

А. А. САУКОВ

НЕФЕЛОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ РТУТИ

(Представлено академиком А. Е. Ферсманом 22 VI 1938)

Изучая распространение ртути в различных минералах и горных породах, я встретился с необходимостью количественного определения очень малых количеств металла, которые существующими весовыми методами анализа не могли быть определены, так как лежали за гранью чувствительности даже микровесов.

Для определения таких малых количеств ртути (порядка миллионных долей грамма) разработано несколько методов. Наиболее чувствительными из них считаются: микрофлориметрический метод Штока-Тиллениуса (¹, ²) и микроскопический Боднара-Сцены (¹, ², ³). Однако эти методы довольно громоздки, длительны и требуют проведения целого ряда операций, при которых ртуть может частично потеряться. Поэтому получаемые по этим методам результаты даже на чистых реактивах не всегда достаточно удовлетворительны, что отмечено было например С. И. Синяковой (⁴). Кроме того эти, а также и другие известные методы обычно предполагают определение ртути в строго нейтральных растворах, а присутствие посторонних ионов мешает или даже вообще делает невозможным применение этих методов без предварительных, подчас довольно сложных операций отделения последних.

Все это заставило меня искать такой метод, который, во-первых, был бы специфическим на ртуть, во-вторых, позволял бы производить ее определение в кислых растворах, что значительно упростило бы работу, и в-третьих, был бы достаточно чувствительным.

Мое внимание привлек реактив состава $\text{HN}_4 \left[\begin{array}{c} (\text{CNS})_4 \\ \text{Cr} \\ (\text{NH}_3)_2 \end{array} \right]$ — соль Рейне-

ке, впервые описанная еще в 1863 г. (⁵) и подробно изученная в последнее время как специфический реагент на двувалентную ртуть С. Магг'ом (⁶), который применил этот реактив для определения значительных количеств ртути весовым путем.

В азотнокислом и солянокислом растворах солей двувалентной ртути «соль Рейнеке» быстро дает объемистый бледно-розовый осадок состава

$\text{Hg} \left[\begin{array}{c} (\text{CNS})_4 \\ \text{Cr} \\ (\text{NH}_3)_2 \end{array} \right]_2$, в форме которого или непосредственно (после просушивания

при 110°) или переводя его путем прокаливания в Cr_2O_3 можно весовым путем определить ртуть в присутствии почти всех элементов. Как показал С. Магг, в кислых растворах от «соли Рейнеке» помимо Hg^{2+} могут выпасть лишь Au, Ag и Tl; совершенно не мешают следующие изученные им элементы: Cu^{2+} , Pb, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Mn, Fe, U, Co, Ni, Al, Cr, Zn, Be, Ca, Sr, Ba, Mg, щелочи и NH_4 .

По нашим наблюдениям не мешают также S, Se, Te, In, Ga. Растворимость рейнеката ртути в азотной и слабой соляной кислоте, а также в любом растворе царской водки очень мала; поэтому весовой метод дает хорошие результаты, что подтверждено было С. Магг'ом, Н. С. Крупенио (7) и мной.

Ничтожная растворимость рейнеката ртути делает этот метод также и исключительно чувствительным: в кислом (1 : 3) азотнокислом растворе можно например хорошо обнаружить ртуть при содержании 0.2γ на 1 см³, т. е. при концентрации 1 : 5 000 000. При малых концентрациях ртути рейнекат выпадает в форме однородной суспензии мельчайших взвешенных частиц («мут») с бледно-голубой или сероватой (при несколько больших концентрациях) опалесценцией, которая наблюдается при рассматривании пробирки с раствором в боковом проходящем свете.

Это обстоятельство использовано было мной для разработки нефелометрического метода определения малых количеств ртути.

Соль Рейнеке надо брать в свежеприготовленном водном растворе. Так как этот раствор имеет розовый цвет, необходимо прибавлять его к испытуемому раствору, который предполагается далее подвергнуть нефелометрии, в очень небольшом количестве (но конечно достаточном, чтобы осадить всю ртуть); тогда раствор не приобретает розоватого оттенка, который мог бы помешать нефелометрии. Обычно приходится иметь дело с концентрациями от 0.2 до 10 γ на 1 см³ и с количеством раствора, наливаемого в стаканчике нефелометра, около 10 см³, поэтому практически к испытуемому раствору достаточно прилить 1—3 капли насыщенного раствора соли Рейнеке. Полученная коллоидальная взвесь удовлетворяет важнейшим требованиям, которые предъявляются к нефелометрическим суспензиям (8):

1. Она мало растворима, следовательно реакция очень чувствительна.

2. Она достаточно устойчива, т. е. количество света, отбрасываемое ею продолжительное время (больше часа для обычных концентраций), остается довольно постоянным.

3. При отсутствии большого избытка реактива взвесь можно считать неокрашенной.

В качестве нефелометра мной применялся видоизмененный колориметр Дюбоска, в котором боковые стенки погружателей и дно стаканчиков были окрашены черным асфальтовым лаком. Наблюдения проводились в специально затемненном помещении (лабораторный вытяжной шкаф); в качестве источника света употреблялась матовая электрическая лампа, расположенная в 50 см от прибора.

Применяемые стандарты содержали от 0.2 γ до 6.3 γ ртути в 1 см³ кислого азотнокислого раствора (1 : 3).

Лучшие результаты получались, когда концентрации испытуемого раствора и стандарта были примерно одинаковы. Сравнение раствора производилось как правило с двумя стандартами: одним—с более высокой, чем испытуемый раствор, концентрацией, и другим—с более низкой; из двух цифр получалось среднее.

При соблюдении элементарных правил нефелометрирования получаемые при сравнении с разными стандартами результаты были довольно близки. Так например, в одном из опытов при сравнении испытуемого раствора со стандартом 0.63 γ/см³ найдено в растворе 0.51 γ/см³; при сравнении со стандартом 0.21 γ/см³ определено в том же растворе 0.52 γ/см³; при стандарте 0.32 γ/см³ найдено в растворе соответственно 0.49 γ/см³. Среднее для раствора будет 0.51 γ/см³. Результаты указывают на пропорциональность (в первом приближении) концентрации раствора и интенсивности отраженного света, т. е. на применимость к данным случаям фор-

мулы Рейлея. Так же, как и стандарты, испытуемые растворы были сильно кислыми (1 : 3). В случае если концентрация ртути в них была слишком велика (свыше 10 $\gamma/\text{см}^3$), растворы соответственно разбавлялись, так как опыт показал, что наиболее хорошие результаты нефелометрирования получались при концентрациях в пределах от 0.5 до 3 $\gamma/\text{см}^3$.

Самый ход операций сводился к следующему. Исследуемый азотнокислый раствор, объем которого был предварительно измерен и примерная концентрация грубо установлена качественной пробой с раствором соли Рейнеке, помещался в пробирку из прозрачного стекла. В такие же пробирки помещались два стандарта, концентрации которых были близки к концентрации испытуемого раствора. Затем во все три пробирки вносилось одинаковое количество (1—3 капли) свежеприготовленного водного раствора соли Рейнеке. Пробирки взбалтывались: довольно быстро выпадала муть, и через 3—5 мин. растворы можно было переносить в стаканчики нефелометра и сравнивать. Среднее из ряда отсчетов (обычно около 5) для испытуемого и стандартного растворов позволяет, зная концентрацию стандарта, определять концентрацию искомого раствора.

Как показал опыт, соблюдение указанных выше правил позволяло определять на нашем приборе небольшие количества ртути в растворах с точностью до $\pm 10\%$, что например видно из следующей таблицы.

Взято ртути в γ	Получено ртути в γ	Расхождение в γ
5	5.5	+0.5
7	6.4	-0.6
16	17.1	+1.1
30	30.0	0
50	45.6	-4.4
80	83.6	+3.6

Во всех указанных опытах объем раствора составлял 15 см^3 . Описанный нефелометрический метод мной применяется для определения малых количеств ртути в минералах и горных породах. Для этого испытуемое измельченное вещество в количестве от 10 до 200 г помещается в кварцевую трубку, оканчивающуюся U-образным кварцевым приемником. Трубка с веществом помещается в электрическую печь и нагревается в течение нескольких часов до 850°. Путем просасывания воздуха ртуть собирается в приемнике, охлаждаемом твердой угольной кислотой с ацетоном до -50—60°. Ртуть затем растворяется в азотной кислоте и нефелометрируется, как указано выше.

Указанный метод может быть применен и в ряде других случаев, когда требуется определить малые количества ртути, в том числе например в воздухе.

Институт геологических наук.
Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило
22 VI 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. S t o c k с сотрудниками, ZS. f. angew. Chemie, 39 (1926); 41 (1928); 42 (1929); 44 (1931); 46, 62 (1933). ² B o d n a r u. S z e r, Biochem. ZS., 205, 219 (1929). ³ Е. В. А л е к с е в с к и й, Микрохимические методы определения ртути и проблема ртутной опасности (1931). ⁴ С. И. С и н я к о в а, Ж. общ. химии, IV, вып. 8, 1081—1087 (1933). ⁵ А. Р е и н е с к е, Ann. d. Chemie, 126, 113 (1863). ⁶ С. M a h r, ZS. f. anal. Chemie, 104, Н. 7—8, 241—245 (1936). ⁷ Н. С. К р у п е н и о, Заводская лаборатория, VII, 2 (1938). ⁸ Д. Г. Й о у, Фотометрический химический анализ, II. Нефелометрия (1936).