

В. М. Тараян

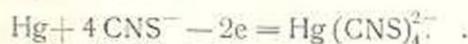
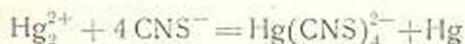
## Меркурометрия, как редуктометрический метод объемного анализа

### ✓ Сообщение IV. Механизм реакции меркурометрического восстановления

В ранее опубликованных нами работах [1, 2, 3, 4, 5] была показана возможность меркурометрического восстановления ряда окислителей. При широком применении вновь разрабатываемого метода, необходимо ясно представить себе механизм лежащих в его основе реакций. Поэтому данная статья посвящена разъяснению реакций, которые делают возможным применение меркурометрии в качестве редуктометрического метода.

Нормальный потенциал системы  $2\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+} = 0,91$  в. Следовательно, нельзя было ожидать, что раствор меркуронитрата может служить восстановителем в широком смысле этого слова. Полученные нами экспериментальные данные вполне подтвердили наши предположения, и число окислителей, непосредственно реагирующих с указанным восстановителем, оказалось ограниченным. Так, реагируя с семивалентным марганцем, трехвалентным золотом, четырехвалентным церием, меркуронитрат не восстанавливает окисного железа, окисной меди, шестивалентного молибдена.

Во всех подобных случаях, когда меркуронитрат непосредственно не реагировал с окислителем, восстановление проводилось в присутствии роданида, сдвигающего равновесие в желаемую сторону, согласно реакции:



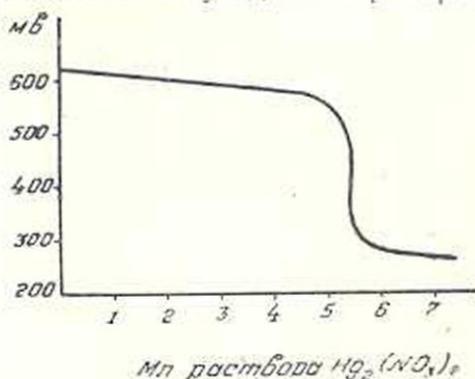
Восстанавливающее действие меркуросолей в присутствии роданида может быть объяснено в первую очередь стойкостью роданидного комплекса двухвалентной ртути. В связи с этим в присутствии избытка роданида меркуросоль будет распадаться согласно вышеприведенной схеме, а образующаяся металлическая ртуть будет окисляться до двухвалентной за счет определяемого окислителя и в свою очередь также переходить в стабильный роданидный комплекс.

При таком представлении механизма реакции меркурометрического восстановления преобладающее значение должны иметь реакции комплексообразования. Следовательно, если это представление правильно, то и другие анионы, кроме роданида, способные образовывать с ионом двухвалентной ртути комплексы аналогичной стабильности, позволят применить нитрат одновалентной ртути в качестве восстановителя. Поэтому необходимо было исследовать восстанавливающее действие солей одновалентной ртути в присутствии различных галогенидов и сравнить их действие с константой стойкости комплексных солей двухвалентной ртути с соответствующими галогенидами. Восстановление наиболее успешно должно было происходить при применении того галогенида калия, который приводит к образованию более стойкого комплекса с наименьшей константой распада. Иначе говоря, восстановление в присутствии иодида должно было протекать быстрее и полнее, без затраты избытка нитрата закиси ртути, чем в случае с бромидом или роданидом. С другой стороны, восстановление в присутствии роданида и бромида должно было протекать одинаково, так как константы распада соответствующих комплексов одного порядка [6].

$$1) \frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{I}^-]^4}{[\text{HgI}_4^{2-}]} = 5 \cdot 10^{-31}; \quad 2) \frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{CNS}^-]^4}{[\text{Hg}(\text{CNS})_4^{2-}]} = 1 \cdot 10^{-22};$$

$$3) \frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{Br}^-]^4}{[\text{HgBr}_4^{2-}]} = 2,2 \cdot 10^{-22}.$$

В действительности же наши опыты не подтвердили этого. В этом можно убедиться при сравнении кривых потенциометрического титрования полученных при титровании нитратом закиси ртути:



Фиг. 1. Кривая титрования окисного железа меркуронитратом (в присутствии роданида)

- 1) трехвалентного железа в присутствии роданида (фиг. 1),
- 2) трехвалентного железа в присутствии бромида (фиг. 2).

Из приведенного на фиг. 1 графика ясно видно, что процесс восстановления трехвалентного железа в присутствии роданида несомненно имеет место, причем следует отметить, что скачок потенциала наступает в эквивалентной точке.

Второй пример, приведенный в виде графика на фиг. 2, говорит об обратном: по ходу кривой можно свободно прийти к заклю-

чению, что восстановление трёхвалентного железа в присутствии большого избытка бромида не наблюдается\*.

А между тем, если сдвиг равновесия в основном обусловливается реакцией комплексообразования, то нужно было ожидать, как в случае с роданидом, одинаковый результат, ибо константы устойчивости образующихся меркурикомплексов одного порядка (см. выше). Далее было исследовано влияние хлорида на распад меркуросолей. Результаты опыта были аналогичны тем, которые были получены для бромидов.

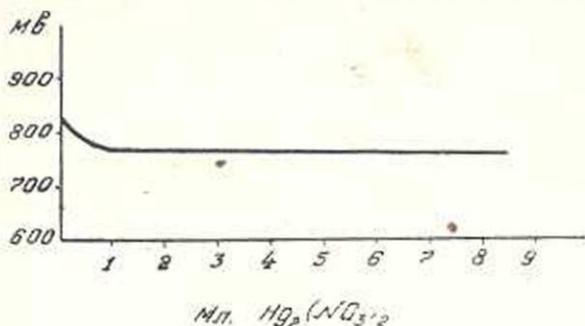
При исследовании влияния иодидов на распад меркуросоли, титрование окисного железа было заменено титрованием иода в присутствии избытка иодида, так как добавление последнего к окисному железу вызвало бы реакцию:  $2\text{Fe}^{3+} + \text{I}^- = 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$ .

На фиг. 3 приведена кривая потенциометрического титрования иода меркуронитратом в присутствии избытка иодида. Эта кривая подтверждает наличие процесса восстановления иода в иод-ион, однако скачок потенциала наблюдается с опозданием после затраты избытка титрующего реактива, причем в исследуемом растворе ясно заметно наличие зеленовато-желтого осадка  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ .

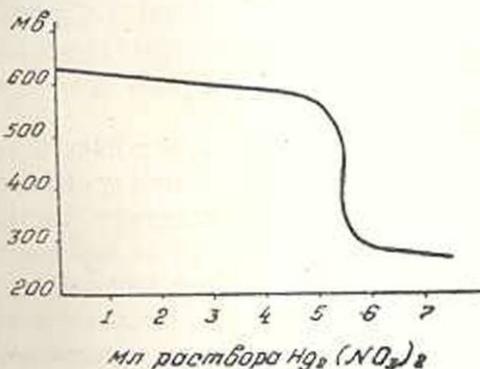
Повторение этого титрования с добавлением некоторого количества роданида привело к совершенно другим результатам. В отличие от предыдущего опыта, результаты титрования иода при одновременном присутствии иодида и роданида привели к точным результатам, т. е. скачок потенциала наблюдался точно в эквивалентной точке.

Таким образом присутствие роданида оказалось необходимым как для количественного восстановления железа, так и для количественного восстановления иода в иодид.

\* К сказанному следует добавить, что с самого начала титрования наблюдалось образование осадка  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ .



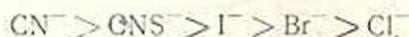
Фиг. 2. Кривая титрования окисного железа меркуронитратом (в присутствии бромида)



Фиг. 3. Кривая титрования окисного железа меркуронитратом (в присутствии иодида)

На основании всего вышесказанного можно прийти к выводу, что в процессе восстановления нитратом закиси ртути стойкость образующегося комплекса двухвалентной ртути имеет несомненное, но не исключительное и решающее значение.

К аналогичному выводу, на основании своих исследований, пришел и Я. Фиалков [7—11]. По силе разлагающего действия на меркуросоли, Я. Фиалков располагает анионы-комплексобразователи в следующий ряд:



т. е. при экспериментальной проверке оказалось, что:

- 1) иод-ион разлагает меркуросоли слабее родан-иона и
- 2) хотя константы распада  $\text{Hg}(\text{CNS})_4^{2-}$  и  $\text{HgBr}_4^{2-}$  весьма близки, все же  $\text{CNS}^-$  — ион разлагает меркуросоли при значительно меньшей концентрации и избытке, чем  $\text{Br}^-$  — ион.

Таким образом, результаты наших опытов подтверждают данные, ранее полученные Я. Фиалковым.

В связи со всем сказанным становится необходимым объяснить, какие же факторы, действуя одновременно с реакцией комплексообразования, нарушают количественный распад меркуросоли (случай с иодидом) или же, почему распад меркуросоли не имеет места (случай с бромидом).

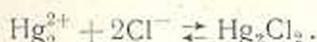
В качестве подобного фактора следует обратить внимание на произведение растворимости, образующейся в результате обменной реакции меркуросоли и обсудить, в каком из рассмотренных примеров, пользуясь соответствующей комплексообразующей средой, возможно устранить реакцию осаждения.

Известно, что поведение комплексных солей при реакциях осаждения определяется главным образом соотношением между величинами константы неустойчивости комплекса и произведением растворимости осаждаемого соединения. Чем больше константа неустойчивости и чем меньше произведение растворимости, тем больше оснований ожидать, что осадок образуется, и наоборот.

Подобные случаи часто встречаются в практике химического анализа. В таких случаях теоретическое решение вопроса о степени продвижения процессов, протекающих с участием комплексных ионов, облегчается тем, что реакции, протекающие с участием малорастворимых электролитов и комплексных ионов, представляют собою равновесные процессы. Направление и степень продвижения последних предпрещается константой равновесия, дающей количественное представление о степени продвижения процесса. Иначе говоря, при добавлении того или иного иона необходимо рассчитать — в какую сторону вероятность сдвига равновесия  $\text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}$  наибольшая, будет ли образовываться осадок соответствующей труднорастворимой меркуросоли или же равновесие будет практически полностью сдвинуто вправо под влиянием реакции комплексообразования.

Перейдем вновь к рассмотренным выше примерам.

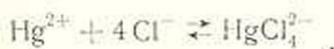
При добавлении хлор-иона к раствору меркуросоли, в первую очередь образуется осадок меркурохлорида и мы, следовательно, имеем дело со следующим равновесием



Произведение растворимости этого осадка равно:

$$[\text{Hg}_2^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 = \text{Pr}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 2 \cdot 10^{-18}. \quad (1)$$

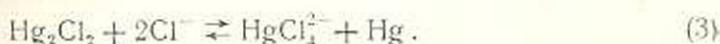
С другой стороны известно, что ртути-ион образует с хлор-ионом стабильный комплекс:



с константой неустойчивости:

$$\frac{[\text{Hg}^{2+}] [\text{Cl}^-]^4}{[\text{HgCl}_4^{2-}]} = K = 6 \cdot 10^{-17}. \quad (2)$$

В растворе, содержащем меркуросоль и хлор-ион (в избытке), устанавливается равновесие:



Последнее равновесие и является показателем того, насколько легко распадается меркурохлорид в присутствии избытка хлор-иона. Равновесие (3) обуславливается двумя предыдущими — (1) и (2), поэтому константу этого равновесия можно вычислить, разделив (1) на (2):

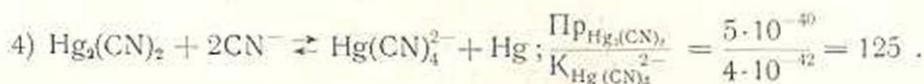
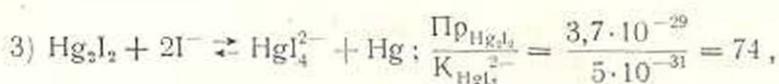
$$\frac{[\text{Hg}_2^{2+}] [\text{HgCl}_4^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2} = \frac{\text{Pr}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}{K_{\text{HgCl}_4^{2-}}} = \frac{2 \cdot 10^{-18}}{6 \cdot 10^{-17}} \approx 3 \cdot 10^{-2}.$$

Последнее выражение говорит о том, что константа равновесия рассматриваемой реакции находится в определенной зависимости от величины произведения растворимости труднорастворимого осадка и константы неустойчивости образующегося комплексного иона. Численная величина для указанной константы равна  $3 \cdot 10^{-2}$ , поэтому становится понятным, почему осадок  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  переходит в комплекс в незначительной степени.

Применение аналогичных расчетов к другим рассмотренным выше случаям привело к следующим значениям константы равновесия для каждой из них:

$$1) \text{Hg}_2\text{Br}_2 + 2\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{HgBr}_4^{2-} + \text{Hg}; \quad \frac{\text{Pr}_{\text{Hg}_2\text{Br}_2}}{K_{\text{HgBr}_4^{2-}}} = \frac{5,5 \cdot 10^{-23}}{2,2 \cdot 10^{-22}} = 0,25,$$

$$2) \text{Hg}_2(\text{CNS})_2 + 2\text{CNS}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{CNS})_4^{2-} + \text{Hg}; \quad \frac{\text{Pr}_{\text{Hg}_2(\text{CNS})_2}}{K_{\text{Hg}(\text{CNS})_4^{2-}}} = \frac{3 \cdot 10^{-20}}{1 \cdot 10^{-22}} = 300,$$



Разумеется, рассчитанные нами значения констант равновесия имеют приблизительный характер, так как приведенные в литературе значения величин произведения растворимости осадков и констант неустойчивости комплексных ионов большой точности не гарантирует (точное определение этих констант экспериментально трудно осуществимо). Тем не менее приведенные теоретические расчеты хорошо поясняют, почему бромид и хлорид не могут служить разлагающими комплексообразователями для меркуросолей.

Из приведенных примеров также видно, что распад меркуросолей при добавлении соответствующих анионов-комплексообразователей может протекать количественно только в том случае, когда произведение растворимости труднорастворимой меркуросоли достаточно велико по отношению к константе распада соответствующего меркурикомплекса, что создает условия для течения процесса распада (роданид, цианид и иодид-ионы). Наоборот, малое значение константы произведения растворимости меркуросоли по сравнению со значением константы распада меркурикомплекса приводит к образованию осадка, не растворяющегося полностью даже в присутствии большого избытка аниона комплексообразователя (хлорид и бромид-ионы).

Для практического применения всего вышесказанного важно отметить, что если необходимо сдвинуть равновесие  $\text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}$  вправо, т. е. если необходимо способствовать выделению металлической ртути с одновременным связыванием иона  $\text{Hg}^{2+}$  в прочный комплекс и использовать меркуросоли в качестве восстановителей, то этот процесс можно обеспечить применением в первую очередь в качестве разлагающего аниона роданид. Цианид применим, очевидно, только к нейтральным растворам, что, следовательно, исключает его применение в широкой аналитической практике.

### В ы в о д ы

1. Исследовано влияние различных анионов-комплексообразователей на сдвиг равновесия  $\text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}$  вправо, т. е. на распад меркуросоли.

2. Показано, что количественный распад меркуросоли имеет место при взаимодействии меркуросоли с роданидом.

3. В присутствии бромида и хлорида упомянутое равновесие сдвигается влево, т. е. образуется осадок  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  и  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

4. Показано, что с помощью теоретически рассчитанных констант равновесия для реакции



можно объяснить, почему в отдельных случаях образуется осадок меркуросоли или, наоборот, почему меркуросоль разлагается с образованием ртути и меркуриокомплекса.

5. Величина константы равновесия упомянутой реакции обуславливается соотношением величины произведения растворимости меркуросоли и константой распада образующегося меркуриокомплекса:

$$K = \frac{P_{\text{Hg}_2\text{X}_2}}{K_{\text{HgX}_4^{2-}}}$$

Ереванский государственный университет

Поступило 20 III 1952

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Тараян В. М. Известия Академии наук Армянской ССР (серия ФМЕТ наук), том III, № 7, 1950.
2. Тараян В. М. и Арутюнян А. А. Известия Академии наук Армянской ССР, (серия ФМЕТ наук), том III, № 7, 1950.
3. Тараян В. М. Известия Академии наук Армянской ССР (серия ФМЕТ наук), том III, № 8, 1950.
4. Тараян В. М. и Овсепян Е. Н. Заводская лаборатория, том XVII, № 5, 1951.
5. Тараян В. М. и Овсепян Е. Н. Заводская лаборатория, том XVIII, № 9, 1952.
6. Тредвелл-Голл. Качественный анализ. Госхимиздат, 1946, стр. 42.
7. Фиалков Я. А. Журнал общей химии, том I, вып. 10, 1931.
8. Fialkow I. A. Zeitsch. allg. anorg. chemie **205**, 236 (1932).
9. Фиалков Я. А. и Човник Н. Г. Записки АН УССР, 1, 223 (1934).
10. Фиалков Я. А. и Човник Н. Г. Журнал общей химии, **5**, 631 (1935).
11. Фиалков Я. А. Записки Института химии Академии наук УССР, т. III, в. 4, 19 6, стр. 563.
12. Лурье Ю. Ю. Расчетные и справочные таблицы для химиков. Госхимиздат, 1947, стр. 203.

Վ. Մ. Թառայան

### ՄԵՐԿՈՒՐՈՄԵՏՐԻԱՆ ՈՐՊԵՍ ԾԱՎԱԼԱՅԻՆ ԱՆԱԼԻԶԻ ՌԵԴՈՒԿՏՈՄԵՏՐԻԿ ԵՂԱՆԱԿ

Հաղորդում IV. Մերկուրոմետրիկ վերականգնման նեակցիայի մեխանիզմը

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Մերկուրոմետրիան արպես սեղուկամետրիկ եղանակ լայնորեն կիրառելու համար անհրաժեշտ էր պարզել մերկուրոմետրիկ վերականգնման նեակցիաների մեխանիզմը:

Ներկա հաղորդման մեջ բերված տվյալները հաստատում են, որ սնդիկի նիտրատի վերականգնող պոտենցիալը բարձրացնելու համար անհրաժեշտ է սոդանիդ-իոնի ներկայությունը: Ռոդանիդ-իոնը յոդ կամ բրոմ իոնով փոխարինելու դեպքում վերականգնումը մերկուրոաղերի միջոցով կամ բուլբուլին տեղի չի ունենում, կամ բերում է ոչ քանակական արդյունքներ:

Մերկուրոմետրիկ վերականգնման սեպտաների քանակական ընթացքի հիմնական պատճառը հանդիսանում է գոյացող սնդիկի սոդանիդի լրիվ քայքայումը համաձայն հետևյալ սեպտայի:



Բերված սեպտայի հավասարակշռության կոնստանտը պայմանավորվում է մերկուրոաղի լուծելիության արտադրյալի և մերկուրի-կոմպլեքսի քայքայման կոնստանտի հարաբերությամբ՝

$$K = \frac{\text{Pr}_{\text{HgX}_2}}{K_{\text{HgX}_2^-}}$$

Նշված կոնստանտը թույլ է տալիս տեսականորեն հաշվել, թե որ անյոնի ազդեցությամբ սեպտան կզնա դժվարալուծ մերկուրոաղի գոյացմամբ և, ընդհակառակը, որ անյոնի դեպքում կզոյանա համապատասխան մերկուրի-կոմպլեքսը: