Записки Ленинградского ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. LIV, вып. 3, 1973 г.

РАСТВОРИМОСТЬ СЕРЕБРА В РАСТВОРАХ ЕДКОГО КАЛИ

А. М. Беленький, Е. А. Певзнер

Для гидрометаллургических процессов, протекающих в щелочных средах, существенное значение имеет растворимость, определяемая константами нестойкости соответствующих гидроксокомплексов.

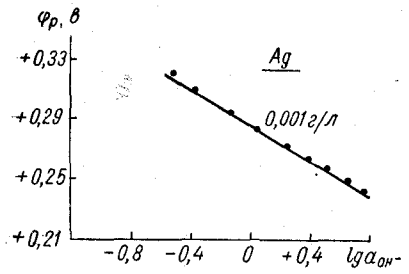
Известно, что серебро в щелочных средах образует гидроксокомплексы. Константа нестойкости $[Ag(OH)]^{\circ}$, определенная потенциометрическим методом, равна $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ [6]. Я. Бьеррум, исходя из растворимости окиси серебра в разбавленном растворе едкого натра [7], рассчитал, что для аквакислот $[Ag(H_2O)_2]^{+}$ и $[Ag(H_2O)OH]^{\circ}$ pK_1 и pK_2 равны соответственно 11,7 и 12,1 [1]. По этим данным нами вычислены ступенчатые и общая константы нестойкости иона $[Ag(OH)_2]^{-}$, равные соответственно $10^{-2{,}3}$, $10^{-1{,}99}$ и $6{,}3 \cdot 10^{-5}$. Величина общей константы требовала экспериментальной проверки.

Поведение ионов серебра в сильнощелочных средах исследовали потенциометрическим методом. Электродом служила серебряная пластинка. Использовали Х.Ч. едкое кали. Электродвижущую силу измеряли высокоомным потенциометром Р-300. Нуль-прибором был высокочувствительный ламповый потенциометр типа ЛП-58 [2]. Потенциометрическую ячейку выдерживали при 25°С в водяном термостате Хепплера.

Исследуемые растворы барботировали слабой струей очищенного от кислорода азота. Истинность растворов устанавливали по эффекту Тиндаля.

С увеличением щелочности среды равновесные потенциалы серебряного электрода смещаются в электроотрицательную

область с угловым коэффициентом $\frac{\partial \varphi_p}{\partial \lg a_{OH^-}}$, близким к 0,1 (см. рисунок).



Зависимость равновесного потенциала серебряного электрода от активности гидроксильных ионов

Величина частных производных равновесного потенциала φ_p по логарифму активности гидроксильных ионов a_{OH^-} соответствует случаю, когда возможно образование комплексных ионов серебра с координационным числом, равным двум — $[Ag(OH)_2]^-$. Полученные значения координационных чисел хорошо согласуются со структурными соображениями, основанными на отношении ионных радиусов металла и гидроксила [3].

Диссоциация гидроксокомплекса серебра

$$[Ag(OH)_2]^- + 2H_2O \rightarrow [Ag(H_2O)_2]^+ + 2OH^-. \qquad (1)$$

Соответственно, общая константа нестойкости

$$K_н = \frac{(C_{[Ag(H_2O)_2]^+} \cdot \gamma_1)(C_{OH^-} \cdot \gamma_2)^2}{(C_{[Ag(OH)_2]^-} \cdot \gamma_3)(C_{H_2O} \cdot \gamma_4)^2}. \qquad (2)$$

Так как по условиям опытов равновесные концентрации металлических ионов и концентрации их комплексов весьма малы, коэффициенты их активности можно принять равными друг другу. Для едкого кали и воды их оценивали по известным данным [4, 5].

Равновесная концентрация ионов серебра определена по уравнению Нернста. Поскольку $C_{Ag_{общ}} \gg C_{Ag^+_p}$, то $C_{Ag_{общ}} \approx C_{[Ag(OH)_2]^-}$. Из расчетов следует, что общая константа нестойкости для дигидроксо-иона серебра равна $4{,}6 \cdot 10^{-5}$. Она хорошо согласуется с данными Я. Бьеррума, определенными методом растворимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бьеррум Я. Образование амминов металлов в водном растворе. ИЛ, 1961.
2. Майрановский В. Г. Высокоомный потенциометр и pH-метр на базе ЛП-58. Заводская лаборатория, 1963, № 8.
3. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. Химия, 1966.
4. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. ИЛ, 1963.
5. Вопросы физической химии растворов электролитов. Ред. Г. И. Микулина. Химия, 1968.
6. Bjerrum J., Chem. Rev, 1950, № 46.
7. Johnston, Cuta, Carrett, J. Am. Chem. Soc. 1933, № 55.