеризуется заметно меньшим значением оптической плотности (0,47). Последнее следует объяснить недостаточной концентрацией МЗ.

б) *Влияние концентрации МЗ.* Опыты проводили при двух различных кислотностях водной фазы рН 1,0 и 1 н H_2SO_4 . Результаты трех параллельных опытов в графическом варианте представлены на рис. 3. Максимальное извлечение бромртутиата МЗ имеет место при $\geq 5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ концентрации МЗ (рН 1,0), обеспечивая при этом значение оптической плотности 0,62. При 1 н концентрации H_2SO_4 значение оптической плотности 0,62 достигается при использовании более высокой концентрации МЗ, а именно $\geq 4 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ (на графике эта часть кр. 1 не приведена). Кривая характеризуется двумя «ступенями» насыщения со значениями 0,31 и 0,62. Дополнительными опытами было показано, что при рН 1,0 и уменьшении избыточной концентрации бромид-иона зависимость $A - [\text{МЗ}]$ также выражается двуступенчатой кривой насыщения (рис. 3, кр. 3).

Аналогичную зависимость выражают результаты изучения экстракций исследуемого трехкомпонентного соединения при постоянно возрастающей концентрации бромид-иона (рис. 4).

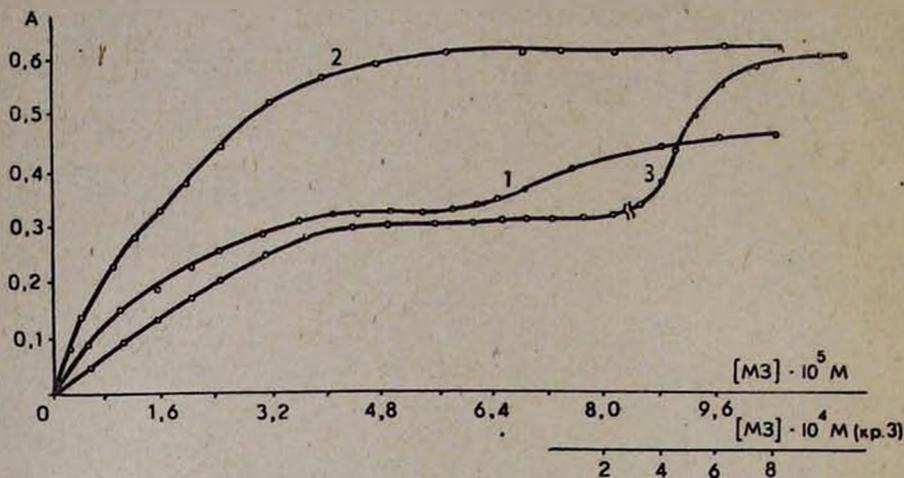


Рис. 3. Влияние концентрации МЗ на экстракцию ртути. $[Hg_2^{2+}] = 20$ мкг/10 мл; 1,2— $[KBr] = 0,1$ М; 1 — 1 н H_2SO_4 ; 2 — рН 1,0; 3 — $[KBr] = 5 \cdot 10^{-4}$ М; рН 1,0.

Далее контролировали полноту извлечения ртути (II) на первой «ступени» насыщения методом повторной экстракции, заметно повышая концентрацию бромид-иона и реагента—красителя в водной фазе. Оптическая плотность второго экстракта (0,6) свидетельствовала о практически полном извлечении ртути однократной экстракцией.

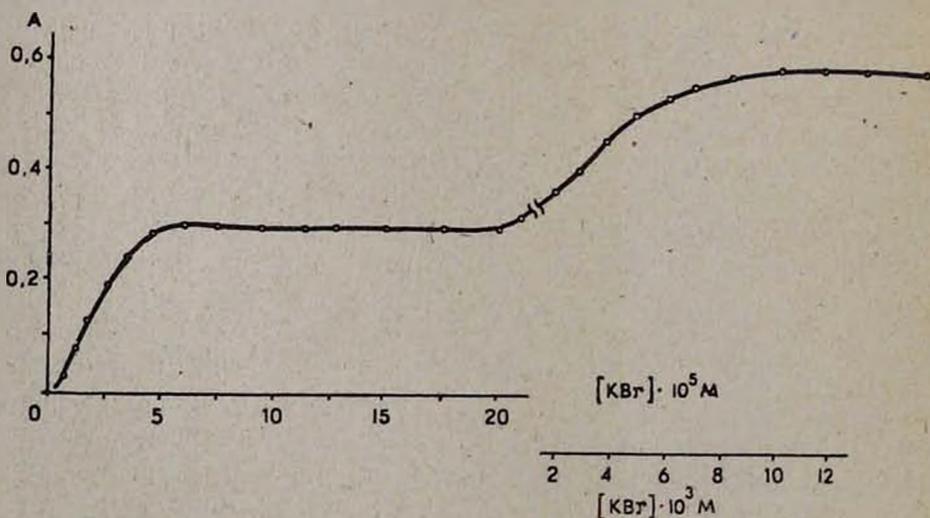


Рис. 4. Зависимость А бензольных экстрактов от концентрации бромид-иона. $[Hg_2^{2+}] = 20$ мкг/10 мл; $[M3] = 8 \cdot 10^{-5}$ М; рН 1,0.

Таким образом, образование экстрагирующихся соединений различного состава имеет место как при изменении кислотности, так и при различной концентрации реагентов—красителя и бромид-иона. Определение состава соединения, извлекаемого в области первой «ступени» насыщения методом сдвига равновесия (рис. 5), показало, что соотношение компонентов в броммеркуриат-анионе $\text{Hg}^{2+} : \text{Br}^- = 1 : 3$ (пр. 1) и броммеркуриат-аниона к катиону МЗ = 1 : 1 (пр. 2). Прямая 3 на том же

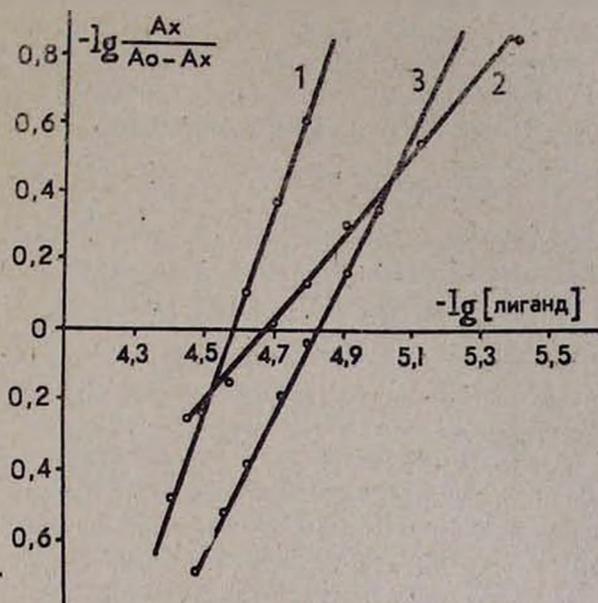


Рис. 5. Графические данные определения молярных отношений компонентов в экстрагируемом соединении: $n = \text{tg } \alpha$: 1 — $\text{Br}^- : \text{Hg}^{2+} = 3 : 1$; 2 — $\text{МЗ} : \text{Hg}^{2+} = 1 : 1$; рН 1,0 $[\text{KBr}] = 5 \cdot 10^{-4}$ М; 3 — $\text{МЗ} : \text{Hg}^{2+} = 2 : 1$; рН 1,0 $[\text{KBr}] = 0,1$ М.

рисунке получена при высокой концентрации красителя (вторая «ступень» с $A = 0,62$). Наклон этой прямой ($\text{tg } \alpha = 2$) говорит о том, что в этих условиях соотношение броммеркуриат-аниона к катиону МЗ становится равным 1 : 2. Изменение состава экстрагируемого соединения следует объяснить сокращением простой соли красителя и его состав выразить формулой $\text{МЗHgBr}_2 \cdot \text{МЗBr}$. Последнее подтверждено и экспериментом несколько другого принципа. Экстракт, полученный в условиях первой «ступени» ($A = 0,30$), отделяли от водной фазы и встряхивали с заново приготовленной водной фазой, содержащей краситель, бромид и серную кислоту в концентрациях, соответствующих второй «ступени» рассматриваемых кривых и не содержащей ртути. Оптическая плотность полученного при этом второго экстракта, вследствие распределения соединения ртути между двумя фазами, должна была бы уменьшиться или же остаться неизменной. Однако результаты измерения показали, что оптическая плотность заметно возрастает, достигая значений 0,50—

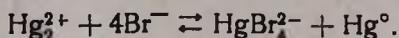
0,55. Это обстоятельство не может быть объяснено иначе, как однозначным доказательством изменения состава экстрагируемого соединения.

Сопоставляя полученные в настоящей работе результаты с ранее полученными [4,5], можно придти к заключению, что возможность со-экстракции простой соли красителя в системе меркуросоль—галогенид—основной краситель МЗ—экстрагент не зависит от природы анионного лиганда-галогенида и, очевидно, определяется главным образом природой основного красителя.

ՄԵՐԿՈՒՐՈԱՂ-ԲՐՈՄԻԴ-ՄԵԹԻԼԱՅԻՆ ԿԱՆԱԶ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹ—
— ԷՔՍՏՐԱԳԵՆՏ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻԱՅԻ
ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ և Ֆ. Վ. ՄԻՐԶՅԱՆ

Ցույց է տրված մերկուրո-իոնի էքստրակցիայի հնարավորությունը, նախապես այն քայքայելով համաձայն հետևյալ ռեակցիայի՝



Առաջացող բրոմմերկուրիատ-անիոնը մեթիլային կանաչ հիմնային ներկանյութի կատիոնի հետ առաջացրած իոնական ասոցիատի ձևով կորզվում է բենզոլով: Էքստրակցիոն պրոցեսն ուսումնասիրվել է կախված ջրային ֆազի թթվությունից, անիոնային լիգանդի (բրոմիդ) և մեթիլային կանաչի (ՄԿ) կոնցենտրացիայից: Առաջացող իոնական ասոցիատը օրգանական ֆազի մեջ կորզելու ընթացքում հաստատվել է ներկանյութի հասարակ աղի համատեղ էքստրակցվելու երևույթը: Էքստրակցվող միացությունն բաղադրությունը սխեմատիկորեն կարելի է արտահայտել ՄԿ HgBr₃ · ՄԿ Br ֆորմուլայով:

PECULIARITIES OF THE EXTRACTION IN THE SYSTEM:
MERCURO SALT—BROMIDE—BASIC DYE METHYL
GREEN—EXTRACTION SOLVENT

V. M. TARAYAN and F. V. MIRZOYAN

The possibility of extraction of mercurio ion decomposed according to the reaction $\text{Hg}_2^{2+} + 4\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{HgBr}_4^{2-} + \text{Hg}^0$ has been studied. The extraction of the resulting brommercuriate anion is performed by benzen as an ionic associate with the cation of the basic dye methyl green (MG). The extraction was carried out as a function of the acidity of the aqueous layer concentration of MG and bromide ion. The composition of extracted compound may be expressed as $\text{MG HgBr}_3 \cdot \text{MG Br}$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, С. П. Лебедева, ДАН Арм. ССР, 51, 219 (1970).
2. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, С. П. Лебедева, ЖАХ, 26, 1745 (1971).
3. С. П. Лебедева, Арм. хим. ж., 25, 303 (1972)..
4. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, Научн. тр. ԷՄՄ, № 1, стр. 65 (1973).
5. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, ДАН Арм. ССР. 56, 239 (1973).
6. В. М. Тараян, Меркуроредуктометрия Изд. ЕГУ Ереван, 1958.