

О ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ СУЛЬФАТОВ

И. И. Жуков и Ц. Г. Райхинштейн

Лаборатория физической и коллоидной химии Химического института ЛГУ

В литературе по вопросу о потенциометрическом титровании сульфатов мы встречаем лишь способ Мюллера и Вертгейма,¹ состоящий в осаждении сульфат-иона избытком нитрата свинца и титровании избытка последнего, после его отфильтровывания, ферроцианидом калия в присутствии феррицианида калия, и способ Атанасиу и Велькулеску,² состоящий в осаждении сульфат-иона избытком бензидаина и в титровании этого избытка нитритом. Что касается прямого титрования сульфат-иона, то, если не считать указания Кольтгофа³ (с ссылкой на неопубликованную работу) на хорошие результаты при титровании сульфата азотнокислым свинцом в присутствии равного объема спирта, небольшого количества твердого ферроцианида свинца и 30 мг феррицианида, мы не располагаем сколько-нибудь разработанной методикой.

Проблема изыскания быстрого способа определения сульфатов побудила нас заняться потенциометрическим титрованием сульфатов и в первую очередь исследованием способа, рекомендуемого Кольтгофом,⁴ основанного на применении окислительно-восстановительной системы ферри—ферроцианид свинца в качестве индикаторного электрода.

Для этой цели были приготовлены раствор сернокислого натрия 0,09395 н. и раствор азотнокислого свинца 0,10055 н., которые и применялись нами во всех наших опытах. Первые опыты мы производили в условиях, близких к описанным Кольтгофом. В качестве потенциометрической установки мы пользовались мостиком Уитстона и стрелочным гальванометром Гартмана и Брауна с чувствительностью $1^\circ = 5,8 \cdot 10^{-7}$ А (наблюдения за отклонениями стрелки производились через лупу). В исследуемую цепь последовательно, через переключатель, включался элемент Вестона. Электродом сравнения служил насыщенный каломелевый электрод. Индикаторным электродом служила система феррицианид калия и ферроцианид свинца, представляющая собой электрод, ферри-ферроцианид обратимый по отношению к ионам свинца. При прибавлении к раствору сульфата азотнокислого свинца концентрация иона свинца резко возрастает непосредственно после эквивалентной точки, что при наличии в растворе $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ иона вызывает резкое уменьшение концентрации последнего, а следовательно — изменение отношения $\frac{[\text{Fe}^{\text{III}}]}{[\text{Fe}^{\text{II}}]}$ ⁵, величиной которого обуславливается окислительно-восстановительный потенциал раствора. Для металлического

¹ E. Müller u. R. Wertheim, Z. anorg. Chem. 133, 411 (1924).² J. A. Atanasiu u. A. I. Velculescu, Z. anal. Ch. 99, 337 (1932).³ I. M. Kolthoff u. N. Howell Furmann, Potentiometric titrations, theoretical and practical treatise. Sec. Edit. 1931, p. 331.⁴ Loc. cit.⁵ Обозначение $\frac{[\text{Fe}^{\text{III}}]}{[\text{Fe}^{\text{II}}]}$ введено Э. Мюллером для $\frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}$ и получило распространение в литературе.

соединения применялась платиновая проволока диаметром 0,25—0,50 мм, длиной 1 см, впаянная в стеклянную трубочку. Положительным полюсом являлся электрод ферри-ферроцианид, отрицательным — каломельный электрод. Раствор все время механически перемешивался стеклянной мешалкой. При предварительных опытах с пластинчатыми электродами с поверхностью около 12 см² электрод не давал постоянного потенциала, кроме того потенциал сильно менялся при изменении скорости перемешивания. По окончании титрования электрод оказывался покрытым тонким белым налетом, который растворялся в разбавленной HCl, из чего мы заключаем, что он состоял из Pb₂Fe(CN)₆. После каждого титрования электрод протирался кусочком фильтровальной бумаги и промывался сначала соляной кислотой 1:1, а потом дистиллированной водой.

При всех, далее описываемых опытах для титрования отмеривалось из бюретки около 30 см³ раствора Na₂SO₄. Вблизи эквивалентной точки, после каждого прибавления Pb(NO₃)₂ потенциал медленно возрастал, пока не устанавливалось равновесие, на что требовалось около 15—20 мин. Опыты показали, что титрования по этому способу дают хорошее совпадение с данными весового анализа (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Количество феррицианида калия 2 см³ 0,1 м. раствора

Объем Na ₂ SO ₄ в см ³	Объем Pb(NO ₃) ₂ вычисл. в см ³	Объем Pb(NO ₃) ₂ найд. в см ³	ΔE maximum в mV	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$ maximum в mV	Количество спирта в см ³	Ошибка в %
29,90	27,97	27,98	46,8	468	30	+0,04
29,99 ³	28,05	28,06	58,0	580	50	+0,04
29,98	28,04	27,96	59,2	592	50	-0,29

Недостатком этого способа титрования являются 1) малый скачок потенциала в эквивалентной точке и 2) относительно медленно наступающее равновесие между раствором и ферроцианидом свинца. В течение приближения раствора к состоянию насыщения окислительно-восстановительный потенциал раствора все время падает. Для установления практически постоянного потенциала требуется промежуток времени около получаса. Для сокращения времени титрования, нами была произведена проба прибавления ферроцианида свинца, путем образования его уже в титруемом растворе, добавлением к последнему малых количеств в равных объемах 0,005 м. раствора уксуснокислого свинца и 0,0025 м. раствора ферроцианида калия. При этих опытах результаты так же хорошо совпадали с вычисленными, как и приведенные в табл. 1, но в виду того, что здесь возникло опасение возможности образования пересыщенного раствора относительно ферроцианида свинца, мы от этого способа быстро отказались.

В дальнейшем, основываясь на том, что скачок потенциала в эквивалентной точке, вызываемый изменением отношения $\frac{[Feic]}{[Feoc]}$, обуславливается различной растворимостью PbSO₄ и Pb₂Fe(CN)₆, мы титровали сульфат, вводя в раствор некоторое количество ферри- и ферроцианида калия. Как показывает табл. 2, результаты очень хорошо совпадают с вычисленными.

Титрования велись в присутствии 50 см³ спирта, 0,2 см³ K₄Fe(CN)₆ 0,0025 м. и 2 см³ K₃Fe(CN)₆ 0,1 м.

Применение ферроцианида калия вместо ферроцианида свинца помимо ускорения титрования дает еще преимущество в том отношении, что скачок в эквивалентной точке получается больше, что видно при сравнении данных табл. 1 и 2.

ТАБЛИЦА 2

Объем Na_2SO_4 в см^3	Объем $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ вычислен. в см^3	Объем $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ найден. в см^3	ΔE maximum в mV	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$ maximum в mV	Ошибка в %
29,94	28,01	28,05	68,0	680	+ 0,14
30,00	28,06	28,03	62,0	620	- 0,11
30,00	28,06	28,04	62,3	623	- 0,07
30,02	28,08	28,04	77,6	776	- 0,14
29,92	27,99	28,03	60,3	603	+ 0,14

Учитывая, что скачок в эквивалентной точке должен быть тем больше, чем больше отличаются по величине растворимости PbSO_4 и $\text{Pb}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, мы исследовали влияние количества спирта 1. Результаты этих опытов приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Титрования велись в присутствии 0,2 см^3 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0,0025 м. и 2 см^3 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0,1 м.

Объем Na_2SO_4 в см^3	Объем $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ вычисл. в см^3	Объем $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ найден. в см^3	Количество спирта в см^3	ΔE maximum в mV	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$ maximum в mV	Ошибка в %
29,98	28,05	28,28	—	10,0	100	+ 0,82
29,93	28,00	28,17	30	30,7	307	+ 0,61
29,94	28,01	28,05	50 1	68,0	680	+ 0,14

Как показывают результаты, приведенные в табл. 3, наилучшие условия титрования получаются в присутствии большего количества спирта. В присутствии малого количества спирта результаты получаются повышенные и скачок заметно снижается. Все дальнейшие опыты производились в присутствии 50 см^3 спирта.

Далее нами производились титрования в присутствии различных количеств ферри- и ферроцианида. Табл. 4 представляет сводку этих опытов.

Из данных табл. 4 видно, что величина скачка потенциала зависит не только от отношения $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$, но и от количеств ферри- и ферроцианида в отдельности, что и следовало ожидать, так как здесь мы имеем дело с окислительно-восстановительным потенциалом, зависящим от последовательного осаждения двух осадков, при чем один из них является ферроцианидом. При последующих опытах, как и при приведенных в табл. 2 и 3, титрования производились в присутствии 0,2 см^3 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ и 2 см^3 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. При добавлении большего количества $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ нужно раствор при этом перемешивать, так как вследствие малой растворимости $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ в спирте может выделиться осадок, с трудом затем переходящий снова в раствор.

Что касается выбора способа нахождения объема в конечной точке титрования, то, как известно, существуют следующие, наиболее вошедшие в практику, способы: 1) нанесения результатов титрования на кривую и определения конечной точки по

1 При наличии в растворе 50 см^3 спирта раствор в конце титрования содержит 45,5% спирта. По литературным данным в 59% спирте нельзя обнаружить растворение PbSO_4 даже при длительном соприкосновении осадка с раствором. J. W. Mellor, A comprehensive treatise on inorganic and theoretical Chemistry, vol. VII, p. 816.

наиболее крутому участку кривой, 2) по кривой $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ и 3) титрование вблизи эквивалентной точки по каплям. Все три способа требуют слишком много времени и кроме того, первый и третий способы мало подходят при малых скачках потенциала в эквивалентной точке.

ТАБЛИЦА 4

Объем Na_2SO_4 в см^3	Объем $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ вычислен. в см^3	Объем $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ найден. в см^3	Количество $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ в см^3	Количество $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ в см^3	$\frac{[\text{Feic}]}{[\text{Feoc}]}$ ¹	ΔE максимум в mV	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$ максимум в mV	Ошибка в %
30,03	28,09	28,10	0,2	1	$\frac{200}{1}$	34,0	340	+0,04
30,00	28,06	28,03	0,4	2	$\frac{200}{1}$	41,3	413	-0,11
29,92	27,99	28,04	0,2	1,5	$\frac{300}{1}$	61,6	616	+0,18
30,00	28,06	28,05	0,4	3	$\frac{300}{1}$	81,0	810	-0,04
30,00	28,06	28,04	0,1	1	$\frac{400}{1}$	38,0	380	-0,07
29,94	28,01	28,05	0,2	2	$\frac{400}{1}$	68,0	680	+0,14
29,95	28,02	28,04	0,2	2,5	$\frac{500}{1}$	68,6	686	+0,07
30,03	28,09	28,14	0,2	3	$\frac{600}{1}$	63,0	630	+0,18
30,00	28,06	27,96	0,1	2	$\frac{800}{1}$	65,3	653	-0,36

циала в эквивалентной точке. Кривая титрования сульфата натрия азотнокислым свинцом по описываемому способу представлена на рис. 1. Кривая не дает резкого подъема в эквивалентной точке, что соответствует величине скачка потенциала. Вместе

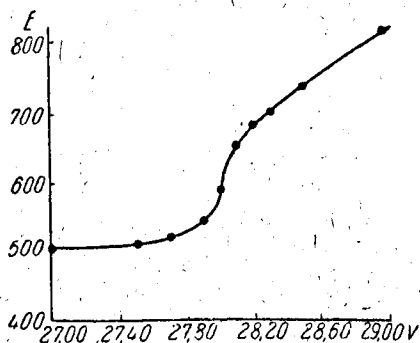


Рис. 1.

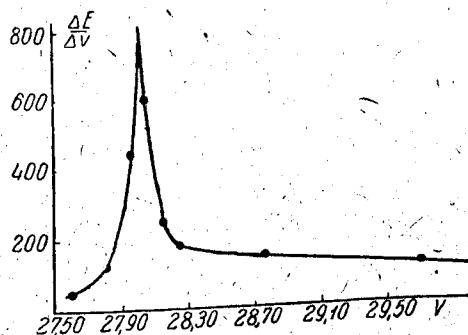


Рис. 2.

с тем кривая несимметрична по обе стороны от эквивалентной точки при большом удалении от последней. Вблизи же от эквивалентной точки кривую можно считать

¹ Отношение $\frac{[\text{Feic}]}{[\text{Feoc}]}$ нами рассчитывалось из концентрации растворов $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ и $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ и взятых объемов, причем мы делали допущение, что коэффициенты активностей для $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ и $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ одинаковы.

симметричной. Эти свойства кривой титрования особенно отчетливо видны на кривой $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ на рис. 2.

Основываясь на симметрии кривой титрования вблизи от эквивалентной точки, мы производили расчет объема в конечной точке по способу Гана¹ для симметричных титрований, делая отсчеты вблизи эквивалентной точки через интервал в 0,1 см³. По этому способу произведены расчеты объемов в конечных точках для опытов, приведенных во всех таблицах, за исключением табл. 5, в которой для сравнения приведены результаты титрований по каплям (объем капли 0,02—0,03 см³).

ТАБЛИЦА 5

Объем Na ₂ SO ₄ в см ³	Объем Pb(NO ₃) ₂ вычислен. в см ³	Объем Pb(NO ₃) ₂ найден. в см ³	ΔE maximum в mV	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$ maximum в mV	Ошибка в %
29,93	28,00	28,02	46,7	1557	+ 0,07
29,97	28,04	27,96	22,2	1110	- 0,29
29,99	28,05	28,05	35,3	1765	± 0

При разработке методики потенциометрического способа титрования, чрезвычайно важно исследовать влияние различных солей, так как наличие солей в растворе может существенно изменять потенциал индикаторного электрода. В частности, мы встречаем в литературе указания на зависимость потенциала ферри-ферроцианид электрода от концентрации растворенных солей², а также концентрации ионов водорода. Скох и Фельзинг³, дают следующую зависимость потенциала ферри-ферроцианида электрода от концентрации ионов калия:

$$E = E_0 + 0,0591 \lg \frac{[\text{Feic}] [\text{K}]^x}{[\text{Feoc}]} \quad (25^\circ),$$

где x изменяется от 0,725 до 0,75.

Помимо указанных влияний на величину потенциала ферри-ферроцианид электрода в разбираемом случае еще следует принять во внимание влияние концентрации ионов водорода и концентрации солей на растворимость PbSO₄ и Pb₂Fe(CN)₆.

ТАБЛИЦА 6

Объем Na ₂ SO ₄ в см ³	Объем прибавл. HCl см ³ 0,1 н. раствора	Объем Pb(NO ₃) ₂ вычислен. в см ³	Объем Pb(NO ₃) ₂ найден. в см ³	ΔE maximum в mV	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$ maximum в mV	Ошибка в %
29,93	0,5	28,00	28,00	61,3	613	—
29,92	1	27,99	28,19	66,0	660	+ 0,71
29,93	2	28,00	28,20	29,6	296	+ 0,71
29,95	3	28,02	28,39	40,7	407	+ 1,32

С целью выяснения вопроса о влиянии на потенциометрическое определение сульфатов концентрации ионов водорода и растворенных солей нами был проведен ряд титрований в присутствии соляной кислоты и некоторых солей. Результаты приводятся в табл. 6 и 7.

¹ Fr. L. Hahn, Z. anal. Ch. 87, 263 (1931).

² I. M. Kolthoff and N. Howell Furmann, loc. cit.

³ Schoch and Telsing, J. Am. Chem. Soc. 38, 1928 (1916).

Присутствие соляной кислоты по данным Гмелин-Краута¹ оказывает довольно большое влияние на растворимость $PbSO_4$ и кроме того, уже небольшая концентрация HCl заметно растворяет $Pb_2Fe(CN)_6$. Это действие соляной кислоты при титровании сульфата нитратом свинца сказывается на величине скачка потенциала с одной стороны (он заметно снижается при содержании в растворе уже 2 см^3 1 н. HCl) и на точности титрования — с другой (при наличии в растворе 1 см^3 1 н. HCl результаты получаются уже настолько повышенными, что титрование становится невозможным).

Влияние растворенных солей сказывается главным образом на величине скачка потенциала, последний для большинства солей уже при относительно небольших концентрациях их делается настолько малым, что титрование становится практически невозможным, так как при скачке потенциала меньшем, чем 20 мВ , титрование ненадежно. Особенно сильно сказывается влияние уксуснокислого аммония. По литературным данным² уксуснокислый аммоний оказывает растворяющее действие на $PbSO_4$, образуя с ним комплекс. Аналогичные указания имеются относительно действия уксуснокислого аммония при титровании свинца ферроцианидом³.

ТАБЛИЦА 7

Объем Na_2SO_4 в см^3	Название прибавленной соли	Количество см^3 1 н. раств.	Объем $Pb(NO_3)_2$ вычисл. в см^3	Объем $Pb(NO_3)_2$ найден. в см^3	ΔE максимум	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$ максимум	Ошибка в %
29,98	NH_4NO_3		28,05	28,07	69,3	693	+ 0,07
30,02	NH_4NO_3	2	28,08	28,06	29,0	290	- 0,07
30,00	NH_4NO_3	3	28,06	28,05	20,0	200	- 0,04
29,97	NH_4NO_3	5	28,04	28,05	28,3	283	+ 0,04
29,93	NH_4Cl	1	28,00	28,08	41,3	413	+ 0,29
29,96	NH_4Cl	2	28,03	28,06	10,0	100	+ 0,11
30,00	NH_4Cl	3	28,06	28,00	7,7	77	- 0,21
29,96	NH_4Cl	5	28,03	27,97	8,0	80	+ 0,21
29,96	CH_3COONH_4	1	28,03	29,96	4,8	48	- 0,25
30,12	CH_3COONH_4	5	28,17	28,02	4,0	40	- 0,54
30,02	$NaCl$	1	28,03	28,16	27,7	277	+ 0,29
30,08	$NaCl$	2	28,13	28,35	8,6	86	+ 0,79
30,00	$NaNO_3$	1	28,06	27,98	62,0	620	- 0,29
30,00	$NaNO_3$	3	28,06	28,07	35,0	350	+ 0,04
30,02	$NaNO_3$	5	28,08	28,05	15,0	150	- 0,11
30,00	KCl	1	28,06	28,10	28,3	283	+ 0,14
29,98	KNO_3	1	28,05	27,90	42,0	420	- 0,54

Вообще, из полученных данных можно заключить, что в тех случаях, когда получаются заметно пониженные результаты, прибавленная соль действует растворяющим образом на $PbSO_4$, а в тех случаях, когда наблюдаются повышенные результаты, она действует растворяющим образом на $Pb_2Fe(CN)_6$. В присутствии KCl и KNO_3 в количествах больших, чем 1 см^3 1 н. раствора, титрования не удавались в виду того, что наблюдались колебания потенциала, не позволяющие построить кривую титрования⁴.

В заключение нами были проведены опыты титрования сульфата азотнокислым свинцом в присутствии электрода 2-го рода: свинец — сульфат свинца. Электрод

¹ Gmelin-Kraut's, Handb. der anorg. Ch., Sieb. Aufl. B. IV, Abt. 2, 301.

² Gmelin-Kraut, L. c. 304.

³ I. M. Kolthoff a. N. Howell Furmann, loc. cit.

⁴ К сожалению, мы не имели в своем распоряжении препаратов этих солей фирмы альбаума.

свинец — сульфат свинца получался электролитическим сульфатированием металлического свинца током в несколько миллиампер, в течение 3—4 часов в разбавленном растворе сернистой кислоты и затем оставлялся на 15—20 часов в том же растворе. При титровании в присутствии таким образом изготовленного электрода не удалось получить значительного скачка в эквивалентной точке.

Выводы

1. Изучена кривая титрования сульфата натрия нитратом свинца, в присутствии ферри-ферроцианид электрода.
 2. Выявлены наилучшие условия титрования.
 3. Исследованы условия применимости метода.
 4. Установлено, что применение электрода 2-го рода для определения сульфатов дает отрицательные результаты.
-