

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ С ПОМОЩЬЮ ПОЛЯРОГРАФА

Г. А. Крюкова

Во многих случаях применение полярографа позволяет гораздо быстрее и более точно, чем другие методы, определять растворимость малорастворимых солей, не требуя при этом приготовления специальных электродов.

Определение растворимости с помощью полярографа¹⁾ может быть осуществлено в одних случаях простым измерением концентрации вещества в растворе после выпадения избытка малорастворимой соли в осадок, в других — растворимость может быть вычислена по величине потенциала анода.

Полярографический метод ограничивает определение растворимости вещества лишь случаями определений в среде какого-либо электролита. Для количественного определения требуется знание высот волн стандартных растворов, с которыми сравниваются высоты волн исследуемых растворов. Но концентрация сопутствующего электролита сильно влияет на высоту волны определяемого вещества (работы Гохштейна², Дымова, Кубышкиной, Полиактовой³, Буркесера и Михалина⁴ и автора^{5,6}). Зависимость между высотой волны и концентрацией определяемого вещества будет линейна только в том случае, когда концентрация фона остается постоянной в довольно узких пределах.

Заменить один электролит другим в большинстве случаев тоже нельзя, даже если брать их в эквивалентных концентрациях. Так, например, на фоне 1 *N* растворов разных электролитов нами получены для 0,01% раствора Pb следующие значения высот волн:

Таблица 1
Высоты волн 0,01% Pb на фоне разных 1 *N* электролитов

Электролит	KCl	KBr	KJ	HNO ₃	KNO ₃	Ca(NO ₃) ₂	Ba(NO ₃) ₂	H ₂ CO ₃ Na	Na ₂ SO ₄
Высота волны	12	10	38	46	30	34	22	38	33

Благодаря этому, например, для определения растворимости PbSO₄ в серной кислоте должны быть приготовлены стандартные растворы, содержащие разное количество свинца на фоне серной кислоты соответствующей концентрации.

Для построения правильного графика h/c , где h — высота волны, а c — концентрация, должны быть сняты стандартные полярограммы как ненасыщенных, так и пересыщенных растворов. Сделать это можно, если воспользоваться свойством интегральных кривых кинетики кристаллизации. Многие авторы показали (Чепелевский¹¹, Бруцкус¹², Невсен¹⁴), что латентный период кристаллизации тем больше, чем меньше пересыщение. В общем случае зависимость имеет логарифмический характер: $\lg \tau = a/A - b$, где τ — время латентного периода, A — степень пересыщения, a и b — константы.

Для проверки этой закономерности нами сняты с помощью полярографа¹⁵⁾ кривые кинетики кристаллизации сернокислого свинца в 1 *N* серной кислоте и арсе-

¹⁾ Подробно о методе см. статьи Кемула¹, Варасовой², книги Гейровского³, Гона⁴, Беттгера⁵ и др.

²⁾ Полярограф конструкции и изготовления филиала Гиредмета и Г. Одессе. Модель М-5, Гальванометр ЛФИ $2,2 \times 10^{-9}$ А. T полупериода качания 5,7 сек. $R_{\text{ан}} = 200 \text{ }\Omega$; $R_{\text{кр}} = 800 \text{ }\Omega$.

ната свинца в 1 N муравьиной кислоте (в присутствии арсената кальция). Латентные периоды кристаллизации этих солей невелики и не могут быть обнаружены обычными аналитическими методами.

Необходимые растворы готовились смешением растворов нитрата свинца и серной кислоты, взятых с таким расчетом, чтобы после смешения концентрация H_2SO_4 была строго 1 N, а концентрация Pb — в зависимости от желаемой степени пересыщения.

Таблица 2

Изменение высоты волим свинца при кристаллизации его из пересыщенных растворов (конц. H_2SO_4 — 1 N)

Начальн. кон- центр. Pb в ‰	$t_{мин}$	h_{Pb}	Начальн. кон- центр. Pb в ‰	$t_{мин}$	h_{Pb}
0,01	1	135	0,0015	0	40
	5	55		1	40
	15	33		6	40
	35	25		16	39
	105	14		30	35
	1 050	11		67	23
	1 320	11		180	14
0,005	0	84	0,0010	0	29
	1	80		1	29
	5	65		2	29
	14	50		5	29
	25	40		12	29
	65	21		22	29
	85	18		45	27
	120	16		90	23
	1 200	11		105	21
				1 300	13
0,002	0	50	0,0008	0	24
	1	50		1	24
	5	50		15	24
	15	47		40	24
	30	40		85	22
	55	30			
	70	24			
	90	20			
	130	19			
	225	16			
	330	12			

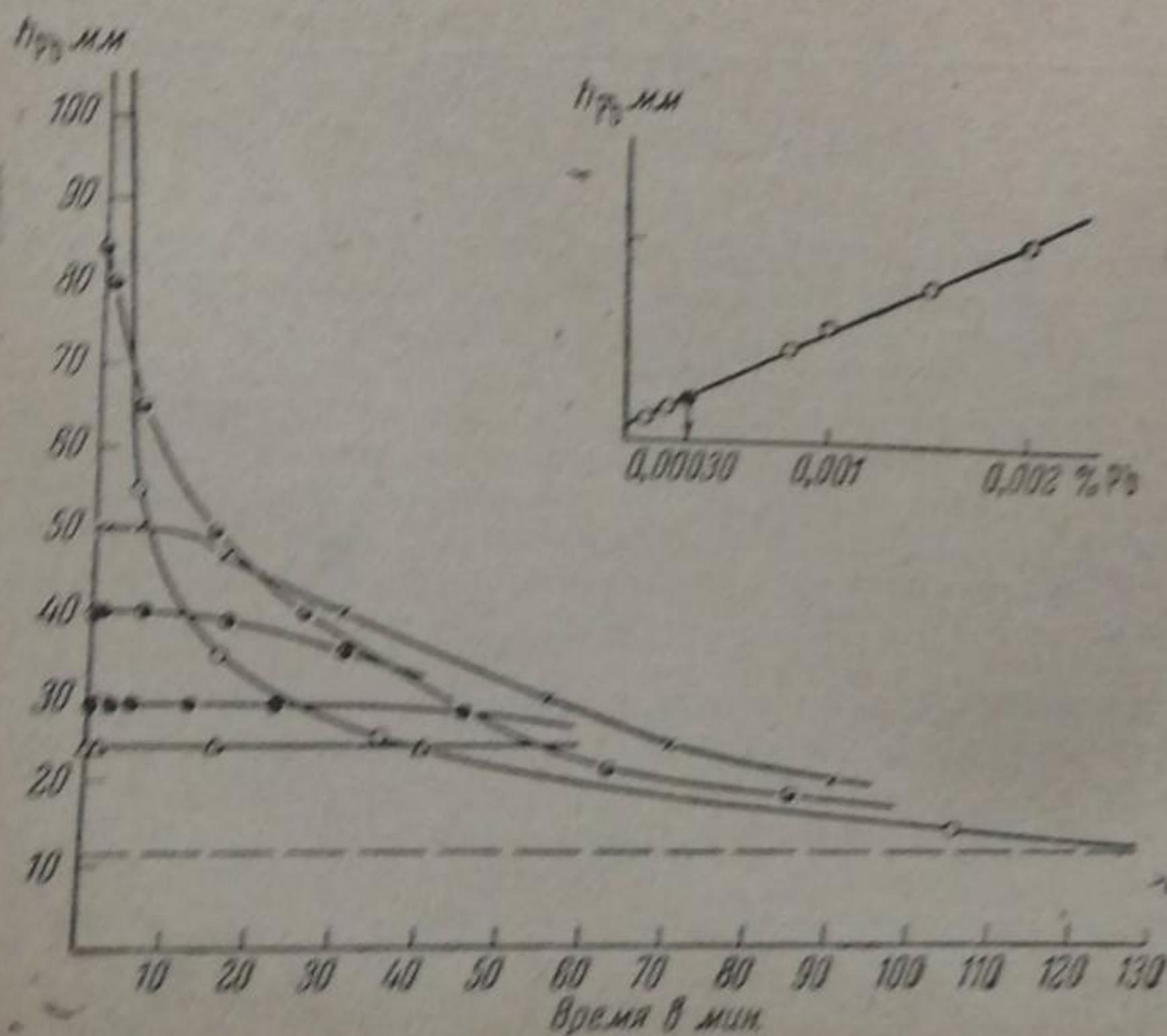


Рис. 1. Кинетика кристаллизации сернокислого свинца в 1 N серной кислоте

Таблица 3
Кинетика кристаллизации $PbHAsO_4$ в 1 N $HCOOH$ и 5,00% арсенате кальция

Начальн. концентр. Pb в %	$t_{мин}$	h_{Pb}	Начальн. концентр. Pb в %	$t_{мин}$	h_{Pb}
0,01	1	17,5	0,0015	0	60
	3	16		1	60
	6	15		2	60
	9	11		3,5	60
	15	10		5	58
	25	10	0,001		
	55	11		1	40
	80	10		3	39
	130	10		5	40
0,005	1	150		10	31
	2,5	115		16	25
	6	60		33	18
	7	43		36	18
	9	26		88	18
	11	22		131	18
	18	16		1 420	16
	34	15			
	66	14			
	120	11			
	1 380	9,5			
0,002	1	78			
	2	79			
	5	66			
	7	58			
	10	39			
	11	32			
	13	27			
	20	18			
	31	18			
	70	17,5			

Предварительно для удаления кислорода через раствор пропускался водород. Ток водорода пропускался через электролизеры и после каждого полярографирования в целях непрерывного перемешивания раствора.

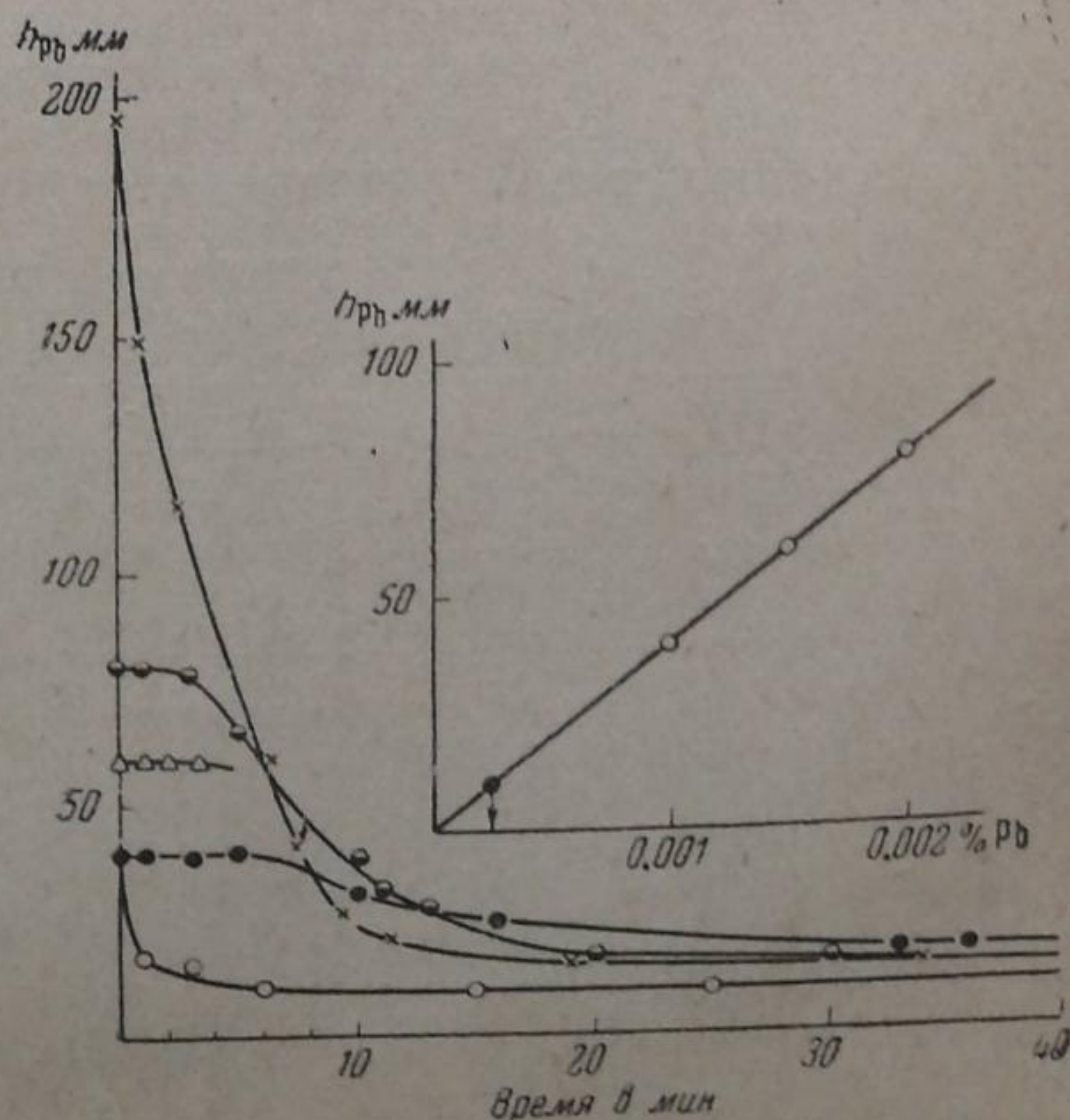


Рис. 2. Кинетика кристаллизации арсената свинца в 1 N муравьиной кислоте в присутствии арсената кальция

Таблица 4
Определение растворимости PbSO_4 в серной кислоте

Концен-трац. H_2SO_4	Нач. конц. Рb в %	$t_{\text{мин}}$	$h_{\text{мм}}$	Концен-трац. H_2SO_4	Нач. конц. Рb в %	$t_{\text{мин}}$	$h_{\text{мм}}$	Концен-трац. H_2SO_4	Нач. конц. Рb в %	$t_{\text{мин}}$	$h_{\text{мм}}$
0,01 N	0,01	113	17,5	0,005 N	0,1	105	27	0,001 N	0,01	80	50
		170	13			180	28			360	18
		230	11			230	27			1 200	16
		600	10			400	27			1 500	16
		1 000	10								
0,01 N	0,002	1	55	0,005 N	0,003	1	149	0,001 N	0,003	1	40
		2	55			3	149			5	39
		3	55			9	135			6	40
		5	50	0,005 N	0,002	1	95	0,001 N	0,002	1	37
0,01 N	0,001	1	28			2	95			3	37
		2	27			4	95	0,001 N	0,001	1	15
		3	27,5	0,005 N	0,001	1	49			2	16
		5	28			5	49			10	15
		18	27			7	49				
0,01 N	0,0005	1	14	0,005 N	0,0005	1	20				
		5	14			3	20				
		10	14			7	20				

Высота волны Рb в насыщенном растворе равна 10 мм. По точкам высоты волн (55 мм — 0,002%, 28 мм — 0,001%, 14 мм — 0,0005%) строим прямую; 10 мм соответствует конц. Рb 0,00036%, отсюда растворимость PbSO_4 0,00526 г/л.

Таким же образом находим по стандартной прямой: Рb = 27 мм соответствует 0,00060% Рb, или 0,00894 г PbSO_4 на литр.

Рb = 16 мм соответствует 0,00106% Рb. Растворимость PbSO_4 0,00155 г/л.

Как видно из приводимых данных (табл. 3 и 4), латентный период кристаллизации имеет порядок нескольких минут при 5—6-кратном пересыщении, т. е. при концентрациях Рb 0,002—0,0015%. Быстрота работы с полярографом позволяет снять кривую уже через 30—40 сек. после смешения растворов, поэтому для построения стандартной полярограммы можно воспользоваться высотами волн пересыщенных растворов, не меняющихся в течение 3—4 мин. Как видно из рис. 1 и 2, высоты волн стандартных полярограмм, как функция концентрации, укладываются на прямую.

Таблица 5
Растворимость PbSO_4 в серной кислоте

H_2SO_4 г/л	N кислоты	PbSO_4 г/л		
		Данные Плейсснера 15	Данные Сеналья 16	Данные, получ. поля- рографич. методом
0	0	0,0382	0,082	—
0,0049	0,0001	0,0333	—	—
0,0098	0,0002	0,0306	0,0501	—
0,0196	0,0004	—	0,025	—
0,0245	0,0005	0,0194	—	—
0,049	0,001	0,0130	—	0,0155
0,098	0,002	—	0,013	0,0125
0,245	0,005	—	—	0,0089
0,490	0,01	0,0052	0,0063	0,0053
4,90	0,1	—	—	0,0042
49,0	1,0	—	—	0,0045

Высота волны в случае насыщенного раствора равна 11 мм, что соответствует по графику 0,00030‰ Pb или 0,0045 г PbSO₄ на литр. Для арсената свинца высота волны насыщенного раствора 10 мм, что соответствует 0,0022‰ Pb или 0,0036 г PbHAsO₄ в литре.

Описанным методом нами определена растворимость PbSO₄ при 18° в растворах серной кислоты других концентраций. В этих случаях нами не снимались полные кривые кристаллизации, а лишь полярограммы растворов метастабильных пересыщений, необходимые для вычисления растворимости (табл. 5). При концентрациях кислоты 0,005—0,001 N, чтобы не вводить относительно больших количеств нитрат-иона, к слабо пересыщенным растворам добавлялся сухой, чисто промытый PbSO₄ с целью вызвать все-таки достаточно быструю кристаллизацию соли.

Полученные данные сопоставлены с имеющимися в литературе в табл. 5 и на рис. 3.

Таблица 6
Растворимости солей закиси ртути

Соль	$\pi - \pi_0$	S				
		Наши данные	Данные Шеррилла	Данные Иммервара	Данные Бродского	Данные других авторов
Hg ₂ Cl ₂	0,17	—	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,05 \cdot 10^{-6}$	—
Hg ₂ (JO ₃) ₂	0,19	$6,0 \cdot 10^{-7}$	—	—	$1,1 \cdot 10^{-6}$	—
Hg ₂ (PO ₃) ₂	0,21	$3,5 \cdot 10^{-7}$	—	—	—	—
Hg ₂ (CNS) ₂	0,22	$2,7 \cdot 10^{-7}$	—	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$	Кольтгоф ²¹
Hg ₂ Br ₂	0,28	—	$7,0 \cdot 10^{-8}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$	$3,8 \cdot 10^{-8}$	$1,38 \cdot 10^{-7}$
Hg ₂ (OH) ₂	0,37	$5,2 \cdot 10^{-9}$	—	—	$1,2 \cdot 10^{-8}$	Беннет ²²
Hg ₂ CO ₃	0,23	$8,8 \cdot 10^{-9}$	—	—	$9,6 \cdot 10^{-9}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$
Hg ₂ J ₂	0,48	—	$3,0 \cdot 10^{-10}$	$3,4 \cdot 10^{-10}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$	Аллан ²³
Hg ₂ SO ₃	0,45	$1,5 \cdot 10^{-11}$	—	—	—	—
Hg ₂ (CN) ₂	0,79	$8,1 \cdot 10^{-14}$	—	$6,7 \cdot 10^{-14}$	$8,0 \cdot 10^{-14}$	—
Hg ₂ S ₂ O ₃	0,62	$2,2 \cdot 10^{-15}$	—	—	—	Кольтгоф ²¹
Hg ₂ S	1,08	$2,8 \cdot 10^{-23}$	—	$5,5 \cdot 10^{-23}$	$7,1 \cdot 10^{-23}$	$10^{-23,5}$

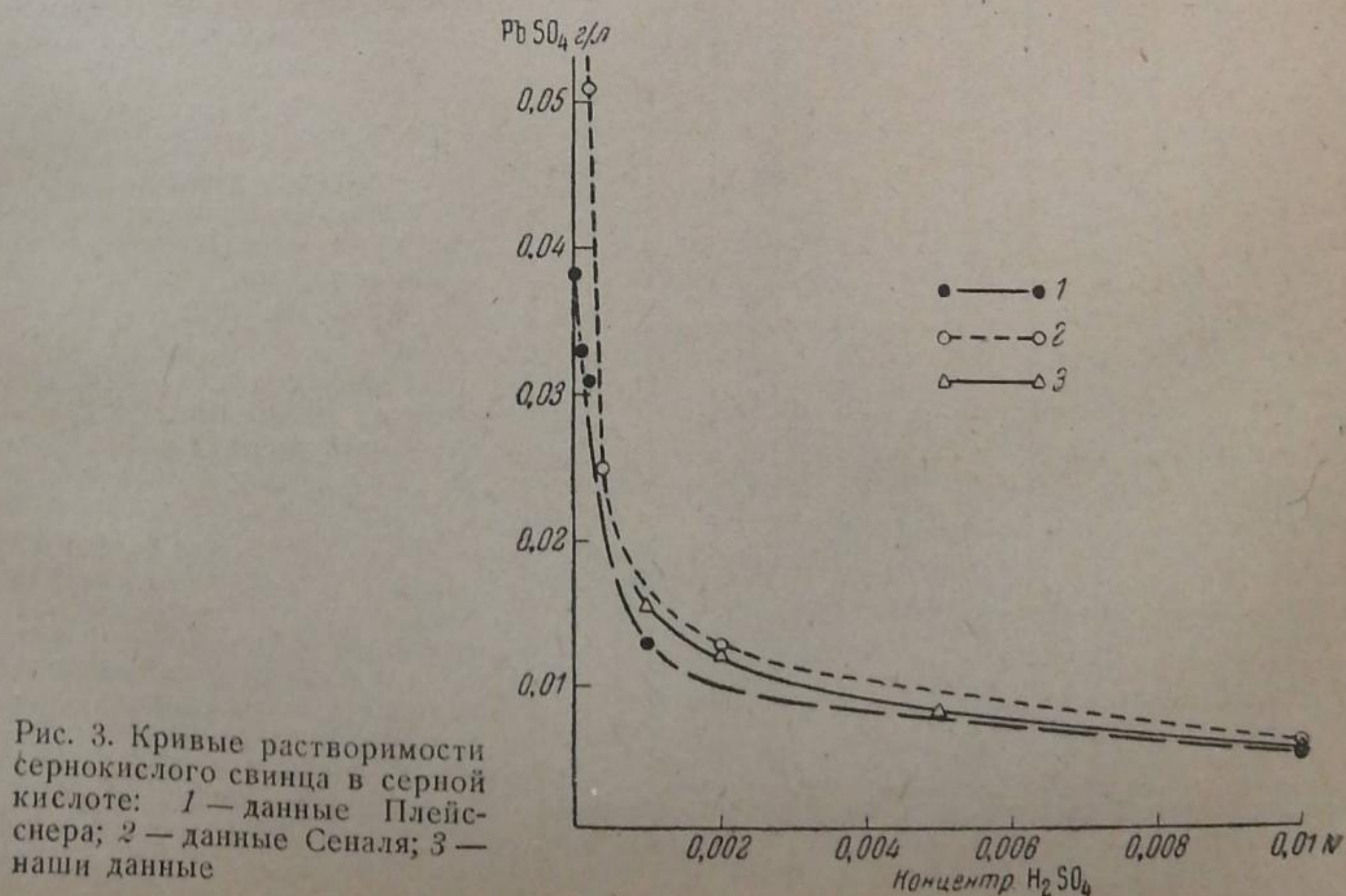


Рис. 3. Кривые растворимости сернокислого свинца в серной кислоте: 1 — данные Плейснера; 2 — данные Сеналя; 3 — наши данные

Определение растворимости малорастворимых солей закиси ртути

Для определения растворимости малорастворимых солей закиси ртути может быть применена анодная поляризация капельного электрода. Ревенда¹⁷ показал, что капельный ртутный анод способен поляризоваться и может служить для количественного определения анионов.

Нами найдено, что, дойдя до величины $+0,3$ V, всякая полярографическая кривая в случае анодной поляризации будет иметь перегиб. Ртуть начнет реагировать с OH' воды с образованием, вероятно, твердых окислов.

Во всяком случае $+0,3$ V будет постоянной величиной, до которой, независимо от начальной величины потенциала, доходит каждая кривая.

Но первоначальный потенциал анода (начало кривой) выразится как:

$$\pi_a = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{Hg}} \cdot K'}{a_{\text{Hg}_2^{2+}}},$$

где $a_{\text{Hg}_2^{2+}}$ — активность ионов ртути.

Если в растворе есть ионы, дающие с ионами ртути малорастворимые соединения, то концентрация ионов ртути будет обусловлена растворимостью этой соли.

У поверхности электрода при наличии концентрационной поляризации концентрацию анионов можно в первом приближении считать равной концентрации ионов ртути, что и обуславливает постоянство тока насыщения (диффузионного тока). Тогда $a_{\text{Hg}_2^{2+}} = S$, где S — растворимость исследуемой соли, выраженная в молях на литр.

Тогда:

$$\pi_a = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{Hg}} \cdot K'}{S}.$$

При одинаковых условиях ведения процесса целый ряд постоянных может быть выделен в две константы K' и K'' . (Туда же войдут постоянные, зависящие от прибора и фона).

Тогда:

$$\lg S = -\frac{(\pi_a + K'')}{K'}.$$

Практически величину π_a удобнее выражать не относительно 1 N каломельного электрода, условно принятого за нуль, а просто через длину отрезка полярографической кривой, измеряемой от точки полувольты до точки перегиба. Эта точка перегиба (конец кривой) является практически величиной постоянной и объясняется, по видимому, началом разряда OH' воды с образованием окисла ртути, причем концентрационной поляризации здесь не образуется.

В нашей работе величину π_a мы выражаем в виде $\pi - \pi_0$. Для этого условно измеряем кривую, приняв за π_0 величину, соответствующую полувольте аниона, а за π — точку перегиба при $+0,3$ V (рис. 4).

Полярографический метод требует знания величин S для каких-нибудь двух солей. Тогда могут быть определены величины K' и K'' и построена прямая $\lg S = f(\pi_a)$, охватывающая растворимости и всех других солей данного катиона.

От степени точности определения растворимости выбранных двух солей будет зависеть точность определения и всех остальных. Поэтому особенно важно выбрать эти начальные величины.

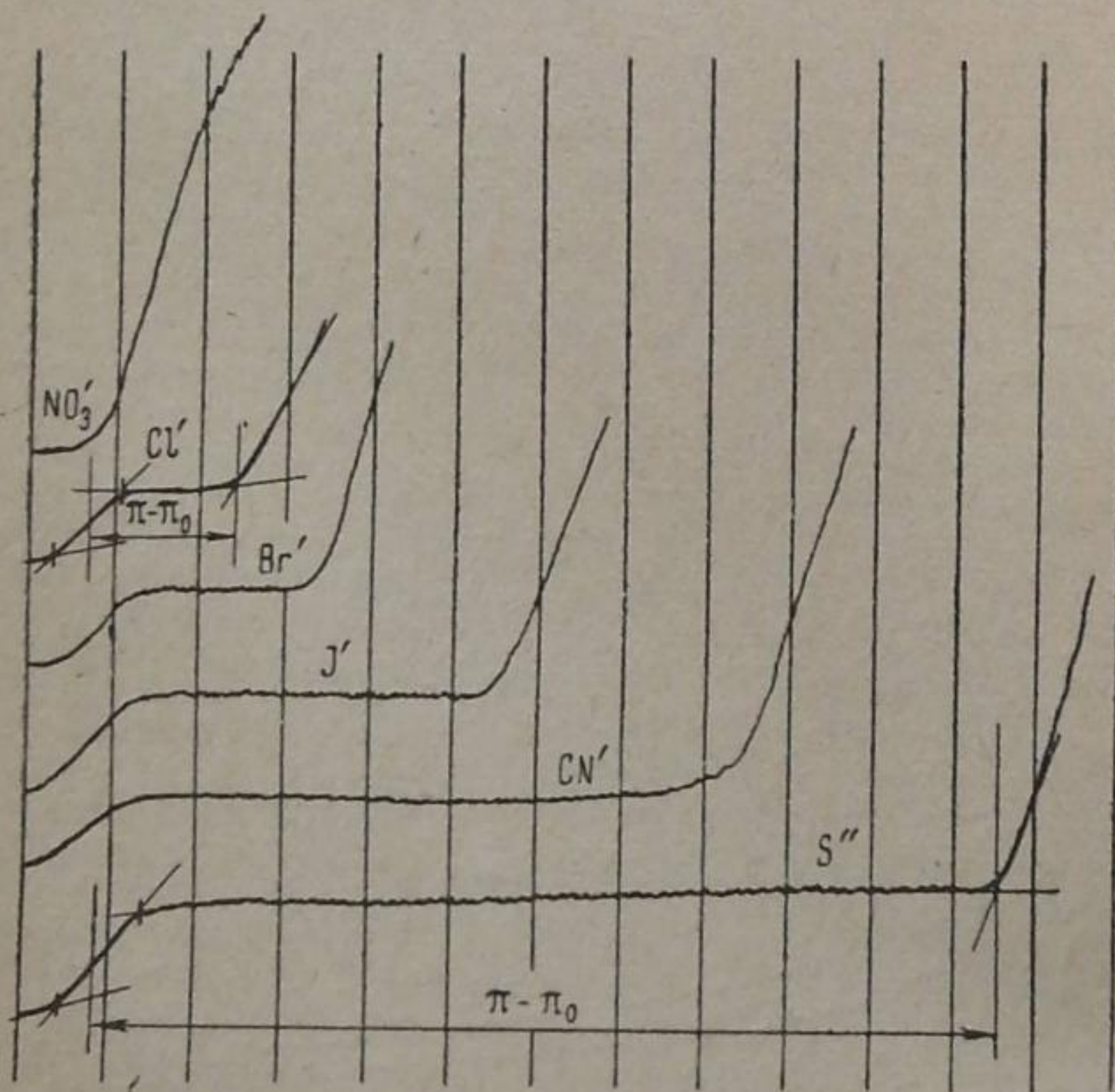


Рис. 4. Анодная поляризация капельного электрода. Полярограммы растворов $0,001$ N KF, KCl, KBr, KOH, KJ, H_2S на фоне $0,1$ N KNO_3

Выводы

1. Определение растворимости малорастворимых солей может быть осуществлено путем прямого измерения концентрации катиона в растворе, насыщенном относительно данной соли.

Стандартная прямая «высота волны/концентрация», по которой вычисляется концентрация катиона, благодаря латентным периодам кристаллизации может быть построена на том же самом фоне (электролите), на котором производится определение растворимости.

2. Растворимость закисных солей ртути может быть вычислена по величине потенциала анода при анодной поляризации капельного электрода.

Время, необходимое для определения растворимости прямым измерением концентрации вещества в растворе, — 2 часа, для определения растворимости закисных солей ртути — 10 мин.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность Б. Н. Кабанову за внимание, оказанное настоящей работе, и ценные советы.

Научный институт по удобрениям
и инсектофунгисидам
Лаборатория контроля производства

Поступило в редакцию
2 сентября 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. W. Kemula, Z. Elektroch., **37**, 10, 779, 1931.
2. Е. Н. Варасова, Сборник «Современные методы физико-химического анализа», 2.
3. Гейровский, Полярографический метод, ОНТИ — Химтеорет., Л., 1937.
4. Н. Hohn, Chemische Analysen mit dem Polarographen, Verl. Julius Springer, Berlin 1937.
5. W. Böttger, Physikalische Methoden der analytischen Chemie, II Teil, Acad. Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1936.
6. Я. П. Гохштейн, Журнал общей химии, **7**, 5, 789, 1937.
7. Дымов, Кубышкина, Полиэктова, Зав. лаборатория, **2**, 1937.
8. Е. С. Бурксери С. Г. Михлин, Украинск. Хемічн. журн., **12**, 8, 369, 1937.
9. Т. А. Крюкова, Зав. лаборатория, **11**, 1937.
10. Т. А. Крюкова, Зав. лаборатория, **3**, 1938.
11. М. Л. Чепелевецкий и Т. А. Крюкова, Физико-химические методы исследования в области кислотной переработки фосфатов, **102**, ОНТИ — Химтеорет. Л., 1937.
12. Е. Б. Брудкус, Физико-химические методы исследования в области кислотной переработки фосфатов, **110**, ОНТИ — Химтеорет., 1937.
13. М. Л. Чепелевецкий, Скрытые периоды кристаллизации и уравнение скорости образования зародышей кристаллов, Журнал физич. химии, **13**, 5, 1939.
14. A. Touborg Jensen, Z. physik. Chem., **180**, 93, 1937.
15. M. Pleissner, Arb. Kais. Gesundheitsamt, **26**, 384 — 443, 1907.
16. M. J. Sehnal, Comptes. rend., **148**, 1934, 1909.
17. J. Revenda, Collection, **6**, 453, 1934.
18. Sherrill, Z. physik. Chem., **43**, 705, 1903.
19. Brodsky, Z. Elektrochem., **35**, 833, 1929.
20. Immerwahr, Z. Elektrochem., **7**, 477, 1901.
21. Kolthoff, J. Phys. Chem., **35**, 2711, 1937.
22. Bennet, P. Phys. Chem., **38**, 577, 1934.
23. Allman, Z. Elektrochem., **16**, 263, 1910.