

УДК 513.7+546.49+667.622

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН Армянской ССР В. М. Тарачн. Е. Н. Овсепян, Н. С. Каримян

Экстракция галоидных ацидокомплексов ртути (II) метиленовым голубым

(Представлено 23/IV 1970)

Экстрагирование различных элементов в виде тройного соединения металл-анион-краситель, нашло широкое применение для определения микрограммовых количеств некоторых элементов.

Экстракция галоидных ацидокомплексов ртути в виде ионных ассоциатов с катионами основных красителей мало изучена. Так, из многочисленных трифенилметановых, ксантеновых, тиазиновых, оксазиновых и других основных красителей, для вышеупомянутой цели предложены: малахитовый зеленый (^{1,2}), бриллиантовый зеленый (^{3,4}), кристаллический фиолетовый (⁵) и краситель тиазинового ряда—метиленовый голубой (⁶). В последнем случае изучена экстракция иодидного ацидокомплекса ртути. Нижензложенное исследование посвящено изучению возможностей экстракции хлоридного и бромидного ацидокомплексов ртути в виде их соединений с катионом основного красителя—метиленового голубого*.

Исследование экстракции хлоридного ацидокомплекса ртути (II). Из довольно большого числа органических растворителей (а также их смесей), опробованных для извлечения тройного соединения, ни один не дал положительных результатов, за исключением смеси дихлорэтан-дибромэтан (1:1). Для соответствующих экстрактов комплекса и реагента характерна полоса поглощения в области спектра 660 мμ (рис. 1).

С целью установления оптимальных для экстракции условий, была изучена зависимость оптической плотности дихлорэтан-дибромэтанового экстракта соединения и простой соли красителя от кислотности водной фазы. За оптимальное значение кислотности была принята кислотность, при которой наблюдалась как максимальная разность в светопоглощении экстракта соединения и реагента, так и сравнительно низкое значение оптической плотности «холостого» ($D = 0,07—0,09$).

Установлено, что в интервале кислотности pH 1,0—1,5 (рис. 2) изобъемная смесь дихлорэтан-дибромэтан (по 5 мл) за 1,5—2 минуты

* В дальнейшем будет обозначаться МГ.

практически полностью извлекает образующееся тройное соединение ртути (II) и максимальная оптическая плотность достигается в $1,25 \cdot 10^{-4}$ М. по реагенту растворах.

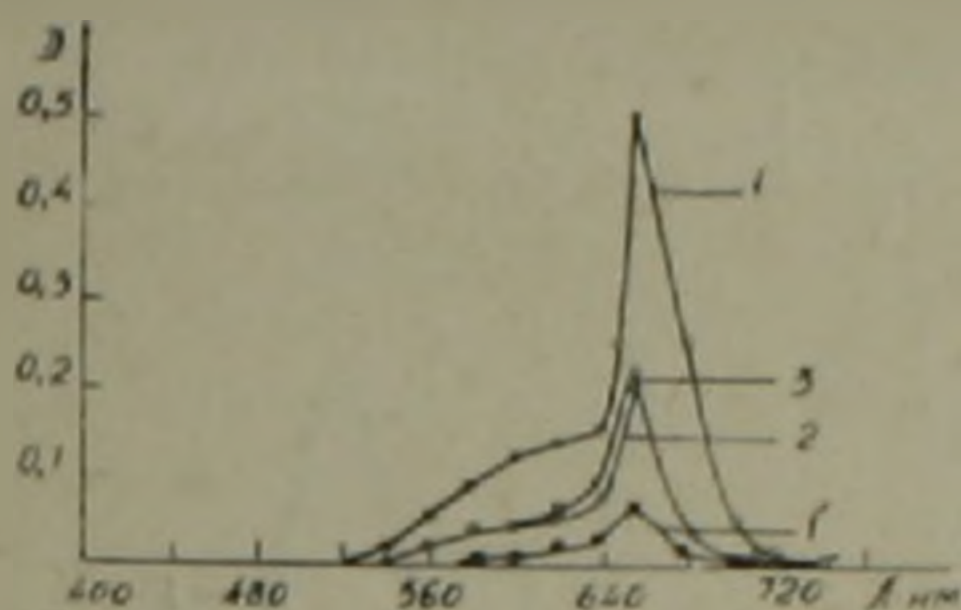


Рис. 1. Спектры поглощения экстрактов ассоциата МГ с хлоридным комплексом ртути (II); 1—дихлорэтан-дибромэтан (1:1), 1'—дифференциальная кривая, 1'—«холостой», 2—дихлорэтан-трихлорэтилен (1:1); 3—дихлорэтан-трихлорэтилен (4:3)

Четкая подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается в интервале концентраций ртути 0,1—1,0 мкг Hg/мл. На основании этих данных было рассчитано среднее значение кажущегося молярно-

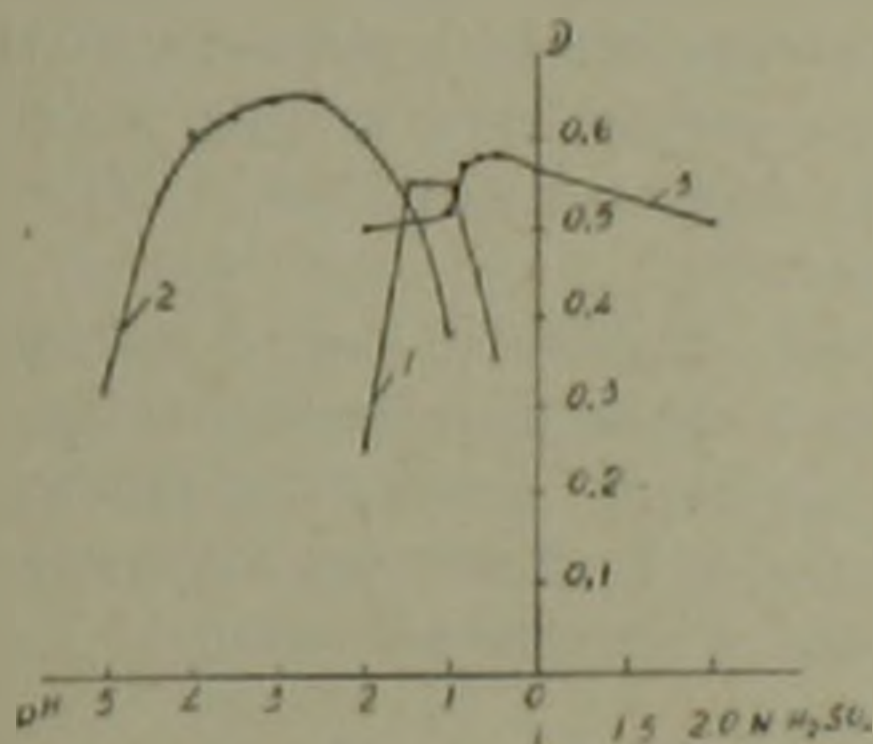


Рис. 2. Зависимость оптической плотности экстрактов ассоциата ацидокомплексов ртути (II) с МГ от кислотности водной фазы: 1—ассоциата хлоридного аниона ртути (II); 2—ассоциата бромидного аниона ртути, среда бромистоводородная; 3—ассоциата бромидного аниона ртути, среда сернокислая

го коэффициента светопоглощения дихлорэтан-дибромэтановых экстрактов соединения хлоридного ацидокомплекса ртути (II) с МГ ($\bar{\epsilon} = 1,1 \cdot 10^3$).

При экстракции указанной смесью растворителей из сернокислой среды, содержащей хлорид натрия, имело место недопустимо высокое извлечение простой соли красителя и одновременно сравнительно низкое дифференциальное значение оптической плотности экстракта соединения. Вследствие этого этот вариант далее не был развит.

Исследование экстракции бромидного ацидокомплекса ртути (II). Извлечение соответствующего тройного соединения ртути (II) осущест-

вляли из различных сред: 1) разбавленного раствора бромистоводородной кислоты, 2) из сернокислого раствора с добавлением бромида калия. Независимо от упомянутого состава подной фазы экстракция проводилась смесью дихлорэтан-трихлорэтилен (3:2). Максимум светопоглощения для обоих экстрактов отмечается при 655 мμ (рис. 3).

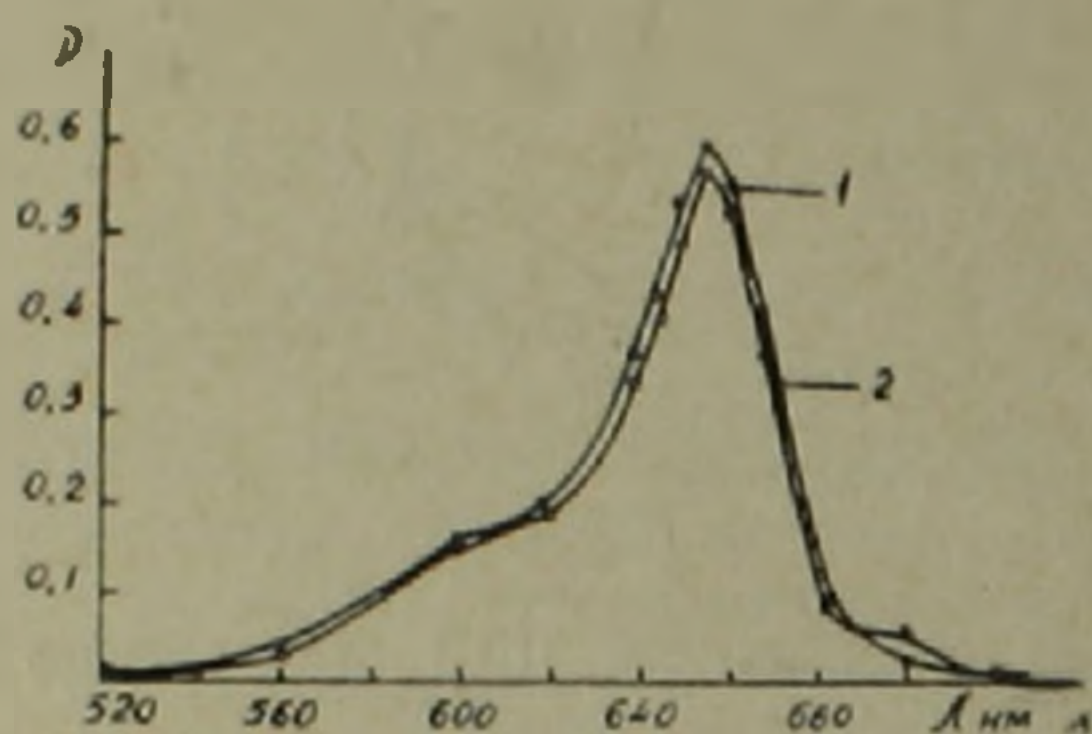


Рис. 3 Спектры поглощения дихлорэтан-трихлорэтиленовых экстрактов соединений МГ с бромидным анионом ртути (II): 1—в среде бромистоводородной кислоты; 2—в сернокислой среде в присутствии бромида.

При изучении влияния избытка реагента на экстракцию исследуемого соединения, было установлено, что для достижения максимальной оптической плотности необходима $1,25 \cdot 10^{-4}$ М концентрация красителя в конечном объеме.

Методом повторной экстракции было показано, что 10 мл вышеуказанной экстрагирующей смеси, при отношении фаз 1:1, практически полностью извлекают соединение ртути в органическую фазу. Равновесие экстракции достигается за 1—2 минуты. Оптическая плотность экстракта остается постоянной в течение 48 часов.

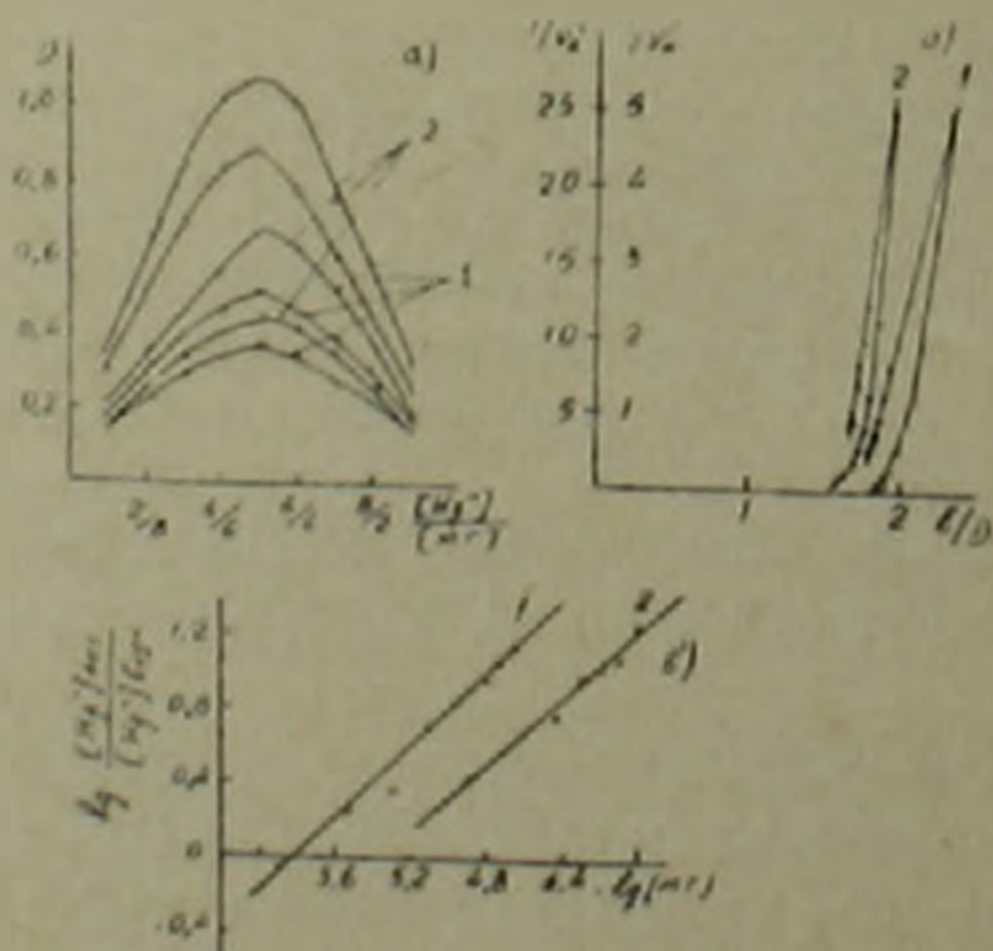


Рис. 4. Определение отношения компонентов в соединении МГ с бромидным анионом ртути (II). а) методом изомольных серий, б) методом прямой, в) методом сдвига равновесия. (среда 1 — сернистая; 2 — бромистоводородная).

Оптимальная кислотность водной фазы, при извлечении из бромистоводородной среды, рН 2,5—3,0 (рис. 2). Вместе с тем пропорциональность между концентрацией ртути и оптической плотностью экстракта, при рН 3,0 наблюдается в растворах, содержащих 0,1—2,8 мкг Hg/мл, а при рН 2,5 0,1—1,9 мкг Hg/мл.

В случае экстрагирования из сернокислой среды в условиях оптимальной кислотности (0,3—1,0н. H_2SO_4), из $5 \cdot 10^{-5}$ М по бромиду кальция растворов, пределы подчиняемости закону Бера: 0,1—1,0 мкг Hg/мл.

Среднее значение кажущегося молярного коэффициента светопоглощения в первом случае равно $\bar{\epsilon} = 1,3 \cdot 10^4$, во втором—(сернокислая среда) он несколько ниже $\bar{\epsilon} = 1,2 \cdot 10^4$.

Состав извлекаемых в органическую фазу соединений исследовали различными спектрофотометрическими методами (рис. 4). Из изомолярной диаграммы «состав—оптическая плотность» при 655 нм (рис. 4а) видно, что экстремальной точке соответствует отношение стехиометрических коэффициентов реагирующих веществ 1:1. Суммарные концентрации равны: $0,94 \cdot 10^{-5}$ М, $2,82 \cdot 10^{-5}$ М и $4,7 \cdot 10^{-6}$ М.

Кривые зависимости $\frac{1}{V_R^n} = f\left(\frac{1}{m_0}\right)$, построенные по опытным данным для значений n , равных 1 и 2 представленные на рисунке 4 б показывают, что только $n=1$ удовлетворяет требованию прямолинейности.

Были использованы и результаты зависимости экстракции от концентрации красителя. Полученные данные были проанализированы 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. 4, в).

Таким образом, тремя независимыми методами однозначно установлено, что искомое отношение компонентов в экстрагируемых соединениях равно 1:1.

На основании полученных результатов можно прийти к выводу, что из находящихся в равновесии в водной фазе бромидных анионов ртути ($HgBr_2$ и $HgBr_3^-$) и реакцию взаимодействия с катионом красителя МГ, вступает однозарядный $HgBr_2^-$ — ион. Последнее хорошо согласуется с теорией экстракционных процессов, утверждающей, что наиболее благоприятные условия создаются при экстракции однозарядного катиона однозарядным анионом (*).

В заключение следует отметить, что избирательность экстракции хлоридного ацидокомплекса ртути (II) из солянокислой среды смесью дихлорэтан-дибромэтан ограничена.

При экстракции из раствора разбавленной бромистоводородной кислоты, ионы алюминия, кадмия, железа, кобальта, кальция, никеля, цинка, марганца, свинца, и мышьяка (V) практически не мешают. Допустимо присутствие в 2000 раз превосходящих количеств ионов меди (II). Экстракция из сернокислой среды (в присутствии бромида) отличается несколько большей избирательностью, в частности, по отноше-

նյութի և իոնի մեծությունները միմյանց հակադրվում են: Սակայն, ինչպես արդեն ցուցաբերվեց, իոնների առկայությունը չի ազդում ինքնին իոնների և իոնների միջև գոյություն ունեցող փոխազդեցության վրա:

Из изложенного следует, что при почти равной чувствительности и избирательности, описанные два варианта экстракции бромидного ацидокомплекса ртути (II) отличаются друг от друга только лишь областью оптимальной кислотности.

Ереванский государственный
университет

Հայկական ԽՍՀ ԳԱ քիմիական-տեղամ Վ. Մ. ԹԱԽԱՅԱՆ, Ե. Ն. ՀՈՎՍԵՖՅԱՆ, Ն. Ս. ԵԱՐԻՄՅԱՆ

Ունիվերսիտետի (II) ազդեցությունների էությունը մեքսիկական կապուչինով

Ուսումնասիրված է ենթակառուցված (II) ընդհանուր և բրոմիդային կոմպլեքսների փոխազդեցության վրա: Քիմիական շարժիչ և ներկայումս մեքսիկական կապուչինի հետ: Հետազոտված են ենթակառուցված (II) ընդհանուր և բրոմիդային կոմպլեքսների (բրոմիդային) օպտիմալ պայմանները ՄԿ-ի հետ աղաթթվային միջավայրի և բրոմիդային կոմպլեքսների բրոմաջրածնական և ծծմբաթթվական միջավայրի:

Որոշված են թերթի օրենքի հեղուկացման սահմանները, հաշված են լուսակլանման մոլային գործակիցները ($\epsilon = 1,1 \cdot 10^5 - 1,3 \cdot 10^5$): Հաստատված են համապատասխան առաջադրումների բաղադրությունները: Հետազոտված է մի շարք կոմպլեքսի իոնների ազդեցությունը ենթակառուցված (II) ընդհանուր և բրոմիդային կոմպլեքսների առաջադրումների վրա: ՄԿ-ի հետ լուսակլանման բնութագրականության վրա:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

1 М. П. Ананьевская, Труды Новочеркасского политехни. ин-та, 149,3—9 (1963). 2 М. П. Ананьевская, Труды совещания работников Юго-запада СССР по физ.-хим. методу контролю производства, Изд. РГУ 1959. 3 В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, Н. С. Каримян, ДАН Арм. ССР, т. XLIX, № 5, 242 (1969). 4 В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, Н. С. Каримян, «Арм. хим. журнал», т. 23, № 7 373 (1970). 5 В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, С. П. Лебедева, Армянский хим. журнал, т. 23 (1970). 6 Н. Ганчев и Д. Атанасова «Докл. Болг. АН» т. 21, 4, 359—361 (1968). 7 В. И. Кузнецов, Химические основы экстракционно-фотометрических методов анализа, Гостехиздат, 1963.