

РАСТВОРИМОСТЬ AgBrO_3 В СИСТЕМАХ $\text{AgBrO}_3\text{—MeNO}_3\text{—H}_2\text{O}$

Ю. Л. ЛЕЛЬЧУК и С. М. САСОНКО

Исследования растворимости осадков в растворах различных электролитов, как содержащих одноимённые с осадком ионы, так и не содержащих таковые, имеют большое значение в теории и практике современной аналитической химии.

В вопросах растворимости осадков, имеющих аналитическое значение, в растворах, содержащих одноимённые с осадком ионы, существенную роль долго приписывали так называемому произведению растворимости.

Правило о произведении растворимости (L_p) впервые было сформулировано Нернстом ещё в 1889 г. Нернст, основываясь на теории электролитической диссоциации, разработанной Сванте Аррениусом в 1887 г., и применяя классический закон действующих масс к гетерогенной системе, осадок электролита—насыщенный раствор, пришёл к выводу, что произведение из концентраций ионов в насыщенном растворе, находящемся в соприкосновении с осадком, при постоянной температуре есть величина постоянная.

Однако в результате многочисленных экспериментальных проверок основного положения Нернста о постоянстве L_p , осуществлённых многими исследователями у нас и за границей в последние десятилетия, стали известны значительные отклонения опытных данных от этого положения. С другой стороны, развитие взглядов на теорию растворов и закона действующих масс, на которых базировался Нернст в своих выводах, привели к существенным исправлениям последних. Один из первых, который указал на ряд весьма существенных несоответствий между опытными данными, получаемыми при исследовании растворов сильных электролитов и теорией электролитической диссоциации Аррениуса и находимых из неё степеней диссоциации, был наш великий соотечественник Д. И. Менделеев [1]. Дальнейшие исследования растворов сильных электролитов не только оправдали критику Д. И. Менделеева, но и позволили накопить ряд новых фактов, в результате которых пришлось пересмотреть и существенно изменить основные положения теории электролитической диссоциации Аррениуса.

Возникшие за последние десятилетия новые теории растворов сильных электролитов базируются на предположениях, что все сильные электролиты в водных растворах полностью диссоциированы, что в поведении растворов существенную роль играют не формальные концентрации, а так называемые „активные концентрации“, что существенное влияние на общие свойства растворов оказывают заряды ионов и междуионные электрические силы, вовсе не учитываемые классической теорией Аррениуса. Из ряда теорий, возникших на этой основе, наибольшее распространение получила электростатическая теория растворов сильных электролитов Дебая и Гюккеля.

Существенное изменение внесено также в закон действующих масс. Значительные отклонения опытных данных от закона действующих масс в его первоначальной формулировке доказали необходимость замены в математическом выражении этого закона формальных концентраций реагирующих веществ на активные.

В связи с этим возникла необходимость более детально выяснить и уточнить теоретический смысл правила произведения растворимости и определить границы его применимости. Среди наиболее значительных работ, посвященных этому вопросу, особое место занимает работа советского ученого А. Ф. Капустинского [2]. В своей статье „Произведение растворимости и его значение в общей и аналитической химии“ он показал, что правило произведения растворимости в его строгой современной формулировке является следствием одного из наиболее общих законов природы о превращениях энергии, а именно—второго начала термодинамики: если заменить в выражении произведения растворимости формальные концентрации на активные, то правило произведения растворимости, сформулированное как правило произведения активности, превращается в закон, не знающий исключений.

Этот закон в формулировке А. Ф. Капустинского гласит: „В насыщенном растворе при постоянной температуре произведение активных концентраций ионов растворённого тела есть величина постоянная“. [2].

В практике аналитической химии исследуемые растворы, как правило, содержат, кроме осаждаемого иона, другие соли, не имеющие общих с осадком ионов. В связи с этим влияние одноимённых ионов на растворимость того или иного осадка приходится рассматривать на фоне влияния других ионов. Как следует из теории Дебая и Гюккеля, выводов Капустинского, исследований советских ученых И. В. Тананаева, Мизецкой, Капустинского и многих других, электролиты, не содержащие одноимённых с осадком ионов, как правило, повышают растворимость осадка. Степень повышения растворимости зависит от валентного типа электролита и от его химической природы. В отдельных же случаях прибавление любого электролита вызывает рост коэффициента активности осадка и уменьшение его растворимости. Только пользование произведением активности вместо правила произведения растворимости Нернста позволяет учесть совокупное влияние ионной среды на растворимость осадков, имеющих аналитическое значение. Однако широкое применение произведения активности для практических целей в аналитической химии пока затрудняется тем, что не всегда известны значения коэффициентов активности солей при различных значениях ионной силы раствора.

Этому важнейшему вопросу теории и практики современной аналитической химии ещё мало уделено внимания исследователей, но исследования советских учёных в этой области уже сейчас выгодно отличаются от аналогичных исследований зарубежных учёных. Эти исследования отличаются широким применением приёмов физико-химического анализа, разработанного многочисленной школой Н. С. Курнакова. Именно в такой постановке исследования по растворимости осадков позволяют охватить как широкий диапазон концентраций посторонних электролитов, так и большой круг самих электролитов. Только при таком подходе к изучению растворимости можно ожидать наиболее полное и правильное выявление общих закономерностей, в которых смогут быть учтены как физические, так и химические факторы, влияющие на поведение осадков в растворах разных электролитов различной концентрации.

Из наиболее значительных работ в этой области следует в первую очередь назвать работу И. В. Тананаева и И. Б. Мизецкой [3], изучивших растворимость сульфата свинца в водных растворах нитратов: лития, нат-

рия, калия, кальция, алюминия и свинца и сульфатов: водорода, лития, натрия и калия.

Настоящее исследование посвящено изучению растворимости бромата серебра в водных растворах нитратов щёлочных металлов. Экспериментальные данные использованы нами для определения коэффициентов активности бромата серебра в водных растворах солей при различных значениях ионной силы растворов. Эта работа является очередным сообщением из серии работ, посвящённых исследованию растворимости бромата серебра в растворах различных электролитов, содержащих и не содержащих общих с осадком ионов. Исследование в целом ставит задачей изучить закономерности, имеющие место в тройных и соответствующих четверных системах при участии ионов различной валентности и химической природы.

Исходные вещества и методика работы

Чистый препарат AgBrO_3 нами получен прибавлением к 10% раствору азотнокислого серебра на холоду, по каплям и при непрерывном перемешивании от мотора эквивалентного количества 5% раствора бромата калия. Осадок после многократного промывания перекристаллизовывался, промывался бидестиллатом и отжимался на фильтровальной бумаге до воздушно-сухого состояния. Препарат хранился в банке, защищённой от действия света колпаком из чёрной бумаги. Нитрат лития нами получен из углекислого лития действием химически чистой азотной кислоты; нитраты натрия и калия—двукратной перекристаллизацией отечественных продажных препаратов. Все растворы солей были приготовлены соответствующим разбавлением одномолярных растворов. Приготовление и разбавление растворов производилось бидестиллатом, хранившимся в парафинированной изнутри посуде.

Опыты по определению растворимости бромата серебра производились в парафинированных склянках ёмкостью в 400 мл. Закрытая пробкой (с отверстием для мешалки) склянка, содержащая 1 г AgBrO_3 и 250 мл раствора нитрата щёлочного металла данной концентрации, помещалась в водяной термостат с температурой $25 \pm 0,1^\circ$, где в течение 8 часов производилось энергичное перемешивание от мотора.

Перед взятием пробы жидкой фазы для анализа раствор с осадком отстаивался в термостате 40—45 минут. Концентрация AgBrO_3 в насыщенном растворе определялась как по содержанию ионов серебра, так и ионов бромата. Серебро определялось весовым путем в виде AgCl , бромат-ионометрически. В отдельных пробах содержание бромата серебра в растворе определялось дополнительно весовым путем в виде AgBr после восстановления бромата серебра азотисто-кислым калием. Осаждение AgCl и AgBr производилось в стаканах, защищённых от действия света колпаками из чёрной бумаги.

Для каждой точки системы производилось два параллельных опыта, каждый из которых анализировался дважды. Для вычисления растворимости бромата серебра ионной силы растворов, коэффициентов активности и произведения активности брались средние значения этих определений.

Растворимость AgBrO_3 в воде

Относительно растворимости бромата серебра в воде в литературе имеются противоречивые данные. Риччи и Алешник [4] объясняют большие расхождения данных по растворимости, полученных разными авторами, трудностью получения химически чистого препарата AgBrO_3 из бромата натрия и нитрата серебра. В основу всех наших вычислений нами

положена найденная И. В. Тананаевым, Лельчуком и Петровицкой [5] величина растворимости бромата серебра в воде $8,24 \cdot 10^{-3}$ мол/л. Примерно такие же данные получили Риди [7] и Хилл [6].

Системы $\text{MeNO}_3\text{—AgBrO}_3\text{—H}_2\text{O}$, где $\text{Me}=\text{Li, Na и K}$

Результаты определения растворимости бромата серебра в водных растворах нитратов щелочных металлов приведены в табл. 1, 2 и 3. В первой графе таблиц указаны концентрации нитрата щелочного металла; во второй—молярность AgBrO_3 в насыщенном растворе; в третьей—ионная сила раствора; в четвертой—коэффициент активности AgBrO_3 ; в пятой—произведение растворимости AgBrO_3 ; в шестой—произведение активности AgBrO_3 .

Т а б л и ц а 1
Растворимость AgBrO_3 в растворах LiNO_3

LiNO_3 (мол/л)	AgBrO_3 (мол/л)	μ	γ	L_p	L_a	a
0,000	$8,24 \cdot 10^{-3}$	0,00824	0,900	$6,80 \cdot 10^{-5}$	$5,50 \cdot 10^{-5}$	3,12
0,001	$8,31 \cdot 10^{-3}$	0,00931	0,903	$6,91 \cdot 10^{-5}$	$5,63 \cdot 10^{-5}$	
0,003	$8,43 \cdot 10^{-3}$	0,01148	0,894	$7,10 \cdot 10^{-5}$	$5,67 \cdot 10^{-5}$	
0,010	$8,47 \cdot 10^{-3}$	0,01847	0,870	$7,18 \cdot 10^{-5}$	$5,44 \cdot 10^{-5}$	
0,030	$9,01 \cdot 10^{-3}$	0,0390	0,826	$8,11 \cdot 10^{-5}$	$5,53 \cdot 10^{-5}$	
0,100	$9,73 \cdot 10^{-3}$	0,1097	0,751	$9,47 \cdot 10^{-5}$	$5,34 \cdot 10^{-5}$	
0,300	$1,094 \cdot 10^{-2}$	0,3109	0,662	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$5,23 \cdot 10^{-5}$	
1,000	$1,317 \cdot 10^{-2}$	1,0132	0,564	$1,73 \cdot 10^{-4}$	$5,50 \cdot 10^{-5}$	

Т а б л и ц а 2
Растворимость AgBrO_3 в растворах NaNO_3

NaNO_3 (мол/л)	AgBrO_3 мол/л	μ	γ	L_p	L_a	a
0,000	$8,24 \cdot 10^{-3}$	0,00824	0,900	$6,80 \cdot 10^{-5}$	$5,50 \cdot 10^{-5}$	2,09
0,001	$8,22 \cdot 10^{-3}$	0,00922	0,901	$6,76 \cdot 10^{-5}$	$6,08 \cdot 10^{-5}$	
0,003	$8,31 \cdot 10^{-3}$	0,01131	0,891	$6,91 \cdot 10^{-5}$	$5,49 \cdot 10^{-5}$	
0,010	$8,50 \cdot 10^{-3}$	0,0185	0,865	$7,23 \cdot 10^{-5}$	$5,41 \cdot 10^{-5}$	
0,030	$9,27 \cdot 10^{-3}$	0,03927	0,817	$8,59 \cdot 10^{-5}$	$5,72 \cdot 10^{-5}$	
0,100	$1,008 \cdot 10^{-2}$	0,11008	0,731	$1,02 \cdot 10^{-4}$	$5,44 \cdot 10^{-5}$	
0,300	$1,138 \cdot 10^{-2}$	0,3114	0,626	$1,30 \cdot 10^{-4}$	$5,09 \cdot 10^{-5}$	
1,000	$1,48 \cdot 10^{-2}$	1,0148	0,501	$2,19 \cdot 10^{-4}$	$5,50 \cdot 10^{-5}$	

Т а б л и ц а 3
Растворимость AgBrO_3 в растворах KNO_3

KNO_3 (мол/л)	AgBrO_3 (мол/л)	μ	γ	L_p	L_a	a
0,000	$8,24 \cdot 10^{-3}$	0,00824	0,900	$6,80 \cdot 10^{-5}$	$5,50 \cdot 10^{-5}$	1,47
0,001	$8,26 \cdot 10^{-3}$	0,00924	0,899	$6,82 \cdot 10^{-5}$	$5,50 \cdot 10^{-5}$	
0,003	$8,48 \cdot 10^{-3}$	0,01148	0,888	$7,19 \cdot 10^{-5}$	$5,67 \cdot 10^{-5}$	
0,010	$8,61 \cdot 10^{-3}$	0,01861	0,862	$7,41 \cdot 10^{-5}$	$5,50 \cdot 10^{-5}$	
0,030	$9,30 \cdot 10^{-3}$	0,0393	0,810	$8,65 \cdot 10^{-5}$	$5,68 \cdot 10^{-5}$	
0,100	$1,024 \cdot 10^{-2}$	0,1102	0,717	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$5,40 \cdot 10^{-5}$	
0,300	$1,24 \cdot 10^{-2}$	0,3124	0,599	$1,54 \cdot 10^{-4}$	$5,52 \cdot 10^{-5}$	
1,000	$1,63 \cdot 10^{-2}$	1,0163	0,455	$2,66 \cdot 10^{-4}$	$5,50 \cdot 10^{-5}$	

Вычисление коэффициента активности AgBrO_3 производилось по способу, разработанному И. В. Тананаевым и И. Б. Мизецкой [3], исходя из постоянства произведения активности AgBrO_3 во всех насыщенных им растворах.

Для каждой системы в отдельности прежде всего определялась ионная сила насыщенного водного раствора при 25° по формуле:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum m z^2. \quad (1)$$

Затем определялся коэффициент активности AgBrO_3 в насыщенном водном растворе при 25° по формуле Дебая и Гюккеля для растворов, концентрации которых не превышают $0,02 \text{ мол/л}$.

$$-\log \gamma = 0,505 z_1 z_2 \sqrt{\mu}. \quad (2)$$

После этого вычислялось произведение активности по уравнению:

$$La = Lp \cdot \gamma^2, \quad (3)$$

коэффициент активности AgBrO_3 в растворах с наивысшей концентрацией внешнего электролита по формуле:

$$\gamma = \sqrt{\frac{La}{Lp}},$$

ионные силы всех растворов по формуле (1), коэффициент a в формуле Дебая и Гюккеля для вычисления коэффициента активности в растворах, концентрации которых превышают $0,02 \text{ мол/л}$ по формуле:

$$-\log \gamma = \frac{0,505 \cdot Z_1 \cdot Z_2 \sqrt{\mu}}{1 + 0,33 a \sqrt{\mu}}. \quad (4)$$

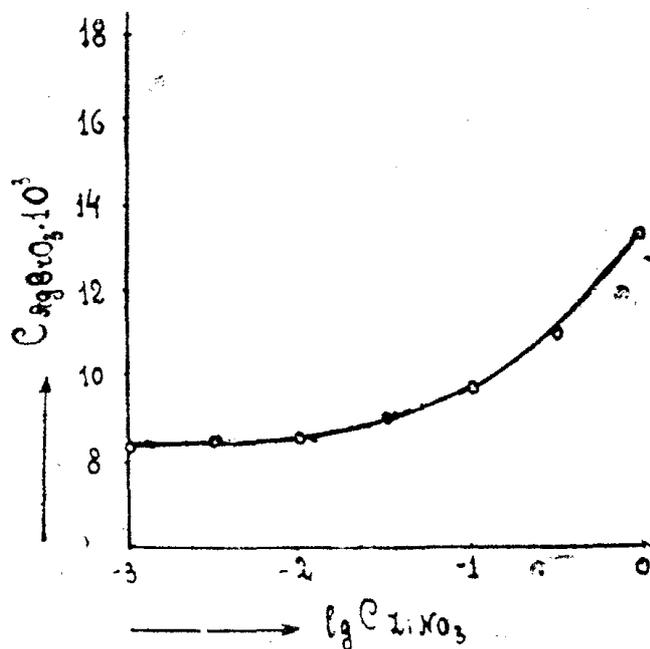
и коэффициенты активности AgBrO_3 во всех насыщенных им растворах по формуле (4) с известным a .

Обсуждение результатов

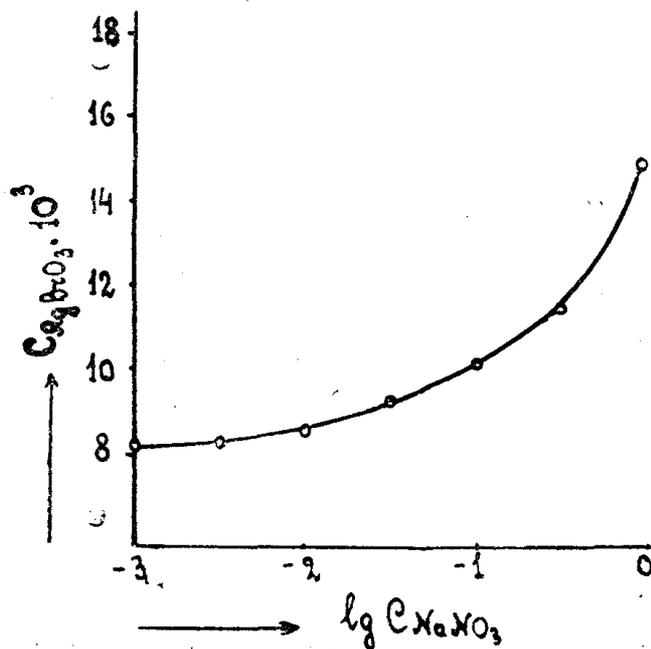
Как видно из приведенных таблиц и соответствующих им кривых фиг. 1, 2, 3 и 4, растворимость AgBrO_3 в растворах всех нитратов щелочных металлов закономерно возрастает с увеличением концентрации последних. В соответствии с этим непрерывно увеличивается и произведение растворимости AgBrO_3 . Последнее наглядно иллюстрируется фиг. 5.

Из 3 рассматриваемых катионов щелочных металлов наибольшее увеличение растворимости осадка AgBrO_3 дает катион калия, наименьшее — катион лития. Таким образом, увеличение растворимости осадка зависит не только от валентного типа внешнего электролита, но и от места элемента в периодической системе Д. И. Менделеева. Величина a в формуле (4) для всех 3 систем неодинакова. Она изменяется от 1,47 для системы $\text{AgBrO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, 2,09 — для системы $\text{AgBrO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, до 3,12 для системы $\text{AgBrO}_3 - \text{LiNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

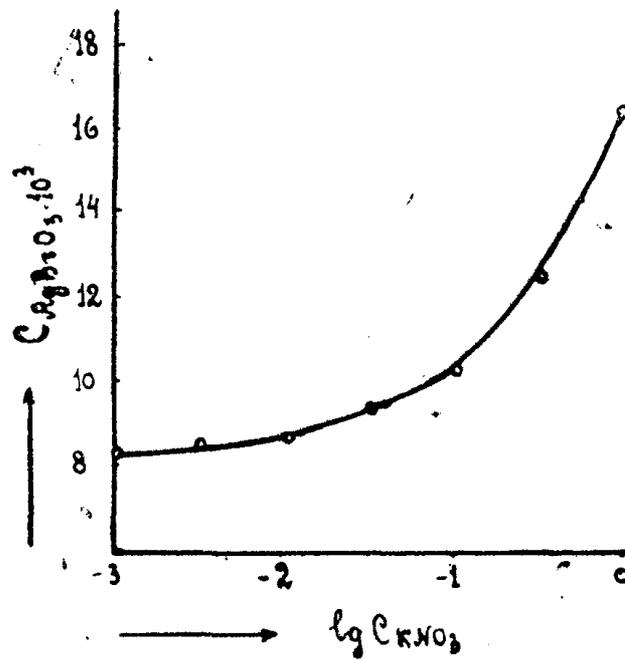
Произведение растворимости AgBrO_3 во всех трёх системах значительно увеличивается с увеличением концентрации нитрата щелочного металла. В системе $\text{AgBrO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ произведение растворимости AgBrO_3 в одномолярном растворе KNO_3 в 3,91 раза больше, чем в воде, в системе $\text{AgBrO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ — в 3,22 раза больше, в системе $\text{AgBrO}_3 - \text{LiNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ — в 2,54 раза.



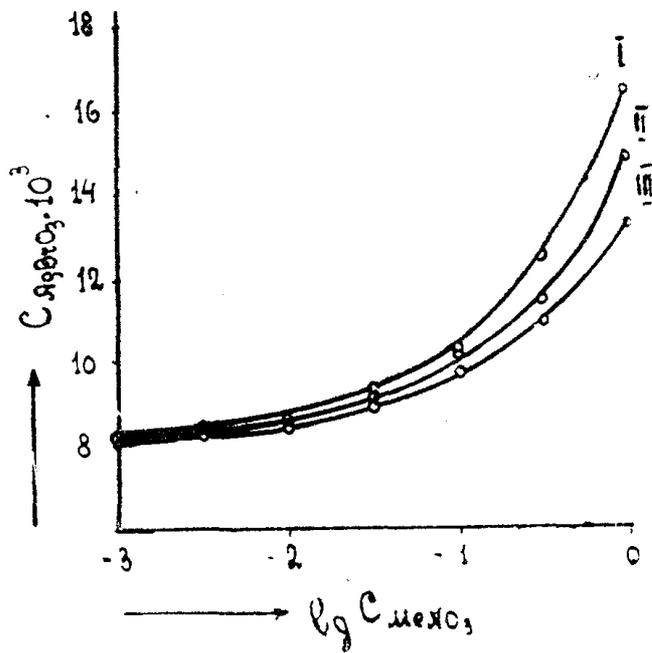
Фиг. 1. Растворимость $AgCrO_3$ в растворах $LiClO_3$.



Фиг. 2. Растворимость $AgBrO_3$ в растворах $NaNO_3$.

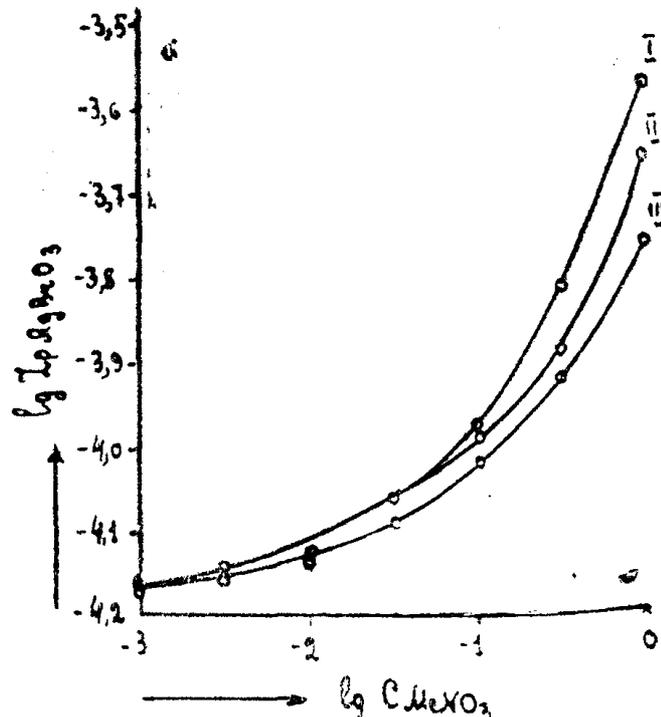


Фиг. 3. Растворимость $AgBrO_3$ в растворах KNO_3



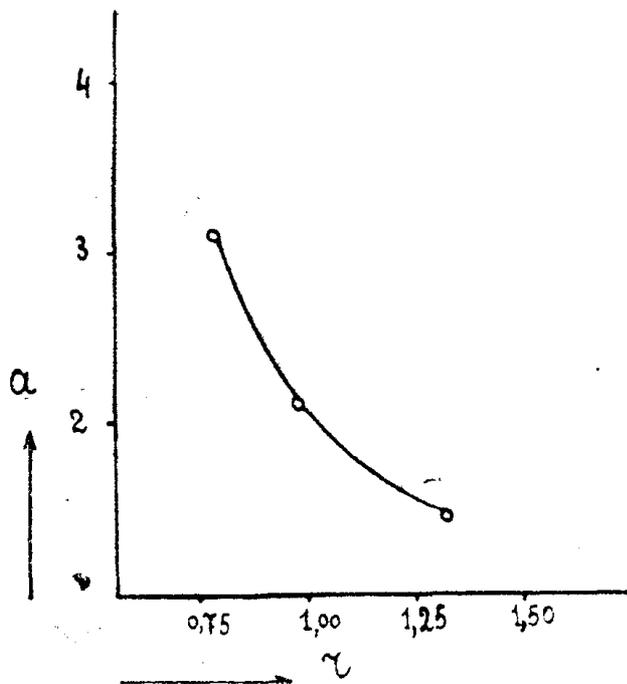
Фиг. 4. Растворимость $AgBrO_3$ в растворах $MeNO_3$.
I— KNO_3 ; II— $NaNO_3$; III— $ZiNO_3$

Как показали И. В. Тананаев и Мизецкая [3], для менее растворимых осадков при аналогичных условиях произведение растворимости увеличивается в 100 и больше раз.



Фиг. 5. Изменение $L_p \text{AgBrO}_3$ в растворах MeNO_3 .
I— KNO_3 ; II— NaNO_3 ; III— LiNO_3

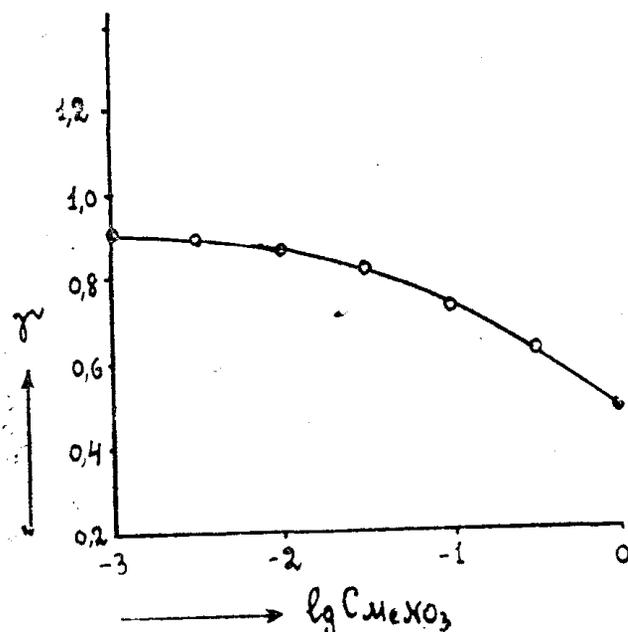
Как видно из фиг. 6, существует определённая зависимость величины a от ионного радиуса соответствующего катиона внешнего электролита. Как показали И. В. Тананаев, Ю. Л. Лельчук и Петровицкая [5], для ка-



Фиг. 6. Зависимость величины a от ионного радиуса катиона MeNO_3

тионов щёлочно-земельных металлов значения a в зависимости от ионных радиусов на аналогичном графике укладываются на прямую.

Табл. 6 и фиг. 7 дают представление об изменении коэффициента активности AgBrO_3 в растворах в зависимости от концентрации нитрата щёлочного металла. Для построения кривой взяты средние из найденных для



Фиг. 7. Среднее значение γ_{AgBrO_3} в зависимости от C_{MeNO_3}

отдельных электролитов соответствующих концентраций значения коэффициента активности AgBrO_3 . Эти данные интересны тем, что они могут быть использованы для вычисления растворимости бромата серебра в растворах нитратов щёлочных металлов любой концентрации (не превышающей 1 мол/л) с достаточной для практических целей точностью.

Вычисление следует вести по формуле:

$$C_{\text{AgBrO}_3} = \sqrt{\frac{L_a}{\gamma^2}}$$

где $L_a = 5,5 \cdot 10^{-5}$, а γ находится при помощи кривой (фиг. 7).

Т а б л и ц а 4

Поведение AgBrO_3 в молярных растворах MeNO_3

Электролит	$C_{\text{AgBrO}_3} \cdot 10^2$	$L_p' : L_p$ ¹⁾	a
LiNO_3	1,32	2,54	3,12
NaNO_3	1,48	3,22	2,09
KNO_3	1,63	3,91	1,47

¹⁾ L_p' и L_p —произведение растворимости соответственно в соляном и водном растворах.

Т а б л и ц а 5

Изменение произведения растворимости (L_p) AgBrO_3 в растворах MeNO_3

C_{MeNO_3} (мол/л.)	$\log C_{\text{MeNO}_3}$	LiNO_3		NaNO_3		KNO_3	
		$L_p \cdot 10^5$	$\log L_p$	$L_p \cdot 10^5$	$\log L_p$	$L_p \cdot 10^5$	$\log L_p$
0,001	-3,0	6,91	-4,16	6,76	-4,17	6,80	-4,17
0,003	-2,5	7,10	-4,14	6,91	-4,16	7,19	-4,14
0,010	-2,0	7,18	-4,14	7,23	-4,14	7,41	-4,13
0,030	-1,5	8,11	-4,09	8,59	-4,06	8,65	-4,06
0,100	-1,0	9,47	-4,02	10,20	-3,99	10,50	-3,98
0,300	-0,5	12,00	-3,92	12,95	-3,89	15,40	-3,81
1,000	-0,0	17,30	-3,76	21,90	-3,66	26,60	-3,57

Т а б л и ц а 6

Коэффициент активности AgBrO_3 в растворах MeNO_3 различной концентрации

C_{MeNO_3} (мол/л.)	γ_{AgBrO_3} в растворах			Средняя величина γ_{AgBrO_3}
	LiNO_3	NaNO_3	KNO_3	
0,000	0,900	0,900	0,900	0,900
0,001	0,913	0,901	0,899	0,901
0,003	0,894	0,891	0,888	0,891
0,010	0,870	0,865	0,862	0,866
0,030	0,826	0,817	0,810	0,818
0,100	0,751	0,730	0,717	0,733
0,300	0,662	0,626	0,599	0,629
1,000	0,564	0,501	0,455	0,507

При таком несколько упрощённом подходе найденные величины растворимости не будут очень точными, но тем не менее этот подход подкупает своей простотой для удовлетворительного решения вопроса о растворимости осадка под действием электролитов, не имеющих одноимённых с осадком ионов. Как известно, при помощи правила произведения растворимости вычисление растворимости осадка в подобных случаях вообще невозможно.

Считаем своим приятным долгом выразить благодарность чл.-корр. АН СССР, проф. И. В. Тананаеву за предоставление темы и ценные советы при проведении данной работы.

Выводы

Исследована растворимость бромата серебра в растворах нитратов щелочных металлов: лития, натрия и калия при концентрациях от 0,001 до 1 мол/л при 25°.

Установлено, что растворимость осадка AgBrO_3 зависит не только от валентного типа внешнего электролита, но и от места соответствующих элементов в периодической системе элементов Д. И. Менделеева.

Экспериментальные данные использованы для расчёта величины α , с помощью которой определены коэффициенты активности бромата серебра в водных растворах нитратов щёлочных металлов по второму варианту формулы Дебая и Гюккеля.

Определены произведения растворимости и произведения активности бромата серебра в воде и водных растворах нитратов щелочных металлов.

лития, натрия и калия и показаны масштабы изменения произведения растворимости бромата серебра в зависимости от ионной силы раствора.

Предложена формула для вычисления с достаточной для практических целей точностью растворимости бромата серебра в водных растворах нитратов щелочных металлов при помощи произведения активности AgBrO_3 , найденного равным $5,5 \cdot 10^{-5}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бродский А. И. Физическая химия, 1948.
 2. Капустинский А. Ф. ЖПХ, 16, 50, 1943.
 3. Тананаев И. В., Мизецкая И. Б. Журн. Ан. хим. 1, 6, 1946.
 4. Ricci, Aleshnik, j. Amer. Chem. Soc., 66, 980, 1944.
 5. Тананаев И. В., Лельчук Ю. Л., Петровицкая Б. Х. ЖОХ, 19. вып. 7, 1949.
 6. Hill, j. Amer. Chem. Soc., 39, 220, 1917.
 7. Reedy, j. Amer. Chem. Soc., 43, 1443, 1921.
-