

УДК 542.61

ЦЫГАНОВ А. Р., КОРОБОВА М. С., КАЛЬ В. И.

АНИОНООБМЕННАЯ ЭКСТРАКЦИЯ АЦЕТАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ РТУТИ (II) СОЛЯМИ ТРИНОНИЛОКТАДЕЦИЛАММОНИЯ

Методом промежуточного обмена изучена анионообменная экстракция ацетатных комплексов ртути солями тринонилоктадециламмония. Рассчитаны термодинамические константы обмена ацетатных комплексов ртути на ряд минеральных ионов.

Анионообменная экстракция четвертичными аммониевыми солями (ЧАС) может быть использована для концентрирования, разделения и определения металлов [1]. Выбор оптимальных условий применения ЧАС для этих целей должен базироваться на количественных характеристиках экстракционного процесса, из которых наиболее удобной является константа обмена анионного комплекса металла на подвижный анион ЧАС [2]. В настоящем сообщении применен метод изучения экстракционных равновесий, основанный на использовании в качестве промежуточных ионов однокислотных красителей [3].

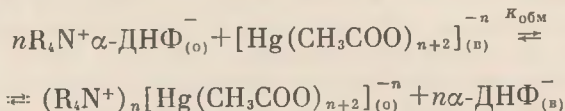
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве промежуточного иона использован α -динитрофенол (α -ДНФ) марки «ч.д.а.» Анионообменная экстракция ацетатных комплексов ртути изучалась методом промежуточного иона с использованием прямой экстракционной схемы [4].

Иодид тринонилоктадециламмония (ТНОДА) был синтезирован по методике [5] и очищен от примесей экстракцией [6]. Ионнообменные равновесия изучали при температуре 293 ± 1 К. После наступления температурного и концентрационного равновесия обе фазы анализировали на спектрофотометре СФ-16 при длинах волн, соответствующих поглощению α -динитрофенола в воде ($\lambda = 410$ нм) и ТНОДА α -ДНФ в органическом растворителе ($\lambda = 410$ нм). Полноту перевода ЧАС в ФОРМУ α -ДНФ контролировали фотометрически.

Концентрацию ЧАС в растворе изменяли в пределах $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, концентрация ртути в водном растворе была не ниже удвоенной концентрации ЧАС, концентрация ацетат-ионов варьировалась.

В общем случае обмен ацетатных комплексов ртути может быть описан уравнением:



где n — модуль заряда комплекса.

Путем анализа билогарифмической зависимости обратного коэффициента распределения ртути от коэффициента распределения динитрофенола, а также путем химического анализа экстракта обнаружено, что ртуть экстрагируется ЧАС из ацетатных сред в виде полного ассоциата $(R_iN^+)_2 [Hg(CH_3COO)_4]^{2-}$.

Определить экспериментальным путем концентрацию ацетатного комплекса ртути $[Hg(CH_3COO)_4]^{2-}$ довольно сложно. Поэтому мы пользовались условными константами обмена, которые описываются урав-

лением:

$$K_{\alpha\text{-ДНФ}^-}^{[\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_4]^{2-}} = \frac{(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_4]_0[\alpha\text{-ДНФ}]_B^2}{[\text{R}_4\text{N}\alpha\text{-ДНФ}]_0^2[\text{Hg}]_B} \quad (1)$$

где $[\text{Hg}]_B$ — концентрация всех форм ртути в водной фазе. В идеальной области концентрации термодинамическая константа обмена равна концентратционной. Связь между условной константой обмена и термодинамической может быть установлена следующим образом:

$$\alpha = \frac{K_{\alpha\text{-ДНФ}^-}^{[\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_4]^{2-}}}{K_{\alpha\text{-ДНФ}^-}^{[\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_4]^{2-}}} \quad (2)$$

где α — коэффициент побочной реакции иона $[\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_4]^{2-}$.

Значения термодинамических констант обмена ацетатных комплексов ртути на минеральные анионы рассчитывали по уравнению (3).

$$K_{\text{An}^-}^{[\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_4]^{2-}} = (K_{\text{An}^-}^{\alpha\text{-ДНФ}^-})^2 K_{\alpha\text{-ДНФ}^-}^{[\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_4]^{2-}} \cdot \alpha \quad (3)$$

Подробный вывод уравнения (3) дан в работе [7]. Значение констант обмена $\alpha\text{-ДНФ}$ на минеральные анионы взяты из работы [4], а значения констант нестойкости ацетатных комплексов — ртути из работы [8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значения логарифмов термодинамических констант обмена $K_{\text{An}^-}^{[\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_4]^{2-}}$ приведены в табл. 1. Видно, что ацетатные комплексы ртути имеют большое сродство к фазе ЧАС. Значения констант обмена ацетатных комплексов ртути зависят от природы противоиона. Наибольшие значения констант обмена наблюдаются в случае гидрофильных противоионов, а наименьшие — в случае гидрофобных противоионов.

Таблица 1

Значения логарифмов термодинамических констант обмена ацетатных комплексов ртути на анионы различных кислот

An ⁻	lg K	An ⁻	lg K
CH ₃ COO ⁻	11,34	NO ₃ ⁻	3,34
Cl ⁻	7,70	CSN ⁻	-0,70
Br ⁻	4,94	ClO ₄ ⁻	-2,90
I ⁻	0,64		

Таблица 2

Значения максимальной степени концентрирования ртути толуольными растворами ТНОДА CH₃COO ((CH₃COO⁻) = 3,2 моль/л)

[ТНОДА CH ₃ COO], моль/л	U
1·10 ⁻⁴	2,2
1·10 ⁻³	2,2·10 ²
1·10 ⁻²	2,2·10 ⁴

Примечание. Среднеквадратичная ошибка определения констант обмена не превышает ±10%.

Экстракция ртути ЧАС происходит из ацетатных сред, т. е. в водном растворе находится избыток ацетатных ионов, это может ограничить возможности выделения и концентрирования ртути.

Из уравнения



следует, что

$$K_{\text{X}^-}^{[\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_4]^{2-}} = D \cdot \frac{[\text{X}^-]_B^2}{[\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-]_0^2} \quad (5)$$

где D — коэффициент распределения ртути, $[\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-]_0$ — равновесная концентрация экстрагента, X^- — противоион. Отсюда

$$D = \frac{K_{\text{X}^-}^{[\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_4]^{2-}} [\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-]^2}{[\text{X}^-]^2} \quad (6)$$

При экстракции ртути значение D ртути будет максимальное, если ЧАС находится в форме того иона, который образует анионные комплексы. Максимальную степень концентрирования ртути U можно найти по уравнению:

$$U = \frac{K'_{\text{CH}_3\text{COO}^-} [\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2]^{2-} [\text{R}_4\text{NCH}_3\text{COO}]_0^2 (100 - R)}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_0^2 \cdot R} \quad (7)$$

где R — фактор извлечения.

Ограничим извлечение ртути полностью 99%, тогда максимальная степень концентрирования, удовлетворяющая этому требованию, будет равна

$$U = \frac{K'_{\text{CH}_3\text{COO}^-} [\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2]^{2-} [\text{R}_4\text{NCH}_3\text{COO}]_0^2}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_0^2 \cdot 100} \approx \frac{D}{100} \quad (8)$$

В табл. 2 приведены значения максимальной степени концентрирования ртути толуольными растворами ТНОДА⁺ CH₃COO⁻.

Высокое сродство ацетатных комплексов ртути к жидкому аниониту может быть использовано для разработки методик выделения, концентрирования и определения ртути, а также для разработки ионселективных электродов для определения ртути в виде ацетатных комплексов.

Литература

1. Цыганов А. Р., Разманько Е. М., Старобинец Г. Л. и др. Тез. докл. V Всес. конфер. «Органические реагенты в аналитической химии». Киев, 1983, с. 148.
2. Иванов И. М., Гиндин Л. М., Чичагова Г. Н. Изв. Сибирск. отд. АН СССР. Сер. хим. наук, 1967, № 7, вып. 3, с. 100.
3. Разманько Е. М., Цыганов А. Р., Старобинец Г. Л. Ж. неорганической химии, 1981, т. 26, № 9, с. 2510.
4. Цыганов А. Р., Разманько Е. М., Старобинец Г. Л. Изв. АН БССР, сер. хим., 1980, № 2, с. 63.
5. Вейганд-Хильгетгаг. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1968, с. 944.
6. Лецев С. М., Разманько Е. М., Старобинец Г. Л. Докл. АН БССР, 1978, т. 22, с. 1006.
7. Старобинец Г. Л., Разманько Е. М., Сорока Ж. С. Ж. неорганической химии, 1978, т. 23, № 6, с. 1628.
8. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979, с. 480.

Белорусская сельскохозяйственная академия

Поступила в редакцию
5.VII.1983