

## ВЕСОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В ВИДЕ СУЛЬФИДА

И. П. ОНУФРИЕНОК, З. Н. ТЕРЕШКОВА

(Представлено проф. докт. хим. наук А. Г. Стромбергом)

Весовой метод определения ртути в виде сульфида известен давно [1]. По этому методу ртуть осаждают сероводородом, фильтруют через взвешенный тигель Гуча, свободную серу отмывают от осадка сероуглеродом, эфиром и спиртом, затем сушат и взвешивают. Кроме того, следует отметить работу Таймни, Салария [2], которые освобождают осадок сульфида ртути от серы промывкой, свежеприготовленным в особых условиях, сульфидом аммония.

Мы нашли, что при обработке тиосоли двухвалентной ртути перекисью водорода в щелочном растворе окисляется вся сера до сульфат-иона за исключением серы, потребной для образования сульфида ртути. Ртуть настолько прочно связана с серой в сернистую ртуть, что даже обработка большим количеством пергидроля в щелочной среде не вызывает окисления серы. Исходя из этого нами разработан метод весового определения ртути в виде сернистой.

Для проверки предлагаемого метода был приготовлен 0,01-н раствор нитрата ртути (II) и произведены сравнения определения ртути тремя методами.

Аликвотные части этого раствора по 10 мл каждая титровались роданидом аммония [3], такие же части были взяты для весовых определений ртути в виде сульфида, при этом в одной серии опытов осадок сернистой ртути освобождался от серы сероуглеродом, эфиром и спиртом, а в другой с помощью перекиси водорода по методу, описанному ниже. Данные этих опытов помещены в табл. 1.

Таблица 1

| № пп. | Количество ртути в граммах, найденное объемным методом (титрование роданидом аммония) | Количество ртути в граммах, найденное весовым методом (обессеривание с помощью сероуглерода) | Количество ртути в граммах, найденное весовым методом (обессеривание с помощью пергидроля в щелочной среде) |
|-------|---|--|---|
| 1     | 0,0098  | 0,0100   | 0,0100  |
| 2     | 0,0099  | 0,0103   | 0,0098  |
| 3     | 0,0099  | 0,0105   | 0,0098  |
| 4     | 0,0098  | 0,0101   | 0,0101  |
| 5     | 0,0099  | 0,0101   | 0,0100  |

Предлагаемый метод обессеривания осадка, содержащего сульфид ртути и серу, был также испытан при анализе природных образцов руд, содержащих ртуть. Результаты сравнения приведены в табл. 2.

Таблица 2

| № проб. | Содержание ртути в процентах, полученное при обессеривании осадка сернистой ртути с помощью сероуглерода | Содержание ртути в процентах, полученное при обессеривании осадка сернистой ртути с помощью перекиси водорода в щелочной среде |
|---------|--|--|
| 1       | 1,34   | 1,32   |
| 1       | 1,34   | 1,34   |
| 2       | 0,83   | 0,85   |
| 3       | 0,43   | 0,45   |
| 4       | 0,19   | 0,17   |
| 5       | 0,15   | 0,15   |

Сопоставляя результаты проведенных опытов, можно сказать, что весовой метод определения ртути в виде сульфида с обессериванием осадка с помощью перекиси водорода в щелочной среде является вполне надежным. При использовании перекиси водорода значительно упрощается методика анализа, особенно по сравнению с методом извлечения серы из осадка с помощью сероуглерода.

Предлагаемый метод весового определения ртути в природных образцах сводится к следующему: навеска руды в количестве 0,5000—1,0000 г помещается ровным слоем в фарфоровую лодочку, на дно которой предварительно настиляется карбонат кальция слоем в 1 мм. Сверху навеска покрывается железным порошком, затем еще порошком углекислого кальция. Лодочка помещается в трубку из тугоплавкого стекла длиной около 30 см. Конец трубки оттянут и согнут в виде длинного клюва, который опущен в пробирку с 2 мл азотной кислоты уд. веса 1,40. Через трубку пропускается углекислый газ. При нагревании трубки ртуть извлекается из пробы и затем с помощью газовой горелки возогнанная ртуть сгоняется в оттянутый конец трубки. Далее нагрев прекращается, а углекислота пропускается через трубку еще 10 минут. После этого из пробирки осторожно затягивается азотная кислота для растворения налета ртути в трубке. Таким же путем промывается конец трубки водой, подкисленной небольшим количеством азотной кислоты. Получившийся азотнокислый раствор ртути разбавляется водой до 150 мл и ртуть осаждается сероводородом.

Осадок сульфида ртути фильтруется через плотный фильтр, промывается сероводородной водой, подкисленной серной кислотой, затем на фильтре же промывается свежеприготовленным 2,5-проц. раствором сульфида аммония и, наконец, 2-проц. раствором сернокислого натрия. Промытый осадок сульфида ртути на фильтре растворяется в возможно меньшем количестве теплого 2,5-проц. раствора сернистого калия, этим же раствором промывается фильтр, после чего фильтр промывается еще 2-проц. раствором сернокислого натрия. К фильтрату, собранному в коническую колбу на 100-150 мл добавляется 5 мл 25-проц. гидрата окиси аммония и по каплям пергидрол до появления пузырьков по всей массе жидкости. После кипячения до исчезновения мелких пузырьков раствор нейтрализуется по метиловому красному 4н серной кислотой до кислой реакции. Осадок сульфида ртути отстаивается 15—20 минут и фильтруется через взвешенный стеклянный фильтр № 4 с помощью вакуума. Осадок на фильтре промывается горячей водой, затем спиртом, высушивается при 105—110° и взвешивается в виде сульфида ртути.

Кроме вышеизложенного, проводились опыты по извлечению ртути из природных соединений не методом отгонки, а мокрым путем с помощью полисульфида калия. Известно, что сернистая ртуть растворима в сульфиде и полисульфиде калия, металлическая же ртуть нерастворима в суль-

фиде калия, но растворима в полисульфиде калия [4]. В природных образцах помимо сульфида ртути (киноварь) может быть и свободная ртуть, поэтому в опытах по извлечению мы применяли полисульфид калия. Навеска руды 1,0000 г обрабатывалась соляной кислотой (1:1) при нагревании, затем отфильтрованный и промытый водой осадок смывался водой обратно в колбу, где происходило растворение и обрабатывался 20 мл 2,5% полисульфида калия при кипячении в продолжение 40 минут. При этом киноварь и металлическая ртуть должны были образовать с полисульфидом калия тиосоли ртути. Далее тиосоли фильтровались через тот же фильтр; в фильтрате после добавления гидрата окиси аммония производилось окисление серы пергидролом и выделение сернистой ртути, которая после подкисления раствора 4 н серной кислотой с индикатором метиловым красным отфильтровывалась через взвешенный стеклянный тигель, промывалась, сушилась и взвешивалась. Количественные опыты показали, что путем такой обработки ртуть не полностью извлекается из природных образцов: при содержании ртути в пробе № 1 1,34—1,32% извлекалось 1,14—1,17%. Этот простой метод извлечения ртути из природных образцов может быть рекомендован только для качественных испытаний, особенно в полевых условиях.

#### Выводы

1. В работе показана полная возможность упрощения метода определения ртути в виде сернистой путем замены сероуглерода более доступным пергидролом.
2. Показана возможность использования сульфида и полисульфида калия для качественных испытаний на ртуть в природных образцах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Стукалов М. М. Ртуть. 6 сб. Анализ минерального сырья, ОНТИ, Ленинград, III, 1936.
2. Таїшві І. К., Salagia G. V. S. *Analyt. chim. acta*, 12, 519, 1955.
3. Кольтгоф И. М. и Сендзя Е. Б. Количественный анализ, ГОНТИ, Москва, 509, 1938.
4. Тредвелл Ф. П., Голл В. Т. Качественный анализ. Госхимиздат, Москва-Ленинград, 125 и 138, 1946.