

РАСТВОРИМОСТЬ БРОМАТА СЕРЕБРА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НИТРАТОВ И СУЛЬФАТОВ МАРГАНЦА, КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И МЕДИ

Ю. Л. ЛЕЛЬЧУК, В. Б. СОКОЛОВИЧ, Л. Л. СКРИПОВА,
Х. А. ЛЕЛЬЧУК, О. В. ЧАЩИНА

(Представлено профессором доктором химических наук А. Г. Стромбергом)

Исследованием растворимости осадка бромата серебра в водных растворах нитратов и сульфатов многих металлов главных подгрупп периодической системы элементов Д. И. Менделеева нами установлено, что растворимость этого осадка, его произведение растворимости и коэффициент активности зависят не только от валентного типа внешнего электролита и от ионной силы жидкой фазы, в которой производится осаждение, но и от химической природы соответствующих электролитов, от того, какое место в периодической системе элементов занимает металл, из которого образована соль, и с каким анионом он связан [1].

Нитраты и сульфаты металлов одной и той же группы периодической системы элементов тем больше увеличивают растворимость и произведение растворимости осадка и уменьшают коэффициент активности, чем больше атомный вес, порядковый номер металла в периодической системе и эффективный радиус его катиона [2].

Соли металлов одного и того же периода периодической системы, при равной нормальности растворов, с увеличением порядкового номера металла уменьшают свое влияние на растворимость, произведение растворимости и коэффициент активности бромата серебра [3]. Из двух изученных нами анионов сульфат-анион оказывает большее влияние на растворимость осадка, чем нитрат-анион [4].

Настоящее сообщение посвящено исследованию влияния нитратов и сульфатов марганца, кобальта, никеля и меди на свойства осадка бромата серебра.

Экспериментальная часть

Методика исследования, получение химически чистого бромата серебра и общая схема расчетов описаны нами ранее [5]. Все водные растворы электролитов были получены соответствующим разбавлением одномолярных растворов химически чистых $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $MnSO_4 \cdot 5H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ и $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ бидистиллатом. Для каждой концентрации соответствующего электролита ставилось по два параллельных

пробах. Таким образом, данные таблиц о растворимости осадка бромата серебра в этих системах являются средними значениями не менее четырех параллельных определений. Серебро определялось весовым методом в виде AgCl , бромат-ион-иодометрически. Концентрации исходных растворов электролитов определялись: нитрат и сульфат марганца — весовым методом в виде пирофосфата марганца, нитрат и сульфат кобальта — весовым нитритным методом в виде гексанитритокобальтиата калия, нитрат и сульфат никеля — весовым методом в виде диметилглиоксимата никеля, нитрат и сульфат меди — объемным иодометрическим способом в присутствии роданида калия [6]. Осадок гексанитритокобальтиата калия фильтровался через стеклянный тигель с пористым дном № 4, промывался водой, подкисленной уксусной кислотой, и сушился до постоянного веса при 110°C . Диметилглиоксимат никеля осаждался из слабоаммиачных растворов. Осадок фильтровался через стеклянный тигель с пористым дном № 3 и сушился при 120°C .

Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 1—3.

Таблица 1

Растворимость бромата серебра в растворах нитратов и сульфатов марганца, кобальта, никеля, меди, цинка и кадмия

Электролит	Растворимость бромата серебра в				
	0,001 м растворе	0,010 м растворе	0,100 м растворе	0,300 м растворе	1 м растворе
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	$8,06 \cdot 10^{-3}$	$8,79 \cdot 10^{-3}$	$1,04 \cdot 10^{-2}$	$1,31 \cdot 10^{-2}$	$1,71 \cdot 10^{-2}$
MnSO_4	$8,28 \cdot 10^{-3}$	$9,18 \cdot 10^{-3}$	$1,15 \cdot 10^{-2}$	$1,34 \cdot 10^{-2}$	$1,76 \cdot 10^{-2}$
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	$7,94 \cdot 10^{-3}$	$8,62 \cdot 10^{-3}$	$1,09 \cdot 10^{-2}$	$1,31 \cdot 10^{-2}$	$1,67 \cdot 10^{-2}$
CoSO_4	$7,99 \cdot 10^{-3}$	$8,81 \cdot 10^{-3}$	$1,12 \cdot 10^{-2}$	$1,36 \cdot 10^{-2}$	$1,70 \cdot 10^{-2}$
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	$8,44 \cdot 10^{-3}$	$8,74 \cdot 10^{-3}$	$1,11 \cdot 10^{-2}$	$1,28 \cdot 10^{-2}$	$1,71 \cdot 10^{-2}$
NiSO_4	$8,47 \cdot 10^{-3}$	$9,44 \cdot 10^{-3}$	$1,15 \cdot 10^{-2}$	$1,40 \cdot 10^{-2}$	$1,74 \cdot 10^{-2}$
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	$8,16 \cdot 10^{-3}$	$8,93 \cdot 10^{-3}$	$1,11 \cdot 10^{-2}$	$1,30 \cdot 10^{-2}$	$1,73 \cdot 10^{-2}$
CuSO_4	$8,32 \cdot 10^{-3}$	$9,07 \cdot 10^{-3}$	$1,15 \cdot 10^{-2}$	$1,35 \cdot 10^{-2}$	$1,74 \cdot 10^{-2}$
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	$8,43 \cdot 10^{-3}$	$9,12 \cdot 10^{-3}$	$1,16 \cdot 10^{-2}$	$1,47 \cdot 10^{-2}$	$1,93 \cdot 10^{-2}$
ZnSO_4	$8,22 \cdot 10^{-3}$	$8,88 \cdot 10^{-3}$	$1,13 \cdot 10^{-2}$	$1,40 \cdot 10^{-2}$	$1,75 \cdot 10^{-2}$
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	$8,13 \cdot 10^{-3}$	$8,75 \cdot 10^{-3}$	$1,04 \cdot 10^{-2}$	$1,32 \cdot 10^{-2}$	$1,74 \cdot 10^{-2}$
CdSO_4	$8,17 \cdot 10^{-3}$	$8,85 \cdot 10^{-3}$	$1,08 \cdot 10^{-2}$	$1,33 \cdot 10^{-2}$	$1,72 \cdot 10^{-2}$

Обсуждение результатов

Поведение осадка бромата серебра во всех этих системах примерно одинаково — с увеличением концентрации электролита происходит закономерное повышение растворимости и произведения растворимости осадка и уменьшение его коэффициента активности. Количественно влияние всех рассмотренных здесь нитратов и сульфатов мало различается между собой. Наибольшее увеличение растворимости дают нитрат и сульфат меди, наименьшее — нитрат и сульфат кобальта. В одномолярных растворах этих электролитов растворимость осадка увеличивается по сравнению с водой в 2,02—2,14 раза, произведение растворимости — в 4,10—4,56 раза. Коэффициент активности AgBrO_3 уменьшается до 0,419—0,444. Как и в ранее изученных нами системах [2], при одинаковой нормальности растворов сульфат-анион дает несколько большее увеличение растворимости осадка, чем нитрат-анион. Однако разница в растворимости здесь невелика. Сравнение этих данных с данны-

Таблица 2

Коэффициент активности бромата серебра в растворах нитратов и сульфатов марганца, кобальта, никеля, меди, цинка и кадмия

Электролит	Среднее значение коэффициента активности в				
	0,001 м растворе	0,010 м растворе	0,100 м растворе	0,300 м растворе	1 м раствор
Mn(NO ₃) ₂	0,894	0,821	0,641	0,536	0,434
MnSO ₄	0,889	0,805	0,617	0,515	0,421
Co(NO ₃) ₂	0,895	0,822	0,645	0,543	0,444
CoSO ₄	0,890	0,807	0,624	0,526	0,436
Ni(NO ₃) ₂	0,892	0,821	0,641	0,536	0,434
NiSO ₄	0,888	0,805	0,619	0,519	0,426
Cu(NO ₃) ₂	0,893	0,821	0,638	0,532	0,429
CuSO ₄	0,889	0,804	0,616	0,514	0,419
Zn(NO ₃) ₂	0,890	0,815	0,619	0,502	0,384
ZnSO ₄	0,889	0,806	0,618	0,517	0,424
Cd(NO ₃) ₂	0,892	0,820	0,637	0,530	0,426
CdSO ₄	0,889	0,806	0,621	0,523	0,431

Таблица 3

Поведение осадка бромата серебра в молярных растворах электролитов

Электролит	C _{AgBrO₃} · 10 ²	Li' : Li ¹⁾	Lp' : Lp ²⁾
Mn(NO ₃) ₂	1,71	2,072	4,300
MnSO ₄	1,76	2,133	4,556
Co(NO ₃) ₂	1,67	2,024	4,103
CoSO ₄	1,70	2,061	4,250
Ni(NO ₃) ₂	1,71	2,072	4,294
NiSO ₄	1,74	2,109	4,456
Cu(NO ₃) ₂	1,73	2,097	4,402
CuSO ₄	1,77	2,145	4,607
Zn(NO ₃) ₂	1,93	2,339	5,471
ZnSO ₄	1,75	2,121	4,503
Cd(NO ₃) ₂	1,74	2,109	4,456
CdSO ₄	1,72	2,085	4,353

ми, полученными нами ранее для нитратов и сульфатов цинка и кадмия [7], показывает, что из всех изученных нами солей металлов побочных подгрупп периодической системы элементов нитрат цинка оказывает наибольшее влияние на растворимость осадка. В одномолярном растворе нитрата цинка растворимость AgBrO₃ доходит до $1,93 \cdot 10^{-2}$, в то время как в растворе сульфата цинка она остается примерно такой же, что и в растворах сульфатов марганца, кобальта, никеля и меди, и равна $1,75 \cdot 10^{-2}$.

1) Li' : Li — растворимость бромата серебра соответственно в одномолярном растворе электролита и в воде.

2) Lp' : Lp — произведение растворимости бромата серебра соответственно в одномолярном растворе электролита и в воде.

Близость значений коэффициента активности бромата серебра в растворах нитратов и сульфатов марганца, кобальта, никеля, меди и кадмия, а также сульфата цинка (табл. 2) позволяет определять растворимость этого осадка в растворах этих электролитов при любой их концентрации в интервале от 0,001 до 1 мол/л по формуле

$C_{\text{AgBrO}_3} = \sqrt{\frac{L_a}{\gamma^2}}$, где L_a —произведение активности осадка $\text{AgBrO}_3 = 5,50 \cdot 10^{-5}$, γ —среднее значение коэффициента активности AgBrO_3 при данной концентрации электролита, определяется по кривой на рис. 1.

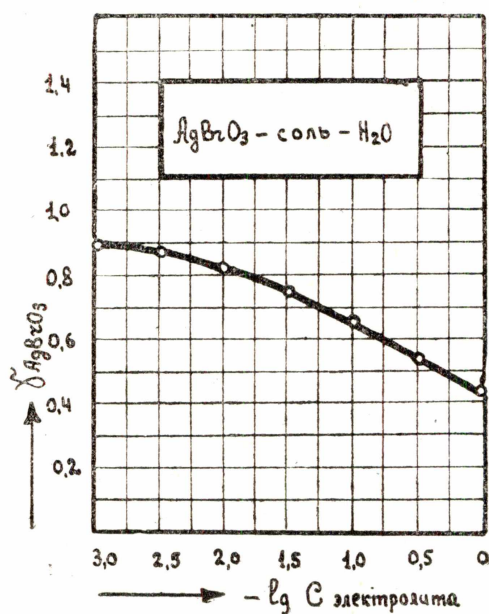


Рис. 1. Среднее значение коэффициента активности AgBrO_3 в растворах нитратов и сульфатов Mn, Co, Ni, Cu и Cd.

Выводы

Исследована растворимость осадка бромата серебра в водных растворах нитратов и сульфатов марганца, кобальта, никеля и меди при концентрациях последних от 0,001 до 1 мол/л при 25°C. Данные этих систем сопоставлены с ранее полученными данными для нитратов и сульфатов цинка и кадмия.

Показаны масштабы изменения растворимости, произведения растворимости и коэффициента активности бромата серебра в зависимости от ионной силы растворов нитратов и сульфатов этих металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лельчук Ю. Л. Доклады 7-й научной конфер. ТГУ, вып. 2, 138, 1957.
2. Лельчук Ю. Л. Ж. неорг. химии, 3, 2453, 1958.
3. Лельчук Ю. Л. Изв. ТПИ, 77, 104—112, 1953.
4. Лельчук Ю. Л. Изв. ТПИ, 102, 108, 1959.
5. Тананаев И. В., Лельчук Ю. Л., Петровицкая Б. Х. Ж. общ. химии, 19, 1207, 1949.
6. Книпович Ю. Н., Морачевский Ю. В. Анализ минерального сырья, ГНТИ, хим. лит., 357, 412, 424, 463, 1956.
7. Лельчук Ю. Л. Ж. общ. химии, 25, 1273, 1955.