УДК 542.61: 546.49

ЭКСТРАКЦИЯ РТУТИ(II) ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ В ХЛОРОФОРМ В ПРИСУТСТВИИ АНТИПИРИНА И ДИАНТИПИПИРИЛМЕТАНА

Дегтев М.И., Нечаева Е.М.

ГОУ ВПО «Пермский государственный университет» ФГНУ «Естественнонаучный институт», Пермь

Изучена экстракция ионов ртути (II) из хлоридных растворов в хлороформ в присутствии антипирина и его производного — диантипирилметана. Определены оптимальные условия извлечения ртути, параметр р $\mathbf{H}_{1/2}$, экстракционная емкость реагентов, установлен состав извлекаемых комплексов. Среди исследуемых реагентов лучшей экстракционной способностью обладает диантипирилметан. Для него рассчитаны значения частных констант равновесия и константы распределения комплексов.

Экстракционные методы находят широкое применение для отделения ртути от других металлов в химической технологии, анализе и в работах по контролю окружающей среды. Ртуть может извлекаться в виде внутрикомплексных, а также галогенидных и тиоцианатных комплексов с основными реагентами [2-3, 5-7, 10-11].

Антипирин и его конденсированные производные, несмотря на их высокую экстракционную способность, в экстракции хлоридных комплексов ртути(II) не изучались.

В настоящей работе приведены сведения о распределении ионов Hg(II) из хлоридных растворов в хлороформ в присутствии антипирина (АП) и его конденсированного производного – Диантипирилметана (ДАМ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стандартный раствор сульфата ртути (0,1 моль/л) готовили растворением навески $HgSO_4$ в 1 моль/л H_2SO_4 . Титр определяли по методу [9]. Растворы с меньшей концентрацией получали разбавлением исходного соответствующей кислотой непосредственно перед экспериментом. В качестве экстрагентов применяли 0,005-0,1 моль/л растворы ДАМ и 0,05-1 моль/л растворы АП в хлороформе.

Распределение ртути(II) проводили в делительных воронках при комнатной температуре при равных объемах фаз ($V=10\,$ мл) в течение $10\,$ минут, которых

достаточно для установления химического равновесия. Необходимую концентрацию ионов водорода создавали введением определенных количеств соответствующей кислоты. Полноту перехода макроколичеств ртути в органическую фазу контролировали титрованием ZnSO₄ [9], предварительно реэкстрагировав ее избытком ЭДТА.

Для установления состава экстрагируемых соединений применяли методы изомолярных серий, насыщения, логарифмический метод, а также химический анализ экстракта на все компоненты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При изучении влияния концентрахлороводородной кислоты коэффициент распределения Hg(II) (рис. 1 установлено, что лучшей экстракционной способностью обладает ДАМ. Оптимальной кислотностью водной фазы можно считать 0,5 моль/л НС1 для ДАМ и 0,25 моль/л НСІ для антипирина. При дальнейшем увеличении концентрации кислоты экстракционная емкость реагентов уменьшается. Для ДАМ это связано с переходом в двукислотную соль R-2HCl, не извлекающую ионы металлов, а для АП – со значительной растворимостью реагента и его комплексных соединений в кислых водных средах.

Как видно из рис. 2, по значению $pH_{1/2}$ исследуемые реагенты расположены в последовательности: $A\Pi(1,35)$ <

ДАМ(1,55). Изотермы экстракции ртути в хлороформ при оптимальной кислотности среды свидетельствуют о высокой емкости ДАМ. Так для 0,1 моль/л растворов реагента экстракционная емкость (г/л) составила: 1,61 (АП) и 9,33 (ДАМ).

Состав извлекаемых соединений в хлороформ установлен методами изомолярных серий и молярных отношений. Данные обоих методов (Hg:R=1:2) были подтверждены билогарифмической зависимостью lgD_{Hg} - lgC_R , которая показала, что тангенс угла наклона близок к 2. То есть и в этом случае соотношение R:Hg в комплексе равно 2. График зависимости $lgC_{Hg(B)}$ – $lgC_{Hg(O)}$ ($tg\alpha$ =1) свидетельствует об экстракции ртути в органический растворитель в виде мономера.

Дальнейший анализ насыщенного металлом экстракта с ДАМ дал следующие результаты:

Определяемый компонент:Hg(II) CI^- ДАМ H^+

Найдено мл 0,1 моль/л: 4,8 19,45 9,55 19.5

Такие же результаты получены и для АП. То есть в хлороформ экстрагируется комплекс состава (RH)₂[$HgCl_4$], где R - ДАМ, АП.

Изучены ИК-спектры комплексных соединений АП и ДАМ с ртутью. В спектрах соединений в кристаллическом состоянии отсутствует характеристическая полоса поглощения валентных колебаний группы C=O при 1650-1660 см ⁻¹. Это свидетельствует о присоединении протона кислороду карбонильной группы молекулы антипирина и его производного при образовании катиона (R·H)⁺. Это хорошо согласуется характером антипиринового котором цикла, наблюдается сильный сдвиг электронной цепи плотности вдоль сопряжения двойных связей к кислороду карбонильной валентных области же В колебаний гидроксогруппы ОН 3400 см ⁻¹ появляются малоинтенсивные полосы. То есть АП и ДАМ являются типичными представителями анионообменных экстрагентов. В кислой среде они присоединяют протон К кислороду карбонильной группы, при этом НО превращаются не в ониевый катион, а в

катион аммония, способный экстрагировать металлокомплексные анионы. При прочих равных условиях наиболее эффективным экстрагентом является ДАМ. Это объясняется тем, что с увеличением молекулярной производного антипирина(ДАМ) уменьшается его гидрофильность, что ведет к vвеличению экстрагируемости ионных ассоциатов.

Для расчета частных констант равновесия и приближенного значения распределения $[HgCl_4]^{2-}$ константы использовали подход [1,8], согласно которому были определены значения концентраций реагента (ДАМ) и хлоридионов. отвечающие половинной экстракции комплексной соли (С(ДАМ) = $8.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C(C1^{-}) = 2.6 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Расчет приближенного значения константы распределения $[HgCl_4]^{2-}$ осуще-ствляли согласно основному уравнению реакции образования

комплекса: $HgCl_{2(B)} + 2Cl_{(B)} = HgCl_4^2$ (o). В результате константа образования и экстракции будет: $[HgCl_4]^2$ (o) $PK_3 = \frac{1}{2}$

 $[HgCl_2]_{(B)} \cdot [Cl^-]^2_{(B)} K_{II}$

P — константа распределения комплексного иона $[HgCl_4]^{2-}$; $K_{\text{Д}}$ — константа диссоциации его в водной фазе.

При равенстве концентраций $HgCl_2$ в водной фазе и $[HgCl_4]^{2-}$ в органической, а также исходя из уравнения (1), выражение для константы экстракции можно представить, как $K_3=1/[Cl^-]^2=1,54\cdot 10^3$. (2)

Из литературных данных [4] известно, что для [HgCl₂] $pK_{1,2}$ =13,22, а для [HgCl₄²⁻] $pK_{1,2,3,4}$ =15,07. И тогда [HgCl₂]·[Cl⁻]² $K_{1,2,3,4}$

 $K_{\text{д}} = \frac{}{} = \frac{}{} = 1,41 \cdot 10^{-2} \text{ (3)}$ [HgCl₄²⁻] $K_{1,2}$ В таком случае константа распределения будет: $P(\text{ДАМ}) = K_3 \cdot K_{\text{д}} = 21.72 \text{ (4)}$

Экстракции ртути отвечает уравнение: $Hg^{2+}_{(B)} + 4Cl^{-}_{(B)} + 2R_{(0)} + 2H^{+}_{(B)} \leftrightarrow (RH)_{2}[HgCl_{4}]_{(0)}$ с константой равновесия:

 $\begin{array}{l} [(RH)_{2}[HgCl_{4}]]_{(0)} K_{P} = --(5) \\ [Hg^{2+}]_{(B)} \cdot [Cl^{-}]^{4}_{(B)} \cdot [R]^{2}_{(0)} \cdot [H^{+}]^{2}_{(B)} \end{array}$

При низких концентрациях реагента и хлорид-ионов константу экстракции можно представить зависимостью:

 $[(RH)_2[HgCl_4]]_{(0)}$

В условиях половинной экстракции ртути, то есть при $[(RH)_2[HgCl_4]]=[Hg^{2+}]$ константа равновесия (K_P) принимает вид: $K_P^{\prime}=1/K_P=[Cl^{-}]^4_{(B)}[R]^2_{(o)}\cdot[H^{+}]^2_{(B)}$ (7)

Согласно уравнению (7) для серии, например, с постоянной концентрацией хлорид-ионов можно записать $K_P = [R]^2$ 7,23·10⁻⁵ . Найденное таким образом значение K^{\prime}_{P} , будет характеризовать константы равновесия частные взаимодействия Hg²⁺ и реагента в двухфазной системе. И, напротив, для растворов с постоянной концентрацией реагента может определить значение $K''_{P} = [Cl^{-}]^{4} = 4,23 \cdot 10^{-7}$, характеризующее присоединение хлорид-иона к иону Hg²⁺ или к уже имеющемуся в растворе комплексному металлхлоридному иону.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

- 1. Бабко А.К., Шевчук И.А., Дегтяренко Л.И.// Труды комиссии по аналитической химии. 1963. Т. 14. С.148.
- 2. Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучалин Л.К. Экстракция галогенидных комплексов

- металлов. М.: Наука, 1973. 379 с.
- 3. Золотов Ю.А., Ванифатова Н.Г., Серякова И.В. Экстракция металлов нейтральными серусодержащими соединениями. М.: Наука, 1980. 100 с.
- 4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 454 с.
- 5. Пасекова Н.А., Плетнев И.В., Малхасян Е.В. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. № 11. С. 2971.
- 6. Поддубных Л.П., Дмитриенко С.Г., Кузьмин Н.М., Формановский А.А., Золотов Ю.А. // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 7. С. 1812.
- 7. Поддубных Л.П., Дмитриенко С.Г., Кузьмин Н.М., Формановский А.А., Золотов Ю.А. // Заводская лаборатория. 1987. Т. 53. № 5. С. 1.
- 8. Тананайко М.М.// Журн. неорган. химии. 1967. Т. 12. № 10. С. 2687.
- 9. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.:Химия, 1970. 380 с.
- 10. Sato Tshichi, Sato Keiichi, Ishi Kawa Izumi, Enokida Toshio // Int. Solv. Extr. conf. 1990. (ISEC'90), Kyoto, July 16-21, 1990. 11. Tandon S.N., Gupta C.B.// Talanta. 1971. V. 18. P. 109.

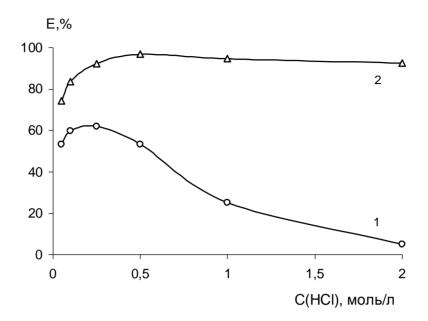


Рис. 1 Зависимость степени извлечения ртути (II) от концентрации HCl (1- Ант 0,25 моль/л; 2- ДАМ 0,1 моль/л; C(Hg)=0,01 моль/л)

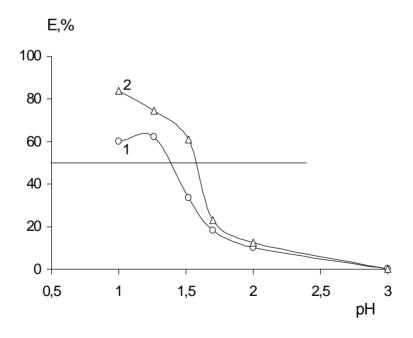


Рис. 2 Зависимость степени извлечения ртути (II) от pH (по HCl) (1 - Ант 0.25 моль/л; 2 - ДАМ 0.1 моль/л; C(Hg)=0.01 моль/л)

Liquid-liquid extraction of mercury (II) from chloride solutions in chloroform with antipyrine and diantipyrylmethane

Degtev M.I., Nechaeva E.M.

Perm State University

Natural Sciences Institute, Perm

The extraction of mercury (II) with antipyrine and its derivative (diantipyrylmethane) from chloride solutions in chloroform was studied. The optimal extraction conditions, the parameter $pH_{1/2}$, the loading capacity and the composition of extracted species were determined. Among the examined compounds, diantipyrylmethane shows the best extraction results. For this reagent the values of the particular equilibrium constants and the partition constant were calculated.