

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. М. Тараян

Меркурометрия как редуктометрический метод
объемного анализа

Сообщение I.

На реакциях окисления—восстановления основано большое количество объемно-аналитических методов. В качестве рабочих растворов в этих методах применяются стандартные растворы различных окислителей и восстановителей, причем окислители применяются значительно чаще, так как в обычных лабораторных условиях они сравнительно устойчивее. Растворы сульфата четырехвалентного церия, бихромата, бромата, иодата, метаванадата и гипохлорита зарекомендовали себя, как растворы, не меняющие свой титр при стоянии. Растворы перманганата калия, свободные от MnO_2 , при соблюдении всех требуемых предосторожностей, сохраняются без изменения долгое время.

В отличие от окислителей, растворы восстановителей быстро меняют свой титр и вынуждают сохранять их в особых условиях, что, конечно, затрудняет технику их применения. Большинство из этих восстановителей на воздухе медленно окисляется. Поэтому титрованные растворы сильных восстановителей, например, хлористого титана, хлористой закиси хрома и хлористого олова следует сохранять, а также и титровать ими в атмосфере инертного газа: водорода, азота или двуокиси углерода. По этой причине упомянутые восстановители не являются обычными лабораторными реактивами и применяются только в некоторых специальных случаях технического анализа [1]. Растворы солей двухвалентного железа на воздухе медленно окисляются и также нуждаются в ежедневной проверке их титра.

Вышеизложенное является причиной того, что в практике химического анализа избегают применения метода непосредственного восстановления. Поэтому, когда определяемый ион находится в виде соединения высшей валентности, прибегают к методу предварительного восстановления (редуктор Джонса, жидкие амальгамы, хлористое олово, сероводород или сернистый газ). Затем, завершив предварительное восстановление и удалив избыток восстановителя, определение заканчивают, титруя восстановленный раствор испытуемого вещества стандартным раствором какого-либо окислителя.

Об удобстве непосредственного редуктометрического метода определения говорить не приходится и этим следует объяснить попытки некоторых авторов ввести в практику химического анализа применение устойчивых при обычных лабораторных условиях рабочих растворов. Так, Б. В. Птицын и В. А. Козлов [2] разработали метод количественного определения трехвалентного железа, при помощи аскорбиновой кислоты; С. А. Бабушкин и М. Л. Погребинская [3] применили метод Брэдли и Эдвардса [4] для определения трехвалентного железа титрованным раствором азотнокислой закиси ртути. Еще больший интерес представляет непосредственное определение ряда других ионов переменной валентности. Поэтому, примененный вышеупомянутыми авторами [3,4] нитрат закиси ртути привлек наше внимание. В цитируемых работах совершенно не комментируется механизм реакций, имеющих место при титровании трехвалентного железа одновалентной ртутью. Авторы [3] ограничиваются указанием, что „имеющееся в растворе окисное железо при помощи раствора роданистого аммония переводится в родановый комплекс, который количественно разрушается путем титрования 0,1*n* раствором азотнокислой закиси ртути“. На деле механизм реакции, как видно, несколько сложнее. Поэтому в первую очередь необходимо было выяснить — не имеет ли место в случае титрования железа азотнокислой закисью ртути обычный процесс количественного восстановления трехвалентного железа.

Для целей количественного анализа необходимо знать, как направление процесса окисления — восстановления, так и как далеко он протекает. Как известно, первое определяется разностью редоксипотенциалов двух реагирующих систем, а степень продвижения реакции слева направо определяется константой равновесия реакции. Для расчета последней применяется общеизвестная формула:

$$\lg K = \frac{(E_0 - E'_0)n}{0,058}, \quad \text{откуда } K = 10^{\frac{(E_0 - E'_0)n}{0,058}}$$

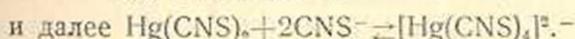
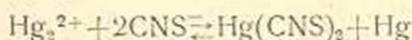
Переходя к рассматриваемым системам $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ и $2\text{Hg}^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$, мы на первый взгляд должны будем признать, что здесь не имеется никаких предпосылок, как для направления реакции в сторону восстановления Fe^{3+} в Fe^{2+} , так и для ее количественного течения, так как E_0 для системы $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ равно 0,76V, а E_0 для системы $2\text{Hg}^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$ равно 0,91V. И действительно, результаты поставленного нами потенциометрического титрования раствора трехвалентного железа раствором нитрата закиси ртути (в отсутствие роданида) показывают, что никакого восстановления здесь не наблюдается, так как потенциал в течение титрования почти не изменяется (индикаторный электрод — платина), что ясно видно из кривой, приведенной на фиг. 1.

Вслед за тем было произведено то же титрование, только в присутствии роданида аммония (см. кривую на фиг. 2).

Приведенная кривая имеет вид кривой титрования трехвалент-

ного железа каким-либо восстановителем, с резко выраженным скачком потенциала в эквивалентной точке.

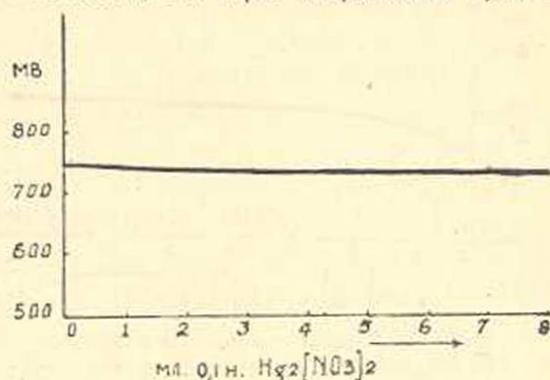
Таким образом, на основании результатов потенциометрического исследования становится несомненным, что при титровании трехвалентного железа нитратом закиси ртути происходит восстановление железа. Однако процесс восстановления последнего становится возможным только в силу присутствия роданида, который служит не только индикатором конца реакции, но и фактором, стимулирующим процесс количественного восстановления железа. Отсюда механизм реакции восстановления трехвалентного железа нитратом закиси ртути следует представить следующим образом: нитрат закиси ртути добавляется к раствору трехвалентного железа, содержащего избыток роданида, в результате чего имеет место следующая реакция:



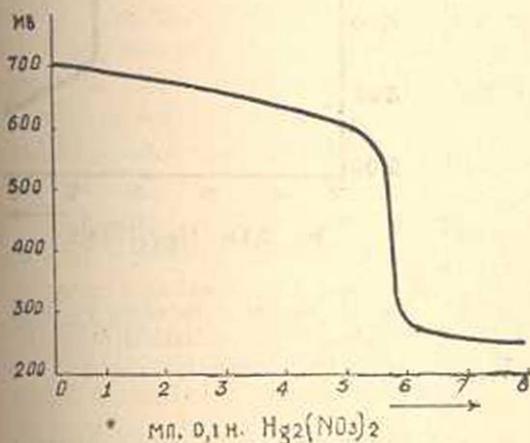
Ртутнороданистый комплексный анион — весьма устойчивое соединение ($K = \frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{CNS}^-]^4}{[\text{Hg}(\text{CNS})_4^{2-}]} = 1 \cdot 10^{-22}$) [5], вследствие чего ион двухвалентной ртути практически удаляется из сферы равновесия, а

одновременно образующаяся мелкодробленая металлическая ртуть играет роль восстановителя по отношению к иону трехвалентного железа. Последнее подтверждается литературными указаниями [6] о применении металлической ртути в качестве предварительного восстановителя для ряда ионов.

Для дальнейшего, более убедительного, подтверждения механизма реакции

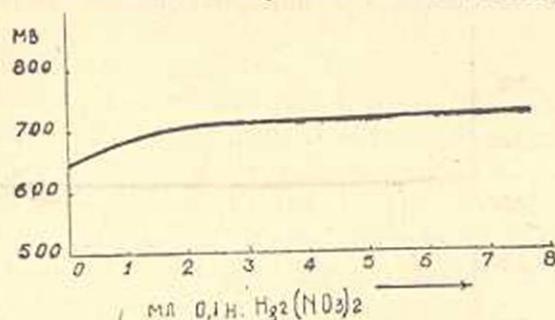


Фиг. 1. Кривая титрования раствора $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 0,1\text{n}$ нитратом закиси ртути



Фиг. 2. Кривая титрования раствора $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 0,1\text{n}$ нитратом закиси ртути (в присутствии роданида)

мы решили испробовать титрование какого-либо другого иона переменной валентности раствором нитрата закиси ртути в присутствии и отсутствии роданида. В качестве примера нами была избрана двухвалентная медь. Результаты потенциометрического титрования двух-



Фиг. 3. Кривая титрования раствора CuSO_4 нитратом закиси ртути

валентной меди нитратом закиси ртути приведены в виде кривых на рис. 3 и 4.

Приведенные кривые свидетельствуют о том, что как и при титровании трехвалентного железа, для восстановления двухвалентной меди в одновалентную, присутствие роданида безусловно необходимо.

В данном случае смещению равновесия в желаемую сторону способствуют 2 фактора:

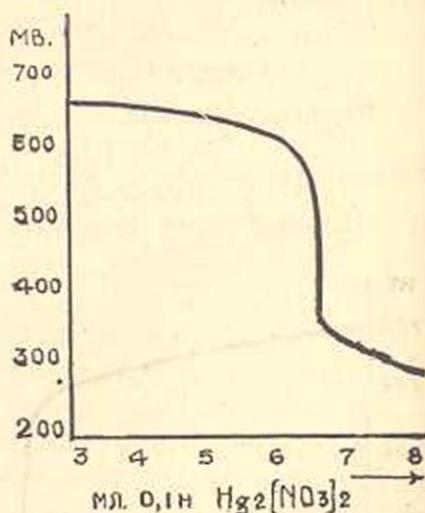
1) восстановительные свойства образующейся металлической ртути и связывание полученной в результате этой реакции Hg^{2+} в анион $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$;

2) осаждение образующейся Cu^+ в виде практически нерастворимой CuCNS .

Исходя из всего вышеприведенного, мы решили применить раствор закиси ртути в качестве рабочего раствора редуктометрии. С этой целью, в первую очередь, отдельными опытами было исследовано и доказано постоянство растворов $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. [7].

Затем было испробовано восстановление ряда ионов, как-то: Cr^{6+} , V^{5+} , Mn^{7+} , Mo^{6+} , J_2 , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ и т. д.

Полученные предварительные данные показали, что нитрат закиси ртути может быть применен как для прямого определения окислителей, так и для косвенного определения элементов и соединений, вступающих с первыми в реакцию. Это даст возможность разработать имеющий практическое значение метод редуктометрии с применением, в качестве стабильного раствора, нитрата закиси ртути. Таким образом, меркурометрия, применяемая до сих пор только



Фиг. 4. Кривая титрования раствора CuSO_4 нитратом закиси ртути (в присутствии роданида)

для реакции осаждения, найдет себе новую, несравненно большую область применения.

В первую очередь необходимо было все возможные реакции восстановления с помощью нитрата закиси ртути детально исследовать потенциометрически. Выполнению этой задачи мы решили посвятить ряд систематических исследований. В данном сообщении мы приводим экспериментальную часть, касающуюся деталей потенциометрического исследования меркурометрического восстановления железа и меди.

Экспериментальная часть

Все описанные ниже потенциометрические измерения осуществлялись с помощью обычной компенсационной установки по Поггендорфу и Дю-Буа-Раймонду.

Индикаторным электродом служила гладкая платина, а стандартным—насыщенный каломельный электрод. Нулевым инструментом являлся стрелочный гальванометр ($1^\circ = 0,09 \cdot 10^{-6} \text{A}$). Индикаторный электрод в промежутках между опытами сохранялся в хромовой смеси и время от времени прокаливался. Для титрования применялась бюретка с делениями 0,02 мл, отсчет на которой возможен с точностью в 0,005 мл. Все титрования велись на холоду, без вытеснения воздуха из титрационного сосуда двуокисью углерода или каким-либо другим инертным газом.

Рабочим раствором служил 0,1н раствор нитрата закиси ртути. Нитрат закиси ртути готовился нами согласно литературным данным [8], слегка сушился между двумя листами фильтровальной бумаги и еще влажным растворялся в дистиллированной воде. При растворении $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ мы довольствовались содержащейся в ней азотной кислотой и избегали дальнейшего ее добавления. Титр полученного раствора устанавливался весовым методом в виде Hg_2Cl_2 . Описанный в литературе [9] метод иодометрического определения иона закиси ртути является по существу определением по разности, а потому мы одновременно занялись разработкой объемного метода непосредственной установки титра указанного раствора, по какому-либо из известных исходных веществ, чему и посвящена наша другая работа [7].

Приготовленный 0,1н раствор закиси ртути сохранялся в склянках с притертой пробкой над металлической ртутью (к готовому раствору прибавлялась капля чистой ртути, чтобы сохранить раствор неизменным в течение долгого времени). Для проверки устойчивости этого раствора титр его систематически устанавливался каждые 2 недели. По истечении трех месяцев изменения его титра нами не наблюдалось.

Меркурометрическое определение железа

В качестве испытуемого раствора применялся 0,1*н* раствор железо-аммонийных квасцов, титр которого устанавливался весовым методом.

К отмеренному объему исследуемого раствора прибавлялась азотная или серная кислота с таким расчетом, чтобы концентрация кислоты после разбавления начального раствора до 250 *мл*, была бы равна примерно 0,1*н*. К разбавленному до указанного объема исследуемому раствору прибавлялся 40%-ный раствор роданида аммония в 30-кратном количестве по сравнению с наличным количеством железа, а именно на 10 *мл* 0,1*н* раствора железо-аммонийных квасцов добавлялись 6 *мл* 40%-ного раствора роданида аммония. Затем исследуемый раствор титровался на холоду 0,1*н* раствором нитрата закиси ртути. Полученные кривые титрования совершенно аналогичны кривой, приведенной на фиг. 2. Скачок потенциала наблюдается точно в эквивалентной точке, величина его порядка 0,12*V* (120 мв) на 0,5 *мл* 0,1*н* титрующего раствора. Потенциал перехода около 450–500 мв. В процессе титрования потенциал устанавливается быстро и только у эквивалентной точки установка потенциала замедляется. Поэтому, при приближении к конечной точке, что легко заметить как по значению потенциала, так и по изменению окраски раствора, следует титруемый раствор энергично перемешивать. Исчезновение окраски роданового комплекса трехвалентного железа совпадает со скачком потенциала в эквивалентной точке, а потому метод имеет все возможности быть визуальным и не требует поисков нового индикатора. Результаты меркурометрического определения трехвалентного железа приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты определения железа меркурометрическим методом

№№ п. п.	Взято Fe ₂ O ₃ в г	Найдено Fe ₂ O ₃ в г	Ошибка в %	Примечание
1	0,0328	0,0327	-0,30	В 0,1 <i>н</i> растворе азотной кислоты
2	0,0328	0,0328	±0,00	
3	0,0534	0,0531	-0,56	
4	0,0656	0,0652	-0,61	
5	0,0984	0,0982	-0,20	
6	0,1311	0,1308	-0,23	
7	0,0372	0,0372	±0,00	В 0,1 <i>н</i> растворе H ₂ SO ₄
8	0,0372	0,0371	-0,26	
9	0,0512	0,0511	-0,20	
10	0,0670	0,0666	-0,60	

Как видно из примечания к табл. 1, метод применим как в сернокислой, так и в азотнокислой средах. Довольно чувствительные ко-

личества азотной кислоты (не свыше 0,1н)* не мешают восстановлению трехвалентного железа азотнокислой закисью ртути, чем и выгодно отличается этот метод от других методов восстановления, как например, от восстановления в редукторе Джонса или от восстановления с помощью жидких амальгам.

При применении визуального варианта меркурометрического определения железа следует предпочесть азотную кислоту, т. к. в азотнокислой среде весь процесс титрования проходит быстрее и обесцвечивание раствора в эквивалентной точке происходит резко.

В присутствии соляной кислоты, при концентрации последней 0,05—0,1н, результаты получаются на 1—1,5% выше теоретических. Большие количества соляной кислоты, приводят к еще большим ошибкам в связи с образованием нерастворимой Hg_2Cl_2 . Для получения правильных данных необходимо: 1) следить за количеством добавляемого роданида, т. к. количества роданида меньше вышеупомянутого—приводят к повышенным результатам.

Появление в титруемом растворе осадка указывает на недостаток роданида. В таких случаях определение следует повторить, взяв соответственно большие количества роданида.

2) Раствор перед титрованием следует разбавить до 250 мл, ибо при титровании трехвалентного железа в маленьком объеме, в сравнительно концентрированных растворах, присутствующий в избытке роданид вызывает частичное восстановление трехвалентного железа до двухвалентного и результаты получаются на 5—6% ниже теоретических.

3) Роданид следует добавлять к титруемому раствору после подкисления и разбавления его до 250 мл.

4) Концентрацию азотной или серной кислоты в окончательно разбавленном растворе следует поддерживать в пределах 0,05н—0,1н.

Меркурометрическое определение меди

В качестве исследуемого раствора применялся 0,1н раствор сульфата меди, приготовленный из точной навески гарантированной электролитической меди, растворением последней в азотной кислоте. По растворении меди к раствору прибавлялась концентрированная серная кислота, раствор выпаривался до появления паров серного ангидрида и в соответствующей мерной колбе разбавлялся водой до метки. Полученный раствор содержал некоторый избыток свободной серной кислоты в концентрации примерно 0,1н.

К отмеренному объему исследуемого раствора сульфата меди прибавлялась серная кислота с таким расчетом, чтобы после разбавления начального раствора до 250 мл концентрация кислоты бы-

* Азотная кислота не должна содержать азотистую кислоту.

ла бы равна 0,1н. Раствор разбавлялся водой до 250 мл, затем к нему прибавлялся в большом избытке 40%-ный раствор роданида аммония (5—6 мл на 10 мл 0,1н раствора меди). Дальнейшее его титрование проводилось на холоду 0,1н раствором нитрата закиси ртути. Полученные кривые титрования подобны кривой, приведенной на фиг. 4. Скачок потенциала ясно выражен и наблюдается точно в эквивалентной точке; величина его порядка 150 мв на 0,02—0,03 мл титрующего раствора. Падение потенциала начинается при значениях примерно в 500 мв и медленно продолжается до 250—300 мв. Явление это настолько характерно, что можно и не ожидать окончательной установки потенциала и закончить титрование при соответствующих значениях. Помешивание сильно ускоряет установку потенциала. Присутствие молибдата аммония оказывает тоже влияние, одновременно несколько уменьшая величину скачка в конечной точке. Сульфаты, ацетаты, а также ион аммония титрованию не мешают, что видно из данных табл. 2.

Таблица 2

Результаты определения меди меркурометрическим методом

	Взято Си в г	Найдено Си в г	Ошибка в %	Примечание
1	0,03178	0,03184	+0,16	В 0,2н растворе H ₂ SO ₄
2	0,03178	0,03182	+0,12	"
3	0,06356	0,06363	+0,11	"
4	0,06356	0,063460	-0,15	В 0,1н растворе H ₂ SO ₄
5	0,09730	0,09710	-0,20	В 0,2н "
6	0,09730	0,09760	+0,30	"
7	0,03178	0,03168	-0,31	В 0,01н HNO ₃
8	0,03178	0,03190	+0,37	Прибавлено 1,6 г K ₂ SO ₄
9	0,03178	0,03188	+0,31	Прибавлено 1,6 г K ₂ SO ₄ в 0,01н. HNO ₃
10	0,03178	0,03178	±0,00	Прибавлено 0,5 г (NH ₄) ₂ SO ₄
11	0,03178	0,03180	+0,063	В 0,01н. HNO ₃

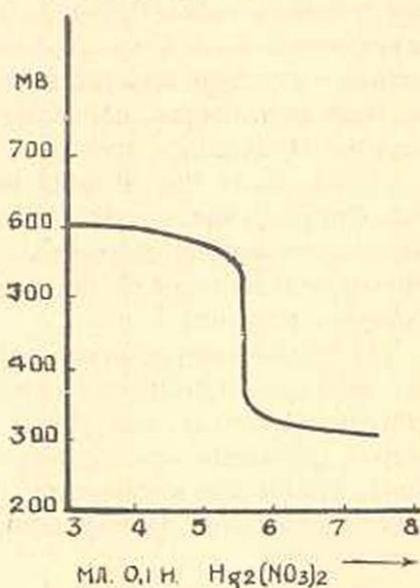
Присутствие небольших количеств азотной кислоты (0,01н) вполне допустимо. Так, при разбавлении в 20—25 раз начального исследуемого раствора, содержащего азотную кислоту в 0,2н концентрации, результаты титрования несколько не отличаются от тех, которые были получены в отсутствии азотной кислоты. При больших количествах азотной кислоты потенциал при каждом добавлении нитрата закиси ртути вначале падает, затем вновь возрастает и титрование заканчивается с повышенной против теории затратой рабочего раствора азотнокислой закиси ртути. Иначе говоря, в данном случае восстанавливается и азотная кислота. Присутствие соляной кислоты, как и в случае с железом, приводит к несколько повышенным результатам.

Для разработки визуального варианта необходимо подобрать соответствующий индикатор, что является предметом отдельного ис-

следования. Практический интерес представляет определение меди в присутствии трехвалентного железа; поэтому мы исследовали влияние последнего на меркурометрическое титрование меди.

При титровании раствора, содержащего одновременно железо и медь, скачок потенциала наблюдается только после суммарного восстановления обоих ионов. Окраска роданида железа сохраняется до конца титрования, а образование осадка роданида одновалентной меди заметно с самого начала, из чего следует, что в первую очередь восстанавливается медь, а затем уже трехвалентное железо.

Для разработки метода дробного определения меди в присутствии железа был применен в качестве маскирующего комплексообразователя фторид аммония. К испытуемой смеси, содержащей одновременно медь и железо, добавлялись 15—20 мл 20%-ого раствора ацетата натрия и 10%-ный раствор фторида аммония до исчезновения красноватой окраски, обусловленной наличием в растворе уксуснокислого железа. После этого прибавляется еще 5—10 мл раствора фторида аммония, раствор разбавляется водой до 250 мл и по прибавлении указанного выше количества роданида аммония титруется нитратом закиси ртути. Ход титрования несколько не отличается от титрования растворов чистой меди, а полученные результаты (см. кр. на фиг. 5 и данные табл. 3) говорят о том, что в описанных ус-



ловиях присутствие железа не мешает определению меди.

Рис. 5. Кривая титрования раствора меди 0,1 н нитратом закиси ртути (в присутствии фтористого комплекса железа)

Таблица 3

Результаты меркурометрического определения меди в присутствии железа

	Взято		Найдено Cu в г	Ошибка в %	Примечание
	Fe в г	Cu в г			
1	0,0301	0,0312	0,0311	-0,32	Прибавлено: 20 мл 20% и CH ₃ COO Na избыток NH ₄ F.
2	0,0301	0,0312	0,0312	±0,00	
3	0,0602	0,0312	0,0311	-0,32	
4	0,0602	0,0312	0,0310	-0,64	
5	0,0905	0,0312	0,0313	+0,32	
6	0,1204	0,0312	0,03114	-0,19	
7	0,1806	0,0188	0,0187	-0,53	

Таким образом, метод меркурометрического восстановления применим как для определения железа и меди в отдельности, так и для определения меди в смеси с железом.

Кроме того метод этот с успехом может быть применен для определения двухвалентной меди в присутствии одновалентной, так как последняя с самого начала связывается избытком роданида в виде нерастворимого роданида одновалентной меди.

В ы в о д ы

1. Потенциометрическим исследованием доказано, что нитрат закиси ртути в присутствии роданида служит восстановителем для трехвалентного железа, двухвалентной меди и т. д. Одновременно, учитывая устойчивость раствора одновалентной ртути в обычных лабораторных условиях, предложен новый меркурометрический метод редуктометрического анализа.

2. Детально исследовано меркурометрическое определение железа. Определение это достаточно точно и осуществимо в сернокислых и азотнокислых растворах. Соляная кислота приводит к повышенным результатам. Метод не требует поисков индикатора для визуального варианта.

3. Меркурометрическое определение меди по точности не уступает меркурометрическому определению железа и применимо в присутствии сульфатов, ацетатов и солей аммония. Хлориды и соляная кислота вызывают повышенные данные. В присутствии фторида аммония, в качестве маскирующего комплексообразователя, медь можно определить при одновременном присутствии значительных количеств железа.

Ереванский Государственный университет
им. В. М. Молотова.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. С. Сырокомский — Методы анализа железных и марганцевых руд. Металлургиздат, 1941, стр. 13—18.
2. Б. В. Птицын и В. А. Козлов — Ж. аналит. химии, т. IV, вып. 1, 35, 1949.
3. С. А. Бабушкин и М. Л. Погребинская — Завод. лаборатория, т. XIV, № 10, 1183, 1948.
4. F. R. Bradbury и E. G. Edwards — Journal of the Soc. of chem. Ind. May, 97—98, 1940.
5. В. И. Петрашень — Качественный хим. анализ. Изд. шестое. ГНТИ, 1948, стр. 559.
6. H. Furtan и W. Murray — J. Am. Chem. Soc., 58, 1689, 1936.
7. В. М. Тараян и А. А. Арутюнян — Изв. АН Арм. ССР (физ.-мат. естеств. и тех. науки) т. III, № 7, 663, 1950.
8. Ю. В. Карякин — Чистые хим. реактивы. ОНТИ—химтеорет. Ленинград, 1936, стр. 442.
9. И. Кольтгоф — Объемный анализ, т. II. Госхимтехиздат. Ленинград, 1932, стр. 436.
10. Hempel — Ann. d. Chem., 110, 176, 1859.

Վ. Մ. Թառայան

ՄԵՐԿՈՒՐՈՄԵՏՐԻԱՆ ՈՐՄԵՍ ԾԱՎԱԼԱՅԻՆ ԱՆԱԼԻԶԻ
ՌԵԴՈՒԿՏՈՄԵՏՐԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿ

Հաղորդում 1

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ծավալային անալիզում կիրառվող սեղուկառոմեարական աշխատանքային լուծույթները չեն պահպանում իրենց օխարը, որը չափազանց բարդացնում է նրանց կիրառման պայմանները: Մնդիկի նիարատի լուծույթը լինելով չափազանց կայուն, լաբորատորիական սովորական պայմաններում թույլ է ապրիս կիրառել նրան որպես սեղուկառոմեարական հեղուկ: Վերջին հանգամանքը լայնացնում է մերկուրոմեարիայի կիրառման սահմանները և, բացի նստեցման սեղաններին, այդ աշխատանքային լուծույթը կիրառելի է դարձնում բազմաթիվ իոնների որոշման համար, որոնք փոփոխական արժեքականություն ունեն: Տվյալ հաղորդմամբ սլաբզարանվում են երկաթի մերկուրոմեարական որոշման պայմանները և ապացուցվում է պղնձի սեղուկառոմեարական որոշման հնարավորությունը տարբեր պայմաններում: