

К ВОПРОСУ О ПРОБЛЕМЕ РАСТВОРИМОСТИ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Ю. Л. ЛЕЛЬЧУК

(Представлено проф. докт. хим. наук А. Г. Стромберггом)

Проблема растворимости относится к наиболее актуальным проблемам современной аналитической химии. Решение этой проблемы позволит в значительной мере уточнить существующие химические методы анализа и откроет широкие возможности разработки новых методов анализа. Суть этой проблемы заключается в разработке надежных способов количественного учета всех факторов, совокупно влияющих на растворимость и произведение растворимости осадков в системах, имеющих аналитическое значение. На необходимость накопления экспериментальных данных в этой области имеются особые указания Совещания по классическим методам химического анализа при ГЭОХИ АН СССР [1].

Настоящее сообщение является продолжением наших работ по исследованию влияния электролитов различных типов на растворимость, произведение растворимости и коэффициент активности осадка бромата серебра [2—6]. Всего нами изучено 20 трехкомпонентных систем, где в качестве электролитов были использованы: азотная кислота, нитраты лития, натрия, калия, магния, кальция, стронция, бария, цинка, кадмия, алюминия, тория, серная кислота, сульфаты лития, натрия, калия, магния, алюминия, циркония и бромат калия. Кроме этого нами исследована растворимость в 4-компонентной системе бромат серебра — бромат калия — нитрат натрия — вода, где на растворимость и произведение растворимости осадка одновременно влияют как электролит с одноименным ионом, так и электролит без одноименных ионов. Главная цель работы — установить общие закономерности влияния электролитов различных типов на растворимость и произведение растворимости осадка при отсутствии явного химического взаимодействия в соответствующих системах.

Как показали наши исследования, выбор осадка бромата серебра для этой цели следует считать особо удачным. Бромат серебра химически устойчив в водных и водно-спиртовых растворах многих электролитов при достаточно широком диапазоне их концентраций. Существующие количе-

ственные методы определения бромат-ионов и ионов серебра позволяют не только следить за малейшими изменениями растворимости осадка, но и фиксировать сколько-нибудь заметные химические изменения этого соединения в его насыщенных растворах. Во всех изученных нами системах концентрация бромат-ионов определялась иодометрически по методике, описанной Кольтгофом и Сендэлем [7], концентрация ионов серебра определялась весовым путем в виде хлорида серебра; причем осаждение и отстаивание осадка производилось в стаканах, защищенных от действия света колпаками из плотной черной бумаги. Фильтрование и высушивание осадка осуществлялось в стеклянных фильтрах с фильтрующим дном № 3. Относительно большая растворимость осадка бромата серебра в воде ($8,25 \cdot 10^{-3}$ мол/л) [2] позволила нам не вносить каких бы то ни было изменений в методику определения растворимости и в трехкомпонентной системе с одноименным бромат-ионом, где растворимость осадка в 0,3 м растворе бромата калия уменьшается в 11,73 раза. Большой удельный вес бромата серебра (5,206) и его кристаллическая структура [8] обуславливают быстрое осаждение осадка. Полное просветление насыщенного раствора над осадком наступает уже через 10—15 минут после прекращения интенсивного перемешивания механической мешалкой.

Основные данные по большинству изученных систем опубликованы нами ранее [2—6]. В дополнение к ним ниже в таблицах приводятся некоторые сводные данные, позволяющие сделать определенные выводы об общем характере влияния электролитов различных типов на растворимость, произведение растворимости и коэффициент активности бромата серебра. В этих таблицах нами используются следующие обозначения: И — ионная сила раствора, К — коэффициент активности бромата серебра, Р — растворимость осадка в мол/л, ПР — произведение растворимости осадка.

Анализ полученных данных показывает, что растворимость, произведение растворимости осадка и коэффициент активности бромата серебра зависят не только от валентного типа внешнего электролита, не только от ионной силы жидкой фазы, в которой производится осаждение, но и от химической природы соответствующих соединений. Последнее особо важно подчеркнуть для изученных нами систем, где не было замечено сколько-нибудь явного химического взаимодействия компонентов. Сопоставление всех полученных данных позволяет сделать вполне определенные выводы не только о характере влияния различных катионов в зависимости от места, занимаемых соответствующими металлами в периодической системе элементов Д. И. Менделеева, но и об относительном влиянии сульфат- и нитрат-анионов. Как видно из данных табл. 1, нитраты металлов одной и той же группы периодической системы тем большее влияние оказывают на растворимость, произведение растворимости и коэффициент активности бромата серебра, чем больше атомный вес, порядковый номер элемента в системе и чем больше радиус его катиона. Нитраты металлов одного и того же периода оказывают тем меньшее влияние на свойства осадка, чем больше атомный вес и порядковый номер металла. Из табл. 2 видно, что эта же закономерность повторяется и в сульфатных системах.

Таблица 1

Поведение осадка бромата серебра в нормальных растворах нитратов

Электролит	Азотная кислота	Нитрат лития	Нитрат натрия	Нитрат калия	Нитрат магния	Нитрат кальция	Нитрат стронция	Нитрат алюминия	Нитрат тория
P · 10 ²	1,29	1,32	1,48	1,63	1,42	1,48	1,66	1,38	1,52
ПР · 10 ⁴	1,66	1,74	2,19	2,66	2,016	2,19	2,76	1,90	2,31
И	1,0129	1,0132	1,015	1,016	1,514	1,515	1,517	1,814	2,515
К	0,575	0,564	0,501	0,455	0,485	0,469	0,447	0,488	0,428
P:Р	1,56	1,60	1,80	1,98	1,72	1,79	2,01	1,67	1,84
ПР:ПР	2,44	2,56	3,22	3,91	2,96	3,22	4,06	2,80	3,40
К:К	0,639	0,627	0,557	0,505	0,539	0,521	0,497	0,542	0,475

R¹ и P — растворимость бромата серебра соответственно в одномолярном растворе электролита и в воде.

ПР¹ и ПР — произведение растворимости бромата серебра соответственно в одномолярном растворе электролита и в воде.

K¹ и K — коэффициент активности бромата серебра соответственно в одномолярном растворе электролита и в воде.

Поведение осадка бромата серебра в нормальных растворах сульфатов

Электролит	Серная кислота	Сульфат лития	Сульфат натрия	Сульфат калия	Сульфат магния	Сульфат алюминия	Сульфат циркония
P.10 ²	1,15	1,60	1,79	2,00	1,496	1,35	1,22
PR.10 ⁴	1,32	2,56	3,20	4,00	2,24	1,82	1,49
И	1,512	1,516	1,518	1,520	2,015	2,518	3,012
K	0,656	0,466	0,418	0,382	0,488	0,544	0,554
P:P	1,39	1,94	2,17	2,42	1,81	1,64	1,48
PR:PR	1,94	3,76	4,71	5,88	3,30	2,68	2,20
K:K	0,729	0,518	0,464	0,424	0,542	0,604	0,615

Таким образом, общий характер изменения растворимости, произведения растворимости и коэффициента активности осадка под действием электролитов различных типов при отсутствии химического взаимодействия в системах носит явно периодический характер и подчиняется периодическому закону Д. И. Менделеева. Чем более выражен металлический характер металла, тем в большей мере его катион увеличивает растворимость и произведение растворимости осадка и соответственно уменьшает его коэффициент активности. В связи с этим следует ожидать, что из всех существующих нитратов и сульфатов наибольшее влияние на свойства осадка будут оказывать нитраты и сульфаты цезия и франция. Насколько нам известно из литературы, к подобному выводу до сих пор никто из исследователей не приходил. Возможно, что это связано с тем, что ни один осадок не исследован в этом плане так широко в смысле охвата большого числа электролитов различных типов и широкого диапазона их концентраций.

Что касается влияния анионов, то из двух исследованных нами анионов, как это видно из данных табл. 1 и 2, для большинства систем относительно большее влияние оказывает сульфат — анион.

В дальнейшем предполагаем продолжить исследования с целью проверки насколько наши выводы для осадка бромата серебра будут справедливы для других осадков при тех же физико-химических условиях.

Определенный интерес представляют также данные, полученные нами для систем бромат серебра — бромат калия — вода и бромат серебра — бромат калия — нитрат натрия — вода, где изменения растворимости и произведения растворимости осадка в первой системе происходят под влиянием одноименного бромат-иона, а во второй — под совокупным влиянием электролита с одноименным ионом и электролита без одноименного иона. В связи с ограниченной растворимостью бромата калия в воде наибольшая концентрация его в наших опытах была 0,3 мол/л. При этой концентрации растворимость бромата серебра в системе бромат серебра — бромат калия — вода уменьшается в 11,73 раза, а произведение растворимости увеличивается в 3,1 раза. Как видно из данных табл. 3, уменьшение растворимости осадка в этой системе происходит закономерно по мере увеличения концентрации бромата калия, а изменение произведения растворимости носит более сложный характер. При малых концентрациях бромата калия происходит уменьшение произведения растворимости с $6,80 \cdot 10^{-5}$ в воде до $4,38 \cdot 10^{-5}$ в 0,003 м растворе, т. е. уменьшается в

1,55 раза. При дальнейшем увеличении концентрации бромата калия происходит равномерное увеличение произведения растворимости, достигая для 0,3 м бромата калия величины $2,11 \cdot 10^{-4}$.

Таблица 3

Поведение осадка бромата серебра в растворах бромата калия

Бромат-калия мол/л	10^{-3}	$3 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$3 \cdot 10^{-2}$	10^{-1}	$3 \cdot 10^{-1}$
$P \cdot 10^3$	7.32	5.29	3.99	2.49	1.06	0.703
$PR \cdot 10^5$	6.09	4.38	5.58	8.09	10.70	21.10
$P^1:P$	1.13	1.56	2.07	3.31	7.78	11.73
$PR^1:PR$	0.89	0.64	0.82	1.19	1.57	3.10

P и P^1 — растворимость осадка соответственно в воде и при данной концентрации бромата калия.

PR и PR^1 — произведение растворимости осадка соответственно при данной концентрации бромата калия и в воде.

Таблица 4

Поведение бромата серебра в системе бромат серебра-бромат калия-нитрат натрия-вода

Бромат калия, мол/л	Нитрат натрия, мол/л	$P \cdot 10^3$	$PR \cdot 10^5$	K	$P:P^1$	$PR:PR^1$	$K:K^1$
0,001	—	7.32	6.09	0.951	0.887	0.90	1.06
	0.001	7.54	6.44	0.924	0.914	0.95	1.03
	0.010	8.22	7.58	0.852	0.996	1.11	0.95
	0.100	9.67	10.30	0.731	1.172	1.51	0.81
	1.000	13.50	19.60	0.530	1.636	2.88	0.59
0,010	—	3.99	5.58	—	0.484	0.82	—
	0.001	4.82	7.14	0.878	0.584	1.05	0.98
	0.010	5.08	7.66	0.846	0.616	1.13	0.94
	0.100	6.37	10.40	0.727	0.772	1.53	0.81
	1.000	11.20	23.70	0.482	1.358	3.49	0.54
0,100	—	1.06	10.70	—	0.128	1.57	—
	0.001	1.07	10.80	0.714	0.131	1.59	0.79
	0.010	1.20	12.10	0.674	0.145	1.78	0.75
	0.100	1.34	13.60	0.636	0.162	2.00	0.71
	1.000	2.69	27.60	0.446	0.326	4.06	0.50

В табл. 4 приведены наиболее интересные данные по четырехкомпонентной системе бромат серебра—бромат калия—нитрат натрия—вода. В этой системе изменение растворимости осадка является результатом суммирования двух взаимонакладывающихся эффектов, влияющих в противоположных направлениях. При концентрации бромата калия 10^{-3} мол/л уменьшение растворимости осадка бромата серебра за счет одноименного иона полностью компенсируется соответствующим увеличением растворимости осадка за счет нитрата натрия уже при концентрации последнего в 10^{-2} мол/л. При концентрации бромата калия 10^{-2} мол/л уменьшение растворимости осадка за счет бромата калия полностью компенсируется соответствующим увеличением его растворимости за счет нитрата натрия лишь при концентрации последнего в $5 \cdot 10^{-1}$ мол/л. При концентрации бромата калия 10^{-1} мол/л в одномолярном растворе нитрата натрия растворимость бромата серебра остается, примерно, еще в 3 раза меньшей, чем в воде.

Произведение растворимости осадка в этой системе увеличивается под действием нитрата натрия в 2,88 раза, при концентрации бромата калия в 10^{-3} , в 3,49 раза— при концентрации бромата калия в 10^{-2} и в 4,06 раза— при концентрации бромата калия в 10^{-1} мол/л. Как и следовало ожидать, коэффициент активности бромата серебра имеет наименьшее значение при наибольшей концентрации бромата калия.

В молярном растворе нитрата натрия и 0,1 молярном бромата-калия коэффициент активности достигает величины 0,446, т. е. становится в 2 раза меньше, чем в воде.

В ы в о д ы

1. Исследована растворимость осадка бромата серебра в 20-ти трех компонентных системах состава бромат серебра—внешний электролит—вода при 25°C в диапазоне концентраций от 0,001 до 1 мол/л. В качестве внешних электролитов использованы: азотная кислота, нитраты лития, натрия, калия, магния, кальция, стронция, бария, цинка, кадмия, алюминия, тория, серная кислота, сульфаты лития, натрия, калия магния алюминия, циркония и бромат калия.

2. Определены коэффициенты активности бромата серебра и произведение растворимости осадка во всех вышеперечисленных системах.

3. Установлено, что растворимость, произведение растворимости и коэффициент активности бромата серебра изменяются в широких пределах в зависимости от концентрации и химической природы внешнего электролита.

4. Доказано, что изменения растворимости, произведения растворимости и коэффициента активности бромата серебра под действием электролитов, не имеющих одноименных с осадком ионов, при отсутствии в системах явного химического взаимодействия между компонентами носят периодический характер и подчиняются периодическому закону Д. И. Менделеева. При равной нормальности растворов из всех рассмотренных нитратов наибольшее увеличение растворимости и произведения растворимости дает нитрат калия и нитрат стронция, а из сульфатов — сульфат калия.

5. С целью выяснения совокупного влияния электролитов с одноименными ионами и электролитов без одноименных с осадком ионов при их совместном присутствии изучена растворимость в четырехкомпонентной системе бромат серебра—бромат калия—нитрат натрия—вода. Изменение растворимости осадка в этой системе является результатом суммирования двух взаимонакладывающихся эффектов, влияющих в противоположных направлениях.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Резолюция Совещания по классическим методам химического анализа Ж. анал. хим. 7, 1, 64, 1952.
2. Гапанасв Н. В., Дельчук Ю. Л., Петровникая Б. Х. ЖОХ. 19, 7, 1207, 1949.
3. Дельчук Ю. Л., Сассинко С. М. Изв. ТПИ. 71, 52, 1952.
4. Дельчук Ю. Л., Сурица Л. В., Бархатова В. Н. ЖОХ. 25, 1685, 1955.
5. Дельчук Ю. Л. Изв. ТПИ. 77, 104, 1955.
6. Дельчук Ю. Л. Доклады 7-й научной конференции ТГУ, 175, 1957.
7. Кольтгоф Н. М., Сендэл Е. Б. Количественный анализ. Госхимиздат, 644, 1948.
8. Lange N. A., Handbook of chemistry, 249, 1946.
9. Бродский А. И., Физическая химия. ОНТИ. 520, 1936.