

УДК 543.062 + 546.49

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

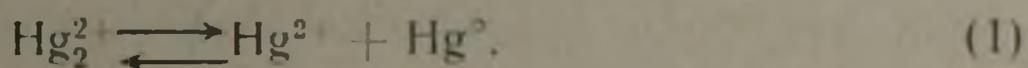
Член-корреспондент АН Армянской ССР В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян

К особенностям экстракции в системе  
 меркуросоль-роданид-основной краситель

(Представлено 4/XII 1972)

Возможность экстрагирования ионных ассоциатов меркуригалонидных комплексов с основными красителями показана различными авторами (1-9). Аналогичных данных по экстракции меркуросоединений нам обнаружить не удалось.

Известно, что одной из наиболее характерных особенностей меркуросолей, несомненно обусловленной их строением, является свойство распадаться при взаимодействии с некоторыми анионами-лигандами, согласно уравнению:



Так действуют в основном галонидные и некоторые псевдогалонидные ионы. Равновесная реакция (1) количественно сдвигается вправо, в том случае, если концентрация образующегося ртути-иона будет незначительной вследствие образования устойчивого комплексного аниона ртути (II). Соответствующими экспериментами было показано, что практически полный сдвиг равновесия, т. е. связывание ртути-иона в ацидокомплекс можно обеспечить применением роданид-иона (10, 11). Следовательно, в двухфазной системе меркуросоль-роданид-основной краситель следовало ожидать образования и последующего извлечения в органическую фазу соответствующего ионного ассоциата.

Данное исследование посвящено изучению возможностей экстрагирования меркуро-иона в виде ионного ассоциата роданомеркурнат-иона с катионом основного красителя метилового зеленого (МЗ).

Запасной 0,1н. раствор меркуронитрата готовили растворением навески в 0,4 М растворе азотной кислоты. Концентрацию этого раствора устанавливали нодометрически (11). Раствор основного красителя-метилового зеленого 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.

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.

Из органических растворителей, испытанных в качестве экстрагента для образующегося в водной фазе трехкомпонентного соединения, был избран бензол. Экстракционное равновесие устанавливалось за 0,5 минут. Оптическая плотность экстрактов стабилизируется через 10 минут и остается постоянной в течение 5—6 часов.

**Влияние кислотности.** Анализ спектров поглощения экстрактов образующегося ионного ассоциата роданомеркурната МЗ показал, что реакционноспособной является однопротонированная форма катиона красителя с максимумом в области спектра 645 нм. Кривые светопоглощения указанных экстрактов в зависимости от кислотности водной фазы показаны на рис. 1. Опыты проводили с тремя различными концентрациями реагента—МЗ.

Для полученных кривых характерны две «ступени» насыщения с соответствующими значениями оптических плотностей 0,31 и 0,61 (кривые 1 и 2). Дополнительными опытами было установлено, что в довольно широком интервале концентрации полимеризация МЗ не наблюдается.

На основании этих данных был сделан вывод, что, по-видимому, в исследуемой системе экстрагируются ионные ассоциаты с различным соотношением основных компонентов. Обращает на себя внимание и то обстоятельство, что с уменьшением концентрации МЗ наблюдается сдвиг «ступеней» насыщения в сторону больших значений рН. Чем меньше концентрация МЗ, тем четче выражена первая «ступень» и при

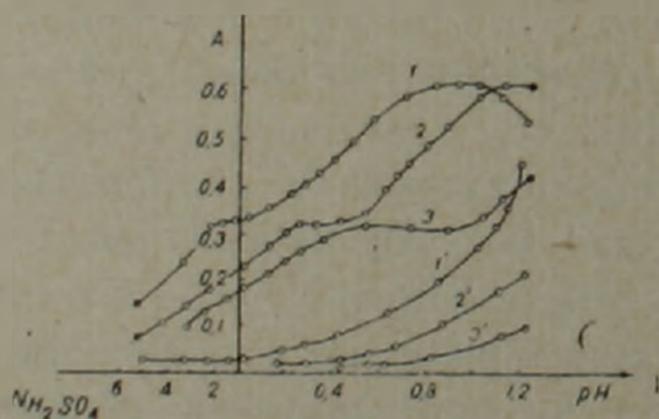


Рис. 1. Зависимость оптической плотности бензольных экстрактов от рН при различных исходных концентрациях метилового зеленого.

1, 2, 3—экстракты исследуемого соединения ( $\Delta A$ ); 1', 2', 3'—«холостые» экстракты.

$[Hg_2^{2+}] = 20 \text{ мкг}/10 \text{ мл}$ ;  $[NH_4NCS] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ ;  $V_B = V_0 = 10 \text{ мл}$ ;  $b = 1 \text{ см}$   
 $[M3], \text{ М}$ ; 1,1'— $1 \cdot 10^{-4}$ ; 2,2'— $5 \cdot 10^{-5}$ ;  
 3,3'— $3 \cdot 10^{-5}$

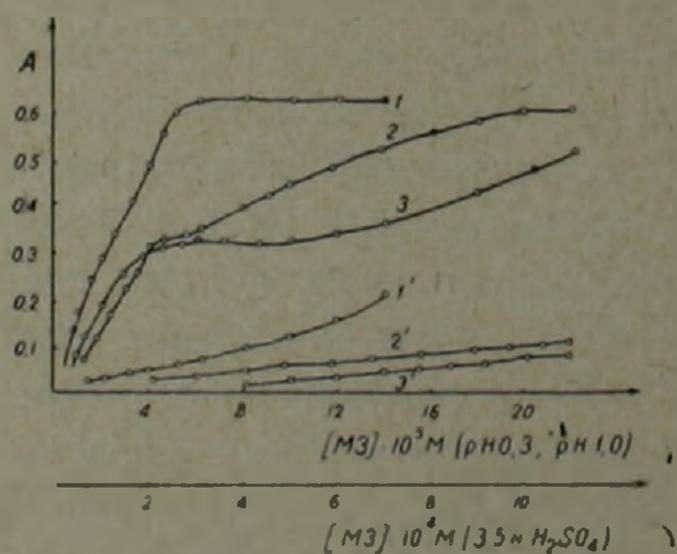


Рис. 2. Влияние концентрации МЗ на оптическую плотность экстрактов исследуемого соединения при различных исходных кислотностях водной фазы.

1, 2, 3—экстракты исследуемого соединения ( $\Delta A$ ); 1', 2', 3'—«холостые» экстракты.

1,1'—рН 1.0; 2,2'—рН 0.3; 3,3'—3.5н.  $H_2SO_4$ .  $[Hg_2^{2+}] = 20 \text{ мкг}/10 \text{ мл}$ ;  
 $[NH_4NCS] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ ;  $V_B = V_0 = 10 \text{ мл}$ ;  
 $b = 1 \text{ см}$

этом в менее кислой среде. При дальнейшем увеличении концентрации МЗ заметнее выделяется вторая «ступень».

**Влияние концентрации МЗ.** Влияние концентрации МЗ на оптическую плотность бензольных экстрактов роданомеркуриата МЗ было изучено детальнее при трех различных кислотностях водной фазы—рН 0,3, рН 1,0 и 3,5н.  $H_2SO_4$ . Результаты трех параллельных опытов в графическом варианте изображены на рис. 2.

Максимальное извлечение роданомеркуриата МЗ имеет место при  $\geq 6 \cdot 10^{-5} M$  концентрации МЗ (рН 1,0). При этом обеспечивается значение оптической плотности 0,61. При рН 0,3 значение оптической плотности 0,61 достигается при использовании более высокой концентрации МЗ  $\geq 2 \cdot 10^{-4} M$  (кривая 2). Последняя характеризуется двумя «ступенями» насыщения со значениями оптических плотностей 0,31 и 0,61. В сравнительно более кислой среде—3,5н.  $H_2SO_4$  достаточно четко выражается первая «ступень». Дальнейший рост оптической плотности экстрактов от 0,31 до 0,61 происходит заметно медленнее и достигает максимального значения (0,61) при концентрации МЗ  $\geq 2 \cdot 10^{-3} M$  (на графике эта часть кривой не приведена). Дополнительными опытами было показано, что при рН 1,0 зависимость  $A-[MЗ]$  также выражается двуступенчатой кривой насыщения, если уменьшить избыточную концентрацию роданид-иона. Результаты опытов одной из таких серий показаны в виде кривой 1 на рис. 3. Последняя характеризу-

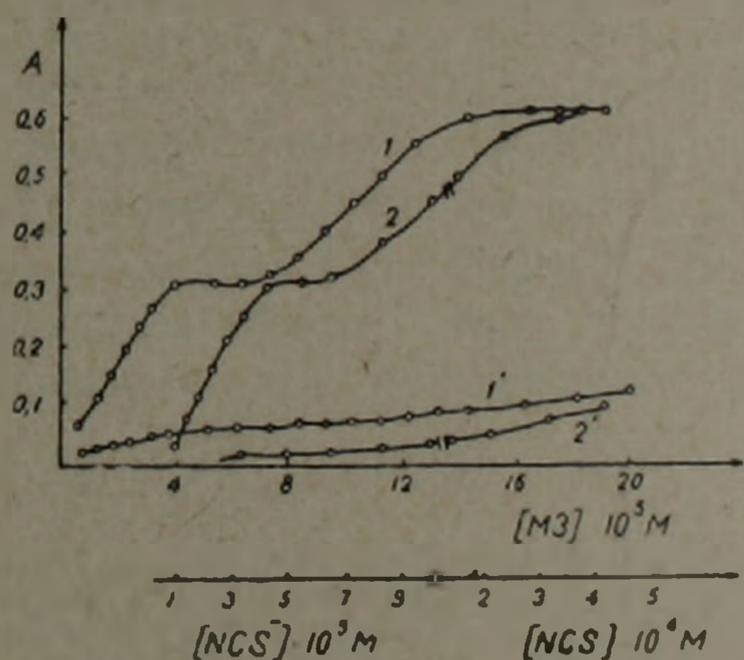


Рис. 3. Зависимости оптической плотности экстрактов от концентрации МЗ (1, 1') и роданид-иона (2, 2').

$[Hg_2^{2+}] = 20 \text{ мкг}/10 \text{ мл}$ ; рН 1,0;  $V_B = V_0 = 10 \text{ мл}$ ;  $b = 1 \text{ см}$ . 1, 2—экстракты исследуемого соединения ( $\Delta A$ ); 1', 2'—«холостые» экстракты; 1, 1'— $[NH_4NCS] = 2,5 \cdot 10^{-5} M$ ; 2, 2'— $[MЗ] = 7 \cdot 10^{-5} M$

ется двумя четко выраженными «ступенями» насыщения со значениями оптических плотностей экстрактов 0,31 и 0,61.

Такую же зависимость выражают результаты изучения экстракции исследуемого трехкомпонентного соединения при постоянно возрастающей концентрации роданид-иона (кривая 2 на рис. 3).

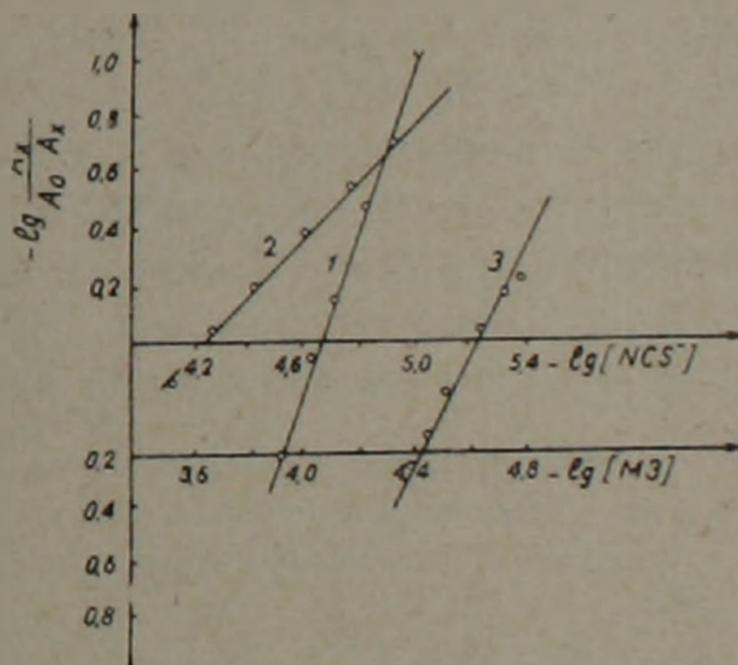


Рис. 4. Определение мольных отношений компонентов в экстрагируемом соединении.

1— $NCS^- : Hg^{2+} = n = \text{tg} \alpha = 3$ ; 2, 3— $MЗ : Hg^{2+} = n = \text{tg} \alpha$ ; 2— $n = 1$ ; 3— $n = 2$

Таким образом, образование экстрагирующихся соединений различного состава имеет место как при изменении кислотности, так и при различной концентрации реагентов: красителя и роданид-иона. Для подтверждения этого предположения методом сдвига равновесия был определен состав соединения, образующегося в условиях, соответствующих первой «ступени» кривых 1 и 2 рис. 3. Полученные результаты показаны на рис. 4. Прямая 1 (рис. 4) позволяет принять, что соотношение  $\text{Hg}^{2+} : \text{NCS}^-$  в роданомеркуриат-анионе равно 1 : 3, т. е. образующийся из меркуро-иона  $\text{Hg}^{2+}$  — ион входит в состав экстрагирующегося ионного ассоциата в виде  $\text{Hg}(\text{NCS})_3^-$  однозарядного аниона. Прямая 2 (рис. 4) свидетельствует о том, что первая «ступень» с оптической плотностью экстрактов в 0,31 обусловлена экстракцией ионного ассоциата  $\text{M}_3\text{Hg}(\text{NCS})_3$  (отношение  $\text{M}_3 : \text{Hg}(\text{NCS})_3^- = 1 : 1$ ). Такое же отношение компонентов получено при обработке данных, соответствующих первой «ступени» кривых 2 и 3 рис. 2. Далее экспериментально было установлено, что экстракты с оптической плотностью 0,31 (первая ступень кривых) соответствуют практически полному извлечению ртути. Следовательно, оптическая плотность 0,61, получаемая при заметно более высокой концентрации красителя, обуславливается одновременной экстракцией образующегося ионного ассоциата и простой соли красителя. В пользу такого предположения говорят и данные о составе ионного ассоциата, полученные методом сдвига равновесия в условиях, когда оптическая плотность экстрактов равна 0,61 (кривая 1 на рис. 2). Эти данные нанесены на рис. 4 (прямая 3) и говорят о том, что  $\text{tg}\alpha = 2$ , т. е. отношение  $\text{M}_3 : \text{Hg}^{2+} = 2 : 1$ . Изменение состава экстрагирующегося соединения логично будет объяснить соэкстракцией простой соли красителя и состав его выразить формулой  $\text{M}_3\text{Hg}(\text{NCS})_3 \cdot \text{M}_3\text{NCS}$ . Это, по-видимому, объясняется и сравнительно высокой избыточной концентрацией роданид-иона, обеспечивающей одновременное извлечение как ассоциата, так и простой соли красителя.

Институт общей и неорганической химии  
Академии наук Армянской ССР  
Ереванский государственный университет

Հայկական ՍՍՀ ԳՈ. ԲՊՐԱԿԻԳ-անդամ Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ, Յ. Վ. ՄԻՐՉՈՅԱՆ

Մերկուրոազ-նոդանիդ — հիմնային ներկանյութ սիստեմում էֆստրակցիայի առանձնահատկությունների մասին

Ցույց է տրված մերկուրո-իոնի էքստրազման հնարավորությունը՝ նախապես՝ այն քայքայելով համաձայն հետևյալ ռեակցիայի.



Առաջացող ուղանումներկուրիատ-անիոնը մեթիլ կանաչ ներկանյութի կատիոնի ( $\text{M}_3$ ) հետ իոնական ասոցիատի ձևով էքստրազվում է բենզոլով: էքստրակցիոն սրտցեսի մանրամասն ուսումնասիրության ժամանակ հաստատ-

վել է ներկանյութի հասարակ ազի՝ սոդանիզի հարակից էքստրազման երկ-  
վույթը:

Այդ կապակցությամբ, հիմնային ներկանյութի կատիոն-անդիկ (II)-սո-  
դանիզ էքստրազվող եռկոմպոնենտ միացության բաղադրությունը սխեմա-  
տիկորեն կարելի է արտահայտել հետևյալ ֆորմուլայով:  $\text{Hg}(\text{NCS})_2 \cdot 10^4 \cdot 10^4 \text{CNS}$

#### ЛИТЕРАТУРА — ԿՐԱՇՈՆՈՒԹՅՈՒՆ

- <sup>1</sup> В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, С. П. Лебедева, ДАН АрмССР, т. 51, 219 (1970).  
<sup>2</sup> В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, С. П. Лебедева, ЖАХ, т. 26, 1745 (1971). <sup>3</sup> В. М. Та-  
раян, Е. Н. Овсепян, С. П. Лебедева, Арм. хим. ж., т. 23, 1085 (1970). <sup>4</sup> В. М. Тараян,  
Е. Н. Овсепян, Н. С. Каримян, ДАН АрмССР, т. 49, 242 (1969). <sup>5</sup> В. М. Тараян, Е. Н. Овсе-  
пян, Н. С. Каримян, ДАН, Арм. ССР, т. 51, 96 (1970). <sup>6</sup> А. И. Бусев, М. С. Хинтибид-  
зе, ЖАХ т. 22, 857 (1967). <sup>7</sup> И. А. Блюм, Н. А. Бруштейн, Л. Н. Опарина, ЖАХ,  
т. 26, 48 (1971). <sup>8</sup> В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, Н. С. Каримян, Арм хим. ж., т. 24,  
121 (1971). <sup>9</sup> N. Gantschev, Dr. Atanasova, Доклады Болг. АН, т. 21, 359 (1968).  
<sup>10</sup> В. М. Тараян, Успехи химии, т. 22, 1003 (1953). <sup>11</sup> В. М. Тараян, Меркуроредукто-  
метрия, Ереван, 1958, стр. 54.