Т. А. Крюкова

Полярографическое определение мышьяка и железа в контактной серной кислоте

(Лаборатория контроля производства Института удобрений и инсектофунгисидов)

Теоретический предел чувствительности полярографического метода анализа — $1 \cdot 10^{-6}$ М/л. Поэтому применение данного метода к определению мышьяка и железа в серной кислоте представляет значительный интерес, так как эти примеси даже в очень малых количествах считаются недопустимыми.

К сожалению, современное состояние полярографии как науки еще таково, что теоретическая разработка единого универсального метода определения какого-либо катиона в любых объектах (кислотах, солях, щелочах) невозможна. Каждый раз применительно к анализу какого-либо определенного продукта необходимо разработать рецептуру анализа, пригодную лишь для данного конкретного случая.

Особенно остро стоит этот вопрос в случае определения мышьяка.

Потенциал его восстановления и форма полярографической волны резко меняются в зависимости от природы и концентрации сопутствующего электролита (1).

Причины этого явления мы постараемся осветить в специальном исследовании; настоящая работа посвящена лишь разработке метода определения мышьяка в серной кислоте.

Определение мышьяка

В концентрированной серной кислоте трехвалентный мышьяк, введенный в количестве сотых долей процента, образует двойную волну, причем первая волна вдвое больше второй (рис. 1). Потенциалы восстановления мышьяка $\pi_1 = -0{,}24$ в и $\pi_2 = -64$ в, считая от нуля полярографической кривой (или $-0{,}33$ в и $-0{,}73$ в, если за нуль принять потенциал нормального каломельного электрода).

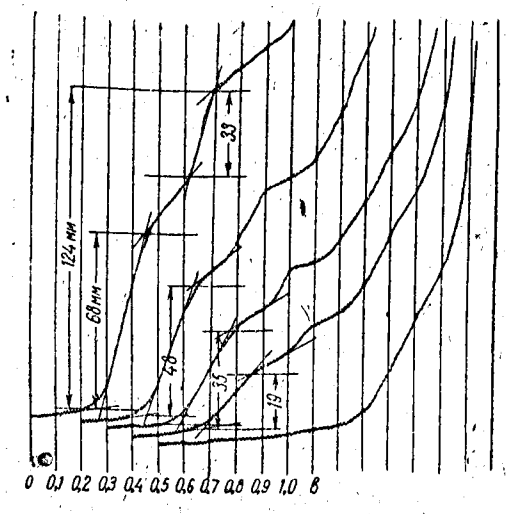

Рис. 1. Полярографические кривые растворов, содержащих 0, 0, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04% As_2O_3 в концентрированной (88%) серной кислоте

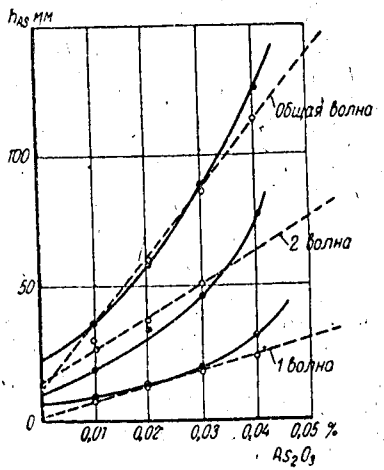

Рис. 2. Зависимость высоты волны мышьяка от концентрации его в 88% H_2SO_4. Сплошные кривые — съемка при общем напряжении 2 в, пунктирные — 4 в

При общем напряжении 4 в между высотой волны мышьяка и концентрацией его в растворе существует линейная зависимость (рис. 2), которая, однако, нарушается, если съемка производится с общим напряжением 2 в.

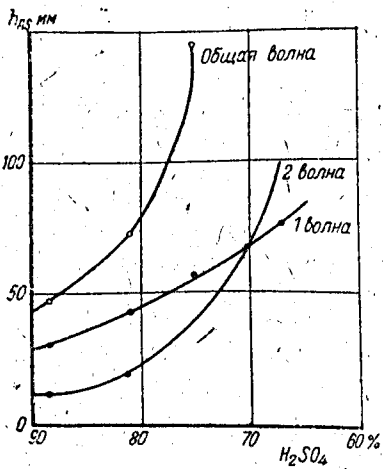

Рис. 3. Изменение высоты волны мышьяка в серной кислоте разной концентрации

С изменением концентрации серной кислоты в растворе резко изменяется и высота волны мышьяка (рис. 3).

При определении количеств мышьяка порядка тысячных долей процента получить волну мышьяка в концентрированной серной кислоте не удается, какую бы высокую чувствительность гальванометра при этом ни применять. π_{As} в этом случае сдвигается настолько, что волна мышьяка сливается с волной водорода кислоты.

При разбавлении серной кислоты водой потенциал выделения водорода кислоты становится все более отрицательным, как это видно из табл. 1.

Таблица 1

% H_2SO_4	Потенциал выделения водорода	
	от нуля полярографической кривой	от нуля 1 н. каломельного электрода
92,1	—0,88	—0,97
87,8	—1,15	—
81,0	—1,15	—
74,6	—1,20	—
67,5	—1,31	—
59,5	—1,41	—
50,6	—1,50	—
40,5	—1,60	—
24,0	—1,70	—
15,5	—1,76	—1,44
8,1	—1,77	—
1,65	—1,80	—
0,23	—1,80	—
0,16	—1,84	—1,54

Таким образом, казалось бы, что в разбавленной серной кислоте волна мышьяка могла бы образоваться до появления волны водорода. На самом деле этого не наблюдается. Мышьяк в концентрации тысячных долей процента не образует в этих условиях волны, удобной для измерения (рис. 4).

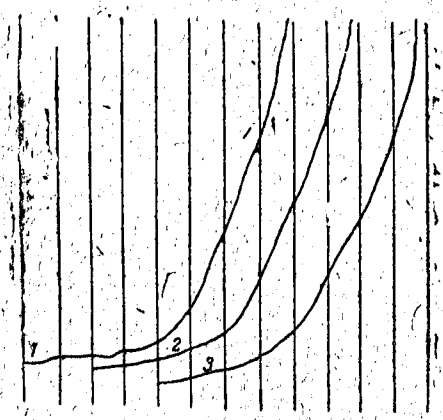

Рис. 4. Полярографические кривые растворов, содержащих тысячные доли процента мышьяка в 88% серной кислоте: *1*—0,004%, *2*—0,003%, *3*—0,002% AS_2O_3

Попытка сдвинуть начало полярографической кривой или чем либо изменить π_{As} не увенчалась успехом. Поэтому пришлось перейти к определению мышьяка на фоне сернокислого натрия. Полярографические кривые сернокислых солей калия, натрия, аммония, лития очень схожи между собой. Нейтрализовать серную кислоту до сернокислого натрия не представляет больших затруднений.

На фоне сернокислого натрия волна мышьяка имеет разную форму в зависимости от степени подкисления раствора (рис. 5).

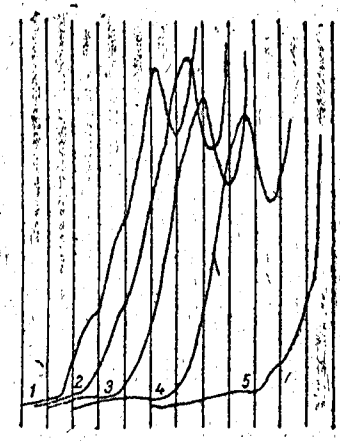

Рис. 5. Изменение формы волны мышьяка при изменении степени подкисления раствора: *1* — концентрация H_2SO_4 15%, *2* — 8,1%, *3* — 1,6%, *4* — 0,2%, *5* — 0,0%

Если концентрация мышьяка не выше десятитысячных долей процента, то волна опять начинает как бы вырождаться; она делается заметной только после 3 час. пропускания водорода (рис. 6).

Рис. 6. Подкисленный раствор Na_2SO_4, содержащий 0,0002% AS_2O_3: *1* — водород пропускался в течение 1 часа, *2* — 2 часа, *3*—3 часа, *4* — кривая без мышьяка

Меньше, чем 0,0006—0,0008% мышьяка на фоне сернокислого натрия, определить не удается.

С целью изменить π_{As} или связать мышьяк в какой-нибудь комплекс был испытан ряд веществ, добавленных в концентрации 0,1—1,0 н. в подкисленный 23% раствор сернокислого натрия, содержащий 0,002% As_2O_3.

Результаты опытов приведены в табл. 2, в которой величина π_{As} считается от нуля полярографической кривой.

Таблица 2

Добавляемые вещества	π_{As} в	h_{As} мм
Железистосинеродистый калий	—0,5	20
Хлористый кальций	—0,7	33
Фосфорнокислый натрий	—0,9	—
Хлорноватокислый калий	—1,1	35
Лимонная кислота	—1,1	32
Уксусная кислота	—1,1	47
Бура	—1,5	20
Уксуснокислый натрий	—1,5	20
Средний виннокислый калий	—1,5	29

Как видно из табл. 2 и полярограмм рис. 7, многие вещества влияют благоприятно на форму волны мышьяка, но действие их прекращается, если концентрацию мышьяка уменьшить до 0,0001—0,0002%. Из вышеприведенных веществ только средний виннокислый калий оказывает прекрасное действие даже при 0,00004—0,00005% As.

Виннокислый калий лучше всего добавлять в виде кристаллов в электролизер, в котором содержится испытуемый раствор, готовый для испытания на полярографе. При добавлении избытка виннокислого калия выпадает белый мелкокристаллический осадок, не мешающий определению. Только в том случае, когда на аноде образуется слой его толщиной более 1 мм, волна мышьяка несколько подавляется. Раствор должен быть насыщен виннокислым калием, но большого избытка его следует избегать.

Практически в электролизер добавляют 0,3—0,4 г сухой соли. Если спустя 2—3 мин. появится легкая муть, — виннокислого калия достаточно; в противном случае добавляют еще некоторое количество. Виннокислый калий может быть заменен сегнетовой солью.

Все определения мышьяка в присутствии виннокислого калия делались нами без пропускания водорода или добавки сернисто-кислого натрия. Как видно из приводимых полярограмм, волна кислорода в этих условиях почти незаметна и не мешает определению мышьяка.

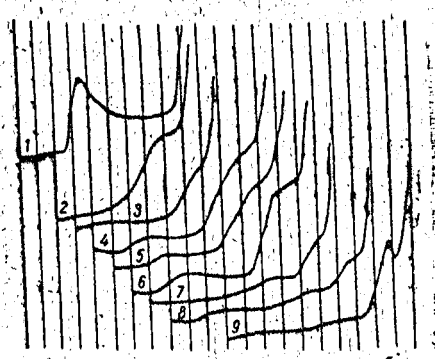

Рис. 7. Действие различных добавок на волну мышьяка: *1* — добавка $K_4[Fe(CN)_6]$, *2* — $CaCl_2$, *3* — NaH_2PO_4, *4* — $KClO_3$, *5* — лимонной кислоты, *6* — уксусной кислоты, *7* — $Na_2B_4O_7$, *8* — CH_3COONa, *9* — виннокислого калия

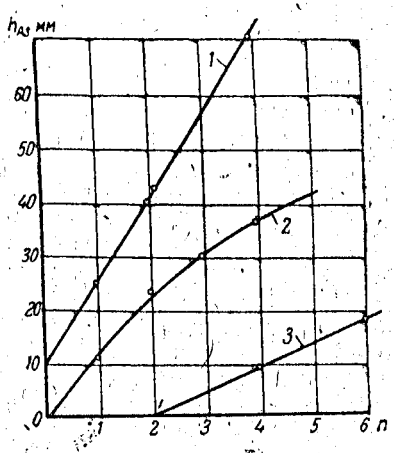

Рис. 8. Зависимость высоты волны мышьяка от его концентрации в подкисленном растворе Na_2SO_4 и в присутствии виннокислого калия: *1* — $n \cdot 10^{-3}$%, $S = 1/500$; *2* — $n \cdot 10^{-4}$%, $S = 1/100$; *3* — $n \cdot 10^{-5}$%, $S = 1/50$

В виннокислом растворе между высотой волны мышьяка и его концентрацией существует зависимость, выраженная в табл. 3 и на рис. 8. Во всех опытах содержание сернокислого натрия было 26% и серной кислоты 0,2%.

Таблица 3

Чувствительность гальванометра	% As	h_{As} мм
1/500	0,001	25
	0,002	40
	0,004	70
1/100	0,0001	11
	0,0002	23
	0,0003	30
	0,0004	36
1/50	0,00002	—
	0,00004	9
	0,00005	18

Абсолютная высота волны мышьяка, выраженная в миллиметрах, зависит еще и

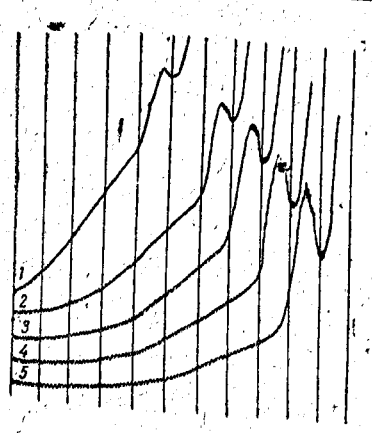

Рис. 9. Влияние скорости падения капель на величину максимума волны мышьяка: *1* — скорость падения ртути 95 кап/мин, *2* — 80 кап/мин, *3* — 65 кап/мин, *4* — 45 кап/мин, *5* — 30 кап/мин

от постоянной полярографа, скорости падения капель и быстроты изменения напряжения.

Скорость падения капель влияет на величину максимума волны мышьяка, высота же ее постоянна в пределах ошибки опыта, как это видно из табл. 4 и рис. 9.

Таблица 4

№ кривой	Число капель в 1 мин.	Длина волны мм	
		h_{As}	по верхней точке максимума
1	95	24	26
2	80	26	33
3	65	27	37
4	45	25	43
5	30	24	48

Скорость вращения барабана полярографа не должна быть менее 6 об/мин; при меньшей скорости высота волны резко меняется (рис. 10).

Влияние примесей на высоту волны мышьяка

В серной кислоте присутствуют примеси $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, SO_2, NO'_3, NO'_2, Cl', $Pb^{\cdot\cdot}$, SeO_3. Результаты проверки действия некоторых из них на высоту волны мышьяка приведены в табл. 5.

Несколько своеобразно действие нитрат-иона. Он изменяет потенциал выделения

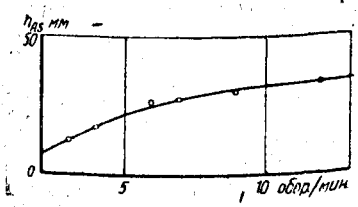

Рис. 10. Влияние скорости оборотов барабана на высоту волны мышьяка

индиферентного электролита, но не влияет на потенциал восстановления мышьяка. Поэтому волна индиферентного электролита, сдвигаясь влево, как бы срезает волну мышьяка (рис. 11). На самую высоту волны мышьяка нитрат-ион не влияет.

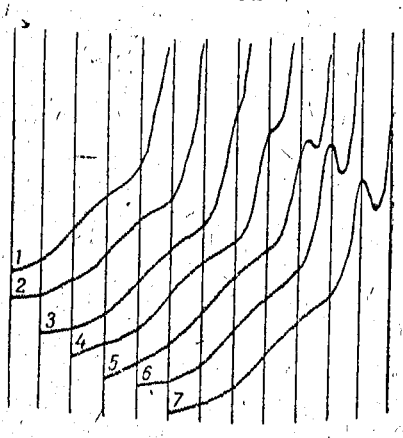

Рис. 11. Исчезновение волны мышьяка при увеличении концентрации азотной кислоты в растворе: *1* — 0,63% N_2O_5, *2* — 0,35%, *3* — 0,21%, *4* — 0,063%, *5* — 0,021%, *6* — 0,005%, *7* — без азотной кислоты

Таблица 5

% $Fe^{\cdot\cdot}$	h_{As} мм	% $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	h_{As} мм	% SO_2	h_{As} мм	% Cl	h_{As} мм	% Se	h_{As} мм	% $Pb^{\cdot\cdot}$	h_{As} мм
—	26	—	31	—	32	—	30	—	14	—	15
0,0001	26	0,0002	30	0,0005	33	0,001	30	0,0002	13	0,0002	13
0,0006	24	0,0007	32	0,005	33	0,004	31	0,0005	13	0,0005	14
0,0012	24	0,002	30	0,015	33	0,012	26	0,001	15	0,001	13
0,006	25	0,007	29	0,05	22	0,037	27	0,005	14	0,005	14
0,0123	17	0,021	31	0,15	16	0,12	27	—	—	—	—
—	—	0,070	29	0,50	—	0,37	27	—	—	—	—
—	—	0,211	30	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	0,705	28	—	—	—	—	—	—	—	—

Определению мышьяка особенно мешает азотистая кислота. В присутствии 0,001% N_2O_3 волны мышьяка совсем не образуется. Поэтому для определения мышьяка в башенной серной кислоте этот метод без существенных изменений непригоден.

Если в серной кислоте мышьяк присутствует в пятивалентной форме, то его необходимо восстановить до трехвалентного, так как пятивалентный мышьяк не восстанавливается на капельном ртутном катоде.

Последнее легко осуществить путем нагревания крепкой кислоты с гидразином.

Определение железа

В литературе известны 2 метода определения железа, разработанные для практических целей. Первый, предложенный Михлиным (2), позволяет определять железо в кислой среде и второй — метод Дымова, Кубышкиной, Полиэктовой (3) — в щелочной среде.

Для наших целей более удобен второй метод, который и был нами проверен применительно к данному объекту.

В присутствии лимонной кислоты и аммиака волна двухвалентного железа так же хорошо получается на фоне сернокислого натрия, как и на фоне хлористого калия.

Волна Fe^{++} простая; выражена хорошо (рис. 12).

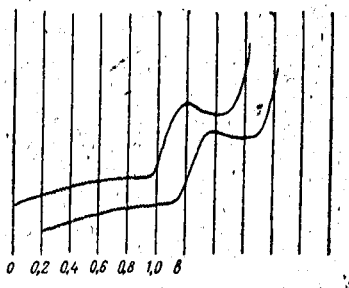

Рис. 12. Волна двухвалентного железа на фоне сернокислого натрия в присутствии лимонной кислоты и аммиака

В зависимости от условий полярографическая кривая обладает более или менее ярко выраженным адсорбционным максимумом.

С изменением концентрации сернокислого натрия от 3,5 до 33,0% высота волны железа не меняется. Концентрация лимонной кислоты, если ее добавлено достаточное количество, т. е. до концентрации 0,1 н., на высоте волны тоже не сказывается.

Как уже было отмечено цитированными авторами, количество аммиака не влияет на высоту волны, вызывая лишь увеличение адсорбционного максимума.

Раствор, приготовленный для испытания на полярографе, устойчив в течение 20—30 мин.

Скорость вращения барабана во время съемки должна быть не менее 5 об/мин.

Между высотой волны железа и концентрацией его в растворе сульфата существует прямая пропорциональность.

Наименьшее количество железа, поддающееся определению данным методом, выражается в 0,0003% вес.

Для определения общего количества железа, могущего присутствовать в растворе как в закисной, так и в окисной форме, его надо целиком восстановить в закисное пропусканием сернистого ангидрида в течение 15 мин. или кипячением с сернистокислым натрием в кислой среде. Кипятить необходимо до полного удаления SO_2, так как присутствие последнего выше 0,1% вызывает увеличение высоты волны Fe^{++} (как это видно из табл. 6).

Таблица 6

% SO_2	$h_{Fe^{++}}$ мм
0,005	25
0,02	25
0,05	26
0,2	38
0,7	37

Влияние примесей на высоту волны железа

Влияние мышьяка довольно своеобразно. В присутствии 0,1—0,2% мышьяка волны железа не образуется совсем. Сам мышьяк в щелочной среде в данных условиях тоже не образует волны, но в его присутствии сдвигается влево потенциал выделения индиферентного электролита, как это видно из табл. 7 и 8. Во всех приведенных в этих

Таблица 7

% As_2O_3	$\pi_{эл}$ в
0,1	—1,3
0,02	—1,5
0,01	—1,6

таблицах опытах процентное содержание сернокислого натрия было 23, лимонной кислоты 2,1 и аммиака 2,5.

Таблица 8

% Fe	% As_2O_3	$\pi_{Fe^{++}}$ в	π_{Na} в	h_{Fe} мм
0,012	0,1	—0,6(?)	—0,8	—
0,012	0,02	—0,95	—1,15	35
0,012	0,01	—1,0	—1,32	37
0,012	0,002	—1,0	—1,35	32

Табл. 7 показывает изменение потенциала индиферентного электролита под влиянием мышьяка. Эти же данные приведены на рис. 13.

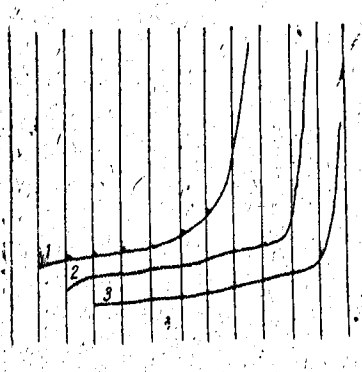

Рис. 13. Изменение потенциала выделения индиферентного электролита в растворах, содержащих сернокислый натрий, лимонную кислоту, аммиак и мышьяк. Концентрация мышьяковистого ангидрида: *1* — 0,1%, *2* — 0,02%, *3* — 0,01%

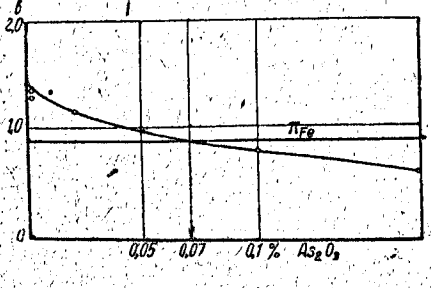

Рис. 14. Кривые изменений $\pi_{эл}$ и π_{Fe} в присутствии мышьяка

В табл. 8 показано влияние мышьяка на $\pi_{эл}$ в присутствии железа.

Из диаграммы рис. 14, построенной по опытным данным, видно, что кривая изменения $\pi_{эл}$ пересекает кривую изменения π_{Fe} в определенной точке. Перпендикуляр, опущенный из этой точки, показывает количество As_2O_3, в присутствии которого волна железа уже не будет заметной.

Обычно в серной кислоте мышьяка содержится во много раз меньше железа, и поэтому мышьяк в данном случае не влияет на определение железа и требует лишь несколько большей добавки аммиака.

Влияние азотистой и азотной кислот имеет такой же характер, как и в случае мышьяка.

В табл. 9 приведены результаты влияния примесей на высоту волны железа.

Таблица 9

% N_2O_3	h_{Fe} мм	% N_2O_5	h_{Fe} мм	% Cl	h_{Fe} мм
—	12	—	21	—	18
0,001	15	0,005	19	0,004	17
0,003	18	0,015	25	0,037	18
0,01	21	0,05	Волны нет	0,12	19
0,03	25	0,12	То же	0,87	20
0,1	—	0,5	„	—	—

Общий ход определения мышьяка и железа в серной кислоте

20—25 г концентрированной серной кислоты помещают в мерную колбу на 100 мл. В кислоту добавляют маленькими порциями соду (едкий натр применять не рекомендуется ввиду присутствия в нем загрязнений). Через некоторое время соду можно добавлять большими порциями, так как образуется кашица и нейтрализация идет медленнее и спокойнее. Затем осторожно добавляют воду, нагревают до 35° для растворения выпавшего сернокислого натрия и нейтрализуют по метилоранжу. Затем прибавляют 10 мл не содержащей мышьяка 2% серной кислоты и доводят водой до метки. Взяв 6—10 мл в электролизер и добавив среднего виннокислого калия или сегнетовой соли до помутнения раствора, определяют мышьяк.

Для определения железа отбирают 50 мл приготовленного раствора, кипятят с сухим сернистокислым натрием до прекращения выделения SO_2, после чего доводят в другой мерной колбе до 50 мл.

Берут в электролизер 7 мл охлажденного раствора, приливают 1 мл 1 М раствора лимонной кислоты и 2 мл 25% аммиака и определяют $Fe^{...}$.

При определении мелких количеств мышьяка, как, например, в реактивной серной кислоте, где содержание его не превышает 0,000003%, анализ усложняется, так как полярограф обнаруживает количество мышьяка лишь в 10—15 раз большее, т. е. не менее 0,00005%. В этом случае приходится удалять большую часть серной кислоты предварительным упариванием до 1/40—1/50 первоначального объема с азотной кислотой (последняя добавляется для окисления As^{III} в нелетучий As^{V}).

После упаривания кислоты (проверить на отсутствие азотной кислоты) для восстановления мышьяка прибавляют 0,2—0,3 г сернокислого гидразина, нагревают до кипения и по охлаждении нейтрализуют содой, как описано выше.

Метод определения мышьяка в серной кислоте требует несколько большего времени, затрачиваемого на нейтрализацию кислоты. При известном навыке в течение 1 часа можно нейтрализовать, подкислить и довести до метки 15—20 образцов кислоты.

Таким образом в среднем одно определение мышьяка требует 20—25 мин.

Описанным выше методом был определен мышьяк в ряде образцов контактной сер-

Таблица 10

Введено As %	Найдено As в % методом	
	Гутцейта	полярографическим
0,0002	0,00013	0,00024
0,0010	0,0009	0,0012
0,0080	0,0090	0,0085
0,0004	0,00045	0,00042
Неизвестное количество	0,00001	Не обнаружено
»	0,00003	»
»	0,00050	0,00060
»	0,00037	0,00042
»	0,00022	0,00030
»	0,00150	0,0014

ной кислоты. Результаты приведены в табл. 10.

Как видно из приводимых цифр, в том случае, когда содержание мышьяка мало, метод Гутцейта чувствительнее полярографического (без применения упарки кислоты), так как потемнение сулемовой бумажки вызывается всем количеством мышьяка, находящегося в реакционном сосуде, и малая концентрация мышьяка может быть компенсирована количеством объекта. При полярографическом методе имеет значение лишь концентрация мышьяка в растворе, независимо от количества объекта. И при малом количестве анализируемого объекта полярографически можно определить мышьяк там, где по методу Гутцейта окрашивания сулемовой или бромисто-ртутной бумажки не будет получено.

Выводы

1. Для количественного определения As^{III} в серной кислоте необходимы предварительная нейтрализация раствора содой, последующее подкисление и введение винно-кислого калия.

В такой среде можно определить As^{III} количественно до концентрации 0,00005% и качественно до 0,00002% в приготовленном и нейтрализованном растворе.

2. Серная кислота, содержащая количества мышьяка менее 0,0002%, требует предварительной упарки.

3. Определению мышьяка не мешают: $Fe^{..}$ до концентрации его 0,01%, $Fe^{...}$ — до 0,7%, SO_2 — до 0,015%, NO'_3 (в пересчете на N_2O_5) — 0,1%, Cl — 0,4%, Se — 0,005%, Pb — 0,005% (более высокие концентрации для $Fe^{..}$, Cl, Se и Pb испытаны не были).

4. Определению мышьяка мешает азотистая кислота в концентрации даже менее 0,001% N_2O_3.

5. Железо может быть определено на фоне сернокислого натрия в присутствии лимонной кислоты и аммиака количественно до 0,0003% и качественно до 0,0001%.

6. Определению железа не мешают: As до концентрации его 0,003%, NO'_3 (в пересчете на N_2O_3) до 0,02%, NO'_3 (в пересчете на N_2O_5) до 0,005%, SO''_3 (в пересчете на SO_2) до 0,1%, Cl — до 0,4%.

Получена 20/IX 1937

Литература

1. Kacirkova, Collection, 1, 477, 1929.
2. Михлин, Заводская лаборатория, 10, 1167, 1936.
3. Дымов, Кубышкина, Полиэктова, Заводская лаборатория, 2, 147, 1937.

А. В. Авдеева

Определение сероуглерода и сероокиси углерода в газах при совместном их присутствии

(Московский химико-технологический институт им. Менделеева)

До настоящего времени надежных методов раздельного определения органических сернистых соединений в газах не было предложено. B. Neumann и E. Altmann (1) определяли сероуглерод и сероокись углерода охлаждением газа жидким воздухом и затем фракционированной отгонкой. Сероуглерод поглощался эфирным раствором триэтилфосфина (2), причем получались красные кристаллы соединения $P(C_2H_5)_3CS_2$, которые отфильтровывались и взвешивались. Сероокись углерода, конденсирующаяся при более высокой температуре, поглощалась спиртовым раствором щелочи и после соответствующего окисления определялась весовым путем в виде сернокислого бария.

Этот метод требует для своего осуществления много времени и не всегда доступного жидкого воздуха.

Отделение сероуглерода от сероокиси углерода может быть произведено пропусканием газов через смесь 1 ч. триэтилфосфина с 9 ч. хлороформа (3). Эта смесь поглощает только сероуглерод и не поглощает сероокиси углерода; сероокись углерода быстро и количественно поглощается нагретым до 50° раствором хлористого палладия:

$$COS + PdCl_2 + H_2O = PdS + 2HCl + CO_2.$$

Сернистый палладий отфильтровывают, растворяют в соляной кислоте и опреде-