

Instytut Chemii UMCS  
Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej  
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Włodzimierz HUBICKI, Maria PISKOREK

**Wyznaczanie izoterm rozpuszczalności azotanu baru i azotanu strontu  
w układzie kwas octowy—woda w temp. 25°C**

Определение изотерм растворимости нитратов бария и стронция в системе  
 $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}$  при температуре 25°C

Determination of Solubility Isotherms of Barium and Strontium Nitrates in the  
System Acetic Acid—Water at 25°C

Azotany baru i strontu w odróżnieniu od azotanów wapnia i magnezu są trudno rozpuszczalne w alkoholu metylowym, etylowym i acetonie [1].

Jak wykazały prace Davidsona [2, 3] i Tananajewa [4], azotany pierwiastków ziem alkalicznych zachowują się analogicznie w lodowatym kwasie octowym. Właściwość ta stała się podstawą jakościowego [5] i proponowana była do ilościowego rozdziału baru i strontu od azotanów wapnia i magnezu [6].

O wiele trudniejszy problem stanowi rozdzielanie związków baru i strontu. Dotychczas w literaturze nie wspomniano o możliwości zastosowania tych rozpuszczalników do oddzielenia związków baru od związków strontu. Ponadto użycie kwasu octowego wydaje się korzystniejsze w porównaniu z innymi rozpuszczalnikami. Kwas octowy nie ma tak silnych własności toksycznych jak alkohol metylowy czy aceton, jednak posiada tę przewagę nad alkoholem metylowym, etylowym i acetonem, że jest mniej lotny.

Przeprowadzono badania rozpuszczalności azotanów baru i strontu w układzie kwas octowy—woda w temp. 25°C oraz wskazano na możliwość oddzielenia baru od strontu na drodze frakcjonowanej krystalizacji ich azotanów z tego układu.



## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Przygotowano szereg roztworów kwasu octowego o następujących stężeniach: 5, 10, 20, 25, 30, 50, 65 i 80% objętościowych. Dokładne stężenie kwasu wyznaczono alkacymetrycznie wobec fenoloftaleiny.

Do wyznaczania rozpuszczalności pobierano 80 ml roztworu kwasu octowego o określonym stężeniu i wytrząsano w stałej temp. 25°C z określoną ilością bezwodnego azotanu strontu. Po ustaleniu się równowagi roztwory sączono przez lejek szklany G-3, wyznaczano piknometrycznie ich gęstości, pipetowano i po odpowiednim rozcieńczeniu oznaczano w nich kompleksometrycznie stężenie azotanu strontu, używając 0,1000 M EDTA w obecności amoniaku i wskaźnika mieszanego [7]. Zawartość kwasu octowego oznaczano alkacymetrycznie, jak w roztworach wyjściowych (tab. 1). Ponieważ azotan strontu tworzy również hydrat, w analogiczny

Tab. 1. Wyznaczanie izotermy rozpuszczalności  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  w  $\text{CH}_3\text{COOH}$  w temp. 25°

Lp.	$d_{25}^{\circ}$ g/ml	% wag. $\text{CH}_3\text{COOH}$ w roztwo- rze wyj- ściowym	W roztworze				% M w roztworze		
			$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$		$\text{CH}_3\text{COOH}$		$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{H}_2\text{O}$
			g/ml	% wag.	g/ml	% wag.			
1.	1,000	0,00		46,6*			0,56		93,07
2.	1,476	5,18	0,6597	44,7	0,0462	3,13	6,55	1,65	91,80
3.	1,443	10,59	0,6019	41,7	0,0888	6,15	6,17	3,21	90,62
4.	1,381	20,98	0,5047	36,0	0,1806	13,08	5,29	6,77	87,94
5.	1,353	26,04	0,4539	33,6	0,1983	14,65	4,85	7,45	87,70
6.	1,320	31,00	0,4068	30,75	0,2508	19,0	4,40	9,55	86,05
7.	1,209	51,00	0,2294	18,97	0,4815	39,8	2,95	21,78	75,27
8.	1,130	67,40	0,1090	9,64	0,6550	58,0	1,62	34,40	63,98
9.	1,079	82,82	0,0310	2,9	0,8160	75,5	0,56	50,90	48,54

\*(1)

Tab. 2. Wyznaczanie izotermy rozpuszczalności  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{HO}$  w  $\text{CH}_3\text{COOH}$  w temp. 25°C

Lp.	$d_{25}^{\circ}$ g/ml	% wag. $\text{CH}_3\text{COOH}$ w roztwo- rze wyj- ściowym	W roztworze				% M w roztworze		
			$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$		$\text{CH}_3\text{COOH}$		$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{H}_2\text{O}$
			g/ml	% wag.	g/ml	% wag.			
1.		0		44,25*			6,32*		93,67*
2.	1,471	5,3	0,6362	43,37	0,0310	2,04	6,26	1,04	92,70
3.	1,462	10,7	0,6067	41,5	0,0385	4,00	5,96	2,03	92,00
4.	1,425	20,9	0,5273	37,0	0,1260	8,7	5,25	4,35	90,40
5.	1,398	27,9	0,4975	35,6	0,1650	11,8	5,12	5,98	88,90
6.	1,363	31,2	0,4021	29,5	0,2870	21,0	4,31	10,8	84,90
7.	1,323	51,8	0,3600	27,2	0,3280	24,8	4,01	12,88	83,11
8.	1,188	68,2	0,2510	21,00	0,4276	36,0	3,20	19,43	77,37
9.	1,160	83,6	0,1420	12,24	0,6120	52,76	2,01	30,50	67,49

\*(1)



sposób badano rozpuszczalność  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  w roztworach wodnych kwasu octowego (tab. 2).

Zauważono, że w próbkach, w których stężenie kwasu octowego w roztworze wyjściowym było większe niż 30% objętościowych, nastąpiła widoczna zmiana postaci krystalicznej azotanu strontu.

Rozpuszczalność azotanu baru w kwasie octowym wyznaczono podobnie jak azotanu strontu, lecz do miareczkowania baru stosowano 0,0500 M EDTA i dwukrotnie większe stężenie amoniaku (tab. 3). W toku całej pracy używano wody dejonizowanej.

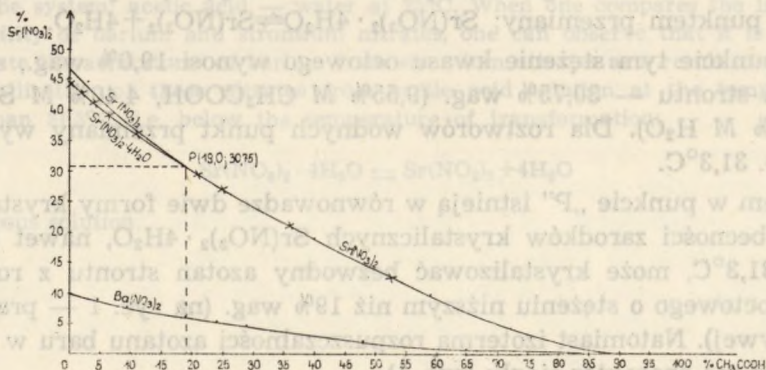
Tab. 3. Wyznaczanie izotermi rozpuszczalności  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  w  $\text{CH}_3\text{COOH}$  w temp. 25°C

Lp.	$d_{25}^{20}$ g/ml	% wag. $\text{CH}_3\text{COOH}$ w roztworze wyjściowym	W roztworze				% M w roztworze		
			$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$		$\text{CH}_3\text{COOH}$		$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{H}_2\text{O}$
			g/ml	% wag.	g/ml	% wag.			
1.		0,00	9,55*	—	0	0,72*	—	99,28	
2.	1,079	5,10	0,0981	9,09	0,0504	4,67	0,70	1,59	97,70
3.	1,075	10,59	0,0838	7,80	0,1035	9,63	0,63	3,52	95,85
4.	1,072	20,90	0,0657	6,13	0,2054	19,16	0,52	7,10	92,38
5.	1,070	26,00	0,0565	5,28	0,2570	24,01	0,46	9,86	89,68
6.	1,069	31,00	0,0492	4,6	0,3081	28,8	0,43	11,72	87,85
7.	1,065	51,00	0,0222	2,08	0,5080	47,7	0,22	22,12	77,66
8.	1,061	65,00	0,00085**	0,079	0,6910	65,0	0,010	36,76	63,23

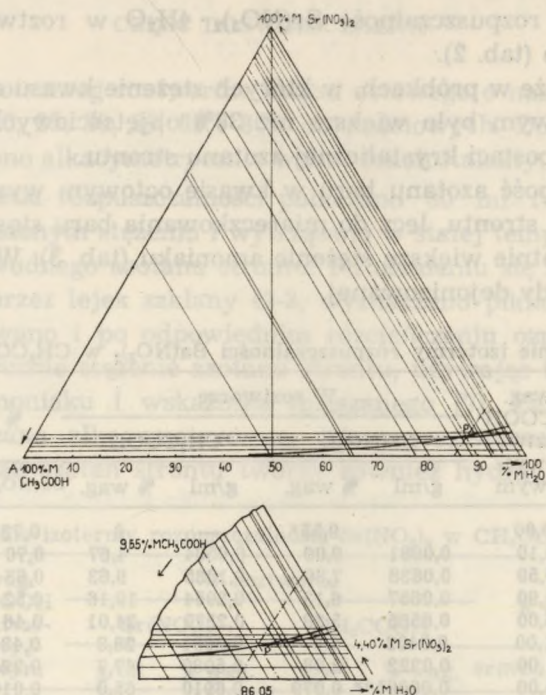
\* (1).

\*\* Oznaczono suchą pozostałość.

Na podstawie danych uzyskanych z miareczkowania kompleksometrycznego i alkacymetrycznego wykreślono izotermi rozpuszczalności azotanów baru i strontu (ryc. 1), a także wykres fazowy (ryc. 2), przedstawiający stan równowagi dla roztworu trójskładnikowego azotan strontu—kwas octowy—woda, w temp. 25°C.



Ryc. 1. Izotermi rozpuszczalności azotanów strontu i baru w kwasie octowym w temp. 25°C



Ryc. 2. Wykres fazowy  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ — $\text{CH}_3\text{COOH}$ — $\text{H}_2\text{O}$  w temp.  $25^\circ\text{C}$

#### OMÓWIENIE WYNIKÓW

Z wykresu fazowego i ryc. 1 wynika, że izotermy rozpuszczalności bezwodnego azotanu strontu i czterowodnego azotanu strontu w roztworach wodnych kwasu octowego w temp.  $25^\circ\text{C}$  nakładają się w punkcie „P”, będącym punktem przemiany:  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

W punkcie tym stężenie kwasu octowego wynosi 19,0% wag., stężenie azotanu strontu — 30,75% wag. ( $9,55\% \text{ M CH}_3\text{COOH}$ ,  $4,40\% \text{ M Sr}(\text{NO}_3)_2$  i  $86,05\% \text{ M H}_2\text{O}$ ). Dla roztworów wodnych punkt przemiany występuje w temp.  $31,3^\circ\text{C}$ .

Zatem w punkcie „P” istnieją w równowadze dwie formy krystaliczne. W nieobecności zarodków krystalicznych  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , nawet poniżej temp.  $31,3^\circ\text{C}$ , może krystalizować bezwodny azotan strontu z roztworu kwasu octowego o stężeniu niższym niż 19% wag. (na ryc. 1 — prawa gałąź krzywej). Natomiast izoterma rozpuszczalności azotanu baru w kwasie octowym ma charakter ciągły (ryc. 1).

Z porównania izoterm rozpuszczalności azotanów baru i strontu w kwasie octowym w temp.  $25^\circ\text{C}$  wynika, że możliwe jest oddzielenie domieszek



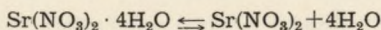
baru od azotanu strontu na drodze frakcjonowanej krystalizacji tych azotanów z roztworu kwasu octowego w temp. niższej niż 31,3°C, tj. poniżej temperatury przemiany dla roztworu wodnego.

## PIŚMIENNICTWO

1. Ans J. D., Siegler R.: Z. Physik. Chem. **82**, 35 (1913).
2. Davidson A. W.: J. Am. Chem. Soc. **50**, 1890, (1928).
3. Davidson A. W., Geer H. A.: *ibid.* **55**, 642 (1933).
4. Tananajew N. A.: Z. anal. Chem. **100**, 391 (1935).
5. Sansoni B.: Angew. Chem. **66**, 330 (1954).
6. Balczó H., Doppler G.: Z. anal. Chem. **152**, 321 (1956).
7. Саввин С. В., Акимова Т. Г., Дедкова В. П.: Органические реагенты для определения  $Ba^{++}$  и  $SO_4^{--}$ . Издательство Наука, Москва 1971.

## РЕЗЮМЕ

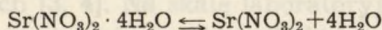
Исследовали растворимость нитратов бария и стронция в системе уксусная кислота — вода при temp. 25°C. Из сравнения изотерм растворимости нитратов бария и стронция в этой системе видно, что существует возможность отделения примеси бария от нитрата стронция путем частичной кристаллизации из раствора уксусной кислоты при temp. ниже 31,3°C, т.е. ниже температуры перехода:



для водного раствора.

## SUMMARY

Investigations of the solubility of barium and strontium nitrates were carried out in the system: acetic acid — water at 25°C. When one compares the isotherms of solubility of barium and strontium nitrates, one can observe that it is possible to separate the admixtures of barium from strontium nitrates as a result of fractional crystallization of these nitrates from acetic acid solution at the temperatures lower than 31.3°C, i.e. below the temperature of transformation:



for aqueous solution.

