

В. М. Тараян и Л. А. Элиазян

Влияние рН на потенциал ртутного электрода в растворе меркуросоли

Ранее было изучено влияние комплексообразователей и, в частности, роданида на потенциал ртутного электрода в растворах меркуросолей [1]. Последние нашли себе широкое применение в редуктометрии и поэтому необходимо было выяснить также влияние кислотности на потенциал ртутного электрода в указанных растворах.

Известно, что в кислых растворах, где гидролиз меркуросолей еще не имеет места, потенциал ртутного электрода является функцией концентрации меркуроиона. Однако соли ртути легко гидролизуются, поэтому гидролиз начинается уже при сравнительно низких значениях рН, в момент, когда концентрация ионов ртути и гидроксила достигает значения произведения растворимости соответствующей гидроокиси. Так, например, для 0,01 М раствора меркуросоли, гидролиз (теоретически) должен начаться при значениях рН:

$$\text{PrHg}_2\text{O} [\text{Hg}_2^{2+}, 2\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-24} \quad [2]$$

отсюда

$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{1,8 \cdot 10^{-24}}{10^{-2}} = 1,8 \cdot 10^{-22}; \quad [\text{OH}^-] = 1,35 \cdot 10^{-11}$$

и $\text{pH} \approx 3,10$.

$\text{Hg}_2(\text{OH})_2^{2+}$ весьма неустойчива и равновесие $\text{Hg}_2(\text{OH})_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ сильно смещено вправо, и поэтому осаждается практически нерастворимая в воде Hg_2O .

Последняя, в свою очередь, постепенно распадается на HgO и металлическую ртуть. При нагревании или интенсивном освещении, а также в присутствии избытка щелочи распад сильно ускоряется*.

Образующаяся при гидролизе окись ртути слабо растворима и поэтому, подобно другим электродам типа металл—окись металла, ртутный электрод в растворе меркуросоли с повышением рН раствора будет менять свой потенциал, т. е. потенциал ртутного электрода станет функцией от рН. Пользуясь известной формулой [3].

$$\text{П} = \text{П}^\circ + \frac{0,0591}{2} \lg k_1 [\text{H}^+]^2,$$

* Исходя из вышесказанного, в дальнейших расчетах всюду имеется ввиду, что в момент установления равновесия в рассматриваемой системе образуется HgO .

$$\text{где } k_1 = \frac{\text{Пр}_{\text{м(ОН)}}}{K_w^2} = \frac{\text{Пр}_{\text{Hg(ОН)}}}{K_w^2},$$

а $\text{Пр}_{\text{HgO}}[\text{Hg}^{2+}, \text{ОН}^-] = 1,4 \cdot 10^{-26}$ [2] легко рассчитать значение потенциала ртутного электрода в растворе меркуросоли при различной рН (см. табл. 1).

Из приведенных в таблице 1 данных видно, что с повышением рН должно иметь место повышение восстановительного потенциала меркуросолей.

По-видимому аналогичным путем рассчитаны данные [4], на основании которых построена диаграмма, выражающая зависимость потенциала ртутного электрода от рН в растворах ртути-меркуросолей (см. рис. 1).

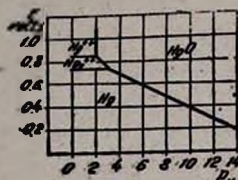


Рис. 1. Влияние рН на потенциал ртутного электрода (по Шарло).

Экспериментальных измерений упомянутых величин в литературных источниках обнаружить не удалось и поэтому целью настоящей работы является исследование влияния рН на потенциал ртутного электрода в растворах меркуросолей. Определение окислительно-восстановительного потенциала производилось на потенциометре ППТВ-1 с помощью ртутного электрода. Для этого на дно небольшого сосуда, в котором производились измерения, была налита возогнанная ртуть. Для контакта в ртуть была опущена платиновая проволока. В качестве электрода сравнения служил насыщенный каломельный электрод. Измерения рН производились с помощью того же потенциометра, стеклянным электродом (стекло Мак-Иннеса). Внутренний хлорсеребряный электрод был приготовлен согласно Пчелину [5]. В качестве нуля-инструмента был использован стрелочный гальванометр ($1^\circ = 0,09 \cdot 10^{-6}$ А). В цепь со стеклянным электродом включался усилитель с лампой типа 6Ж—1ж.

К исследуемому 0,06 н. раствору меркуронитрата (содержащему 0,06 г экв. HNO_3 на л) из бюретки добавлялся 1,0 н. раствор NaOH . После каждого добавления, по достижении постоянного значения измерялся потенциал как ртутного, так и стеклянного электрода.

Система не термостатировалась, так как для аналитических целей значения потенциала обычно отмечают с точностью до единицы во втором знаке.

Измерения производились в интервале значений рН 2—8. Образование черного осадка, содержащего смесь окиси ртути и металлическую ртуть, наблюдалось при значениях $\text{pH} \approx 3$, после чего равновесие устанавливалось очень медленно. Полученные данные сопоставлены с теоретически ожидаемыми* (см. табл. 1) и приведены в виде графика на рисунке 2.

* Для 0,06 н. раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ гидролиз, согласно теории, должен начаться при значении $\text{pH} \approx 2,74$. Поэтому для всех значений $\text{pH} < 2,74$ потенциал ртутного электрода был рассчитан согласно формуле:

Таблица 1
Зависимость потенциала ртутного электрода от pH ($t = 20^\circ$)

pH	Потенциал ртутного электрода		Отклонение от теории
	практические значения	теоретические расчетные значения	
1,93	0,75	0,75	—
2,20	0,75	0,75	—
2,40	0,75	0,75	—
2,89	0,73	0,75	-0,02
3,16	0,72	0,73	-0,01
3,25	0,70	0,72	-0,02
4,23	0,68	0,67	+0,01
5,27	0,63	0,60	+0,03
5,88	0,61	0,58	+0,03
6,60	0,60	0,53	+0,07
6,80	0,58	0,51	+0,07
7,00	0,57	0,50	+0,07
7,85	0,54	0,45	+0,09

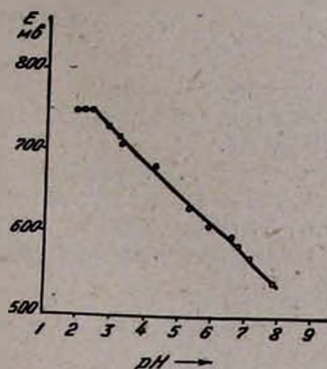


Рис. 2. Влияние pH на потенциал ртутного электрода.

Из вышеприведенного следует, что повышением pH также можно вызвать увеличение восстановительных свойств меркуросолей. Следовательно, меркуросоли могут быть применены в качестве восстановителей в щелочной среде

де при восстановлении окислителей, потенциал которых не зависит от pH, как, например, $K_3[Fe(CN)_6]$.

Ереванский государственный университет

Поступило 15 I 1958

Վ. Մ. Թառայան և Լ. Ս. Էլիազյան

ՄԵՐԿՈՒՐՈՒԼԵՐԻ ԼՈՒԺՈՒԹՅՆԵՐՈՒՄ ՍՆԴԻԿԱՅԻՆ ԷԼԵԿՏՐՈՂԻ ՊՈՏԵՆՑԻԱԼԻ ԿԱՌՈՒՄԸ ՔՔՎՈՒԹՅՈՒՆԻՑ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Մերկուրոսոլների լուծույթներում սնդիկային էլեկտրոդի պոտենցիալի կախումը թթվաթվունից տեսական և գործնական հետաքրքրություն է ներկայացնում:

Ներկա հոդվածում բերվում են տարբեր pH ունեցող լուծույթներում սնդիկային էլեկտրոդի պոտենցիալի փորձնական հետազոտության արդյունքներ:

pH-ի չափումն իրագործված է ապակյա էլեկտրոդով, միաժամանակ գրանցելով սնդիկային էլեկտրոդի պոտենցիալը: Չափման սահմաններն են՝ pH 2-ից 8-ը:

Սնդիկային էլեկտրոդի պոտենցիալը փոփոխվում է 0,75 մ. մինչև 0,54 մ.:

$$E_x = 0,80 + \frac{0,0591}{2} \lg [Hg_2^{2+}]$$

Для значений $pH > 2,74$ эта формула была заменена вышеупомянутой:

$$E_x = 0,86 + \frac{0,0591}{2} \lg K_1 [H^+]^2$$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, М. Г. Экимян, Заводская лаборатория XIX, 639 (1953).
2. Ю. Ю. Лурье, Расчетные и справочные таблицы для химиков. Госхимиздат, Москва, 1947, стр. 103.
3. И. М. Кольтгоф, Г. А. Лайтинен, Определение концентрации водородных ионов и электротитрование. ИЛ, Москва, 1947, стр. 134.
4. G. Charlot, *Analytica Chlm. Acta* 2, 156 (1948).
5. В. А. Пчелин, Измерение активности водородных ионов (pH). Гизлегпром, Москва, 1955, стр. 126.