

Опыты по определению растворимости в этих системах производились в склянках из коричневого стекла емкостью 400—500 мл. Закрытая корковой пробкой склянка, содержащая один грамм бромата серебра и 250 мл раствора нитрата цинка или кадмия соответствующей концентрации, помещалась в водяной термостат с температурой $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}$, где в течение 8 часов производилось энергичное перемешивание от мотора. Температура в термостате поддерживалась с помощью ртутно-толуолового терморегулятора.

Перед взятием пробы для определения содержания бромата серебра в жидкой фазе раствор с осадком отстаивался в термостате 45—50 мин. Концентрация бромата серебра определялась весовым путем в виде хлористого серебра по методике, описанной Кольтгофом и Сенделем [3].

Осаждение и отстаивание хлорида серебра производилось в стаканах, защищенных от действия света колпаками из черной бумаги. Фильтрация и высушивание весовой формы осуществлялось в стеклянных тиглях с фильтрующим дном № 3.

Система $\text{AgBrO}_3 - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$

Опытные данные, полученные нами по тройной системе бромат серебра-нитрат цинка-вода, приведены в табл. 1 и графически изображены на фиг. 1. В первой графе таблицы даны молярные концентрации нитрата цинка; во второй—молярные концентрации бромата серебра; в третьей—ионные силы растворов; в четвертой—коэффициенты активности бромата серебра; в пятой—произведение растворимости осадка; в шестой—произведение активности бромата серебра; в седьмой—значение коэффициента α в формуле Дебая и Гюккеля для вычисления коэффициента активности осадка при концентрациях внешних электролитов, превышающих области Дебая [4].

Таблица 1

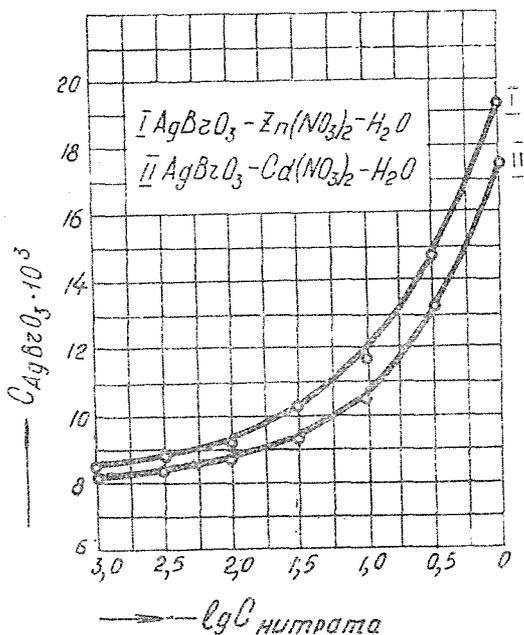
Растворимость AgBrO_3 в системе $\text{AgBrO}_3 - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ мол/л	AgBrO_3 мол/л	μ	γ	L_p	L_a	α
0,000	$8,25 \cdot 10^{-3}$	0,0082	0,900	$6,80 \cdot 10^{-5}$	$5,50 \cdot 10^{-5}$	1,936
0,001	$8,43 \cdot 10^{-3}$	0,0114	0,890	$7,11 \cdot 10^{-5}$	$5,63 \cdot 10^{-5}$	
0,003	$8,75 \cdot 10^{-3}$	0,0177	0,867	$7,65 \cdot 10^{-5}$	$5,75 \cdot 10^{-5}$	
0,010	$9,12 \cdot 10^{-3}$	0,0391	0,815	$8,32 \cdot 10^{-5}$	$5,52 \cdot 10^{-5}$	
0,030	$1,02 \cdot 10^{-2}$	0,1002	0,737	$1,04 \cdot 10^{-4}$	$5,64 \cdot 10^{-5}$	
0,100	$1,16 \cdot 10^{-2}$	0,3120	0,619	$1,34 \cdot 10^{-4}$	$5,13 \cdot 10^{-5}$	
0,300	$1,47 \cdot 10^{-2}$	0,9150	0,502	$2,16 \cdot 10^{-4}$	$5,44 \cdot 10^{-5}$	
1,000	$1,93 \cdot 10^{-2}$	3,0190	0,384	$3,72 \cdot 10^{-4}$	$5,50 \cdot 10^{-5}$	

Как видно из данных, представленных в табл. 1 и графически изображенных на фиг. 1, растворимость осадка бромата серебра закономерно возрастает с увеличением концентрации нитрата цинка, изменяясь с $8,43 \cdot 10^{-3}$ для 0,001 м. раствора нитрата цинка до $1,93 \cdot 10^{-2}$ мол/л для одномолярного раствора, т. е. увеличивается в 2,29 раза.

В соответствии с этим изменяются коэффициент активности и произведение растворимости бромата серебра. С увеличением концентрации внешнего электролита в этой системе коэффициент активности AgBrO_3 изменяется с 0,890 для 0,001 молярного раствора нитрата цинка до 0,384 для

одномолярного раствора, т. е. уменьшается в 2,32 раза. Произведение растворимости осадка в рассматриваемой тройной системе, как и во всех изученных нами ранее системах [1, 2, 5, 6], значительно изменяется с изменением концентрации внешнего электролита. Если в 0,001 молярном растворе нитрата цинка значение произведения растворимости близко к его значению в чистой воде и равно $7,11 \cdot 10^{-5}$, то в одномолярном растворе $Zn(NO_3)_2$ оно доходит до $3,72 \cdot 10^{-4}$, т. е. увеличивается в 5,47 раза по сравнению с произведением растворимости осадка в воде.



Фиг. 1. Изменение растворимости $AgBrO_3$ в растворах $Zn(NO_3)_2$ и $Cd(NO_3)_2$

Анализ всех опытных данных и результатов соответствующих вычислений, полученных нами по этой системе, и сравнение этих данных с данными полученными нами ранее при изучении поведения осадка бромата серебра в растворах нитратов магния, кальция, стронция и бария, показывают, что

Таблица 2

Растворимость $AgBrO_3$ в системе $AgBrO_3 - Cd(NO_3)_2 - H_2O$

$Cd(NO_3)_2$ мол/л	$AgBrO_3$ мол/л	μ	γ	L_p	L_a	a
0,000	$8,25 \cdot 10^{-3}$	0,0082	0,900	$6,8 \cdot 10^{-5}$	$5,50 \cdot 10^{-5}$	
0,001	$8,13 \cdot 10^{-3}$	0,0111	0,892	$6,61 \cdot 10^{-5}$	$5,26 \cdot 10^{-5}$	
0,003	$8,42 \cdot 10^{-3}$	0,0174	0,870	$7,09 \cdot 10^{-5}$	$5,37 \cdot 10^{-5}$	
0,010	$8,75 \cdot 10^{-3}$	0,0388	0,820	$7,66 \cdot 10^{-5}$	$5,16 \cdot 10^{-5}$	
0,030	$9,10 \cdot 10^{-3}$	0,0991	0,746	$8,28 \cdot 10^{-5}$	$4,60 \cdot 10^{-5}$	
0,100	$1,04 \cdot 10^{-2}$	0,3100	0,637	$1,08 \cdot 10^{-4}$	$4,38 \cdot 10^{-5}$	2,385
0,300	$1,32 \cdot 10^{-2}$	0,9130	0,530	$1,74 \cdot 10^{-4}$	$4,89 \cdot 10^{-5}$	
1,000	$1,74 \cdot 10^{-2}$	3,0170	0,426	$3,03 \cdot 10^{-4}$	$5,50 \cdot 10^{-5}$	

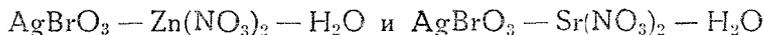
влияние нитрата цинка на важнейшие показатели осадка бромата серебра в системе $\text{AgBrO}_3 - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ примерно такое же, какое оказывают соответствующие концентрации нитрата стронция в системе $\text{AgBrO}_3 - \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$. В табл. 3 приведены все значения, полученные нами для

Т а б л и ц а 3

Коэффициенты активности AgBrO_3 в водных растворах нитратов металлов второй группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева

С нитрата мол/л	γAgBrO_3 в растворах						Средняя величина γAgBrO_3
	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	
0,001	0,890	0,892	0,891	0,893	0,890	0,891	0,891
0,003	0,867	0,870	0,870	0,870	0,867	0,868	0,869
0,010	0,815	0,820	0,820	0,818	0,815	0,816	0,817
0,030	0,737	0,746	0,746	0,741	0,736	0,736	0,740
0,100	0,619	0,637	0,634	0,630	0,619	0,619	0,626
0,300	0,502	0,530	0,532	0,519	0,500	0,498	0,513
1,000	0,384	0,426	0,428	0,410	0,382	—	0,406

коэффициента активности осадка в растворах нитратов шести металлов второй группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева: магния, кальция, стронция, бария, цинка и кадмия. Как видно из данных этой таблицы, во всем интервале изученных концентраций внешних электролитов коэффициенты активности AgBrO_3 в системах



примерно одинаковы. В табл. 4 даны сводные данные, характеризующие поведение осадка в одномолярных растворах нитратов цинка, кадмия, магния, кальция и стронция. Как видно из этих данных, растворимость бромата серебра

Т а б л и ц а 4
Поведение AgBrO_3 в молярных растворах $\text{Me}(\text{NO}_3)_2$

Электролит	С $\text{AgBrO}_3 \cdot 10^2$	1) $L'p : Lp$	2) $L'i : Li$	a
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	1,93	5,47	2,34	1,94
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	1,74	4,45	2,11	2,39
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	1,73	4,41	2,10	2,41
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	1,81	4,80	2,19	2,19
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	1,94	5,50	2,35	1,91

1) $L'p$ и Lp —произведение растворимости AgBrO_3 соответственно в одномолярном растворе нитрата и в воде.

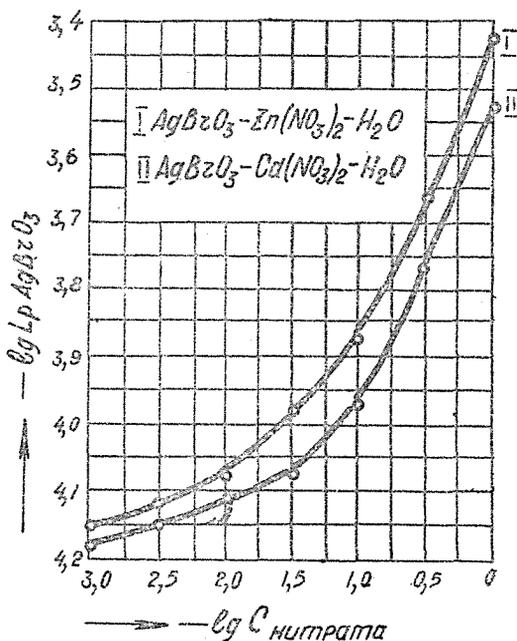
2) $L'i$ и Li —растворимость AgBrO_3 соответственно в одномолярном растворе нитрата и в воде.

ра в одномолярном растворе нитрата цинка увеличивается в 2,34 раза по сравнению с его растворимостью в воде, а в одномолярном растворе нитрата стронция—в 2,35 раза. Произведение растворимости осадка в одномолярном растворе нитрата цинка в 5,47 раза больше чем в воде, а в одномолярном растворе нитрата стронция—в 5,50 раза. Значение коэффициента a во втором варианте формулы Дебая и Гюккеля, использованной нами для вычисления коэффициента активности осадка по методу, разработанному И. В. Тананавым и И. Б. Мизецкой [7], в системе $\text{AgBrO}_3 - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ равно 1,94, в системе $\text{AgBrO}_3 - \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ равно 1,91.

Таким образом, катион металла цинка, т. е. элемента нечетной подгруппы второй группы элементов периодической системы, расположенного в четвертом периоде, в изученной нами тройной системе, оказывает примерно такое же влияние на поведение осадка, какое оказывает катион стронция-элемента четной подгруппы второй группы и пятого периода периодической системы элементов Д. И. Менделеева. В связи с этим все выводы, сделанные нами ранее по системе $\text{AgBrO}_3 - \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$, в основном справедливы и для тройной системы $\text{AgBrO}_3 - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$.

Система $\text{AgBrO}_3 - \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$

Опытные данные, полученные нами по системе бромат серебра-нитрат кадмия-вода, и результаты соответствующих вычислений по этой системе даны в табл. 2 и графически изображены на фиг. 1 и 2. Из этих данных видно, что растворимость бромата серебра в рассматриваемой тройной си-



Фиг. 2. Изменение произведения растворимости в растворах $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$

стеме закономерно увеличивается с увеличением концентраций внешнего электролита. Этот факт, прежде всего свидетельствует об отсутствии и в этой системе какого-либо явного химического взаимодействия между внешним электролитом и броматом серебра.

При незначительных концентрациях нитрата кадмия растворимость осадка мало отличается от его растворимости в воде при той же температуре.

Однако, уже в сантимольярном растворе растворимость осадка увеличивается более чем на 6%, а в одномольярном растворе растворимость доходит до $1,74 \cdot 10^{-2}$ мол/л, т. е. увеличивается в 2,11 раза по сравнению с его растворимостью в воде.

В соответствии с изменением растворимости осадка, с увеличением концентрации внешнего электролита происходит закономерное уменьшение коэффициента активности и увеличение произведения растворимости бромата серебра. В одномольярном растворе нитрата кадмия произведение растворимости осадка становится равным $3,03 \cdot 10^{-4}$, т. е. в рассматриваемом диапазоне концентраций внешнего электролита увеличивается в 4,45 раза.

На фиг. 1, 2 и 3 и в табл. 3, 4 и 5 основные данные этой системы сопоставляются с соответствующими данными системы бромат серебра-нитрат цинка-вода и данными ранее изученных нами систем, в которых в качестве электролитов были взяты нитраты магния, кальция, стронция и бария [1].

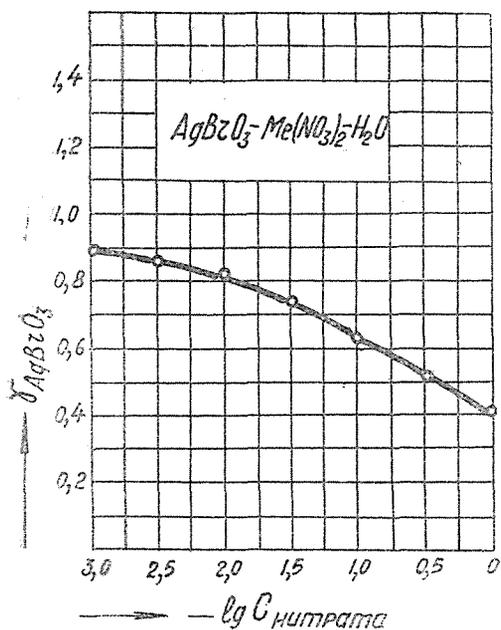
Т а б л и ц а 5

Изменение растворимости и произведения растворимости AgBrO_3 в водных растворах $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$

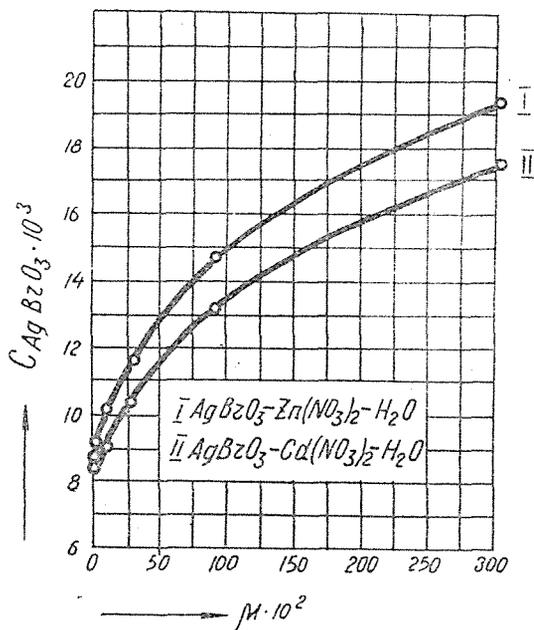
С нитрата мол/л	LgC	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$			$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$		
		$\text{CAgBrO}_3 \cdot 10^3$	$\text{Lp} \cdot 10^5$	LgLp	$\text{CAgBrO}_3 \cdot 10^3$	$\text{Lp} \cdot 10^5$	Lg Lp
0,001	-3,0	8,43	7,11	-4,15	8,13	6,61	-4,18
0,003	-2,5	8,75	7,65	-4,12	8,42	7,09	-4,15
0,010	-2,0	9,12	8,32	-4,08	8,75	7,66	-4,11
0,030	-1,5	10,20	10,40	-3,98	9,10	8,28	-4,08
0,100	-1,0	11,60	13,40	-3,87	10,40	10,80	-3,97
0,300	-0,5	14,70	21,60	-3,66	13,20	17,40	-3,76
1,000	0,0	19,30	37,20	-3,43	17,40	30,30	-3,52

Во всех изученных нами ранее тройных системах, где в качестве внешних электролитов были взяты нитраты металлов главных подгрупп соответствующих групп элементов периодической системы, наибольшее увеличение растворимости и произведения растворимости осадка давали катионы с наибольшими радиусами ионов и атомными весами. Однако этот бесспорный факт, установленный нами для тройных систем, в которых внешними электролитами служили нитраты магния, кальция, стронция и бария и с достаточной убедительностью подтвержденный опытными данными, полученными нами при изучении растворимости в тройных системах с внешними электролитами LiNO_3 , NaNO_3 и KNO_3 [2], не имеет места в системах бромат серебра-нитрат цинка-вода и бромат серебра-нитрат кадмия-вода. Как видно из данных таблиц 4 и 5 и фиг. 1, 2 и 4, катион цинка-элемента четвертого периода периодической системы элементов, характеризующегося атомным весом в 65,38 и радиусом иона по Гольдшмиту в $0,83 \text{ \AA}$ [8], в значительно большей мере влияет на поведение осадка бромата серебра, чем катион кадмия, хотя последний является элементом пятого периода и характеризуется атомным весом в 112,41 и радиусом иона в $1,03 \text{ \AA}$. Если в одномольярном растворе нитрата цинка растворимость осадка бромата серебра увеличивается в 2,34 раза по сравнению с его растворимостью в воде, то в одномольярном растворе нитрата кадмия—только в 2,11 раза. Если произведение растворимости осадка в молярном растворе нитрата цинка увеличивается в 5,47 раза, то в одномольярном растворе нитрата кадмия—только в 4,45 раза. Если коэффициент активности бромата серебра в рассматриваемом диапазоне

концентраций нитрата цинка уменьшается до 0,384, то в соответствующих растворах нитрата кадмия—только до 0,426. Таким образом, в рассматриваемых здесь тройных системах подтверждается вывод о необходимости при оценке влияния внешних электролитов на растворимость того или иного осадка учитывать все индивидуальные химические особенности соответствующих электролитов и образуемых ими в растворе ионов. Однако более или менее полный учет этих особенностей возможен только при достаточном накоплении экспериментальных материалов по физико-химическому исследованию растворимости осадков различных типов в растворах разных электролитов.



Фиг. 3. Среднее значение коэффициента активности в зависимости от конц. внешнего электролита



Фиг. 4. Зависимость растворимости AgBrO₃ от ионной силы растворов Zn(NO₃)₂ и Cd(NO₃)₂

При оценке опытных данных, полученных нами по тройной системе AgBrO₃ — Cd(NO₃)₂ — H₂O, следует особо отметить тот факт, что по всем важнейшим показателям, характеризующим влияние концентрации ионов кадмия на поведение осадка бромата серебра, рассматриваемая система очень близка к системе AgBrO₃ — Mg(NO₃)₂ — H₂O. Как видно из данных табл. 3 и 4, во всем диапазоне концентраций этих двух внешних электролитов коэффициенты активности AgBrO₃ практически совпадают. Отношение растворимости осадка в одномолярном растворе нитрата кадмия к его растворимости в воде равно 2.11, а в одномолярном растворе нитрата магния равно 2.10. Увеличение произведения растворимости в одномолярном растворе нитрата кадмия по сравнению с водой характеризуется цифрой 4.45, а в одномолярном растворе нитрата магния—4.41. Также близки между собой и ионные силы растворов в этих двух тройных системах. Таким образом, катион кадмия в тройной системе AgBrO₃ — Cd(NO₃)₂ — H₂O оказывает практически такое же влияние на растворимость осадка, какое оказывает катион магния в системе AgBrO₃ — Mg(NO₃)₂ — H₂O.

Анализ имеющихся в литературе данных, характеризующих свойства нитратов металлов второй группы периодической системы Д. И. Менделеева, показывает, что и по некоторым другим свойствам нитрат кадмия очень

близок к нитрату магния. Так, например, эквивалентная электропроводность 0,01 N раствора нитрата магния при 18°C равна 94,7, нитрата кадмия—96,0 $\text{OM}^{-1}\text{cm}^2/\text{экв}$. Эквивалентная электропроводность 0,1 N растворов нитратов магния и кадмия соответственно равны 80,5 и 80,8 $\text{OM}^{-1}\text{cm}^2/\text{экв}$ [9].

Эквивалентная электропроводность нитратов всех других металлов второй группы периодической системы при равных условиях заметно отличается от этих данных.

В ранее опубликованном нами сообщении о растворимости бромата серебра в водных растворах нитратов магния, кальция, стронция и бария [1] было показано, что вычисление растворимости AgBrO_3 в водных растворах нитратов щелочно-земельных металлов в диапазоне концентраций от 0,001 до 1 мол/л при 25° можно с достаточной для практических целей точностью производить по формуле $C_{\text{AgBrO}_3} = \sqrt{\frac{L_a}{\gamma^2}}$, где L_a — произведение активности AgBrO_3 , найденное нами равным $5,50 \cdot 10^{-5}$, γ — средний коэффициент активности AgBrO_3 в водных растворах нитратов магния, кальция, стронция и бария, определяется по кривой зависимости среднего коэффициента активности от концентрации внешнего электролита.

Как видно из табл. 3 и фиг. 3, средние коэффициенты активности бромата серебра практически не изменяются, если при их определении учитывать также поведение осадка в водных растворах нитратов цинка и кадмия. Этот факт дает нам право распространить вышеуказанную рекомендацию и на водные растворы нитратов цинка и кадмия при концентрациях последних от 0,001 до 1 мол/л.

Выводы

Исследована растворимость осадка бромата серебра в водных растворах нитратов цинка и кадмия при концентрациях внешних электролитов от 0,001 до 1 мол/л при 25°C.

Установлено, что растворимость и произведение растворимости осадка AgBrO_3 в этих системах закономерно увеличиваются с увеличением концентрации внешних электролитов.

Экспериментальные данные этих систем использованы для определения коэффициентов активности бромата серебра в водных растворах нитратов цинка и кадмия.

Показаны масштабы изменения произведения растворимости осадка бромата серебра в водных растворах нитратов цинка и кадмия в зависимости от ионной силы растворов.

Доказано, что нитрат цинка оказывает примерно такое же влияние на поведение осадка AgBrO_3 , какое оказывает нитрат стронция в системе $\text{AgBrO}_3 - \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$, а нитрат кадмия—примерно такое же, какое оказывает нитрат магния в системе $\text{AgBrO}_3 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тананаев И. В., Лельчук Ю. Л., Петровицкая Б. Х. ЖОХ. 19, вып. 7, 1949.
2. Лельчук Ю. Л., Сосонко С. М. Изв. ТПИ, т. 71, 52, 1952.
3. Кольтгоф Н. М., Сендэл Е. Б. Количественный анализ, ГОНТИ, 1938.
4. Бродский А. И. Физическая химия, Госхимиздат, 1948.
5. Лельчук Ю. Л., Сурнина Л. В. и Бархатова И. В. Изв. ТПИ т. 77, 94, 1953.
6. Лельчук Ю. Л., Изв. ТПИ, т. 77, 104, 1953.
7. Тананаев И. В. и Мизецкая И. Б. Журн. Ан. химия, т. 1, вып. 2, 1946.
8. Некрасов Б. В. Курс общей химии, Госхимиздат, 613, 1952.
9. Справочник химика, т. 3, Госхимиздат, 452, 1952.