

*Е.А. Лейтес, О.Г. Прокопенко, Л.С. Анисимова, В.Е. Катюхин*

## Определение некоторых физико-химических констант меркаптидов ртути

Для ряда алкилмеркаптидов ртути (II) найдены значения произведений растворимости методом предварительного электроконцентрирования на электроде. Получено значение стандартного потенциала и определена константа скорости восстановления гексилмеркаптида ртути.

В литературе практически нет сведений о физико-химических константах меркаптидов ртути. Произведения растворимости (ПР) приведены только для 2 соединений – пропи- и изопропилмеркаптида ртути [1; 2]. Значения стандартного потенциала и константы скорости определены лишь для пропи- меркаптида ртути [2, с. 18].

С целью восполнения пробела были определены некоторые физико-химические константы меркаптидов ртути.

Для определения скорости восстановления меркаптида ртути и произведений растворимости путем электроконцентрирования осадка на электроде использовали полярограф марки ПУ-1 и регистрирующий самописец Endim-622. Для определения ПР и стандартного электродного потенциала меркаптида ртути – рН-метр-милливольтметр марки рН-121. Рабочими электродами служили ртутный и ртутно-пленочный, электродом сравнения – хлорсеребряный. Ртутный электрод представлял емкость с металлической ртутью и погруженным в нее платиновым электродом, ртутно-пленочный – серебряную проволоку, покрытую слоем ртути (50 мкм).

Для определения ПР гексилмеркаптида ртути использовали все приемлемые способы: метод потенциометрического титрования с обработкой экспериментальных данных методом линеаризации; прямой потенциометрический метод с использованием ртутного и ртутно-пленочного электродов и метод электроконцентрирования малорастворимого соединения на ртутно-пленочном электроде. Для оценки правильности методов предварительно определялось ПР хлорида ртути (I).

Полученные данные свидетельствуют о том, что при определении ПР меркаптидов ртути значительное влияние оказывает среда, в которой проводится определение. Так, при определении ПР прямым потенциометрическим методом в растворе нитрата калия

(нейтральная среда) полученное значение составляет  $6,0 \cdot 10^{-18}$ . Известно также, что для изопропилмеркаптида в этанольной среде  $ПР=1,45 \cdot 10^{-8}$  [1], для пропи- меркаптида в растворе Бриттона-Робинсона ( $pH=10,2$ )  $ПР=1,9 \cdot 10^{-31}$  [2].

Такой разброс в данных может быть объяснен различной диссоциацией меркаптидов в данных средах.

Так, в нейтральной и кислой среде меркаптаны слабо диссоциируют, а в щелочной существуют практически в виде ионов, т. е. реальная концентрация ионов, участвующих в образовании малорастворимого соединения, не всегда соответствует исходной концентрации меркаптана. В данном случае ПР – условное.

Поскольку прямой потенциометрический метод не пригоден для определения ПР в щелочной среде из-за гидролиза ионов  $Hg(I)$  и  $Hg(II)$ , то был применен метод предварительного электроконцентрирования малорастворимого соединения. Для этого собиралась гальваническая цепь, состоящая из двух ртутно-пленочных электродов, один из которых погружался в раствор нитрата ртути (I), а другой – в раствор меркаптана с раствором Бриттона-Робинсона (Бр-Р) ( $pH=10,2$ ), они соединялись мостиком, заполненным насыщенным раствором нитрата калия. Осадок получали на стадии предварительного электролиза с использованием полярографа ПУ-1.

После электроконцентрирования потенциометрически с помощью рН-метра-милливольтметра измеряли ЭДС цепи:  $(-)$   $Hg/Hg(RS)_2, RS^-, p-p \text{ Бр-Р, II } KNO_3 II (NO_3)_2 Hg_2 | Hg (+)$ . Расчет ПР проводили исходя из следующего:

$$E = E_{Hg^{2+}/2Hg} - E_{RS^-(RS)_2Hg}, Hg.$$

Принимая во внимание, что

$$E_{RS^-(RS)_2Hg}, Hg =$$

$$E^0_{RS^-(RS)_2Hg}, Hg -$$

$$Hg - b_0 \lg a_{RS^-} \text{ и}$$

$$E_{Hg_2^{2+}/2Hg} = E^0_{Hg_2^{2+}/2Hg} + b_0 \lg a_{Hg_2^{2+}}.$$

И, подставляя в первое уравнение, получаем

$$E = b_0 (\lg a_{Hg_2^{2+}} \cdot a_{RS^-}) - \lg ПР,$$

так как  $\lg ПР = -1/b_0 (E^0_{Hg_2^{2+}/2Hg} - E^0_{RS^-})$

$/(RS)_2Hg, Hg)$ .

Отсюда

$$\lg \text{ПР} = (\lg a_{\text{Hg}_2^{2+}} a_{\text{RS}^-} - E/b_0)n,$$

где  $a_{\text{Hg}_2^{2+}}$  и  $a_{\text{RS}^-}$  — активности ионов;

$b_0$  — коэффициент Нернста;

$n$  — число электронов, участвующих в реакции.

Найденные значения составляют:

$$\text{ПР } (C_6H_{13}S)_2Hg = 7,4 \cdot 10^{-36}$$

$$\text{ПР } (C_5H_9S)_2Hg = 1,9 \cdot 10^{-33}$$

$$\text{ПР } (C_4HgS)_2Hg = 2,1 \cdot 10^{-32}$$

Определение стандартного электродного потенциала проводили графическим методом. Для этого в сосуд с раствором Бриттона-Робинсона наливалось разное количество 0,1 М раствора гексилмеркаптана, погружался ртутно-пленочный электрод и через 24 часа, когда устанавливалось равновесие, измеряли ЭДС цепи относительно хлорсе-

ребряного электрода.

Экстраполяцией прямой в координатах  $E - \lg a_{\text{RS}^-}$  определялся стандартный потенциал электрода.  $E^0 C_6H_{13}S^- / (C_6H_{13}S)_2Hg$ ,  $Hg = -0,652$  В (н.в.э.). Для определения константы скорости восстановления гексилмеркаптида ртути электроосаждение проводили при постоянном потенциале в условиях метода инверсионной вольтамперометрии на фоне Бриттона-Робинсона ( $pH = 10,2$ ) и в 3 М растворе NaOH.

Экспериментальные данные указывают на то, что переход гексилмеркаптида (I) в гексилмеркаптит (II) происходит достаточно быстро, а лимитирующей стадией процесса растворения является переход электрона. Полученное значение  $K_S = n \cdot 10^{-4}$  показывает, что процесс восстановления гексилмеркаптида ртути в щелочном растворе протекает необратимо.

### Литература

1. Кумок В.И., Кулешова О.М., Карабин Л.А. Произведение растворимости. Новосибирск, 1983.
2. Анисимова Л.С. Инверсионная вольтамперометрия серосодержащих органических соединений и разработка методик их определения в различных объектах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Казань, 1984.