

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. М. Тараян

Меркурометрия, как редуктометрический метод
объемного анализа

(Сообщение III)

Меркурометрическое определение хрома и ванадия

В предыдущих сообщениях было показано, что меркурометрия, как редуктометрический метод анализа, может применяться для определения трехвалентного железа и двухвалентной меди [1].

В настоящей работе приводятся результаты меркурометрического определения хрома, ванадия и ряда других ионов.

Как и в предыдущих случаях, исследование проводилось методом потенциометрического титрования, т. к. этот метод дает ясное представление о механизме исследуемой реакции, чем и способствует разработке оптимальных условий определения. Измерения проводились в описанных ранее условиях [1]. Рабочим раствором служил 0,1 н раствор нитрата закиси ртути, титр которого устанавливался по иодату калия [2].

1. Меркурометрическое определение хрома

Испытуемым раствором служил 0,1 н раствор бихромата калия, приготовленный растворением точной навески гарантированного препарата.

Учитывая большую разность в нормальных потенциалах реагирующих систем ($E_0 \text{ 2Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+} = 0,91 \text{ V}$ и $E_0 \text{ Cr}_2\text{O}_7^{2-}/(2\text{Cr}^{3+}) = 1,35 \text{ V}$), мы надеялись осуществить непосредственное титрование шестивалентного хрома нитратом закиси ртути.

Однако результаты первых опытов потенциометрического титрования раствора бихромата калия нитратом закиси ртути показали, что несмотря на указанную разность в величинах редоксипотенциалов рассматриваемых систем и высокую кислотность титруемого раствора бихромата (5н H_2SO_4), процесс количественного восстановления шестивалентного хрома в трехвалентный не наблюдается, что ясно видно из приведенного на рис. 1 графика титрования. Быть может описанное явление следовало бы объяснить близостью реальных

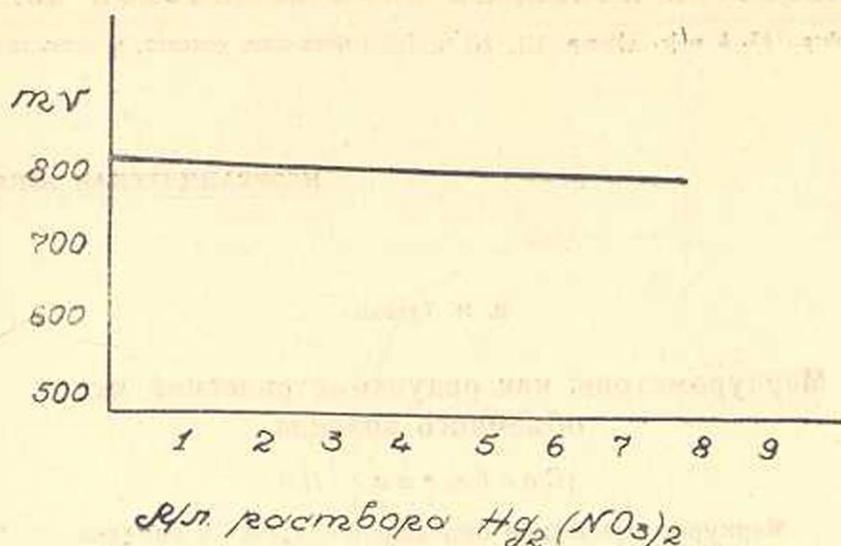
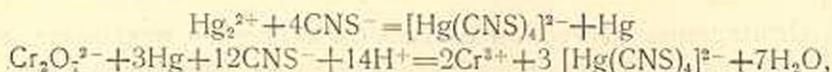


Рис. 1.

потенциалов вышеприведенных систем, но, к сожалению, в нашем распоряжении имелись только данные, касающиеся реального потенциала системы $Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$ [3].

Кроме того, необходимо отметить, что в процессе титрования образуется белый, нерастворимый осадок Hg_2SO_4 и вследствие этого равновесие, существующее в растворах солей одновалентной ртути: $Hg_2^{2+} \rightleftharpoons Hg^{2+} + Hg$ сдвигается справа налево, создаются неблагоприятные условия для применения нитрата закиси ртути в качестве восстановителя.

Искусственно сдвинуть указанное равновесие в обратную сторону применением реакции, механизм которых был объяснен ранее, а именно титрованием в присутствии роданида, согласно уравнению:



на сей раз было невозможно, т. к. при добавлении роданида к титруемому раствору бихромата следовало ожидать хотя бы частичного предварительного восстановления шестивалентного хрома в трехвалентный, что и было доказано соответствующим экспериментом.

Далее, для осуществления приведенной выше реакции, мы попытались предупредить процесс восстановления бихромата роданидом уменьшением концентрации водородного иона в исследуемом растворе. Последнее обстоятельство несомненно понизило бы окислительный потенциал системы $Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$. С этой целью серная кислота была заменена 0,5–1,0н уксусной. Полученные результаты приведены в виде графика на рис. 2.

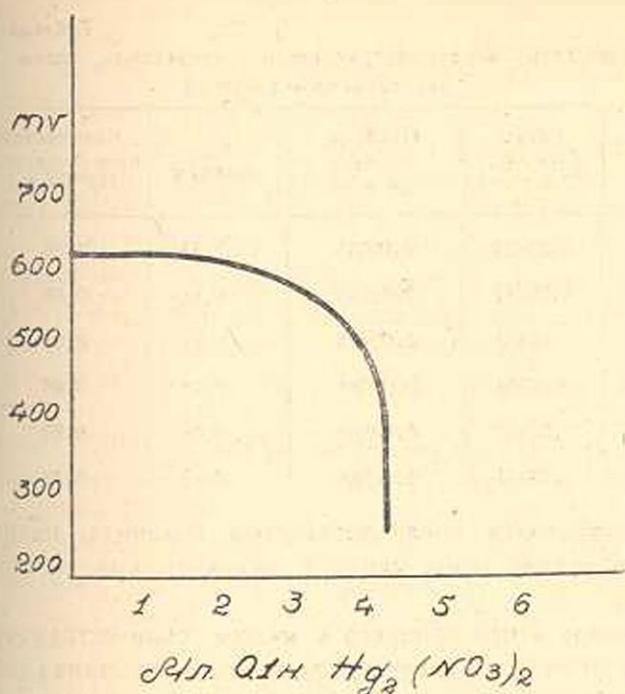


Рис. 2.

Как видно из приведенного графика, процесс восстановления иона шестивалентного хрома ионом одновалентной ртути (в присутствии роданида) несомненно наблюдается, причем титрование заканчивается большим скачком потенциала. Однако последний наступает не всегда точно в эквивалентной точке, в процессе титрования образуется осадок основного ацетата трехвалентного хрома, установка потенциала замедляется и в связи с этим результаты получаются повышенными. Повышение кислотности раствора свыше 1 н (для ускорения осаждения) привело к колеблющимся результатам, а именно интервал оптимальной концентрации роданида оказался ограниченным (см. табл. 1).

Исходя из всего вышесказанного, мы пришли к заключению, что определение хрома меркурометрическим методом осуществимо только через промежуточные реакции. В качестве таковых при определении шестивалентного хрома обычно применяются: 1) восстановление иодидом, 2) восстановление солью Мора. В первом случае выделившийся свободный иод пришлось бы титровать нитратом закиси ртути, вместо тиосульфата; во втором случае определение по иодному следовало закончить меркурометрическим определением трехвалентного железа (образующегося в результате реакции окисления).

Сначала была применена реакция промежуточного восстановления бихромата иодидом, в присутствии сильной кислоты. Выделив-

Таблица 1

Результаты меркурометрического определения хрома в
уксуснокислом растворе

	Взято $K_2Cr_2O_7$ в г	Найдено $K_2Cr_2O_7$ в г	%, ошибки	Количество присутствующ. NH_4CNS в г
1	0,02451	0,02373	- 3,18	1,20
2	0,02451	0,02430	- 0,85	0,80
3	0,02451	0,02454	+ 0,12	0,80
4	0,02451	0,02444	- 0,28	0,80
5	0,0432	0,03435	- 0,09	0,80
6	0,02451	0,03388	+ 38,2	0,40

шийся иод титровался, после добавления роданида, нитратом закиси ртути аналогично тому, как это делалось при установке титра $Hg_2(NO_3)_2$ [2].

Применение этого варианта к малым количествам хрома показало, что в этом случае регулирование количества добавляемого иодида становится затруднительным, так как избыток иодида, остающийся в растворе после завершения реакции восстановления, вызывает излишнюю затрату рабочего раствора. При установке титра раствора нитрата закиси ртути количество добавляемого иодида легко регулировать, так как на титрование берется известное количество раствора бихромата. При работе с растворами с неизвестным содержанием хрома точная регулировка становится невозможной.

Для потенциометрического варианта присутствие избытка иодида не имеет значения, так как длительность процесса титрования, вернее: медленное добавление рабочего раствора одновалентной ртути обеспечивает правильные результаты и образования Hg_2I_2 не наблюдается.

Второй вариант, с применением промежуточной реакции восстановления солью Мора, обещал положительные результаты, т. к. в данном случае все сводилось к определению трехвалентного железа, образующегося в результате реакции:



Кроме того, последний вариант имел следующие преимущества:

1) Определение CrO_4^{2-} осуществлялось прямым методом, а не по разности, как это обычно делается при применении этого варианта в перманганатометрическом методе определения CrO_4^{2-} .

2) Вместо перманганата применяется более стабильный раствор $Hg_2(NO_3)_2$, титр которого не требует систематической проверки.

3) Титр соли Мора также не требуется устанавливать, т. к. он не нужен при расчетах (при неизменном условии, что применяемая соль Мора не содержит трехвалентного железа).

Таким образом, определение сводилось к следующему: к точно отмеренному объему раствора $K_2Cr_2O_7$ прибавлялись 5 мл насыщенного на холоду свежеприготовленного раствора соли Мора или, что еще лучше, 1 г соли, растворенной предварительно в 50—100 мл воды. Затем, по добавлении 5 мл 5н. H_2SO_4 смесь разбавлялась водой до объема в 200—250 мл. К полученному раствору добавлялись 10—15 мл 40% раствора роданида аммония, после чего раствор титровался нитратом закиси ртути до обесцвечивания железороданидного комплекса.

Полученная потенциометрическим методом кривая титрования ничем не отличается от полученных ранее кривых титрования трехвалентного железа (см. рис. 3), а о точности полученных результатов можно судить по данным таб. 2, где одновременно приведены результаты визуальных и потенциометрических титрований.

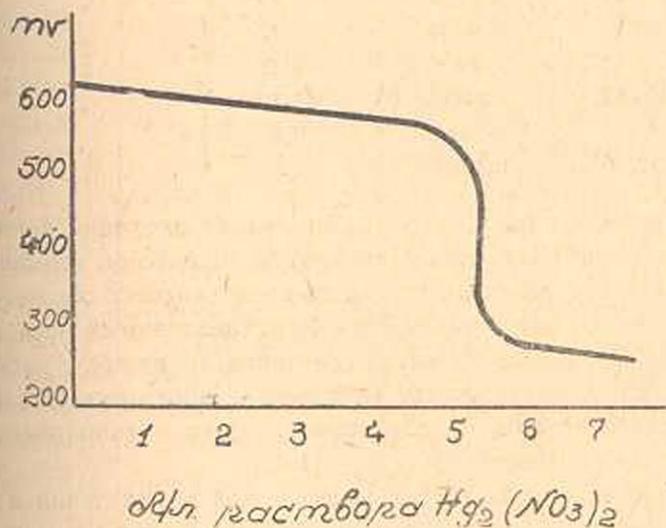


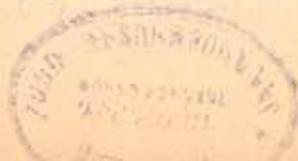
Рис. 3

Данные таблицы говорят о том, что этот вариант меркурометрического определения хрома приводит к достаточно точным результатам, что несомненно имеет практический интерес, т. к.:

1) позволяет широко варьировать количества определяемого шестивалентного хрома;

2) делает возможной разработку визуального меркурометрического определения хрома;

3) аналогичным путем становится осуществимым меркурометрическое определение ряда окислителей, которые количественно восстанавливаются солью Мора, с образованием эквивалентного количества Fe^{2+} .



Результаты меркурометрического определения хрома, после предварительного восстановления его солью Мора

	Взято $K_2Cr_2O_7$ в г	Найдено $K_2Cr_2O_7$ в г	% ошибки	Примечание
1	0,01471	0,01475	+0,27	Потенциометр. вариант
2	0,02451	0,02448	-0,12	" "
3	0,04013	0,04021	+0,20	" "
4	0,04013	0,04017	+0,10	" "
5	0,07353	0,07350	-0,04	" "
6	0,07353	0,07353	$\pm 0,00$	" "
7	0,01471	0,01474	+0,20	Визуальный вариант
8	0,01471	0,01476	+0,34	" "
9	0,02452	0,02452	$\pm 0,00$	" "
10	0,02452	0,02454	$\pm 0,08$	" "
11	0,03922	0,03920	-0,05	" "
12	0,04013	0,04020	+0,17	" "
13	0,04013	0,04020	+0,17	" "
14	0,04013	0,04017	+0,10	" "
15	0,12280	0,12280	+0,08	" "
16	0,12280	0,12280	$\pm 0,00$	" "

Следовало ожидать, что указанные определения возможно будет осуществить визуальным вариантом. Поэтому, описанным способом, меркурометрически, кроме шестивалентного хрома, были определены следующие окислители: 1) пятивалентный ванадий, 2) семивалентный марганец, 3) четырехвалентный церий, 4) персульфат-ион. Кроме того, аналогичным способом удалось разработать меркурометрическое визуальное определение меди в дополнение к ранее описанному потенциометрическому [1].

Ниже приводятся детали упомянутых определений и полученные результаты. Кривые потенциометрического титрования для каждого из перечисленных случаев не приводятся, так как во всех случаях мы имеем дело с титрованием иона трехвалентного железа, и кривая не отличается от кривой, приведенной на рис. 3.

Меркурометрическое определение ванадия

В качестве исследуемого раствора применялся 0,1 н раствор метаванадата аммония, титр которого устанавливался потенциометрически, сульфатом закиси железа.

Для начала были поставлены опыты потенциометрического титрования ванадия методом, описанным выше, т. е. с применением промежуточной реакции восстановления пятивалентного ванадия солью Мора. $VO_5^- + Fe^{2+} + 4H^+ = Fe^{3+} + VO^{2+} + 2H_2O$.

При титровании трехвалентного железа, образующегося в результате этой реакции, обесцвечивание железороданидного комплекса наблюдалось одновременно со скачком потенциала.

Наличие иона четырехвалентного ванадия не мешает визуальному определению конца реакции, так как свойственный указывному иону голубой цвет при сильном разбавлении, почти не заметен.

Данные, полученные, как потенциометрическим, так и визуальным способом, приведены в таблице 3.

Как видно из приведенных данных, меркурометрическое определение ванадия вышеописанным вариантом приводит к достаточно точным результатам.

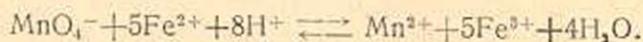
Таблица 3

Результаты меркурометрического определения ванадия

	Взято NH ₄ VO ₃ , в г	Найдено NH ₄ VO ₃ , в г	% ошибки	Примечание
1	0,02082	0,02080	-0,10	Потенциометр. вариант
2	0,02936	0,02942	+0,20	" "
3	0,04166	0,04166	±0,00	" "
4	0,04686	0,04683	-0,06	" "
5	0,06248	0,06220	-0,45	" "
6	0,08323	0,08320	-0,10	" "
7	0,08540	0,08520	-0,23	" "
8	0,15430	0,15400	-0,20	" "
9	0,03123	0,03105	-0,57	Визуальный вариант
10	0,05207	0,05190	-0,33	" "
11	0,05207	0,05210	+0,06	" "
12	0,07990	0,07985	-0,06	" "
13	0,09903	0,09900	-0,03	" "
14	0,09903	*0,09940	+0,37	" "

Меркурометрическое определение марганца

Семивалентный марганец титровался нами как непосредственно, так и после предварительного восстановления его солью Мора, согласно реакции:



Образуемое трехвалентное железо титруется далее согласно описанному выше.

Результаты, полученные первым вариантом, приводятся нами в отдельном сообщении. Здесь же мы приводим данные, касающиеся меркурометрического определения семивалентного марганца после предварительного его восстановления солью Мора.

Исследуемый раствор $KMnO_4$ устанавливался по гарантированному оксалату натрия. Условия титрования ничем не отличались от описанных выше условий титрования хрома. Полученные результаты приведены в виде табл. 4 и свидетельствуют о применимости описанного варианта меркурометрического определения марганца.

Таблица 4

Результаты меркурометрического определения марганца

	Взято $KMnO_4$ в г	Найдено $KMnO_4$ в г	% ошибки	Примечание
1	0,00948	0,00945	-0,32	Визуальный вариант
2	0,00948	0,00948	$\pm 0,00$	" "
3	0,01580	0,01582	+0,13	" "
4	0,01580	0,01578	-0,13	" "
5	0,01580	0,01584	+0,25	" "
6	0,02275	0,02273	-0,09	" "
7	0,02402	0,02390	-0,50	" "
8	0,03150	0,03134	-0,50	" "
9	0,03150	0,03160	+0,31	" "
10	0,03150	0,03150	$\pm 0,00$	" "
11	0,04740	0,04744	+0,10	" "

Меркурометрическое определение церия

При непосредственном титровании четырехвалентного церия нитратом закиси ртути пришлось убедиться, что в данном случае меркурометрическое прямое определение церия невозможно.

Следовательно в отношении к церию вариант с предварительным восстановлением солью Мора приобретает практический интерес, поскольку это наиболее распространенный способ [4] его объемного определения. Как известно, церий определяют восстанавливая его избытком титрованного раствора соли Мора, излишек последней определяя перманганатометрически. Заменяя описанное определение меркурометрическим определением образующегося в растворе Fe^{3+} , мы надеялись получить более точные результаты.

Испытуемый раствор церия готовился из гарантированного препарата и титр его устанавливался потенциометрически оксалатом натрия, в присутствии катализатора хлористого нода [5]. Титрование церия нитратом закиси ртути осуществлялось после добавления соли Мора как потенциометрически, так и визуально. Результаты сведены в табл. 5.

Данные таблицы подтверждают применимость описываемого способа определения церия.

Таблица 5

Меркурометрическое определение церия

	Взято CeO ₂ в г	Найдено CeO ₂ в г	% ошибки	Примечание
1	0,0142	0,0143	+0,70	Потенциометр. вариант
2	0,0284	0,0283	-0,35	" "
3	0,0284	0,0283	-0,35	" "
4	0,0426	0,0427	+0,23	Визуальный вариант
5	0,0142	0,0142	±0,00	" "
6	0,0284	0,0282	-0,70	" "
7	0,0426	0,0426	±0,00	" "
8	0,0568	0,0570	+0,35	" "

Меркурометрическое определение персульфат-иона

В качестве исследуемого раствора был применен 0,1 н. раствор персульфата калия, титр которого был установлен иодометрически [6].

Для меркурометрического определения S₂O₈²⁻ точно отмеренный объем испытуемого раствора восстанавливался солью Мора и затем полученное трехвалентное железо титровалось меркурометрически в условиях, приведенных выше:



Полученные данные собраны в таблице 6.

Таблица 6

Меркурометрическое определение персульфат-иона

	Взято K ₂ S ₂ O ₈ в г (иодометр.)	Найдено K ₂ S ₂ O ₈ в г	% ошибки	Примечание
1	0,0445	0,0443	-0,45	Визуальный вариант
2	0,0445	0,0448	+0,67	" "
3	0,0445	0,0443	-0,45	" "
4	0,0742	0,0740	-0,26	" "
5	0,1129	0,1126	-0,26	" "
6	0,1039	0,1041	+0,19	" "
7	0,1485	0,1480	-0,37	" "
8	0,1485	0,1479	-0,40	" "
9	0,1485	0,1478	-0,47	" "
10	0,2228	0,2212	-0,72	" "

Приведенные данные свидетельствуют о том, что определение S₂O₈²⁻-иона меркурометрическим методом приводит к достаточно точным результатам.

Реркуроретрическое определение меди

Для меркуроретрического определения применялся раствор сульфата меди, полученный растворением гарантированного препарата электролитической меди в азотной кислоте, избыток которой удалялся выпариванием с серной кислотой.

Ход определения и в данном случае был аналогичен определению шестивалентного хрома. К точному отмеренному раствору сульфата меди прибавлялась серная кислота с таким расчетом, чтобы общая концентрация ее стала равной 0,1 н. Далее, по прибавлении 5 мл насыщенного на холоду раствора соли Мора, испытуемый раствор разбавлялся водой до объема в 200—250 мл. К приготовленному таким способом раствору прибавлялся 10 мл 40% раствора роданида аммония и далее титрование осуществлялось обычным способом, медленным добавлением раствора $Hg_2(NO_3)_2$, при сильном помешивании.

Полученные результаты приведены в таблице 7.

Таблица 7

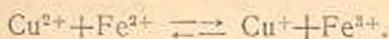
Реркуроретрическое определение меди

	Взвто Cu в г	Найдено Cu в г	% ошибки	Примечание
1	0,0254	0,0255	+0,39	Визуальный вариант
2	0,0254	0,0254	±0,00	" "
3	0,0317	0,0318	+0,31	" "
4	0,0333	0,0336	+0,90	" "
5	0,0444	0,0442	-0,45	" "
6	0,0502	0,0503	+0,20	" "
7	0,0510	0,0509	-0,20	" "
8	0,0568	0,0568	±0,00	" "
9	0,0635	0,0633	-0,31	" "
10	0,0762	0,0762	±0,00	" "

При рассмотрении таблицы нетрудно убедиться, что и в этом случае точность определения вполне удовлетворительная.

Таким образом, данным вариантом меркуроретрического восстановления двухвалентной меди создается возможность визуального определения, что, как известно, еще не было разрешено ранее описанным вариантом [1].

Одновременно следует отметить и тот интересный факт, что двухвалентное железо восстанавливает двухвалентную медь, несмотря на отсутствие должной разницы в редоксипотенциалах упомянутых двух систем, т. е. в данном случае количественно протекает реакция:



Указанное явление следует объяснить опять таки присутствием роданид-иона, который в данном случае не только участвует в реакции восстановления, осуществляемой одновалентной ртутью, но и обеспечивает сдвиг вышеприведенного равновесия слева направо в ту сторону образования: 1) труднорастворимого осадка роданида одновалентной меди и 2) железороданидного комплекса.

В ы в о д ы

1. Установлено, что процесс восстановления шестивалентного хрома нитратом закиси ртути, даже при высокой кислотности, не имеет места.

2. Указанную реакцию невозможно осуществить и в присутствии роданида, т. к. CrO_4^{2-} восстанавливается роданидом еще до прибавления раствора одновалентной ртути. Замена минеральной кислоты уксусной устраняет это явление, но приводит к практически невозпроизводимым результатам.

3. Показано, что меркурометрическое восстановление шестивалентного хрома осуществимо через промежуточную реакцию его восстановления с помощью двухвалентного железа. Образующееся в эквивалентном количестве трехвалентное железо титруется далее в присутствии роданида нитратом закиси ртути.

4. Показана возможность визуального и потенциометрического определения предложенным вариантом как иона шестивалентного хрома, так и пятивалентного ванадия, семивалентного марганца, четырехвалентного церия, персульфат-иона и иона двухвалентной меди.

Ереванский Государственный университет
имени В. М. Молотова

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян—Изв. АН Арм. ССР (физ.-мат., естеств. и тех. науки), III, №7, 1950.
2. В. М. Тараян и А. А. Арутюнян—Там же, III, № 7, 1950.
3. В. С. Сырокомский и В. Б. Авилов—Завод-лаборатория, т. XVI, № 1, 11, 1950.
4. F. Metzger—J. Am. Chem. Soc., 31, 523—525, 1909.
5. И. Кольцов и Н. Фурман—Потенциометрическое титрование. ОНТИ—Химтеоретиздат, Ленинград, 1935, стр. 227.
6. И. Кольцов—Объемный анализ, т. II, Госхимтехиздат, Ленингр. отд., 1932, стр. 393.
7. E. Müller—Ztschr. f. anal. Chemie, 52, 195, 299, 1913.

Վ. Մ. Թառայան

ՄԵՐԿՈՒՐՈՍԵՏՐԻԱՆ ՈՐՊԵՍ ԾԱՎԱԼԱՅԻՆ ԱՆԱԼԻՋԻ ՌԵԴՈՒԿՏՈՄԵՏ-
ՐԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿ

Հ ա ղ ո ր ղ ու մ III

Առաջին և երկրորդ հազարդուսներում ցույց է տրված, որ մերկուրոմետրիան որպես ծախսային անալիզի սեղանկամետրական կզանակ կարող է կիրառվել եռալայնոտ երկաթը և երկվալնոտ պղինձը որոշելու համար: Տվյալ հազարդումը նվերված է քրոմի, վանադիումի և մի շարք ուրիշ իոնների մերկուրոմետրական որոշմանը:

Փորձնական ճանապարհով հաստատված է, որ վեցավալենտ քրոմի սեղուցումը միավալենտ անդիլի նիտրատով տեղի չի ունենում նույնիսկ քարձր թթվաթթվան ղեպքում: Այնուհետև, նշված սեղուցման սեակցիան հնարավոր չէ իրազործել նաև սողանի իոնի ներկայութեամբ, քանի որ CrO_4^{2-} -ը սողանի իոնից սեղուցվում է ղեռես անդիլի նիտրատ ավելացնելուց առաջ:

Անօրգանական թթուների փոխարինումը քաղախաթթվով վերացնում է այդ երկվալթը, սակայն արդյունքները գորձնականորեն վերարտադրելի չեն:

Ազդացուցված է, որ վեցավալենտ քրոմը երկվալենտ երկաթով սեղուցելու և համարժեք քանակութեամբ անջատված եռավալենտ երկաթը միավալենտ անդիլի նիտրատով սողանի իոնի ներկայութեամբ տիտրելու միջանկյալ սեակցիայով հնարավոր է իրազործել վեցավալենտ քրոմի սեղուցումը մերկուրոմետրական սեակցիայի միջոցով:

Մշակված են առաջարկված որոշման վիզուալ և պոտենցիոմետրական վարիանտներն ինչպես վեցավալենտ քրոմի, այնպես էլ հինգավալենտ վանադիումի, յոթավալենտ մանգանի, քառավալենտ ցերիումի, երկվալենտ պղինձի և պերսուլֆատ-իոնի համար: