

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ОДНОИМЕННЫМИ ИОНАМИ НА РАСТВОРИМОСТЬ И ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ОСАДКА AgBrO_3

Ю. Л. ЛЕЛЬЧУК, Л. В. СУРНИНА и В. И. БАРХАТОВА

Настоящее сообщение является очередным сообщением из серии работ, проведенных нами по исследованию влияния электролитов различных типов на растворимость осадка бромата серебра. Главная цель исследования—выявить общие закономерности влияния электролитов различных типов на растворимость осадков при отсутствии явного химического взаимодействия между осадком и соответствующими электролитами. Исследования в этой области, как это следует из решений Всесоюзной конференции по классическим методам химического анализа, состоявшейся в Москве в ноябре 1951 г., и высказываний виднейших советских аналитиков, имеют большое теоретическое и практическое значение для дальнейшего развития современной аналитической химии.

В первых трех опубликованных нами сообщениях были рассмотрены результаты исследования влияния нитратов металлов первой группы периодической системы лития, натрия и калия [1], нитратов металлов второй группы периодической системы магния, кальция, стронция и бария [2] и нитратов алюминия и тория [3] на растворимость осадка бромата серебра при концентрациях внешних электролитов от 0,001 до 1 *мол/л*.

Анализ полученных экспериментальных данных по вышеперечисленным тройным системам позволил нам сделать определенные выводы об относительном влиянии соответствующих катионов на растворимость осадка бромата серебра в зависимости от валентного типа катионов, радиусов атомов соответствующих химических элементов и расположения последних в периодической системе элементов Д. И. Менделеева.

В этих исследованиях было установлено, что растворимость осадка AgBrO_3 при равных молярных концентрациях внешних электролитов закономерно повышается с увеличением атомного веса и радиуса атомов элементов соответствующих групп периодической системы. Из всех изученных нами катионов первой группы наибольшее увеличение растворимости и произведения растворимости дает калий, наименьшее—литий. В таком же направлении изменяются растворимость и произведение растворимости осадка под влиянием нитратов металлов второй группы периодической системы.

Сравнительная оценка экспериментальных данных по растворимости AgBrO_3 в системах $\text{AgBrO}_3\text{—NaNO}_3\text{—H}_2\text{O}$, $\text{AgBrO}_3\text{—Mg(NO}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{AgBrO}_3\text{—Al(NO}_3)_3\text{—H}_2\text{O}$ позволила также установить относительное влияние катионов Na, Mg и Al на растворимость и произведение растворимости осадка в зависимости от места, занимаемого этими элементами в третьем периоде периодической системы Д. И. Менделеева. Опытные данные показывают, что увеличение растворимости осадка заметно отстает от увеличения валентности соответствующего катиона внешней соли. При сравнении растворимости осадка в растворах нитратов натрия, магния и

алюминия одинаковой нормальности наибольшее увеличение растворимости дают растворы нитрата натрия, наименьшее — растворы нитрата алюминия.

Таким образом, и в этих системах подтверждаются высказывания чл. корр. АН СССР И. В. Тананаева [4] и других советских ученых о необходимости при оценке влияния внешних электролитов на растворимость того или иного осадка учитывать не только концентрацию и валентность ионов внешних электролитов, но и индивидуальные химические особенности этих ионов и место соответствующих элементов в периодической системе элементов Д. И. Менделеева.

На основании полученных экспериментальных данных по вышеперечисленным тройным системам, нами предложено вести вычисление растворимости осадка бромата серебра в растворах нитратов щелочных и щелочно-земельных металлов любой концентрации в интервале от 0,001 до 1 *мол/л* по формуле

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

где произведение активности осадка $L_a = 5,50 \cdot 10^{-5}$, а коэффициент активности AgBrO_3 (γ) определяется графически при помощи предложенных нами кривых зависимости средних значений γ_{AgBrO_3} от молярной концентрации нитратов щелочных и щелочно-земельных металлов.

Настоящее исследование посвящено изучению влияния электролита с одноименным с осадком ионом на растворимость осадка бромата серебра. С этой целью нами изучена растворимость AgBrO_3 в системе AgBrO_3 — KBrO_3 — H_2O . Так как в системах, имеющих аналитическое значение, как правило, наряду с осадителем (электролитом с одноименным ионом) присутствуют и внешние электролиты без одноименных ионов, нами предпринята попытка изучить растворимость осадка при одновременном присутствии в растворе электролита с одноименным ионом и электролита без одноименного с осадком иона. С этой целью изучена растворимость в четырехкомпонентной системе AgBrO_3 — KBrO_3 — NaNO_3 — H_2O при концентрациях бромата калия в 0,001, 0,01 и 0,1 *мол/л* и нитрата натрия от 0,001 до 1 *мол/л*.

Необходимость накопления экспериментальных материалов по растворимости в подобных системах особо подчеркивается в решении Всесоюзной конференции по классическим методам анализа [4] и в высказываниях виднейших советских аналитиков [5;6].

Для сравнительной оценки степени увеличения растворимости осадка за счет электролита типа 1—1 без одноименных с осадком ионов и степени уменьшения растворимости осадка AgBrO_3 под влиянием электролита типа 1—1 с одноименным с осадком ионом при одновременном присутствии их в растворе, проведено сравнение полученных ранее данных одним из авторов настоящей работы по системе AgBrO_3 — NaNO_3 — H_2O с данными растворимости в системах AgBrO_3 — KBrO_3 — H_2O и AgBrO_3 — KBrO_3 — NaNO_3 — H_2O .

Исходные вещества и методика работы

Чистый препарат бромата калия получен нами из гидрата окиси калия и брома по методу Ильина [7].

Препарат отвечал требованиям ОСТ к химически чистому KBrO_3 [8]. Нитрат натрия получен двукратной перекристаллизацией отечественного продажного препарата по методу Лайти, описанному Карякиным [9]. Бромат серебра был получен из нитрата серебра и бромата калия. Методика его получения подробно описана в первом нашем сообщении о раствори-

мости бромата серебра в водных растворах нитратов щелочноземельных металлов [2]. Все растворы нитрата натрия были приготовлены соответствующим разбавлением одномолярного раствора NaNO_3 , растворы бромата калия—разбавлением 0,3 молярного раствора KBrO_3 . Приготовление и разбавление растворов производилось бидестиллатом, хранившимся в парафинированной изнутри посуде. Опыты по определению растворимости AgBrO_3 в системе $\text{AgBrO}_3 - \text{KBrO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ производились в парафинированных изнутри склянках из коричневого стекла емкостью в 400—500 мл. Закрытая корковой пробкой склянка, содержащая 1 г бромата серебра и 250 мл раствора бромата калия соответствующей концентрации, помещалась в водяной термостат с температурой $25 \pm 0,1^\circ$, где в течение 8 часов производилось энергичное перемешивание от мотора.

Постоянная температура в термостате поддерживалась с помощью ртутно-толуолового терморегулятора.

При изучении растворимости в системе $\text{AgBrO}_3 - \text{KBrO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ нужные концентрации нитрата натрия и бромата калия в жидкой фазе достигались добавлением к раствору соответствующей концентрации нитрата натрия необходимого количества соли KBrO_3 . Отбор пробы жидкой фазы для анализа и определение содержания бромата серебра в жидкой фазе проводились по методике, описанной нами ранее в сообщении о растворимости бромата серебра в водных растворах нитратов щелочных металлов [1].

Система $\text{AgBrO}_3 - \text{KBrO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Опытные данные, полученные нами по системе $\text{AgBrO}_3 - \text{KBrO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, приведены в табл. 1 и фиг. 1. В первой графе таблицы указаны молярные концентрации бромата калия, в последней—средние значения растворимости осадка бромата серебра в соответствующих водных растворах бро-

Таблица 1

Растворимость AgBrO_3 в водных растворах KBrO_3 .

KBrO_3 мол/л	AgBrO_3 мол/л			
	Опыт № 1	Опыт № 2	Опыт № 3	Среднее
0,000	$8,244 \cdot 10^{-3}$	$8,252 \cdot 10^{-3}$	$8,249 \cdot 10^{-3}$	$8,25 \cdot 10^{-3}$
0,001	$7,25 \cdot 10^{-3}$	$7,33 \cdot 10^{-3}$	$7,37 \cdot 10^{-3}$	$7,32 \cdot 10^{-3}$
0,003	$5,29 \cdot 10^{-3}$	$5,31 \cdot 10^{-3}$	$5,28 \cdot 10^{-3}$	$5,29 \cdot 10^{-3}$
0,010	$3,98 \cdot 10^{-3}$	$4,01 \cdot 10^{-3}$	$3,97 \cdot 10^{-3}$	$3,99 \cdot 10^{-3}$
0,030	$2,48 \cdot 10^{-3}$	$2,47 \cdot 10^{-3}$	$2,52 \cdot 10^{-3}$	$2,49 \cdot 10^{-3}$
0,100	$9,75 \cdot 10^{-4}$	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$1,06 \cdot 10^{-3}$
0,300	$7,00 \cdot 10^{-4}$	$7,12 \cdot 10^{-4}$	$6,96 \cdot 10^{-4}$	$7,03 \cdot 10^{-4}$

мата калия. Как видно из этих данных, растворимость осадка закономерно уменьшается с увеличением концентрации раствора бромата калия. Из всех изученных нами концентраций KBrO_3 наибольшее уменьшение растворимости AgBrO_3 достигается в 0,3 молярном растворе бромата калия, где растворимость осадка вместо $8,25 \cdot 10^{-3}$ в чистой воде становится равной лишь $7,03 \cdot 10^{-4}$, т. е. уменьшается в 11,8 раза. Сравнительно хорошая сходимостъ трех параллельных определений растворимости AgBrO_3 для каждой точки системы $\text{AgBrO}_3 - \text{KBrO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и общий ход кривой на фиг. 1 свидетельствует о малой вероятности образования в этой системе твердых растворов и тем более двойных солей. Как известно, наличие таких твердых растворов и образование двойной соли состава $\text{AgBrO}_3 \cdot \text{NaBrO}_3$ констатированы Риччи и Алешником [10] при изучении ими состава твер-

дой фазы в системе $\text{AgBrO}_3\text{—NaBrO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при концентрациях NaBrO_3 в жидкой фазе в 22% и выше. Образованием твердых растворов и двойной соли $\text{AgBrO}_3 \cdot \text{NaBrO}_3$ Риччи и Алешник объясняют невозможность получения химически чистого препарата бромата серебра из концентрированных растворов бромата натрия и нитрата серебра и большие расхождения литературных данных по растворимости бромата серебра в воде.

Особый интерес представляет ход изменения произведения растворимости осадка в этой системе. Как видно из данных табл. 2 и фиг. 7, произведение растворимости осадка AgBrO_3 в 0,001 и 0,003 молярных раство-

Таблица 2

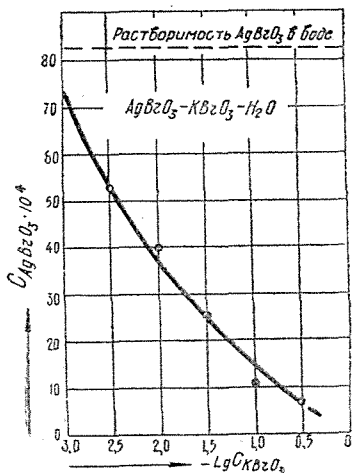
Изменение произведения растворимости AgBrO_3 в системе $\text{AgBrO}_3\text{—KBrO}_3\text{—H}_2\text{O}$

KBrO_3 мол/л	0,000	0,001	0,003	0,010	0,030	0,100	0,300	$L_i:L_i^{(1)}$	$L_p:L_p^{(2)}$
$L_p \cdot 10^5$	6,80	6,09	4,38	5,58	8,09	10,7	21,1	11,8	3,1
$\lg L_p$	-4,17	-4,21	-4,36	-4,25	-4,09	-3,97	-3,68	—	—

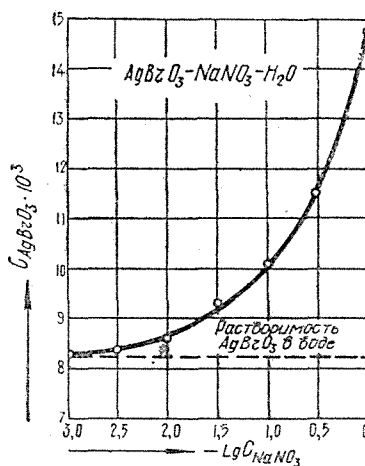
1) L_i и $L_i^{(1)}$ — растворимость AgBrO_3 в мол/л соответственно в воде и в 0,3 молярном растворе KBrO_3 .

2) L_p и $L_p^{(2)}$ — произведение растворимости AgBrO_3 соответственно в 0,3 молярном растворе KBrO_3 и в воде.

рах бромата калия несколько меньше по величине, чем в чистой воде. Однако при дальнейшем повышении концентрации KBrO_3 в растворе произведение растворимости закономерно увеличивается, достигая величины



Фиг. 1. Растворимость AgBrO_3 в водных растворах KBrO_3



Фиг. 2. Растворимость AgBrO_3 в водных растворах NaNO_3

$2,11 \cdot 10^{-4}$ для 0,3 молярного раствора KBrO_3 , т. е. увеличивается по сравнению с чистой водой в 3,1 раза. Таким образом, точно так, как в изученных нами ранее тройных системах без одноименных с осадком ионов, где, как правило, с увеличением концентрации внешнего электролита закономерно увеличивается растворимость осадка и в рассматриваемой тройной системе, несмотря на уменьшение растворимости осадка под действием одноименного иона, с увеличением концентрации внешнего

электролита, произведение растворимости также значительно увеличивается.

Определение произведения растворимости AgBrO_3 для всех изученных точек системы $\text{AgBrO}_3 - \text{KBrO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ проводилось по формуле:

$$L_{\text{pAgBrO}_3} = [\text{Ag}] \left([\text{BrO}'_3]_{\text{AgBrO}_3} + [\text{BrO}'_3]_{\text{KBrO}_3} \right),$$

где $[\text{Ag}]$ — концентрация ионов серебра в граммионах на литр в жидкой фазе, $[\text{BrO}'_3]_{\text{AgBrO}_3}$ — концентрация бромат иона за счет бромата серебра в жидкой фазе, а $[\text{BrO}'_3]_{\text{KBrO}_3}$ — концентрация бромат иона за счет растворенного бромата калия.

Попытки применить формулы Дебая и Гюккеля и схему расчетов, разработанную И. В. Тананаевым, успешно примененных нами при изучении растворимости в тройных системах без одноименных с осадком ионов, в рассматриваемой здесь тройной системе и в рассматриваемых далее четырехкомпонентных системах положительных результатов не дали.

Система $\text{AgBrO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Данные, полученные по системе $\text{AgBrO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, приведены в табл. 3 и графически изображены на фиг. 2. Эти данные подробно рассмотрены в опубликованном нами сообщении о растворимости бромата серебра в водных растворах нитратов щелочных металлов [1]. В упомянутом сообщении опытные данные по этой системе были интерпретиро-

Система $\text{AgBrO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Таблица 3

NaNO_3 мол/л	AgBrO_3 мол/л	ρ	γ	L_p	L_a
0,001	$8,22 \cdot 10^{-3}$	0,0092	0,901	$6,76 \cdot 10^{-5}$	$6,08 \cdot 10^{-5}$
0,003	$8,31 \cdot 10^{-3}$	0,0113	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	$9,27 \cdot 10^{-3}$	0,0393	0,817	$8,59 \cdot 10^{-5}$	$5,72 \cdot 10^{-5}$
0,100	$1,008 \cdot 10^{-2}$	0,1101	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	$2,19 \cdot 10^{-4}$	$5,50 \cdot 10^{-5}$

ваны с точки зрения относительного влияния внешних электролитов на растворимость осадка в зависимости от места щелочного металла в первой группе периодической системы Д. И. Менделеева. Для анализа данных растворимости AgBrO_3 в четырехкомпонентной системе $\text{AgBrO}_3 - \text{KBrO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ наиболее интересными являются следующие выводы по системе $\text{AgBrO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$:

1. Растворимость AgBrO_3 в этой системе закономерно увеличивается с увеличением концентрации NaNO_3 в жидкой фазе, достигая в одномольном растворе NaNO_3 величины $1,48 \cdot 10^{-2}$, т. е. увеличивается по сравнению с растворимостью в воде в 1,8 раза. Таким образом, нитрат натрия в значительно меньшей мере влияет на растворимость осадка, чем бромат калия, уменьшающий растворимость AgBrO_3 в 0,3 мольном растворе в 11,8 раза.

2. Произведение растворимости AgBrO_3 в этой системе, как и в ранее рассмотренной системе, значительно увеличивается с увеличением концентрации нитрата натрия, достигая величины $2,19 \cdot 10^{-4}$, т. е. увеличивается более чем в 3,22 раза по сравнению с произведением растворимости осадка в воде.

Система $\text{AgBrO}_3 - \text{KBrO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Опытные данные, полученные нами, по четырехкомпонентной системе $\text{AgBrO}_3 - \text{KBrO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ приведены в табл. 4, 5, 6, 7 и на фиг. 3, 4, 5 и 6. При всех изученных концентрациях бромата калия, растворимость осадка бромата серебра увеличивается с увеличением концентрации нитрата натрия. При концентрации бромата калия в 0,001 *мол/л* уменьшение растворимости осадка за счет одноименного с осадком иона полностью компенсируется соответствующим увеличением растворимости осадка

Таблица 4
Растворимость AgBrO_3 в системе $\text{AgBrO}_3 - \text{KBrO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

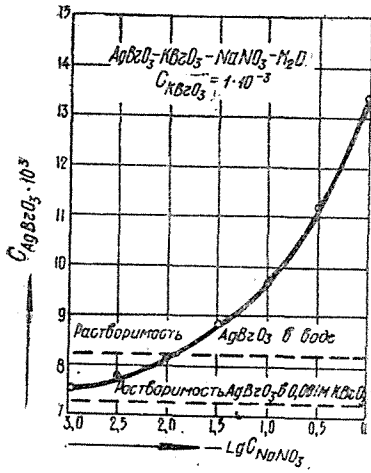
NaNO_3 <i>мол/л</i>	KBrO_3 <i>мол/л</i>	AgBrO_3 <i>мол/л</i>			
		Опыт № 1	Опыт № 2	Опыт № 3	Среднее
0,000	0,001	$7,25 \cdot 10^{-3}$	$7,39 \cdot 10^{-3}$	$7,37 \cdot 10^{-3}$	$7,32 \cdot 10^{-3}$
0,001	"	$7,50 \cdot 10^{-3}$	$7,58 \cdot 10^{-3}$	$7,55 \cdot 10^{-3}$	$7,54 \cdot 10^{-3}$
0,003	"	$7,92 \cdot 10^{-3}$	$7,88 \cdot 10^{-3}$	$7,90 \cdot 10^{-3}$	$7,90 \cdot 10^{-3}$
0,010	"	$8,29 \cdot 10^{-3}$	$8,16 \cdot 10^{-3}$	$8,22 \cdot 10^{-3}$	$8,22 \cdot 10^{-3}$
0,030	"	$8,88 \cdot 10^{-3}$	$8,82 \cdot 10^{-3}$	$8,85 \cdot 10^{-3}$	$8,85 \cdot 10^{-3}$
0,100	"	$9,68 \cdot 10^{-3}$	$9,68 \cdot 10^{-3}$	$9,66 \cdot 10^{-3}$	$9,67 \cdot 10^{-3}$
0,300	"	$1,12 \cdot 10^{-2}$	$1,12 \cdot 10^{-2}$	$1,13 \cdot 10^{-2}$	$1,12 \cdot 10^{-2}$
1,000	"	$1,35 \cdot 10^{-2}$	$1,36 \cdot 10^{-2}$	$1,35 \cdot 10^{-2}$	$1,35 \cdot 10^{-2}$

Таблица 5
Растворимость AgBrO_3 в системе $\text{AgBrO}_3 - \text{KBrO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

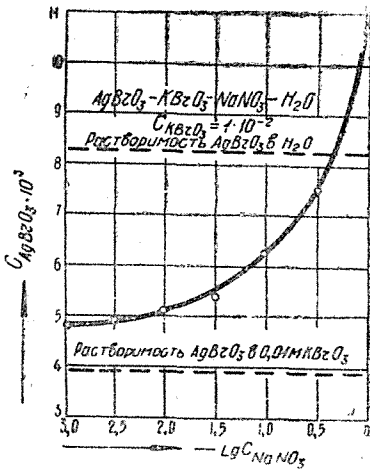
NaNO_3 <i>мол/л</i>	KBrO_3 <i>мол/л</i>	AgBrO_3 <i>мол/л</i>			
		Опыт № 1	Опыт № 2	Опыт № 3	Среднее
0,000	0,010	$3,98 \cdot 10^{-3}$	$4,01 \cdot 10^{-3}$	$3,97 \cdot 10^{-3}$	$3,99 \cdot 10^{-3}$
0,001	"	$4,75 \cdot 10^{-3}$	$4,83 \cdot 10^{-3}$	$4,87 \cdot 10^{-3}$	$4,82 \cdot 10^{-3}$
0,003	"	$4,94 \cdot 10^{-3}$	$4,90 \cdot 10^{-3}$	—	$4,92 \cdot 10^{-3}$
0,010	"	$5,03 \cdot 10^{-3}$	$5,06 \cdot 10^{-3}$	$5,16 \cdot 10^{-3}$	$5,08 \cdot 10^{-3}$
0,030	"	$5,43 \cdot 10^{-3}$	$5,54 \cdot 10^{-3}$	$5,50 \cdot 10^{-3}$	$5,49 \cdot 10^{-3}$
0,100	"	$6,39 \cdot 10^{-3}$	$6,35 \cdot 10^{-3}$	$6,37 \cdot 10^{-3}$	$6,37 \cdot 10^{-3}$
0,300	"	$7,54 \cdot 10^{-3}$	$7,54 \cdot 10^{-3}$	$7,58 \cdot 10^{-3}$	$7,55 \cdot 10^{-3}$
1,000	"	$1,12 \cdot 10^{-2}$	$1,11 \cdot 10^{-2}$	$1,13 \cdot 10^{-2}$	$1,12 \cdot 10^{-2}$

Таблица 6
Растворимость AgBrO_3 в системе $\text{AgBrO}_3 - \text{KBrO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

NaNO_3 <i>мол/л</i>	KBrO_3 <i>мол/л</i>	AgBrO_3 <i>мол/л</i>			
		Опыт № 1	Опыт № 2	Опыт № 3	Среднее
0,000	0,100	$9,75 \cdot 10^{-4}$	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$1,06 \cdot 10^{-3}$
0,001	"	$1,09 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$1,08 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$
0,003	"	$1,12 \cdot 10^{-3}$	$1,13 \cdot 10^{-3}$	$1,14 \cdot 10^{-3}$	$1,13 \cdot 10^{-3}$
0,010	"	$1,18 \cdot 10^{-3}$	$1,21 \cdot 10^{-3}$	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$1,20 \cdot 10^{-3}$
0,030	"	$1,24 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{-3}$	$1,26 \cdot 10^{-3}$	$1,24 \cdot 10^{-3}$
0,100	"	$1,33 \cdot 10^{-3}$	$1,33 \cdot 10^{-3}$	$1,36 \cdot 10^{-3}$	$1,34 \cdot 10^{-3}$
0,300	"	$1,52 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$1,53 \cdot 10^{-3}$	$1,52 \cdot 10^{-3}$
1,000	"	$2,62 \cdot 10^{-3}$	$2,78 \cdot 10^{-3}$	$2,68 \cdot 10^{-3}$	$2,69 \cdot 10^{-3}$



Фиг. 3. Растворимость AgBrO_3 в системе $\text{AgBrO}_3\text{--KBrO}_3\text{--NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при $\text{SKBrO}_3 = 1.10^{-3}$



Фиг. 4. Растворимость AgBrO_3 в системе $\text{AgBrO}_3\text{--KBrO}_3\text{--NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при $\text{SKBrO}_3 = 1.10^{-2}$

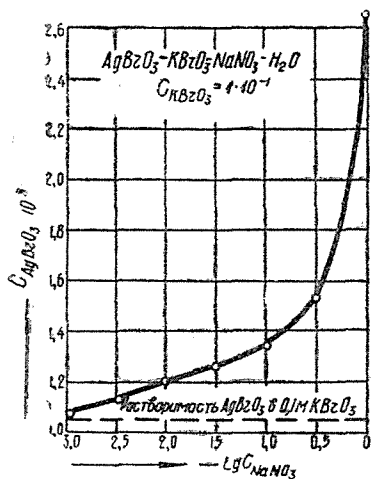
Таблица 7

Система $\text{AgBrO}_3\text{--KBrO}_3\text{--NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$

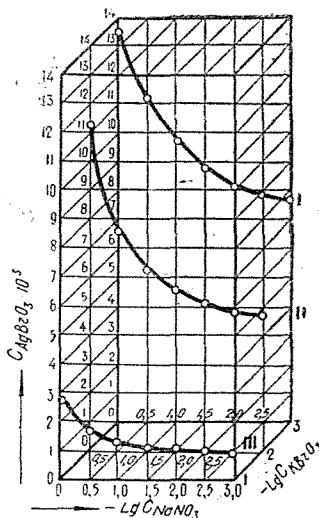
NaNO_3 мол/л	$\text{SKBrO}_3 = 1.10^{-3}$			$\text{SKBrO}_3 = 1.10^{-2}$			$\text{SKBrO}_3 = 1.10^{-1}$			
	μ	γ	L_p	$L'_1 : L_1$ 1)	$L'_p : L_p$ 2)	μ	γ	L_p	$L'_1 : L_1$ 1)	$L'_p : L_p$ 2)
0,001	0,0095	0,924	$6,44 \cdot 10^{-5}$			0,0158	0,878	$7,14 \cdot 10^{-5}$		
0,003	0,0119	0,885	$7,03 \cdot 10^{-5}$			0,0179	0,866	$7,34 \cdot 10^{-5}$		
0,010	0,0192	0,852	$7,58 \cdot 10^{-5}$			0,0251	0,846	$7,66 \cdot 10^{-5}$		
0,030	0,0398	0,794	$8,72 \cdot 10^{-5}$			0,0455	0,804	$8,50 \cdot 10^{-5}$		
0,100	0,1107	0,731	$1,03 \cdot 10^{-4}$			0,1164	0,727	$1,04 \cdot 10^{-4}$		
0,300	0,3122	0,634	$1,37 \cdot 10^{-4}$			0,3175	0,646	$1,32 \cdot 10^{-4}$		
1,000	1,0145	0,530	$1,96 \cdot 10^{-4}$			1,0212	0,482	$2,37 \cdot 10^{-4}$		
				2,88	1,636				3,48	1,36
									4,06	0,326

1) L'_1 и L_1 — растворимость AgBrO_3 , соответственно, в 1 м растворе NaNO_3 и в воде.
2) L'_p и L_p — произведение растворимости AgBrO_3 , соответственно, в 1 м растворе NaNO_3 и в воде.

за счет нитрата натрия уже при 0,01 мол/л NaNO_3 . Еще большее увеличение концентрации нитрата натрия сопровождается дальнейшим закономерным увеличением растворимости осадка. В одномолярном растворе NaNO_3 растворимость бромата серебра достигает величины $1,35 \cdot 10^{-2}$, т. е.

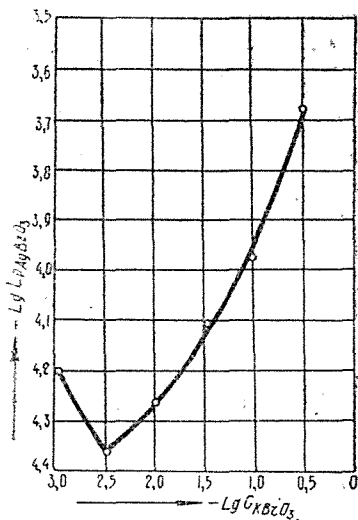


Фиг. 5. Растворимость AgBrO_3 в системе $\text{AgBrO}_3\text{—KBrO}_3\text{—NaNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при $C_{\text{KBrO}_3} = 1 \cdot 10^{-1}$

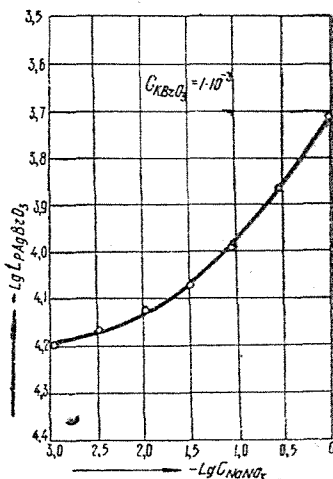


Фиг. 6. Растворимость AgBrO_3 в системе $\text{AgBrO}_3\text{—KBrO}_3\text{—NaNO}_3\text{—H}_2\text{O}$; I—при $C_{\text{KBrO}_3} = 1 \cdot 10^{-3}$; II—при $C_{\text{KBrO}_3} = 1 \cdot 10^{-2}$; III—при $C_{\text{KBrO}_3} = 1 \cdot 10^{-1}$

увеличивается более чем в 1,6 раза по сравнению с растворимостью в воде. При концентрации бромата калия в 0,01 мол/л уменьшение растворимости осадка за счет бромат иона полностью компенсируется соответ-



Фиг. 7. Изменение произведения растворимости AgBrO_3 в системе $\text{AgBrO}_3\text{—KBrO}_3\text{—H}_2\text{O}$

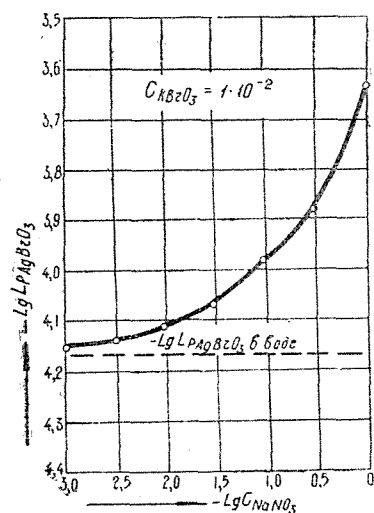


Фиг. 8. Изменение произведения растворимости AgBrO_3 в системе $\text{AgBrO}_3\text{—KBrO}_3\text{—NaNO}_3\text{—H}_2\text{O}$

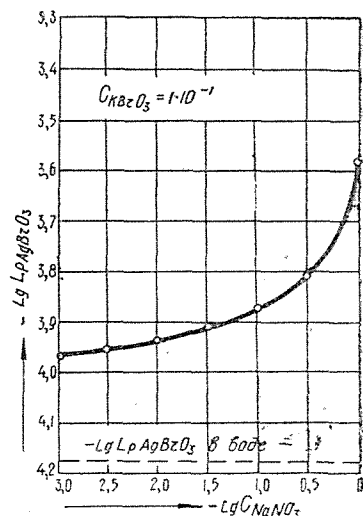
ствующим увеличением растворимости за счет нитрата натрия только при концентрации в 0,5 мол/л. В одномолярном растворе нитрата натрия ра-

створимость осадка становится равной $1,12 \cdot 10^{-2}$, т. е. в 1,36 раза больше его растворимости в воде. При концентрации бромата калия в $0,1 \text{ мол/л}$, даже молярная концентрация нитрата натрия позволяет увеличить растворимость осадка лишь до $2,69 \cdot 10^{-3} \text{ мол/л}$, т. е. растворимость осадка при этих условиях остается более чем в 3 раза меньше его растворимости в воде.

В соответствии с изменением растворимости происходит изменение произведения растворимости осадка. Как видно из фиг. 8, 9 и 10 при всех изученных нами концентрациях бромата калия, увеличение концентрации нитрата натрия в системе сопровождается неизменным увеличением произведения растворимости. При концентрации KBrO_3 в $0,001 \text{ мол/л}$ это уве-



Фиг. 9. Изменение произведения растворимости AgBrO_3 в системе $\text{AgBrO}_3\text{--KBrO}_3\text{--NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$



Фиг. 10. Изменение произведения растворимости AgBrO_3 в системе $\text{AgBrO}_3\text{--KBrO}_3\text{--NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$

личение доходит до величины $1,96 \cdot 10^{-4}$, при концентрации KBrO_3 в $0,01 \text{ мол/л}$ —до $2,37 \cdot 10^{-4}$, при концентрации KBrO_3 в $0,1 \text{ мол/л}$ —до $2,76 \cdot 10^{-4} \text{ мол/л}$. Таким образом, наибольшее увеличение произведения растворимости происходит в децимолярном растворе бромата калия, где произведение растворимости осадка увеличивается в 4,06 раза по сравнению с произведением растворимости в водном растворе бромата серебра. Наименьшее увеличение произведения растворимости осадка происходит в $0,001$ молярном растворе KBrO_3 . Однако и при этих условиях оно в 2,88 раза больше, чем в воде.

Коэффициент активности бромата серебра в этой системе изменяется также в широких пределах. Определение коэффициента активности во всех изученных точках системы проводилось по формуле

$$\gamma_{\text{AgBrO}_3} = \sqrt{\frac{L_a}{L_p}}$$

где γ_{AgBrO_3} —коэффициент активности бромата серебра, L_a —произведение активности осадка, найденное нами равным $5,50 \cdot 10^{-5}$, L_p —произведение растворимости осадка.

Во всех изученных точках системы увеличение ионной силы раствора неизменно сопровождается уменьшением коэффициента активности бромата серебра.

В одномолярных растворах NaNO_3 при концентрации KBrO_3 в 0,001 *мол/л* коэффициент активности бромата серебра становится равным 0,530, при концентрации KBrO_3 в 0,01 *мол/л* — становится равным 0,482, а при концентрации KBrO_3 в 0,1 *мол/л* — становится равным 0,446. Таким образом, наименьшее значение имеет коэффициент активности в одномолярном растворе NaNO_3 и децимолярном растворе KBrO_3 .

Выводы

Исследована растворимость осадка бромата серебра в трехкомпонентной системе $\text{AgBrO}_3 - \text{KBrO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при концентрациях KBrO_3 от 0,001 до 0,3 *мол/л* и в четырехкомпонентной системе $\text{AgBrO}_3 - \text{KBrO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при концентрациях KBrO_3 в 0,001, 0,01 и 0,1 *мол/л* и концентрациях NaNO_3 от 0,001 до 1 *мол/л* при 25°.

Установлено, что в системе $\text{AgBrO}_3 - \text{KBrO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ растворимость осадка AgBrO_3 закономерно уменьшается с увеличением концентрации бромата калия. При наибольшей в наших опытах концентрации KBrO_3 в 0,3 *мол/л* растворимость осадка уменьшается в 11,8 раза по сравнению с его растворимостью в воде.

В системе $\text{AgBrO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ под влиянием внешнего электролита с увеличением концентрации NaNO_3 происходит закономерное увеличение растворимости осадка. Однако нитрат натрия, как электролит, не имеющий одноименного с осадком иона, в значительно меньшей мере влияет на растворимость осадка, чем бромат калия. Даже в одномолярном растворе NaNO_3 растворимость AgBrO_3 увеличивается только в 1,8 раза по сравнению с его растворимостью в воде.

В системе $\text{AgBrO}_3 - \text{KBrO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ изменение растворимости осадка является результатом суммирования двух взаимонакладывающихся эффектов, влияющих в противоположных направлениях: уменьшения растворимости осадка под влиянием бромата калия и увеличения растворимости осадка под влиянием нитрата натрия.

Установлено, что во всех изученных системах произведение растворимости осадка меняется в широких пределах: в системе $\text{AgBrO}_3 - \text{KBrO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ увеличивается в 3,1 раза, в системе $\text{AgBrO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ в 3,22 раза, в системе $\text{AgBrO}_3 - \text{KBrO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при концентрации $\text{KBrO}_3 = 0,001$ *мол/л* — в 2,88 раза, при концентрации $\text{KBrO}_3 = 0,01$ *мол/л* — в 3,48 раза и при концентрации $\text{KBrO}_3 = 0,1$ *мол/л* — в 4,06 раза.

Для более широких выводов о влиянии электролитов с одноименными ионами и без одноименных ионов в трех и четырехкомпонентных системах на растворимость осадков необходимо дальнейшее накопление экспериментальных данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лельчук Ю. Л., Сасонко С. М. Изв. ТПИ, т. 71, 52, 1952.
2. Тананаев И. В., Лельчук Ю. Л., Петровицкая Б. Х. ЖОХ, 19, вып. 7, 1949.
3. Лельчук Ю. Л. Изв. ТПИ, т. 77, 1953.
4. Материалы конференции по классическим методам анализа, 1951.
5. Тананаев И. В., Мизецкая И. Б. Журн. ан. хим. 6, вып. 6, 342, 1951.
6. Бабко А. К. Журн. ан. хим. 7, вып. 1, 1952.
7. Карякин Ю. В. Чистые химические реактивы, 169, 1947.
8. ОСТ 17383—39.
9. Карякин Ю. В. Чистые химические реактивы, 1947.
10. Ricci, Aleshnik, j. Amer. Chem. Soc., 66, 980, 1944.