

ИЗВЕСТИЯ

ТОМСКОГО ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО
Том 92 ИНСТИТУТА имени С. М. КИРОВА 1960 г.ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА
ОСАДКА БРОМАТА СЕРЕБРА

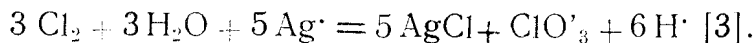
Ю. Л. ЛЕЛЬЧУК, Е. И. КАПКОВА

(Представлено научным семинаром химико-технологического факультета)

Осадки хлористого и бромистого серебра широко используются для количественных определений ионов хлора, брома и серебра. Эти же осадки часто используются для весовых определений хлорат- и бромат-ионов после восстановления их соответствующими восстановителями до хлорида и бромида. Однако использование этих осадков в весовом анализе связано с преодолением многих трудностей. Главными из них являются высокая чувствительность хлорида и бромида серебра к свету и склонность этих осадков к образованию коллоидных растворов.

В настоящее время общепризнано, что распад хлорида и бромида серебра вызывается главным образом лучами синефиолетовой части спектра света [1]. Причем свободный галоид и серебро, выделяющиеся в результате этой фотохимической реакции в зависимости от условий осаждения, по-разному влияют на конечные результаты соответствующих весовых определений.

При всех определениях хлора и брома аналитическое осаждение хлорида и бромида серебра производится при некотором избытке нитрата серебра. Для наиболее полного выделения осадка Н. А. Тананаев [2] рекомендует применять полуторное количество нитрата серебра. Однако при этих условиях выделяющийся под действием света галоген реагирует с избытком ионов серебра по уравнению



В результате получают дополнительные количества хлористого серебра, что в свою очередь приводит к ошибочным повышенным результатам.

При всех определениях серебра аналитическое осаждение хлорида серебра производится при некотором избытке соляной кислоты. В этих условиях конечные результаты весовых определений получаются пониженными, так как выделяющийся под действием света хлор улетучивается. В связи с этим Лендель и Гофман [4] рекомендуют при точных определениях совершенно исключить дневной свет, и все операции с осадками хлористого и бромистого серебра производить только при свете красной лампы.

Большие неудобства вызывает также склонность этих осадков к образованию коллоидных растворов. Чтобы предупредить образова-

ние коллоидного раствора хлористого серебра, осаждение ведут из горячего раствора, подкисленного азотной кислотой. Азотнокислая среда необходима также при всех определениях хлора и брома в присутствии карбонат-, фосфат-, арсенат- и оксалат-ионов. Однако азотная кислота при нагревании может быть причиной дополнительных потерь галогенов за счет улетучивания галогеноводорода, получающегося в результате обменного процесса солей галогенов с азотной кислотой.

Осадок бромата серебра имеет ряд преимуществ перед осадками хлористого и бромистого серебра. Как показали наши исследования [5, 6, 7, 8], бромат серебра устойчив в растворах с широким диапазоном концентраций нитратов щелочно-земельных металлов, нитратов и сульфатов алюминия, цинка, марганца, кадмия, меди, лития, калия и натрия. Большой удельный вес AgBrO_3 (5,206) и его кристаллическая структура [9] обуславливают быстрое осаждение осадка. Полное просветление раствора обычно наступает уже через 10—15 минут после прибавления требуемого количества осадителя. Осадок заметно не изменяется даже при сравнительно длительном действии дневного света и не склонен при обычных условиях осаждения к образованию коллоидных растворов. Он легко фильтруется стеклянными фильтрами с фильтрующим дном № 3, и для получения весовой формы достаточно высушить его при 120—130°.

Главным недостатком осадка AgBrO_3 является его сравнительно большая растворимость ($8,25 \cdot 10^{-3}$ мол/л). В связи с этим использование осадка для весовых определений бромат- и серебра-ионов возможно лишь при значительном уменьшении растворимости осадка за счет применения соответствующих сред. По нашему мнению такими дисперсными средами, вероятно, могли бы служить соответствующие водные растворы некоторых органических растворителей. Однако в литературе нет необходимых данных по растворимости бромата серебра в важнейших органических растворителях и их водных растворах. В связи с этим нами проведено физико-химическое исследование растворимости осадка AgBrO_3 при 25°C в системах: бромат серебра—ацетон—вода, бромат серебра—метилловый спирт—вода и бромат серебра—этиловый спирт—вода.

Экспериментальная часть

Во всех опытах по определению растворимости и произведения растворимости осадка бромата серебра в соответствующих средах нами использован чистый ацетон с удельным весом 0,79 и температурой кипения 56,5°, метилловый спирт с удельным весом 0,79 и температурой кипения 64,7° и 94-проц. водный раствор этилового спирта, полученный после двукратной перегонки продажного спирта. Методика исследования растворимости и получение химически чистого бромата серебра описаны нами ранее [5].

Концентрация AgBrO_3 во всех изученных нами растворах определялась по содержанию бромат-ионов объемным путем. Для большинства точек эти данные проверялись весовыми определениями серебра в виде хлористого серебра. Осаждение и отстаивание осадков производилось в стаканах, защищенных от действия света колпаками из плотной черной бумаги. Фильтрование и высушивание хлористого серебра производилось в стеклянных фильтрах с фильтрующим дном № 3. Объемное определение бромат-ионов осуществлялось иодометрически в сернокислой среде с прибавлением нескольких капель 3-проц. раствора молибдата аммония по методике, описанной

В соответствии с изменением растворимости в этих системах в широких пределах изменяется также произведение растворимости осадка. Если в соответствии с новой теорией сильных электролитов принять, что AgBrO_3 полностью диссоциирован во всех водных растворах, то произведение растворимости осадка в 94-проц. водном растворе этилового спирта будет равняться $8,85 \cdot 10^{-9}$, что в 7684 раза меньше произведения растворимости осадка в воде.

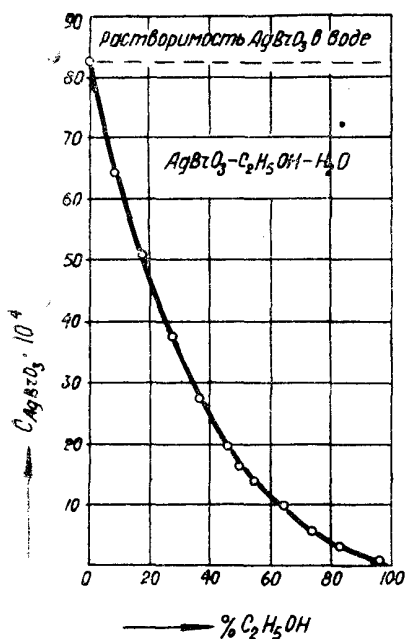


Рис. 3.

Анализ приведенных опытных данных показывает, что даже при сравнительно больших концентрациях вышеперечисленных органических растворителей растворимость и произведение растворимости осадка бромата серебра остаются значительно выше используемых в настоящее время осадков в весовом анализе. В связи с этим эффективное использование осадка AgBrO_3 для аналитических определений бромат- и серебра-ионов возможно лишь при строгом учете потерь осадка за счет его растворимости в ходе осаждения и промывания. В настоящее время нами проверяется возможность количественного учета этих потерь на основании данных, полученных нами ранее по вопросу о влиянии электролитов различных типов на растворимость и произведение растворимости осадка бромата серебра.

Выводы

1. Исследована растворимость осадка бромата серебра в тройных системах: бромат серебра—ацетон—вода, бромат серебра—метилловый спирт—вода и бромат серебра—этиловый спирт—вода.
2. Во всех трех тройных системах растворимость и произведение растворимости осадка закономерно уменьшается с увеличением концентрации органического растворителя.
3. В своем влиянии на растворимость и произведение растворимости осадка бромата серебра все три растворителя мало отличаются между собой. При концентрациях органических растворителей выше 40% осадок бромата серебра меньше всего растворим в водных растворах этилового спирта.
4. Опытные данные, полученные нами по тройной системе бромат серебра—этиловый спирт—вода, предполагается использовать для разработки нового весового метода определения бромат-ионов в растворимых броматах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Некрасов Б. В. Курс общей химии, Госхимиздат, 705, 1952.
2. Тананаев Н. А. Весовой анализ, ОНТИ НКТП, 110, 1936.
3. Кольтгоф И. М., Сендэл Е. Б. Количественный анализ, ГОНТИ НКТП, 273, 1938.
4. Lundell G. E. F., Hoffman J. I. Bur. of standards, J. of Research, 4, 109, 1930.
5. Лельчук Ю. Л., Сасонко С. М., Изв. ТПИ, 71, 52, 1952.
6. Тананаев И. В., Лельчук Ю. Л., Петровицкая Б. Х., ЖОХ, 19, 1208, 1949.

7. Л е л ь ч у к Ю. Л., Изв. ТПИ, 77, 104, 1953.
 8. Л е л ь ч у к Ю. Л., С у р н и н а Л. В., Б а р х а т о в а В. И., ЖОХ, 25, 1985, 1955.
 9. L a n g e N. A. Handbook of chemistry, Handbook publishers, inc. Sundusky, Ohio 248, 1946.
 10. К о л ь т г о ф И. М., С е н д э л Е. Б. Количественный анализ, ГОНТИ НКТП, 555, 1938.
-