

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Б. НЕЙМАН, В. Б. МИЛЛЕР и А. И. ФЕДОСЕЕВА

**НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ С ПОМОЩЬЮ
РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ**

(Представлено академиком И. Н. Семеновым 14 X 1950)

Метод радиоактивных индикаторов, использованный в 1917 г. В. И. Спицыным⁽¹⁾ для определения растворимости солей тория, применялся впоследствии рядом авторов при исследовании растворимости различных трудно растворимых соединений. Б. А. Никитин и А. Полесицкий определили растворимость солей радия⁽²⁻⁴⁾. Растворимость соединений свинца⁽⁵⁾, кобальта^(7, 8) и бромистого серебра⁽⁹⁾ была определена радиометрическим методом. Обзор работ по применению радиоактивных индикаторов в аналитической химии дан в статье⁽¹⁰⁾.

Для определения растворимости разработан ряд методов — весовой, потенциометрический, колориметрический и др. Весовой метод отнимает много времени, так как приходится ждать установления равновесия между осадком и раствором. Применение других методов затруднительно, когда требуется определить растворимость не в воде, а в концентрированных растворах. Между тем в ряде работ по аналитической химии встречается необходимость быстрой оценки растворимости не только в чистой воде, но и в присутствии избытка разных ионов. Особенно важно иметь метод быстрой оценки величины растворимости в случае выделения радиоактивных веществ, полученных по реакциям (n, p) и (n, α), когда в растворе присутствует большое количество посторонних ионов. В настоящей работе излагается метод определения растворимости, который позволяет решить такую задачу.

Рассмотрим сначала общую теорию метода. Пусть в растворе имеется невесомое количество ионов A с радиоактивностью c имп/мин. Добавим к раствору в качестве носителя a ммол. неактивных ионов A. Для осаждения интересующего нас соединения B добавляем соответствующие реагенты D, причем объем раствора доводится до v_1 мл. Образующийся осадок B, содержащий часть активности, отфильтровывается и промывается. Далее осадок сушится и определяется его активность I_1 имп/мин. Часть активности, зависящая от растворимости вещества B, попадает в фильтрат. К этому фильтрату снова добавляется a ммол. носителя A, и вещество B осаждается вторично реагентами D, причем объем раствора доводится до величины v_2 мл. Второй осадок B отфильтровывается, промывается и сушится, после чего определяется его активность I_2 имп/мин. Если искомая растворимость B равна x ммол/мл, то после первого осаждения в растворе останется xv_1 ммол. соли, а в осадке окажется $(a - xv_1)$ ммол.

Активность первого осадка I_1 представляет собой лишь часть общей активности c :

$$I_1 = c \frac{a - xv_1}{a}. \quad (1)$$

После второго осаждения в растворе содержится xv_2 , а в осадке $a + xv_1 - xv_2$ ммол. В. Ясно, что активность второго осадка определяется формулой

$$I_2 = \frac{cxv_1}{a} \frac{a + xv_1 - xv_2}{a + xv_1}. \quad (2)$$

Отношение активностей первого и второго осадков

$$\beta = \frac{I_1}{I_2} = \frac{a^2 - x^2 v_1^2}{xv_1 [a + x(v_1 - v_2)]}. \quad (3)$$

Отсюда

$$x = \frac{-av_1\beta \pm \sqrt{a^2\beta^2v_1^2 + 4a^2v_1[v_1 + \beta(v_1 - v_2)]}}{2v_1[v_1 + \beta(v_1 - v_2)]}. \quad (4)$$

Таблица 1

Растворимость $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2$ в концентрированном растворе ZnSO_4 при 20°

Опыт	I_1	I_2	β	$x \cdot 10^4$ мол/л
1	4460	1950	2,3	5,2
2	7420	2640	2,8	5,0
3	15490	3550	4,35	3,8
4	645	225	2,8	5,0
5	860	272	3,16	4,1
6	817	295	2,78	4,7
Средн. . .			4,6	

т. е. 0,093 ммоля, CuSO_4 . В каждом опыте осадок выделялся 2 раза — из первоначального раствора и фильтрата. Условия осаждения во всех случаях были постоянными. Объем раствора v при осаждении всегда был равен 250 мл. Растворимость вычислялась по формуле (5). Результаты приведены в табл. 1.

Как видно из таблицы, вероятная ошибка не превышает 10%. Растворимость $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2$ в наших условиях составляет $0,46 \pm 0,05$ ммол/л.

Приведенные выше данные показывают, что предлагаемый нами метод можно применять для быстрого определения растворимости.

Мы сделали попытку применить наш метод для изучения зависимости растворимости от концентрации осаждающих реагентов.

Общеизвестно, что при осаждении фосфорной кислоты в виде MgNH_4PO_4 рекомендуется применять 10-кратный избыток осадителя. Мы поставили ряд опытов для проверки полноты выделения этой соли при различных избытках осадителя. Опыты проводились при эквивалентном количестве магнезиальной смеси, а также при 2-кратном, 4-кратном и 20-кратном избытке осадителя.

Если производить осаждение всегда из одинакового объема v , то формула (4) упрощается и приводится к виду

$$x = \frac{a(V\beta^2 + 4 - \beta)}{2v}. \quad (5)$$

Описанным методом мы определили растворимость роданистой меди в растворах ZnSO_4 . В качестве радиоактивного индикатора служила Cu^{64} .

Метод определения меди в виде $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2$ применяется часто, однако данных о растворимости этого соединения нам найти не удалось. Опыты проводились в 50% растворах сульфата цинка, в которые вводилось небесомое количество радиоактивной меди и в качестве носителя 15 мг,

т. е. 0,093 ммоля, CuSO_4 . В каждом опыте осадок выделялся 2 раза — из первоначального раствора и фильтрата. Условия осаждения во всех случаях были постоянными. Объем раствора v при осаждении всегда был равен 250 мл. Растворимость вычислялась по формуле (5). Результаты приведены в табл. 1.

Как видно из таблицы, вероятная ошибка не превышает 10%. Растворимость $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2$ в наших условиях составляет $0,46 \pm 0,05$ ммол/л.

Приведенные выше данные показывают, что предлагаемый нами метод можно применять для быстрого определения растворимости.

Мы сделали попытку применить наш метод для изучения зависимости растворимости от концентрации осаждающих реагентов.

Общеизвестно, что при осаждении фосфорной кислоты в виде MgNH_4PO_4 рекомендуется применять 10-кратный избыток осадителя. Мы поставили ряд опытов для проверки полноты выделения этой соли при различных избытках осадителя. Опыты проводились при эквивалентном количестве магнезиальной смеси, а также при 2-кратном, 4-кратном и 20-кратном избытке осадителя.

Определения проводились нашим методом, причем для контроля в ряде случаев параллельно делались весовые определения.

Результаты наших опытов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Растворимость $MgNH_4PO_4$ при 20°

Характеристика раствора, концентрация в мол/л			Радиометрический метод				Весовой метод x в мол/л	
NaH_4PO_4	$MgCl_2$	NH_4Cl	I_1	I_2	β	x в мол/л		
0,015	0,02	0,187	424 ± 8	137 ± 6	3,1	0,005	0,01	
0,015	0,02	0,187	422 ± 8	136 ± 6	3,1	0,005	0,01	
0,015	0,04	0,23	773 ± 10	83 ± 5	9,3	0,002	0,005	
0,015	0,04	0,23	788 ± 10	92 ± 5	9,0	0,002	0,005	
0,015	0,08	0,26	1138 ± 12	9	126	$\sim 10^{-4}$	$\sim 10^{-4}$	
0,015	0,4	0,63	1152 ± 14	0	--	0	0	

Как видно из таблицы, 4-кратный избыток магнезиальной смеси достаточен для полного осаждения соли. Дальнейшее увеличение осадителя не меняет результатов.

Наши опыты показали, что весовой и радиометрический методы дают близкие результаты.

Предложенный нами метод может применяться не только для определения растворимости, но также для оценки адсорбционной способности поглотителей, для исследования соосаждения и для решения ряда других задач.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
14 X 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Спицын, ЖРФХО, 49, 357 (1917). ² Б. А. Никитин и О. Эрбахер, Zs. Phys. Chem., A, 158, 216 (1932). ³ Б. А. Никитин и П. Толмачев, ibid., A, 167, 260 (1934). ⁴ А. Полесицкий и П. Толмачев, ДАН, 3, 319 (1936). ⁵ В. П. Шведов, Э. О. Гольдштейн и Н. И. Селеткова, Журн. аналит. хим., 3, 109 (1948). ⁶ Н. Kishi, Bull. Chem. Soc. Japan, 10, 362 (1935). ⁷ В. Cacciariotti e F. Ferla, Ann. Chim. Applicata, 29, 166 (1939). ⁸ В. Cacciariotti e F. Ferla, Atti Accad. Lincei, 28, 385 (1938). ⁹ R. Ruka and J. E. Willard, Journ. Phys. Coll. Chem., 53, 351 (1949). ¹⁰ М. Б. Нейман и А. Н. Несмеянов, Усп. хим., 17, 401 (1948).