

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. С. ЛЯЛИКОВ

КОМПЛЕКСНЫЕ БРОМИДЫ СЕРЕБРА

(Представлено академиком А. Н. Терениным 20 I 1949)

Давно известно, что в концентрированных растворах легко растворимых бромидов могут растворяться значительные количества бромистого серебра. Причиной, вызывающей это повышение растворимости бромистого серебра, очевидно, является образование комплексных соединений. Состав этих соединений до сих пор не был известен. В то время как из раствора иодистого серебра в иодистом калии легко выделяется ряд комплексных соединений, из раствора бромистого серебра в бромистом калии выделить комплексные соединения не удается. В литературе имеется указание, что Бертелло ⁽¹⁾ получил при охлаждении раствора бромистого серебра в бромистом калии твердое соединение состава $3\text{KBr}\cdot\text{AgBr}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Никому из последующих исследователей, так же как и автору настоящего сообщения, не удалось воспроизвести опыт Бертелло и получить в указанных им условиях какое бы то ни было комплексное соединение.

Если допустить, несмотря на это, что в растворе образуется определенное комплексное соединение, то по кривой растворимости бромистого серебра в растворах, содержащих разные количества растворимого бромида, можно составить представление о составе комплексного иона, образующегося в растворе. Это делали многие исследователи; например, С. В. Горбачев ⁽²⁾ приписывает комплексному иону формулу AgBr'' ; Эрбер ⁽³⁾ $\text{Ag}_2\text{Br}_6'''$.

Для того чтобы получить достаточно убедительные данные о составе комплексного иона, приходится изучать растворимость в широком интервале концентраций растворимого бромида. При этом всегда оказывается, что константа равновесия любой возможной реакции остается более или менее постоянной только в ограниченном интервале концентраций иона брома. Так как общая ионная концентрация раствора при этом изменяется очень сильно, всегда остается неясным, чему следует приписать непостоянство константы — неправильности примененного уравнения, образованию нескольких комплексных ионов или изменению коэффициентов активности, неизвестных для предполагаемых комплексных соединений.

При изучении процесса перекристаллизации бромистого серебра в фотографических эмульсиях оказалось необходимо знать состав комплексных анионов, образующихся при растворении бромистого серебра в растворах, содержащих ион брома в значительных концентрациях.

По указанной выше причине надежные сведения о составе комплексного иона может дать только анализ выделенного в твердом состоянии комплексного соединения. Поэтому мною были предприняты попытки выделить предполагаемые соединения в твердом виде. Первоначально все они давали отрицательный результат, пока, по совету А. А. Гринберга, не был взят в качестве растворимого бромида бромистый цезий, с которым удалось получить два различных комплексных соединения. Затем было получено одно комплексное соединение с бромистым аммонием.

Комплексное соединение с бромистым аммонием и одно из цезиевых соединений (содержащее меньшее количество серебра) получаются, если

насыщенный на холоду раствор бромида насытить при кипячении бромистым серебром, а затем охладить. Второе комплексное соединение с бромистым цезием получается, если аналогичным образом насыщать бромистым серебром менее концентрированный раствор бромистого цезия.

Оба первые соединения выделяются в виде тонких иголок, последнее в виде тонких пластинок, напоминающих по виду борную кислоту. Все соединения легко разлагаются водой, причем выделяется бромистое серебро.

Для выделения комплексных соединений в чистом виде необходимо промывать кристаллы, отделенные от маточных растворов. Вполне подходящей для этой цели жидкости найти не удалось. Пришлось применять ацетон, который, хотя и не разлагает полученных соединений, но довольно плохо растворяет бромистый цезий и аммоний и не гарантирует полного отмывания избытка бромида. Поэтому в анализированных соединениях можно допустить небольшое загрязнение избытком растворимого бромида. Анализ выполнялся путем разложения навески соединения (около 0,5 г) большим избытком воды (около 500 мл). Определялось количество бромистого серебра, выделившегося при разложении, затем в фильтрате ион брома осаждался также в виде бромистого серебра. Отношение второго количества бромистого серебра к первому дает отношение между молями растворимого бромида и бромистого серебра, входящими в комплексное соединение.

Аммонийное соединение было, кроме того, проанализировано путем разложения нагреванием до 500—600° С. При этом бромистый аммоний испарялся и определялось количество бромистого серебра. Отдельными испытаниями было установлено, что все полученные соединения не содержат кристаллизационной воды. Результаты анализов приводятся в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Внешний вид соединения	Метод анализа	$\frac{\text{MeBr}}{\text{AgBr}}$
Соединение с цезием. Тонкие иголки с двойным лучепреломлением	Разложение водой	1,95
Соединение с цезием. Тонкие пластинки с двойным лучепреломлением	Разложение водой	1,05
Соединение с аммонием. Тонкие иголки с двойным лучепреломлением	Разложение водой	2,05
Соединение с аммонием. Тонкие иголки с двойным лучепреломлением	Испарение бромистого аммония	2,01

Из указанных выше анализов можно сделать вывод, что соединениям следует приписать следующие формулы: $(\text{NH}_4)_2\text{AgBr}_3$; Cs_2AgBr_3 ; CsAgBr_2 .

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность А. А. Гринбергу за ценные советы и интерес, проявленный к этой работе.

Ленинградский институт киноинженеров

Поступило
15 I 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Berthelo, Ann. Chem. Phys., (5), 29, 271 (1883). ² С. В. Горбачев, ЖОХ, 4, 1327 (1934). ³ W. Erber, Z. anorg. Chem., 248, 32 (1941).