

О. И. МАРТЫНОВА, Л. Г. ВАСИНА, С. А. ПОЗДНЯКОВА, В. А. КИШНЕВСКИЙ

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАЛЬЦИЙ-СЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДА  
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ  
И КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ**

(Представлено академиком М. А. Стыриковичем 1 III 1974)

Для надежной организации водного режима термических опреснительных установок, работающих на минерализованных водах, необходимо располагать данными не только о величинах произведения растворимости основных накипеобразователей, но и о величинах констант диссоциации основных ионных пар, значения которых при температурах выше 25° С. практически отсутствуют.

В настоящей работе приводятся результаты определения констант диссоциации ионной пары  $\text{CaSO}_4^0$  и величины произведения растворимости сульфата кальция при температурах 20–98°.

Наличие ионных пар  $\text{CaSO}_4^0$  в растворах сульфата кальция при температуре 25° было показано работами ряда авторов; в частности, авторы работы (1) по измерениям электропроводности нашли величину константы диссоциации ионной пары  $\text{CaSO}_4^0$ , равной  $5,24 \cdot 10^{-3}$ ; позже авторы (2, 3) по величине растворимости сульфата кальция в растворах с различной ионной силой определили константу диссоциации  $\text{CaSO}_4^0$ , равной соответственно  $4,9 \cdot 10^{-3}$  и  $9,29 \cdot 10^{-3}$ . Принимая потенциметрический метод в сочетании с химико-аналитическим, авторы (4) определили величину этой константы для температуры 25°, равной  $5,36 \cdot 10^{-3}$ . Однако наличие ее в дальнейшем не принималось во внимание при расчете произведения растворимости сульфата кальция. Поэтому в значениях величин произведения растворимости сульфата кальция, определенных различными методами, существуют большие расхождения. Так, например, для температуры 25° они лежат в пределах  $6,26 \cdot 10^{-5}$ – $2,45 \cdot 10^{-5}$  (5–8).

Нами для нахождения произведения растворимости (ПР)  $\text{CaSO}_4$  проводились потенциметрические определения активности ионов кальция ( $\text{pCa}$ ) в насыщенных растворах этой соли с применением кальций-селективного электрода (9); для нахождения растворимости  $\text{CaSO}_4$  в тех же растворах определялась общая концентрация кальция титрованием пробы раствора комплексом III.

Насыщенные монорастворы сульфата кальция готовились растворением в обессоленной воде химически чистого дигидрата сульфата кальция, взятого в количестве, превышающем его растворимость при температуре опыта. Полученная суспензия перемешивалась при помощи насоса в течение 24–90 час. в термостатируемых кварцевых сосудах. Контроль за достижением состояния насыщения осуществлялся по измерению удельного сопротивления, pH,  $\text{pCa}$  и общей концентрации кальция в пробах, прошедших предварительное фильтрование через ультрафильтр с размером пор 0,1 мкм или центрифугирование при 18 000 об/мин в течение 15 мин. Тот и другой метод отделения твердой фазы давали одинаковую общую концентрацию кальция в растворе.

Расчет произведения растворимости сульфата кальция, на основе измерений  $\text{pCa}$  в монорастворах проводился, исходя из соотношения

$$\text{ПР}_{\text{CaSO}_4} = a_{\text{Ca}^{2+}}^2 = C_{\text{Ca}^{2+}}^2 f_{\text{II}}^2;$$

## Значения констант диссоциации и концентрации различных форм сульфата кальция

Раствор CaSO <sub>4</sub>	C <sub>NaCl</sub> · 10 <sup>3</sup> , мол/л	α <sub>Ca<sup>+</sup></sub> · 10 <sup>3</sup> , мол/л	Концентрация × 10 <sup>3</sup> , мол/л			K <sub>CaSO<sub>4</sub></sub> · 10 <sup>3</sup> мол/л
			Ca <sub>общ</sub>	Ca <sup>2+</sup>	CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	
Температура 20°						
Ненасыщенный	0	3,75	9,60	7,23	2,37	6,35
Насыщенный	0	4,95	14,60	10,15	4,25	6,25
	50	5,06	18,75	14,30	4,45	6,20
	80	5,15	20,20	15,70	4,50	6,34
	100	5,24	21,60	17,00	4,60	6,26
						Ср. 6,30
Температура 25°						
Ненасыщенный	0	3,70	9,60	7,12	2,48	5,88
Насыщенный	0	5,00	14,90	10,25	4,65	5,79
						Ср. 5,83
Температура 40°						
Ненасыщенный	0	3,59	9,60	6,79	2,81	4,91
Насыщенный	0	4,85	15,40	10,28	5,12	4,97
	50	4,90	19,20	14,01	5,19	4,84
	80	5,02	21,25	16,00	5,25	4,88
	100	5,08	22,45	17,15	5,30	4,91
						Ср. 4,90
Температура 60° *						
Ненасыщенный	0	3,30	9,60	6,25	3,35	3,47
Насыщенный	0	4,16	14,10	8,75	5,35	3,53
	50	4,45	18,15	12,65	5,50	3,60
	50	4,54	20,60	14,85	5,75	3,50
	100	4,60	21,80	16,00	5,80	3,52
						Ср. 3,52
Температура 80°						
Ненасыщенный	0	3,12	9,60	6,00	3,60	2,88
Насыщенный	0	3,74	13,00	7,75	5,25	2,92
	50	4,00	17,40	12,05	5,35	3,04
	80	4,15	19,45	13,95	5,50	3,05
	100	4,18	20,75	15,15	5,60	3,05
						Ср. 2,99
Температура 98°						
Ненасыщенный	0	3,00	9,60	5,60	4,00	2,42
Насыщенный	0	3,13	11,00	6,40	4,60	2,30
	50	3,44	16,20	10,25	5,95	2,26
	80	3,50	17,80	11,75	6,05	2,24
	100	3,60	19,00	13,00	6,00	2,30
						Ср. 2,30

\* Точность наших определений снижается, что обусловлено меньшей чувствительностью. (10<sup>-4</sup> мол/л) и меньшей стабильностью работы кальциевого электрода.

при этом допускалось, что в монорастворах активности ионов кальция и сульфат-ионов практически равны. Процесс гидролиза ионов Ca<sup>2+</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, приводящий к образованию ионов CaOH<sup>+</sup> и HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, не мешает предположить равенства концентраций ионов Ca<sup>2+</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, так как константы диссоциации (по второй ступени) Ca(OH)<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> практически равны между собой.

Найденные значения активности ионов кальция и рассчитанные значения произведения растворимости (мол<sup>2</sup>/л<sup>2</sup>) сульфата кальция приведены ниже:

Т-ра, °С	20	25	30	35	40	60	80	90	98
$a_{Ca^{2+}} \cdot 10^3$	4,95	5,00	5,09	5,04	4,85	4,16	3,74	3,54	3,13
$IP_{CaSO_4} \cdot 10^5$	2,45	2,50	2,58	2,54	2,35	1,74	1,40	1,26	0,98

Рассчитанные величины произведения растворимости относятся к твердой фазе сульфата кальция, стабильной при данных температурных условиях. Вычисленное нами значение произведения растворимости при температуре 25° близко к значению  $2,45 \cdot 10^{-5}$  (8) по электропроводности раствора и совпадает со значением  $2,50 \cdot 10^{-5}$ , полученным в (4) по методике, аналогичной нашей.

Определение константы диссоциации ионной пары  $CaSO_4^0$  в интервале 20–98° проводилось в ненасыщенном и насыщенном монорастворах сульфата кальция и в его насыщенных растворах с различной концентрацией NaCl. Насыщенные растворы с NaCl готовились сливанием равных объемов растворов  $CaCl_2$  и  $Na_2SO_4$  эквивалентной концентрации.

Расчеты константы диссоциации производились по данным параллельных измерений активности ионов кальция и общей концентрации кальция в различных растворах, с использованием уравнения:

$$K_{CaSO_4^0} = \frac{a_{Ca^{2+}} a_{SO_4^{2-}}}{a_{CaSO_4^0}} = \frac{a_{Ca^{2+}} a_{SO_4^{2-}}}{(C_{Ca^{2+}}^{общ} - C_{Ca^{2+}}) f_0}$$

Коэффициент активности  $f_0$  нейтральных ионных пар  $CaSO_4^0$  рассчитывался по (9). Концентрация ионов кальция рассчитывалась методом последовательного приближения. Наличием ионных пар  $CaOH^+$  и  $CaHSO_4^+$  пренебрегали ввиду их относительно малой концентрации. Найденные величины концентраций различных форм кальция и рассчитанные значения констант диссоциации ионных пар  $CaSO_4^0$  приведены в табл. 1.

Полученное нами значение константы диссоциации ионных пар  $CaSO_4^0$  для температуры 25°, равное  $5,83 \cdot 10^{-3}$ , отличается от значения  $5,36 \cdot 10^{-3}$ , найденного в работе (4), так как там коэффициент активности нейтральных ионных пар был принят равным единице. При таком допущении расчет константы диссоциации по нашим данным приводит практически к той же величине. Величины константы диссоциации  $GaSO_4^0$ , вычисленные косвенным путем по данным растворимости сульфата кальция (2, 3), значительно отличаются от наших данных.

Данные табл. 1 показывают, что значение константы диссоциации  $CaSO_4^0$  с повышением температуры понижается и соответственно повышается относительная концентрация ионных пар в растворе. Аналогичная зависимость наблюдается и в отношении других ионных пар ( $CaCO_3^0$ ,  $CaOH^+$ ,  $CaHCO_3^+$ ).

Московский энергетический институт

Поступило  
11 II 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. M. Money, C. W. Davies, Trans. Farad. Soc., v. 28, 609 (1932). <sup>2</sup> R. P. Bell, J. N. George, Ibid., v. 49, 619 (1953). <sup>3</sup> L. R. Jeatts, W. Marshall, J. Phys. Chem., v. 73, № 1, 81 (1969). <sup>4</sup> F. S. Nakayama, B. A. Rasnick, Ann. Chem., v. 39, 1022 (1967). <sup>5</sup> Э. Б. Штернина, Е. В. Фролова, ЖХХ, т. 2, в. 7 (1957). <sup>6</sup> W. L. Marshall, R. Slusher, R. V. Jones, J. Chem. Eng. Data, v. 9, № 2, 187 (1964). <sup>7</sup> A. G. Ostroff, A. V. Mettler, Ibid., v. 11, № 3, 346 (1966). <sup>8</sup> E. G. Moreno, G. Osborn, Soil Sci. Soc. Am. Proc., v. 27, 617 (1963). <sup>9</sup> О. И. Маргуйнова, Л. Г. Васина, С. А. Позднякова, ДАН т. 202, № 6, 1337 (1972). <sup>10</sup> E. Vock, Canad. J. Chem., v. 39, 1746 (1961).