

Равновесные значения рН водной фазы измеряли стеклянным электродом (ламповый потенциометр рН 262), оптическую плотность—на спектрофотометрах СФ-4А и СФ-26.

Броммеркуриат образует с КФ в среде бромистоводородной кислоты ионный ассоциат, хорошо экстрагируемый смесью (1:4) бензола с диэтиловым эфиром. Изоамилацетат тот же ионный ассоциат извлекает практически количественно и почти не экстрагирует простую соль красителя (табл. 1).

Таблица 1

Извлечение броммеркуриата КФ некоторыми органическими растворителями

Экстрагент	Диэл. пост.	Ахол.	Асоел.
Бензол	0	0,050	0,093
Диэтиловый эфир	1,15	0,017	0,370
Изоамилацетат	1,85	0,015	0,469
Этилацетат	1,81	0,160	0,370
Бутилацетат	1,84	0,186	0,310

Кривые светопоглощения изоамилацетатных экстрактов ионного ассоциата в зависимости от кислотности водной фазы имеют максимум при 595 мμ (рис. 1).

Положение максимума для КФ и соединения, начиная с рН 2,0, не зависит от кислотности водного раствора. Максимальный переход соединения в органический растворитель наблюдается при рН 0,9—1,2.

По кривым зависимости оптической плотности от концентрации аниона-лиганда, а также красителя, выяснено, что для образования соединения броммеркуриата с КФ необходимы концентрации $4 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-2}$ М бромида калия и $2,6 \cdot 10^{-4}$ — $6,12 \cdot 10^{-4}$ М КФ.

Ионный ассоциат количественно экстрагируется при однократной экстракции 1—2-минутным встряхиванием. Экстракты устойчивы в течение часа. Закон Бера соблюдается для 0,1—5,0 мкг Hg^{2+} /мл. Среднее значение кажущегося коэффициента молярного погашения равно $9,6 \cdot 10^4$.

Отношение броммеркуриат-аниона к катиону КФ установлено методами изомолярной серии, прямой Асмуса и сдвига равновесия (рис. 2), которыми найдено, что $Hg(II) : K\Phi^{2+} = 1 : 1$. При оптимальной кислотности, а также выше и ниже нее, соотношение остается 1 : 1, т. е. в образовании ионного ассоциата принимает участие $HgBr_3^-$ -анион. Для подтверждения этого было проведено амперометрическое исследование экстракта ионного ассоциата на содержание бромида. Экстракты ионных ассоциатов готовили при различной кислотности водной фазы, отделяли их, выпаривали до сухого остатка, последний растворяли в дистиллированной воде и проводили цементацию ртути (II) на медную проволоку,

предварительно очищенную нагреванием в разбавленной азотной кислоте. В растворе после цементации ртути (II) амперометрическим титрованием раствором нитрата серебра определяли бромид-ион. Фоном служил насыщенный раствор нитрата калия. Электрод сравнения — ртутно-кадмиевый, индикаторный электрод — вращающийся платиновый электрод. Использовали обычную амперометрическую установку без приложения внешнего напряжения.

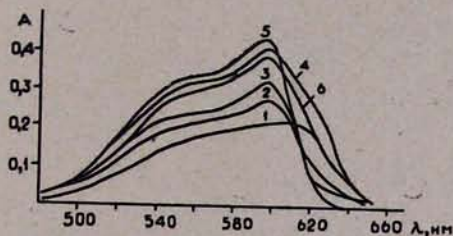


Рис. 1. Поглощение изоамилацетатных экстрактов соединений броммеркуриата с КФ из бромистоводородной среды в зависимости от кислотности раствора: 1 — рН 3,15; 2 — рН 2,0; 3 — рН 1,7; 4 — рН 1,4; 5 — рН 1,2; 2,1; 1,0; 0,9; 6 — рН 0,83. $C = 0,9$ мкг/мл; $l = 1$ см. Оптическая плотность измерялась относительно холостого экстракта.

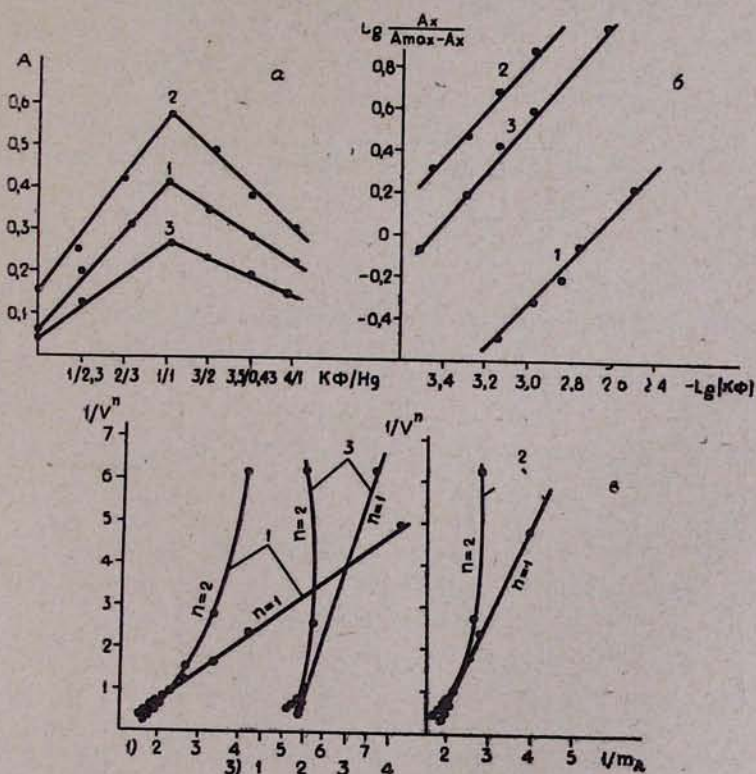
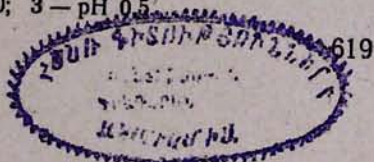


Рис. 2. Молярные отношения броммеркуриата к катиону КФ: а) методом изомолярной диаграммы: 1 — рН 0,8; 2 — рН 1,0; 3 — рН 2,0; сум. конц. $4,5 \cdot 10^{-5}$ М; б) методом сдвига равновесия: 1 — рН 1,2; 2 — рН 2,5; $l = 1$ см; в) методом Асмуса: 1 — рН 1,2; 2 — рН 2,0; 3 — рН 0,5.



Титровали растворы, полученные при кислотностях водной фазы рН 0,5; 0,8; 2,0 1,2. Во всех случаях соотношение $\text{Hg}^{+2}:\text{Br}^- = 1:3$. Изучено влияние посторонних и сопутствующих ионов на избирательность экстракции ионного ассоциата (табл. 2). В оптимальных условиях образования и экстракции броммеркуриата с КФ в среде бромистоводородной кислоты определению ртути (II) мешают золото, таллий, сурьма, несколько менее — кадмий и свинец. Из табл. 3 видно, что предлагаемый метод определения Hg (II) достаточно надежен.

Таблица 2
Влияние посторонних ионов на избирательность экстракции ассоциата броммеркуриата с КФ

И о н	$K = \frac{[\text{ион}]^*}{[\text{HgBr}_3]^{**}}$	И о н	K
Co	89600	Mn	360
Ca	1800	Cu	360
Zn	3200	Pb	23,9
Ni	2000	Cl^-	10400
Fe (III)	1190	SO_4^{2-}	3200
Al	3200	PO_4^{3-}	3200
Mg	800	NO_3^-	8950
Cd	11,9		

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

** $[\text{HgBr}_3^-] = 2,56 \cdot 10^{-6}$ М.

Таблица 3
Погрешности измерения оптической плотности исследуемых экстрактов:
 $n=7$; $t_{\alpha, k} = 2,447$; $\alpha=0,95$; $k=6$

A_i	\bar{A}	$(A_i - \bar{A})^2$	S	E_x	$E_{\text{отн.}}, \%$	$a = \bar{A} \mp E_x$
0,463	0,449	$22,06 \cdot 10^{-4}$	$1,92 \cdot 10^{-2}$	$1,92 \cdot 10^{-2}$	4,28	$0,449 \mp 0,01$
0,461						
0,461						
0,415						
0,440						
0,450						
0,427						

n — число вариантов; \bar{A} — среднее арифметическое из „ n “ вариантов; S — средняя квадратичная ошибка; E — надежность прямого определения; α — надежность; $t_{\alpha, k}$ — коэффициент Стьюдента; $E_{\text{отн.}}$ — вероятная относительная погрешность, %; a — доверительный интервал.

Изоамилацетат в качестве экстрагента при определении ртути (II) в виде ионного ассоциата броммеркуриата с КФ дает такие же результаты, как и ранее примененная смесь (1:4) бензола с диэтиловым эфиром. Чувствительность определения остается практически такой же. Следовательно, названная смесь с успехом может быть заменена менее токсичным изоамилацетатом.

ՄԵԿԻԿԻ (II) ԷՔՍՏՐԱԿՏԻՈՆ-ՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԲՅՈՒՐԵՂԱԿԱՆ,
ՄԱՆՈՒՇԱԿԱԳՈՒՅՆԻ ԵՎ ԻՉՈԱՄԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ԿԻՐԱՌՄԱՄԲ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ, Ե. Ն. ՉՈՎՍԵՓՅԱՆ և Ս. Պ. ԼԵԲԵԴՎԱ

Հետազոտված և որոշված է բրոմաչորածնական թթվի միջավայրից բրոմ-մերկուրիատ-բյուրեղական մանուշակագույն իոնական ասոցիատի առաջացման օպտիմալ պայմանները: Ստացված իոնական ասոցիատի առավելագույն լուսակլանումը դիտվում է 595 նմ ալիքի դեպքում: Իոնական ասոցիատը մաքսիմալ չափով էքստրակտվում է 0,9—1,2 pH-ի սահմաններում, Բերրի օրենքին ենթարկվում է 0,1—5,0 մկգ/մլ կոնցենտրացիայի սահմաններում, մարման մոլյար գործակցի միջին արժեքն է $9,61 \cdot 10^4$, Երեք մեթոդներով հետազոտված է նկարագրվող միացության մեջ սնդիկի ացիդոկոմպլեքսի հարաբերությունը բյուրեղական մանուշակագույն կատիոնին (1:1): էքստրակտի օպտիկական խտության արժեքը կախում է մեկ ժամվա ընթացքում: Ասոցիատի լրիվ կորզման համար բավարար է միանվագ էքստրակցիան և մեկ րոպե թափահարում:

Որոշմանը խանգարում են ոսկին, թալիումը, կադմիումը, կապարը, անտիմոնը:

EXTRACTIVE-PHOTOMETRIC INVESTIGATIONS
OF BROMOMERCURATE-CRYSTAL VIOLET-ISOAMYL
ACETATE SYSTEMS

V. M. TARAYAN, E. N. OVSEPIAN and S. P. LEBEDEVA

The extraction of bromomercurate from a hydrobromic acid medium in the form of its ionic associate with crystal violet isoamyl acetate has been investigated. A maximum absorption of the compound extract has been observed at a wavelength of 595 nm. The ionic associate was completely extracted within the range of 0.9—1.2 pH values. Submission to the fundamental law of photometry was observed at Hg(II) concentrations of 0.1—5.0 *meg/cc*. The ratio of the components in the extractable ion associate was found to be equal to 1:1. Gold, thallium, calcium, lead and stibium interfere with the determinations.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, Е. Н. Овсебян, С. П. Лебедева, Арм. хим. ж., 23, 1085 (1970).
2. С. П. Лебедева, В. М. Тараян, Е. Н. Овсебян, Арм. хим. ж., 25, 488 (1972).