



**ZWIĄZKI
TRUDNO ROZPUSZCZALNE**

**Andrzej
Szymański**

Niejednorodne układy reakcyjne

W niejednorodnym środowisku reakcyjnym tworzące je reagenty występują przynajmniej w dwóch różnych stanach skupienia. Największe praktyczne znaczenie mają niejednorodne układy reakcyjne z udziałem fazy ciekłej:

1. faza stała – faza ciekła
2. faza gazowa – faza ciekła
3. dwie niemieszające się fazy ciekłe

Stan ciekły uznaje się za podstawowy w symbolicznym zapisie reakcji chemicznej i nie wyróżnia się go żadnym dodatkowym symbolem poza wzorem związku.

Dla reagentów w innych stanach skupienia stosuje się następującą symbolikę:

1. stan gazowy: *strzałka za wzorem związku skierowana w górę* (np. $\text{H}_2\uparrow$)
2. stan stały: *strzałka za wzorem związku skierowana w dół* (np. $\text{BaSO}_4\downarrow$).

W innej konwencji stosuje się specyficzną symbolikę dla substancji we wszystkich stanach skupienia: ciekłym - NH_3aq , gazowym - H_2g oraz stałym - BaSO_4s .

Reakcje wytrącania i rozpuszczania osadów przebiegają w niejednorodnych układach reakcyjnych typu faza stała – faza ciekła.

Aktywność a stężenie

Stężenie – wielkość fizykochemiczna niebędąca parametrem stanu, bo nieliczona na podstawie zachowania się substancji w roztworze, tylko ze znanej ilości substancji jaka uległa rozpuszczeniu i objętości (lub masy) roztworu (lub rozpuszczalnika).

Aktywność (tzw. **efektywne stężenie substancji**) – *parametr stanu, czyli wielkość fizykochemiczna liczona na podstawie zachowania się substancji w roztworze (uwzględnia oddziaływania)*. Aktywność (**a**) i stężenie (**c**) łączy zależność $a = \gamma \cdot c$ (γ to tzw. **współczynnik aktywności**). Jest to wielkość bezwymiarowa, zazwyczaj z przedziału $0 \div 1$. Powiązana z mocą jonową roztworu równaniem Debye'a-Hückela. Stężenie i aktywność to wielkości fizykochemiczne o wymiarze stężenia (głównie mol/l). Dla bardzo niskich stężeń substancji w roztworze $\gamma \rightarrow 1$ i $a \rightarrow c$ (dla nieskończenie dużych rozcieńczeń $\gamma = 1$ – czyli $a = c$). Ze wzrostem stężenia substancji γ najczęściej najpierw maleje a potem rośnie (dla wielu jonów często powyżej jedności).

Nie ma ostrej granicy, od której można zaniedbać różnicę pomiędzy stężeniem i aktywnością. Przyjęto, że jest to stężenie $0,001 \div 0,01$ mola/l (wartość ta zależy m.in. od budowy związku – czyli od tego na jakie jony dysocjuje w roztworze).

Stan równowagi reakcji chemicznej

We wszystkich wyrażeniach na termodynamiczną stałą równowagi, w celu zapewnienia jasnego opisu i niezmienności wyliczanej wielkości, powinno używać się aktywności reagentów a nie stężeń (czyli zamiast tzw. stężeniowej stałej równowagi powinno się liczyć tzw. aktywnościową stałą równowagi).

Dla zapisanego w postaci ogólnej stanu równowagi reakcji chemicznej:



zakładając, że aktywność fazy stałej i aktywność gazów pod ciśnieniem atmosferycznym wynosi $\gamma = 1$, otrzymuje się wzór na aktywnościową stałą równowagi w ustalonych warunkach*, wynikającą z prawa działania mas (prawo Guldberga-Waagego), w której nie występują aktywności składników stałych (B) i gazowych (N):

$$K = \frac{[M]^m \cdot [P]^p}{[A]^a \cdot [C]^c}$$

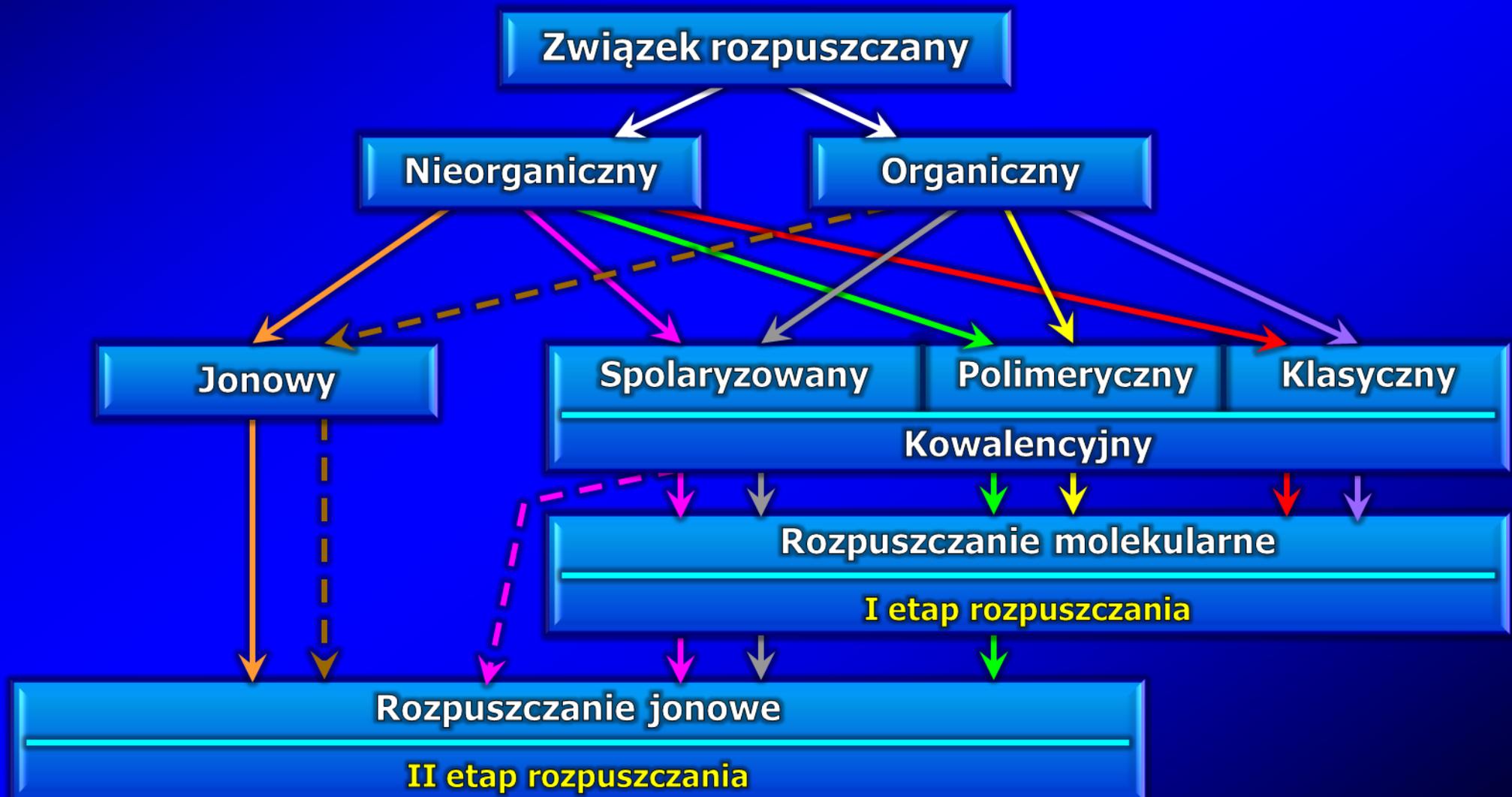
Uwaga!

* Warunki normalne (warunki umowne) - ciśnienie 1 atm. i temp. 0 °C (273 K)

* Warunki standardowe (warunki umowne) - ciśnienie 1 atm. i temp. 25 °C (298 K)

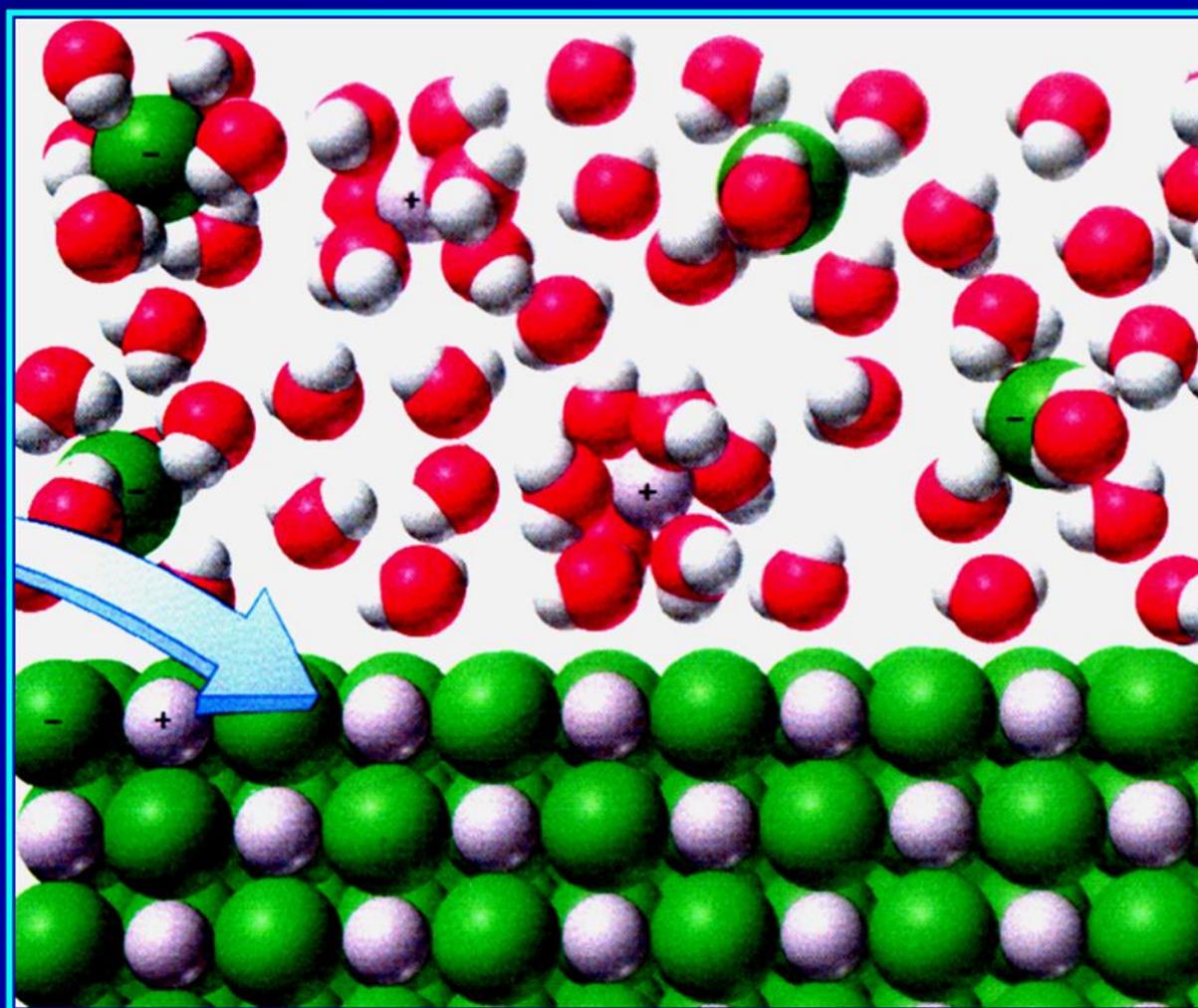
Rozpuszczanie jako złożone zjawisko fizykochemiczne

Związki z dominacją jonowego charakteru wiązań, rozpuszczają się jednoetapowo, z jednoczesną dysocjacją na jony. Polimeryczne i słabo polarne związki nieorganiczne, w pierwszym etapie rozpuszczają się molekularnie, a następnie dysocjacją na jony. Większość związków organicznych kończy rozpuszczanie na etapie molekularnym.



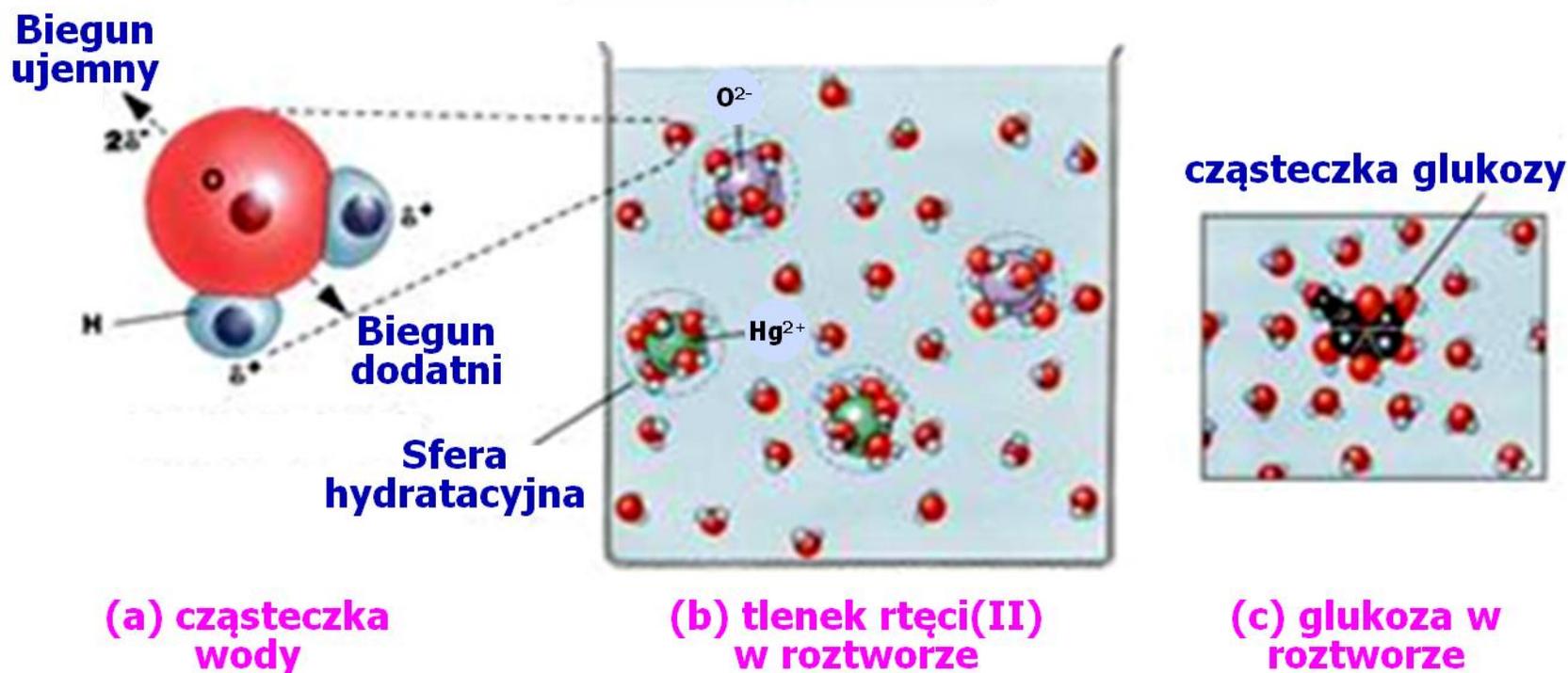
Jednoetapowe rozpuszczanie stałych związków jonowych

Związki z dominacją wiązań jonowych rozpuszczają się jednoetapowo, po bezpośrednim ataku polarnych cząsteczek rozpuszczalnika (wody) na jony ulokowane w sieci krystalicznej. Z kryształów chlorku sodowego, do roztworu przechodzą bezpośrednio hydratowane jony sodowe i chlorkowe – nie ma etapu rozpuszczania molekularnego.



Rozpuszczanie w wodzie związków o różnej budowie

Roztwory wodne



Woda to rozpuszczalnik silnie polarny (stała dielektryczna $\epsilon = 80,4$ w temp. $25\text{ }^\circ\text{C}$).

Silnie polarne cząsteczki wody hydratuja rozpuszczone w niej cząsteczki soli nieorganicznych, powodując zawsze ich dysocjację na jony. Większość związków organicznych rozpuszcza się w wodzie tylko w formie cząsteczkowej.

Termodynamiczne uwarunkowania procesu rozpuszczania

Tylko związki jonowe rozpuszczają się w wodzie z jednoczesną dysocjacją na jony.

Aby związek nieorganiczny o widocznym udziale wiązań o charakterze kowalencyjnym (spolaryzowanych lub polimerycznych) uległ rozpuszczeniu w wodzie, najpierw musi przejść do roztworu w formie molekularnej, a następnie zdysocjować na jony.

Ostateczna dysocjacja związku na jony świadczy o tym, że zniszczeniu uległa jego sieć krystaliczna. To zaś oznacza, że energia sieciowa tego związku była mniejsza od sumarycznej energii hydratacji jonów powstałych w wyniku jego dysocjacji.

Podsumowanie:

Dla związków trudno rozpuszczalnych w wodzie (lub tzw. „nierozpuszczalnych”) energia sieciowa jest znacznie wyższa od energii hydratacji jonów w roztworze. Dla związków dobrze rozpuszczalnych w wodzie ma miejsce odwrotna zależność.

Rozpuszczalność a energia hydratacji i energia sieciowa

Rozpuszczalność jodków litowców maleje w kierunku **LiI** → **CsI**.

Związek	Energia hydratacji [kJ/mol]	Energia sieciowa [kJ/mol]
LiI	-824	-763
NaI	-711	-703
KI	-627	-647
RbI	-598	-624
CsI	-569	-601

Rozpuszczalność fluorków litowców drastycznie rośnie w kierunku **LiF** → **CsF**.

Związek	Energia hydratacji [kJ/mol]	Energia sieciowa [kJ/mol]	Rozpuszczalność [g/kg H ₂ O]
LiF	-1034	-1039	3
NaF	-921	-919	42
KF	-837	-817	923
RbF	-808	-779	1306
CsF	-779	-730	3670

Ogólnie o rozpuszczaniu w wodzie związków nieorganicznych

Rozpuszczanie w wodzie większości związków nieorganicznych jest dwuetapowe:

1. rozpuszczania w formie molekularnej z jednoczesną hydratacją cząsteczki
2. dysocjacji hydratowanej cząsteczki na jony.

W postaci ogólnej dla związku $A_m B_n \downarrow$ proces ten można zapisać następująco:



Ze względu na fakt, że na jony może zdysocjować tylko ta część związku, która wcześniej rozpuściła się w formie molekularnej, zapis można uprościć do formy:



Tak więc opis procesu rozpuszczania związku sprowadza się do charakterystyki równowagi pomiędzy związkiem w fazie stałej, pozostającym w kontakcie z roztworem wysyconym jonami pochodzącymi z jego dysocjacji.

Ogólnie o stałej rozpuszczenia i iloczynie rozpuszczalności

W stanie równowagi, dla procesu rozpuszczania związku:



można, opierając się na prawie działania mas, zapisać matematyczną postać wyrażenia na aktywnościową stałą równowagi (K_{so}):

$$K_{so} = \frac{[A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n}{[A_m B_n \downarrow]}$$

Pamiętając, że aktywność fazy stałej wynosi jeden ($a_{A_m B_n} = [A_m B_n \downarrow] = 1$), powyższy wzór można uprościć do postaci:

$$I_r = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n$$

Z fizykochemicznego punktu widzenia, tak zdefiniowana wielkość ma sens aktywnościowej stałej równowagi, i nazywana jest iloczynem rozpuszczalności związku trudno rozpuszczalnego.

Iloczyn rozpuszczalności – część 1



$$I_r = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n$$

W ujęciu ogólnym - dla związku trudno rozpuszczalnego - iloczyn rozpuszczalności obliczany jest jako iloczyn aktywności jonów (kationów oraz anionów) powstałych w wyniku dysocjacji tego związku, podniesionych do odpowiednich potęg, równych współczynnikom przy poszczególnych jonach w reakcji dysocjacji. Wartość iloczynu rozpuszczalności jest w ustalonych warunkach wartością stałą.

Przykłady:



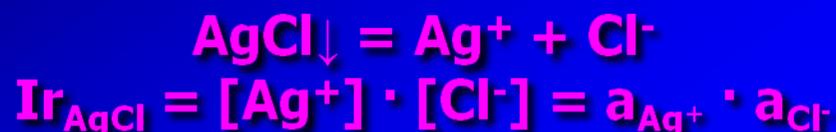
$$I_{r_{AgCl}} = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$$



$$I_{r_{Bi_2S_3}} = [Bi^{3+}]^2 \cdot [S^{2-}]^3$$

Iloczyny rozpuszczalności różnych związków przyjmują wartości liczbowe w zakresie $10^{-2} \div 10^{-100}$ (przykładowo: $pI_{r_{PbCl_2}} = 4.8$, $pI_{r_{Bi_2S_3}} = 97$, $pI_{r_{HgS}} = 52$).

Iloczyn rozpuszczalności – część 2



Czy zapisanie iloczynu rozpuszczalności za pomocą stężeń jest błędem jest błędem?

$[\text{Ag}^+]$ (lub a_{Ag^+}) – symboliczny zapis aktywności jonów srebra
 c_{Ag^+} - symboliczny zapis stężenia jonów srebra

Zatem – w poprawnej formie – wyrażenie na iloczyn rozpuszczalności chlorku srebra powinno być zapisane następująco: $I_{\text{rAgCl}} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$

Pamiętamy jednak, że iloczyn rozpuszczalności jest wielkością termodynamiczną, charakterystyczną dla związków trudno rozpuszczalnych, opisującą równowagę pomiędzy tymi związkami w fazie stałej i odpowiednimi jonami pochodzącymi z ich dysocjacji, znajdującymi się w roztworze wodnym.

W przypadku równowag w roztworach związków trudno rozpuszczalnych osiągnięte stężenia są tak niskie, że różnica pomiędzy stężeniem i aktywnością jest do zaniechania. Dla każdego związku trudno rozpuszczalnego jest zatem poprawne wyrażenie na iloczyn rozpuszczalności, zapisane z użyciem symboli aktywności i symboli stężeń. Dla każdego procesu rozpuszczania związku trudno rozpuszczalnego w czystej wodzie, zapis: $I_{\text{rAgCl}} = c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-}$ jest także poprawny.

Iloczyn rozpuszczalności – część 3

Iloczyn rozpuszczalności jest wielkością termodynamiczną, charakteryzującą jednoznacznie podatność na rozpuszczanie związku trudno rozpuszczalnego. Jest to wielkość wymierna, której wymiarem (ze względu na sposób jej liczenia) jest wymiar stężenia molowego do odpowiedniej potęgi (równej liczbowo ilości jonów na jakie związek dysocjuje w roztworze).

Związek	Dysocjacja	Ilość jonów	Ir	Wymiar Ir
AgCl	$\text{AgCl} \downarrow = \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$	2	$\text{Ir} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$	$(\text{mol/l})^2$
PbCl ₂	$\text{PbCl}_2 \downarrow = \text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^-$	3	$\text{Ir} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2$	$(\text{mol/l})^3$
BiI ₃	$\text{BiI}_3 \downarrow = \text{Bi}^{3+} + 3\text{I}^-$	4	$\text{Ir} = [\text{Bi}^{3+}] \cdot [\text{I}^-]^3$	$(\text{mol/l})^4$

Uwaga!

Związki dysocjujące na różną ilość jonów, mają różny wymiar iloczynu rozpuszczalności. Różnic w ich podatności na rozpuszczanie nie można ustalić przez porównanie wartości iloczynów rozpuszczalności. Takie postępowanie jest poprawne tylko dla związków o identycznej budowie (dysocjujących na tyle samo jonów w roztworze).

Związki o identycznej budowie	
AB	AgCl, BaSO ₄ , AlPO ₄
A ₂ B i AB ₂	Ag ₂ CO ₃ , PbCl ₂
A ₃ B i AB ₃	Ag ₃ PO ₄ , Al(OH) ₃
A ₄ B, AB ₄ , A ₂ B ₃ i A ₃ B ₂	Ag ₄ P ₂ O ₇ , Zr(OH) ₄ , Bi ₂ S ₃ , Ca ₃ (PO ₄) ₂

Iloczyn rozpuszczalności – część 4

Definiowanie iloczynu rozpuszczalności jako:

„iloczynu aktywności jonów (kationów i anionów) powstałych w wyniku dysocjacji trudno rozpuszczalnego związku, podniesionych do odpowiednich potęg, równych współczynnikom przy poszczególnych jonach w reakcji dysocjacji”

nie jest jedynym sposobem spotykanym w literaturze, a zwłaszcza w powszechnym użyciu.

W innym ujęciu iloczyn rozpuszczalności definiowany jest jako:

„iloczyn aktywności jonów (kationów i anionów) powstałych w wyniku dysocjacji trudno rozpuszczalnego związku, podniesionych do odpowiednich potęg, równych współczynnikom wynikającym ze wzoru stechiometrycznego tego związku”.

Zazwyczaj obydwie definicje prowadzą do identycznej postaci wyrażenia na iloczyn rozpuszczalności. Druga z nich nie daje się jednak zastosować m.in. do związków rtęci(I), które zawierają kation Hg_2^{2+} . Przykładowo, chlorek rtęci(I): $\text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow = \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^-$ nie jest związkiem o budowie A_2B_2 tylko AB_2 . Jego iloczyn rozpuszczalności (zgodnie z zapisem reakcji dysocjacji) należy podawać w postaci: $I_{\text{rHg}_2\text{Cl}_2} = [\text{Hg}_2^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2$.

Wątpliwości może budzić także sposób zapisywania wyrażen na iloczyn rozpuszczalności dla związków zawierających jony kompleksowe, w tym aniony, np. $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]\downarrow$ oraz kationy – szczególnie oksokationy, np. wanadylowy - VO^{2+} ($[\text{VO}](\text{OH})_2\downarrow$) lub uranylowy – UO_2^{2+} ($\text{NaZn}[\text{UO}_2](\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot \text{H}_2\text{O}\downarrow$). W takich przypadkach należy kierować się zasadą, że jony kompleksowe pochodzące z rozpuszczenia osadu, zachowują się jak kompleksy doskonałe, czyli w praktyce nie dysocjują na jony składowe.

Rozpuszczalność – część 1

Wadą iloczynu rozpuszczalności jest to, że jego wartość liczbowa zależy od liczby jonów powstających podczas dysocjacji związku. Bezpośrednio można zatem porównywać iloczyny rozpuszczalności tylko dla związków o takiej samej budowie.

Czy jest jakaś wielkość fizykochemiczna, która byłaby wolna od tej wady? (czyli, czy jest taka wielkość, która ma taki sam wymiar dla związków o różnej budowie?).

Wprowadzamy pojęcie rozpuszczalności:

W ustalonych warunkach rozpuszczalność trudno rozpuszczalnego związku (s) równa jest stężeniu jego nasyconego roztworu. Wymiarem rozpuszczalności (niezależnie od budowy związku!) jest wymiar stężenia - głównie stężenia molowego – mol/l.

Rozpuszczalność – część 2

Jakiego rzędu są wartości rozpuszczalności związków?

Związki	Rozpuszczalność w wodzie, w temp. 25 °C [mol/l]
rozpuszczalne	powyżej 0,1
trudno rozpuszczalne	0,1÷0,01
„nierozpuszczalne”	poniżej 0,01

Związki mogą znacznie różnić się rozpuszczalnością. Związki zupełnie nierozpuszczalne w praktyce nie istnieją. Rozpuszczalności najtrudniej rozpuszczalnych związków są rzędu $1 \cdot 10^{-25}$ mola/l (przykładowo, taką rozpuszczalność ma siarczek rtęci(II) - HgS).

Jako granica dla związków rozpuszczalnych podawane jest też często stężenie 1 mol/l, ale wydaje się, że ta wartość jest zbyt wysoka (zbyt wiele związków o względnie dużej rozpuszczalności traktowanych jest wtedy jako trudno rozpuszczalne).

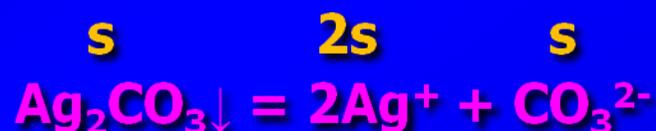
Rozpuszczalność a iloczyn rozpuszczalności

Jaka jest zależność funkcyjna między rozpuszczalnością i iloczynem rozpuszczalności?

Dla każdego trudno rozpuszczalnego związku można podać funkcję wiążącą jego rozpuszczalność z iloczynem rozpuszczalności. Dla związków o identycznej budowie ma ona identyczną postać. Zawsze jest to funkcja pierwiastkowa takiego stopnia, aby wymiar iloczynu rozpuszczalności sprowadzić do wymiaru stężenia molowego.

Przykład: wyprowadzenie zależności $s = f(Ir)$ dla węglanu srebra

Jeżeli rozpuszczalność Ag_2CO_3 wynosi s , to zgodnie z reakcją dysocjacji, tyle samo wynosi rozpuszczalność anionu, a rozpuszczalność kationu jest dwa razy większa ($2s$):



Po wstawieniu tych wartości do wyrażenia na iloczyn rozpuszczalności, otrzymujemy:

$$Ir_{\text{Ag}_2\text{CO}_3} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$Ir_{\text{Ag}_2\text{CO}_3} = (2s)^2 \cdot s$$

$$Ir_{\text{Ag}_2\text{CO}_3} = 4s^3$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{Ir_{\text{Ag}_2\text{CO}_3}}{4}}$$

Uogólniony wzór na rozpuszczalność



W ogólnym przypadku, dla związków trudno rozpuszczalnych o dowolnej budowie (dysocjujących zgodnie z powyższym równaniem), otrzymujemy następującą postać funkcji pierwiastkowej, łączącej rozpuszczalność (s) z iloczynem rozpuszczalności (Ir):

$$s = \sqrt[m+n]{\frac{Ir_{A_m B_n}}{m^m \cdot n^n}}$$

Zależność ta jest słuszna dla wszystkich przypadków rozpuszczania związków trudno rozpuszczalnych w czystej wodzie.

Uwaga!

Wszelkie rozważania dotyczące iloczynu rozpuszczalności i rozpuszczalności, są słuszne przy założeniu, że rozpuszczanie traktujemy jako zjawisko fizykochemiczne (czyli przy założeniu, że rozpuszczaniu związku nie towarzyszy reakcja chemiczna).

Czynniki modyfikujące rozpuszczalność – część 1

W porównaniu do iloczynu rozpuszczalności, zaletą rozpuszczalności jest to, że ma taki sam wymiar dla związków o różnej budowie. Wadą natomiast jest duża podatność na zmiany pod wpływem różnych czynników. Rozpuszczalność zależy między innymi od: rodzaju substancji rozpuszczanej, rodzaju rozpuszczalnika, temperatury i ciśnienia.

Rozpuszczalność bardzo silnie modyfikują także takie czynniki, jak:

1. dodatek wspólnego jonu (tzw. efekt wspólnego jonu)
2. kompleksowanie (tzw. efekt kompleksowania)
3. zmiana siły jonowej roztworu (tzw. efekt wysalania).

Czynniki modyfikujące rozpuszczalność – część 2

Jak modyfikują rozpuszczalność efekty: wspólnego jonu, kompleksowania i wysalania?

Efekt wspólnego jonu:



Wprowadzone dodatkowo jony chlorkowe (uwaga – w niewielkim stężeniu!) zwiększają całkowite stężenie jonów Cl^- w roztworze. Aby zachować niezmienną wartość $I_{r_{\text{AgCl}}}$, konieczne jest obniżenie stężenia jonów Ag^+ , czyli rozpuszczalność osadu $\text{AgCl}\downarrow$ musi się w tych warunkach zmniejszyć.

Efekt kompleksowania:



Aniony o silnych cechach kompleksotwórczych (np. I^-), z wieloma kationami metali tworzą trudno rozpuszczalne osady. Gdy ich nadmiar w roztworze jest duży, to nawet najtrudniej rozpuszczalne osady mogą się rozpuścić wskutek kompleksowania.

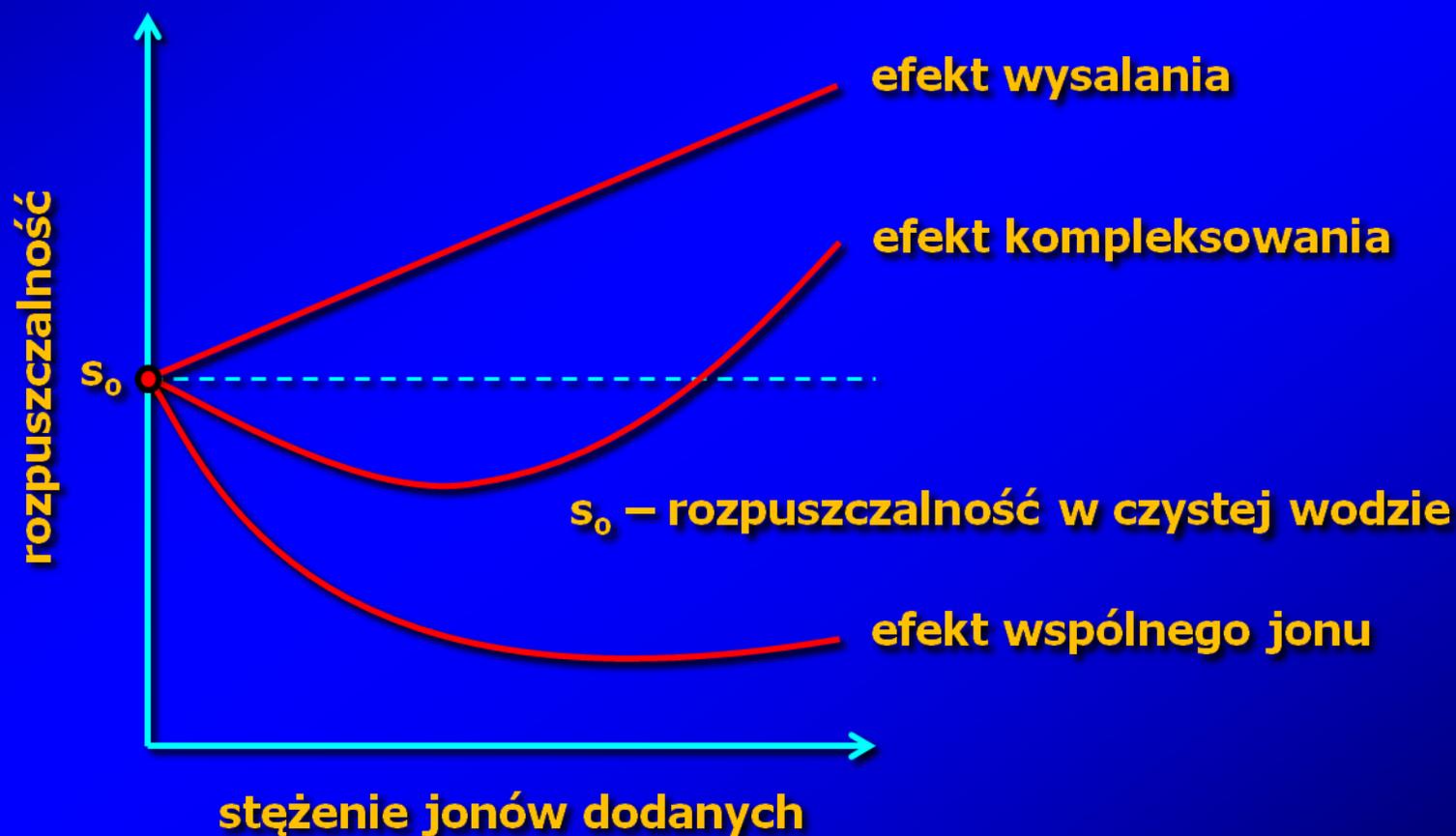
Efekt wysalania:



W stężonych roztworach soli nieorganicznych (np. Na_2SO_4) ruchliwość jonów jest wyraźnie ograniczona (współczynniki aktywności silnie maleją – $\gamma \rightarrow 0$) - także tych pochodzących z rozpuszczania osadów. Skoro więc maleją współczynniki aktywności (γ), to żeby zachować stałą wartość I_r , musi wzrastać stężenie. Zatem w stężonych roztworach soli związki trudno rozpuszczalne rozpuszczają się lepiej niż w wodzie.

Czynniki modyfikujące rozpuszczalność – część 3

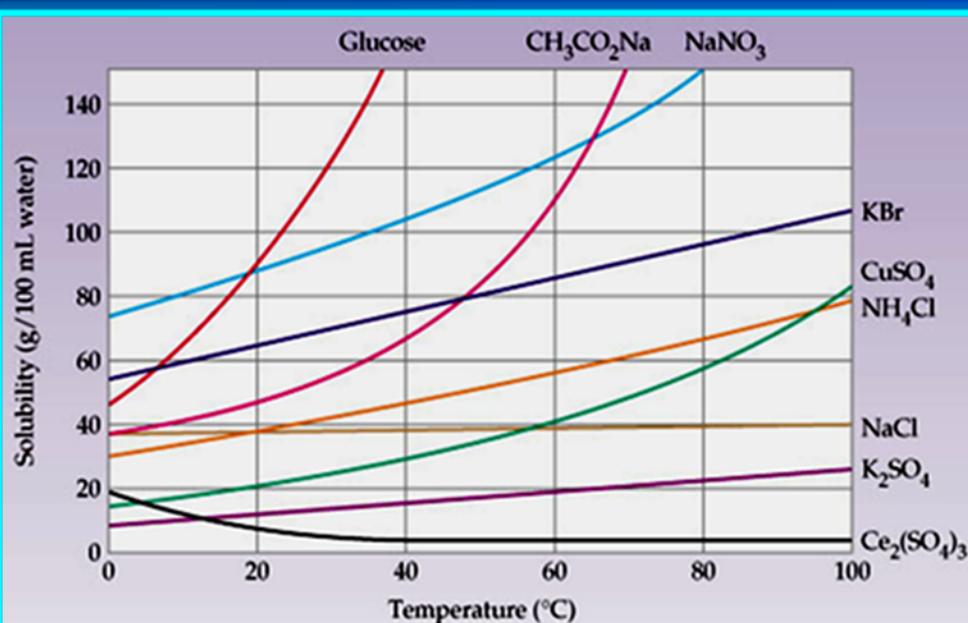
Podsumowanie wpływu efektów wspólnego jonu, kompleksowania i wysalania na rozpuszczalność trudno rozpuszczalnych związków.



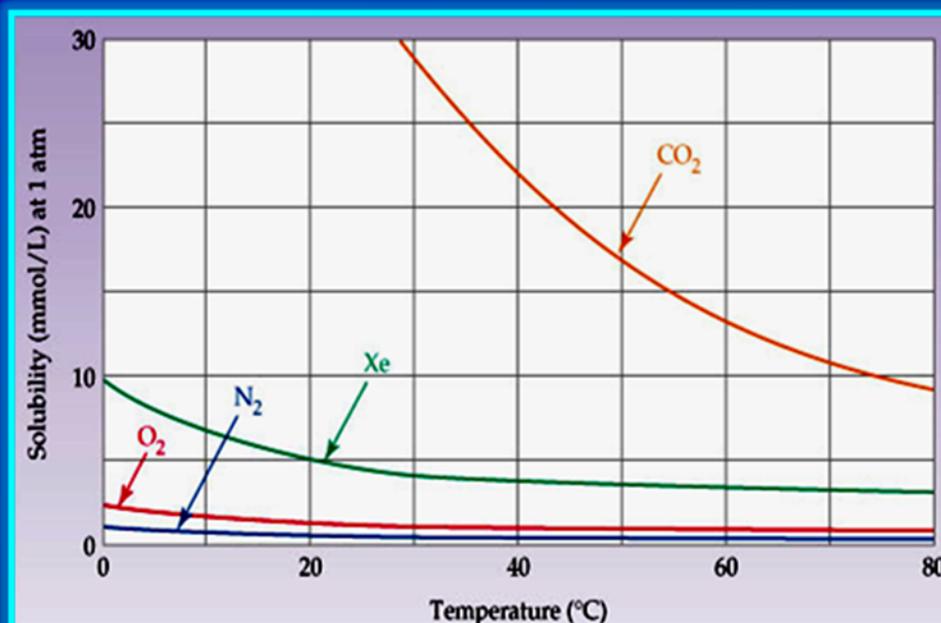
Wpływ temperatury na rozpuszczalność związków

Rozpuszczalność krystalicznych soli nieorganicznych w wodzie, ogólnie rośnie ze wzrostem temperatury (odstępstwa są nieliczne). Jeszcze silniej rośnie ze wzrostem temperatury rozpuszczalność stałych związków organicznych w wodzie.

Gazy rozpuszczają się w wodzie w znacznie mniejszych ilościach niż ciała krystaliczne, a ich rozpuszczalność wyraźnie maleje ze wzrostem temperatury.



Rozpuszczalność soli nieorganicznych w wodzie



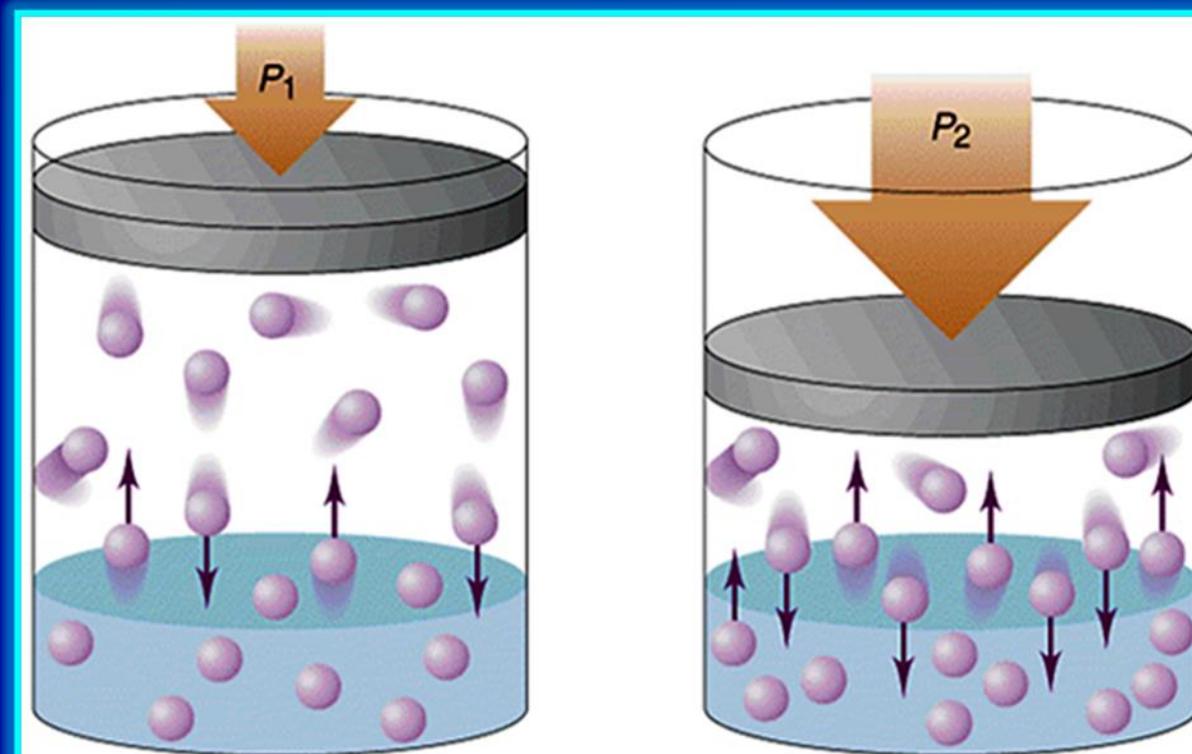
Rozpuszczalność gazów w wodzie

Wpływ ciśnienia na rozpuszczalność związków

Ze względu na pomijalną ścisłość ciał stałych oraz cieczy, rozpuszczalność związków w wodzie (zarówno krystalicznych jak i ciekłych) tylko nieznacznie zmienia się ze zmianami ciśnienia.

Ciśnienie w znaczący sposób zwiększa natomiast rozpuszczalność gazów w cieczach (w tym także w wodzie). W szerokim zakresie stosowanych ciśnień, wzrost rozpuszczalności gazów w wodzie jest wprost proporcjonalny do wzrostu ciśnienia:

$$\frac{C_1}{P_1} = \frac{C_2}{P_2}$$



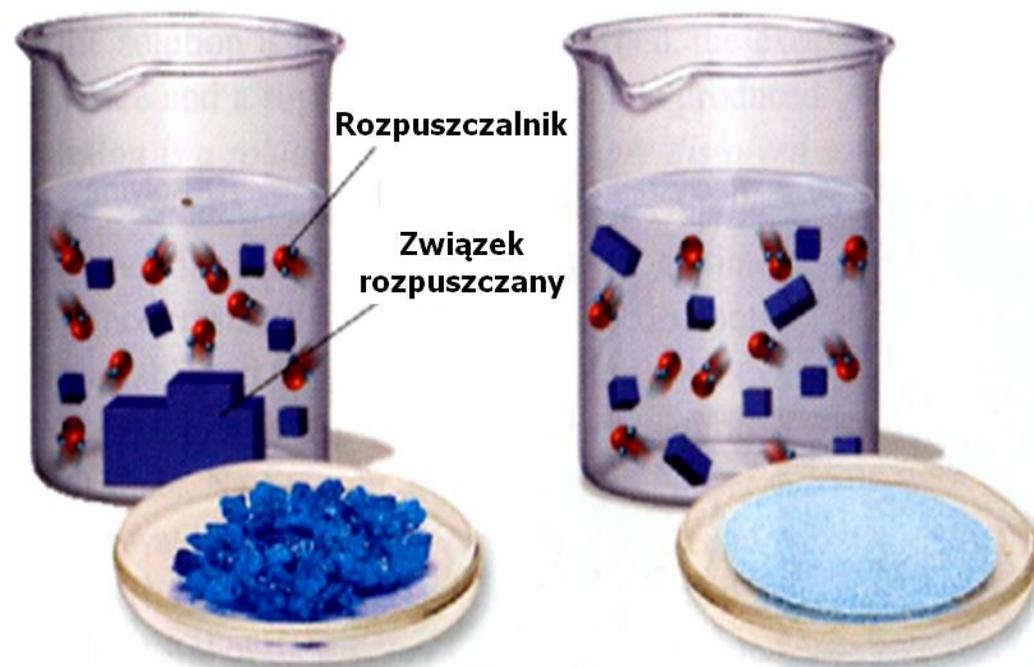
W warunkach podwyższonego ciśnienia więcej cząsteczek gazu przechodzi do roztworu.

Jakość kryształów a rozpuszczanie związku

Efekty obserwowane podczas rozpuszczania związków krystalicznych silnie uwarunkowane są sposobem ich krystalizacji (jakością otrzymanych kryształów). Ze względu na znacznie większą powierzchnię kontaktu rozpuszczalnika (wody) z kryształem, substancje drobnokrystaliczne rozpuszczają się dużo łatwiej niż grubokrystaliczne. W obu przypadkach powinien ustalić się ten sam stan równowagi, ale przy różnych uwarunkowaniach kinetycznych. Zdarza się też, że sposób prowadzenia krystalizacji nie tylko warunkuje wielkość, ale i strukturę kryształów (można otrzymać różne odmiany krystalograficzne tej samej substancji, mające różną rozpuszczalność w wodzie).

Mała powierzchnia styku.
Mała szybkość rozpuszczania

Duża powierzchnia styku.
Duża szybkość rozpuszczania



$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ duże kryształy

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ małe kryształy

Iloczyn rozpuszczalności, rozpuszczalność a budowa związku

Klasy podobieństwa budowy związków pokrywają się dla związków dysocjujących na niewielką ilość jonów w roztworze, zarówno z punktu widzenia wymiaru iloczynu rozpuszczalności, jak i postaci funkcji wiążącej rozpuszczalność z iloczynem rozpuszczalności. Od związków dysocjujących na 5 jonów pojawiają się w ramach klas różnice w postaci funkcji $s=f(Ir)$, wynikające z innej proporcji kationów do anionów.

Klasa budowy	Wymiar Ir	Postać funkcji $s=f(Ir)$
AB	$(\text{mol/l})^2$	$s = \sqrt{Ir}$
AB₂ i A₂B	$(\text{mol/l})^3$	$s = \sqrt[3]{\frac{Ir}{4}}$
AB₃ i A₃B	$(\text{mol/l})^4$	$s = \sqrt[4]{\frac{Ir}{27}}$
A₂B₃ i A₃B₂	$(\text{mol/l})^5$	$s = \sqrt[5]{\frac{Ir}{108}}$
AB₄ i A₄B		$s = \sqrt[5]{\frac{Ir}{256}}$

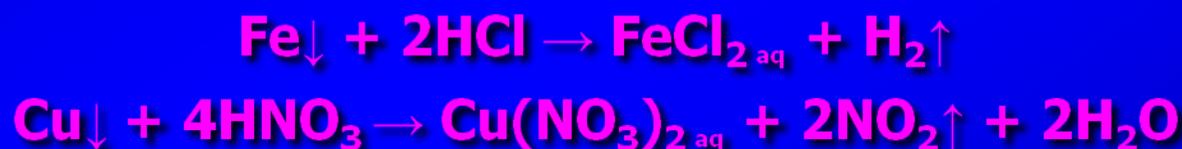
Uwaga!

Nie ma klasy związków **A₂B₂**, dlatego wszystkie związki dysocjujące na 4 jony mają taką samą postać wyrażenia $s=f(Ir)$. Sole rtęci(I), zawierające kation Hg_2^{2+} , mają sumaryczne wzory pasujące pozornie do tej klasy (np. Hg_2Cl_2 , Hg_2I_2). W rzeczywistości dysocjują one z utworzeniem w roztworze wodnym kationu Hg_2^{2+} - zatem należą do klasy **AB₂**.

Roztworzenie

Roztworzenie - zjawisko fizykochemiczne, polegające na przejściu substancji stałej do roztworu, w wyniku jej reakcji z rozpuszczalnikiem lub innym składnikiem roztworu.

Przykładowo, roztwarzaniem są reakcje metalicznego żelaza z kwasem solnym lub metalicznej miedzi z kwasem azotowym(V). Zewnętrznie zjawisko to jest podobne do rozpuszczania (stopniowy ubytek żelaza i miedzi wraz z ich przechodzeniem do roztworu), jednak spowodowane jest przebiegiem reakcji chemicznych:



Uwaga!

Cechą odróżniającą roztwarzanie od rozpuszczania jest to, że po odparowaniu rozpuszczalnika, z zateżonego roztworu nie krystalizuje substrat użyty do roztwarzania, ale produkt reakcji w której bierze on udział podczas tego procesu.

Twardość wody – część 1

Twardość wody jest pojęciem umownym, określającym zawartość w wodzie dwuwartościowych kationów metali, głównie Ca^{2+} oraz Mg^{2+} . Rozróżnia się:

1. twardość ogólną (jest to całkowita zawartość w wodzie jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} oraz innych dwuwartościowych jonów metali, np.: Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}).

Z powodu dużego stężenia jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} oraz małego innych kationów dwuwartościowych, twardość ogólną wywołują w praktyce tylko Ca^{2+} i Mg^{2+} .

2. twardość węglanową (jest to całkowita zawartość węglanów i wodorowęglanów - głównie wapnia i magnezu – w wodzie). Nazywana jest ona twardością przemijającą, dlatego, że zanika podczas gotowania wody. Wytrącają się wtedy osady węglanów: wapnia - $\text{CaCO}_3\downarrow$, magnezu - $\text{MgCO}_3\downarrow$ i np. żelaza - $\text{FeCO}_3\downarrow$.

3. twardość niewęglanową (tzw. twardość trwała; jest to różnica między twardością ogólną a węglanową). Określa ona zawartość jonów dwuwartościowych związanych zwłaszcza z anionami Cl^- , SO_4^{2-} i NO_3^- .

Twardość wody – część 2

1. Usuwanie twardości przez wytrącanie osadów

Twardość przemijającą redukuje znacznie gotowanie wody:



Twardość można usunąć dodając węglan sodu lub ortofosforan(V) sodu:



2. Strącanie osadów jako czynnik szkodliwy

Tendencja jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} do wytrącania się w postaci osadów jest przyczyną tworzenia się tzw. kamienia kotłowego. Jest to efekt niepożądany – tak w przemyśle, jak i w gospodarstwie domowym. Podstawowymi składnikami kamienia kotłowego są $\text{CaCO}_3\downarrow$ i $\text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow$, natomiast w mniejszej ilości znajduje się $\text{MgCO}_3\downarrow$ - szczególnie w kamieniu odkładającym się przez dłuższy czas ($\text{MgCO}_3\downarrow$ jest nietrwały i w wodzie rekrytalizuje do trudniej rozpuszczalnego $\text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow$).

Rozpuszczanie osadów a amfoteryczność

W ujęciu współczesnej chemii nieorganicznej, właściwości amfoteryczne niektórych pierwiastków metalicznych i ich związków, wynikają bezpośrednio z ich zdolności do tworzenia hydroksykompleksów. Większość wodorotlenków metali to trudno rozpuszczalne osady w środowisku obojętnym i umiarkowanie alkalicznym. Zwiększenie stężenia jonów wodorotlenowych w roztworze, powoduje ujawnienie się amfoterycznych cech niektórych metali, jak np. glinu i jego wodorotlenku:



Działanie na niektóre trudno rozpuszczalne wodorotlenki metali amfoterycznych stężonymi zasadami, może prowadzić do hydroksykompleksów wielordzeniowych:



Wytrącanie osadów wodorotlenków roztworami słabych zasad

Po rozpuszczeniu w wodzie soli słabego kwasu (np. Na_2CO_3 , Na_2SO_3 , NaCN), w roztworze ustala się równowaga między słabą zasadą (anion CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , CN^-) oraz mocną zasadą (anion OH^-), np. dla anionu CO_3^{2-} :



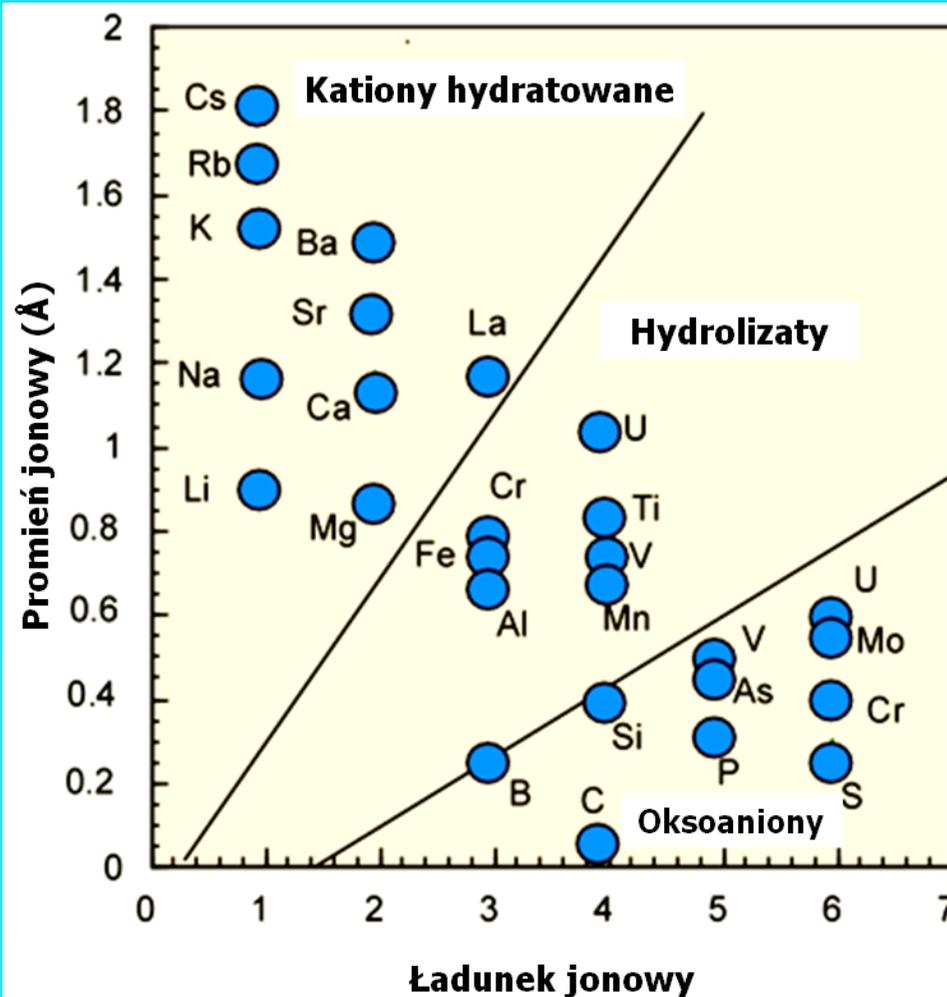
Obydwa aniony są dostępne dla wprowadzanych do roztworu kationów metali. Teoretycznie mogą więc wytrącić się osady węglanów lub wodorotlenków. W tych warunkach wodorotlenki wytrącają się m.in. dla następujących kationów:



Także amoniak wytrąca osady wodorotlenków z roztworów wodnych niektórych jonów metali. Osady te w nadmiarze amoniaku rozpuszczają się, tworząc aminakompleksy (tak z amoniakiem reagują m.in. kationy Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Mn^{2+}).

Kationy metali w roztworach wodnych

Ze względu na dwie możliwe równowagi dysocjacji wody, w roztworach wodnych dostępne są jony wodorotlenowe (OH^-) i tlenkowe (O^{2-}). Kationy metali o dużych promieniach atomowych i małym ładunku, nie mają tendencji do tworzenia kompleksów z tymi anionami. Korzystniejsze energetycznie dla nich jest występowanie w postaci hydratowanej (akwakompleksy), a ich związki są najczęściej rozpuszczalne w wodzie. Metale o średnich wartościach promieni jonowych i ładunku, mają tendencję do tworzenia hydroksykompleksów, co w roztworach wodnych prowadzi do hydrolizy i wytrącania osadów wodorotlenków i tlenków. Niemetale i część metali grup pobocznych (mały promień jonowy, duży ładunek) mają tendencję do kompleksowania jonów tlenkowych. Występują w roztworach wodnych w postaci anionów kwasów tlenowych, bądź oksokationów. Wiele związków zawierających takie jony, to trudno rozpuszczalne osady.



Przegląd rozpuszczalności związków nieorganicznych

Rozpuszczalność związków ze względu na rodzaj kationu:

Do dobrze rozpuszczalnych zaliczana jest zdecydowana większość związków zawierających kation amonowy (NH_4^+) i kationy metali alkalicznych. Wśród związków pozostałych metali często spotyka się rozpuszczalne azotany(V), azotany(III), siarczany(VI), octany, chlorany(V), chlorany(VII) oraz niektóre halogenki.

Rozpuszczalność związków ze względu na rodzaj anionu:

Anion w związku	Związki rozpuszczalne	Związki nierozpuszczalne
NO_3^- , ClO_3^- , ClO_4^- , CH_3COO^- , HCO_3^-	wszystkie	brak
Cl^- , Br^- , I^-	pozostałe	Ag^+ , Hg_2^{2+} , Cu^+ , Pb^{2+} oraz np. CdI_2 i BiI_3
SO_4^{2-}	pozostałe	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+}
CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , S^{2-}	NH_4^+ i kationy metali alkalicznych	pozostałe
O^{2-} , OH^-	NH_4^+ , kationy metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych (od Ca^{2+})	pozostałe

Wpływ kwasowości roztworu na rozpuszczanie osadów

Dużą grupą związków trudno rozpuszczalnych są sole słabych kwasów protonowych (ortofosforany(V) – PO_4^{3-} , siarczany(IV) – SO_3^{2-} , cyjanki – CN^- , węglany – CO_3^{2-} , siarczki – S^{2-}). Rozpuszczalność takich związków silnie zależy od odczynu roztworu.



Stała równowagi takich reakcji zależy od wartości iloczynu rozpuszczalności trudno rozpuszczalnego związku i od stałej dysocjacji kwasowej słabego kwasu:

$$K = f(I_r, K_a)$$

Dla podanego przykładu: $pI_{\text{rNiCO}_3} = 6.9$, $pK_{\text{aH}_2\text{CO}_3} = 16.6$ ($pK_{\text{a1}} = 6.4$, $pK_{\text{a2}} = 10.3$).

Wpływ kompleksowania na rozpuszczanie osadów

Kationy metali tworzą liczne kompleksy z wieloma ligandami, w tym także z resztami kwasowymi mocnych kwasów protonowych (np. chlorki – Cl^- , bromki – Br^- , jodki – I^-).

Metale amfoteryczne dodatkowo są zdolne do tworzenia hydroksykompleksów z jonami wodorotlenowymi – OH^- :



Na kompleksowanie podatne są też kationy metali związane w trudno rozpuszczalne osady. Stała równowagi takich reakcji zależy od iloczynu rozpuszczalności trudno rozpuszczalnego związku i od stałej nietrwałości powstającego kompleksu:

$$K = f(I_r, K_c)$$

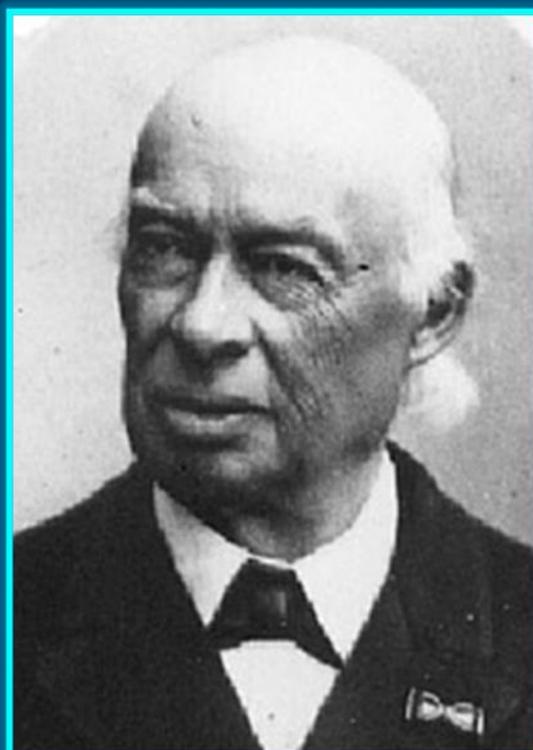
Dla podanego przykładu: $pI_{r_{\text{AgBr}}} = 12.7$, $pK_{c_{\text{AgBr}_2^-}} = 7.7$ ($pK_1 = 4.7$, $pK_2 = 3.0$).

Analiza jakościowa kationów

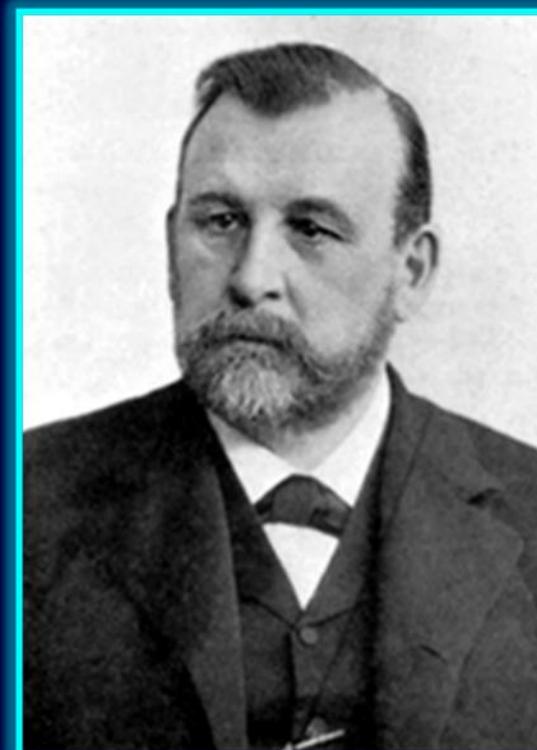
Mimo istnienia kilkunastu różnych systemów podziału kationów na grupy analityczne, dominujące znaczenie ma system oparty na różnicy właściwości siarczków metali, opracowany przez **Heinricha Rose**. Do analizy kationów zaadaptował go **Carl Fresenius**, dzieląc początkowo kationy na sześć grup analitycznych. Klasyczny podział Freseniusa i podobny do niego podział **Menshutkina**, obejmują obecnie pięć grup analitycznych.



Heinrich Rose
(1795÷1864)



Carl Remigius Fresenius
(1818÷1897)



Nikolai Menshutkin
(1842÷1907)

Klasyczny podział kationów na grupy analityczne według Freseniusa

Grupa analityczna kationów		Odczynnik grupowy	Kationy wchodzące w skład grupy	Reakcja wytrącania osadu z odczynnikiem grupowym
I	(grupa kwasu solnego)	0.1 M HCl	Ag(I), Pb(II), Hg ₂ (II) (Cu(I), Au(I), Tl(I))	Powstają osady chlorków: $Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow$
II	(grupa siarkowodoru w środowisku kwasu solnego)	H ₂ S w 0.2 M HCl	Podgrupa IIA: Hg(II), Pb(II), Cu(II), Bi(III), Cd(II) (Re, Rh, Pd, Ru, Os na różnych stopniach utlenienia)	Powstają osady siarczków: $Hg^{2+} + S^{2-} = HgS\downarrow$
			Podgrupa IIB: As(III), As(V), Sb(III), Sb(V), Sn(II), Sn(IV) (Au(III) i Ge, Mo, W, Ir, Pt na różnych stopniach utlenienia)	Osady siarczków rozpuszczają się w (NH ₄) ₂ S tworząc tiosole: $Sn^{2+} + S^{2-} = SnS\downarrow$ $SnS\downarrow + S^{2-} = [SnS_2]^{2-}_{aq}$
III	(grupa siarczku alkalicznego)	(NH ₄) ₂ S w środowisku słabo kwaśnym, obojętnym lub słabo alkalicznym	Podgrupa IIIA: Zn(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Fe(III) (V(IV), U(IV), In(III), Ga(III))	Powstają osady siarczków: $Co^{2+} + S^{2-} = CoS\downarrow$
			Podgrupa IIIB: Al(III), Cr(III) (Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV), Th(IV), La(III), Sc(III), Y(III), Ta(V), Be(II) i lantanowce)	Powstają osady wodorotlenków: $Al^{3+} + 3OH^- = Al(OH)_3\downarrow$
IV	(grupa węglanu amonowego)	1 M (NH ₄) ₂ CO ₃	Ca(II), Sr(II), Ba(II) (Ra(II))	Powstają osady węglanów: $Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3\downarrow$
V	(bez odczynnika grupowego)	brak	Mg(II), K(I), Na(I), NH ₄ ⁺ (Li(I), Rb(I), Cs(I), Fr(I))	brak

Analiza jakościowa anionów

Robert Bunsen i Aleksiejew opierali swoje klasyczne, analityczne podziały anionów, na rozpuszczalności soli srebra i baru (mimo że pierwszy dzielił aniony aż na siedem, a drugi tylko na trzy grupy). Pewne modyfikacje podziału wprowadzili:

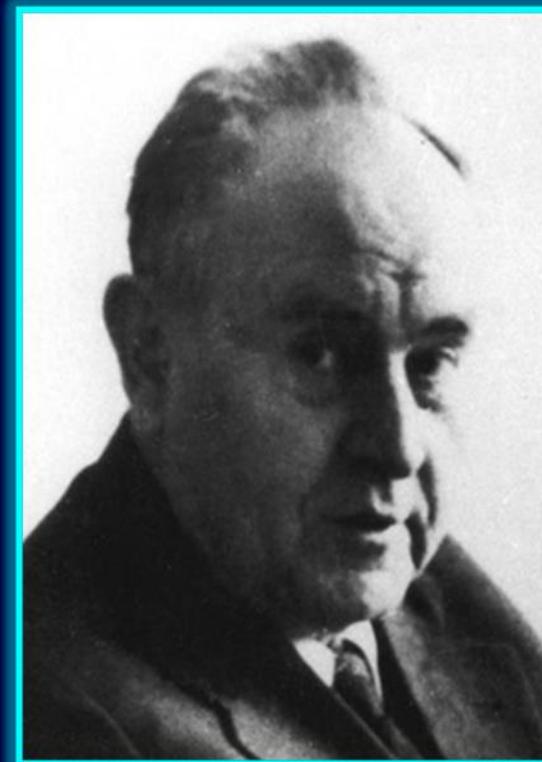
Tadeusz Miłobędzki (cztery grupy analityczne, na podstawie rozpuszczalności soli srebra, strontu i cynku) oraz **Marceli Struszyński** (pięć grup analitycznych, na podstawie rozpuszczalności soli srebra, baru i ołowiu).



Robert Wilhelm Bunsen
(1811÷1899)



Tadeusz Benon Miłobędzki
(1873÷1959)



Marceli Struszyński
(1880÷1959)

Podział anionów na grupy analityczne według Aleksiejewa

Grupa analityczna anionów	Odczynnik grupowy	Aniony wchodzące w skład grupy	Reakcja wytrącania osadu z odczynnikiem grupowym
I (grupa anionów tworzących osady z kationem baru)	0.2 M BaCl₂	CO₃²⁻, BO₂⁻, PO₄³⁻, AsO₃³⁻, AsO₄³⁻, CrO₄²⁻, SiO₃²⁻, F⁻, C₂O₄²⁻, C₄H₄O₆²⁻ oraz aniony siarki: SO₄²⁻, SO₃²⁻, S₂O₃²⁻ (S²⁻)	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{BO}_2^- = \text{Ba}(\text{BO}_2)_2 \downarrow$
II (grupa anionów tworzących osady z kationem srebra)	0.1 M AgNO₃	Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, SCN⁻, ClO⁻, S²⁻, [Fe(CN)₆]⁴⁻, [Fe(CN)₆]³⁻	$2\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-} = \text{Ag}_2\text{S} \downarrow$
III (grupa anionów rozpuszczalne sole z jonami baru i srebra)	brak	NO₃⁻, NO₂⁻, CH₃COO⁻, ClO₃⁻	brak

**Charakterystyka podatności na rozpuszczanie w wodzie
związków grup głównych układu okresowego**

Rozpuszczalność związków litowców w wodzie

Wszystkie proste sole litowców (z pewnymi wyjątkami dla litu) są dobrze rozpuszczalne w wodzie. Oznacza to, że energia tworzenia sieci krystalicznej tych soli jest mniejsza od energii hydratacji jonów w roztworze.

Wśród nielicznych trudno rozpuszczalnych soli litowców można wymienić:

Lit: Li_2CO_3 , Li_3PO_4 , LiF , LiOH (słabo rozpuszczalny)

Sód: $\text{NaZnUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Potas: KClO_4 , $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$

Rubid: $\text{Rb}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$

Cez: $\text{Cs}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$

Rozpuszczalność związków berylowców w wodzie

Te związki berylowców, dla których energia hydratacji jonów jest większa od energii tworzenia sieci krystalicznej, są dobrze rozpuszczalne w wodzie (np. azotany(V), halogenki z wyjątkiem fluorków, octany).

Rozpuszczalność wodorotlenków i fluorków berylowców rośnie (nietypowy efekt!) wraz ze wzrostem liczby atomowej berylowca (nierozpuszczalne są tylko $\text{Be}(\text{OH})_2$ i $\text{Mg}(\text{OH})_2$ oraz $(\text{BeF}_2)_n$).

Spośród siarczanów(VI) berylowców rozpuszczalne w wodzie są tylko BeSO_4 i MgSO_4 . Siarczany(VI) wyższych berylowców są nierozpuszczalne (iloczyn rozpuszczalności maleje ze wzrostem liczby atomowej berylowca).

Wszystkie węglany, ortofosforany i ortoarseniany berylowców są związkami nierozpuszczalnymi w wodzie.

Rozpuszczalność związków borowców w wodzie

Te związki borowców, dla których energia hydratacji jest większa od energii sieciowej, są dobrze rozpuszczalne w wodzie (m.in. azotany, halogenki z wyjątkiem niektórych fluorków, siarczany, częściowo siarczki).

Kwas ortoborowy – H_3BO_3 i tlenek boru – B_2O_3 , są umiarkowanie dobrze rozpuszczalne w wodzie. Do najtrudniej rozpuszczalnych związków boru należą tetrafenyloboran potasu – $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ i metaborany, zwłaszcza metali przejściowych – $\text{Me}(\text{BO}_2)_2$, gdzie $\text{Me}=\text{Cd}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Pb}, \text{Zn}$.

Wodorotlenki borowców $\text{Me}(\text{OH})_3$ ($\text{Me}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) są wszystkie nierozpuszczalne, a iloczyny rozpuszczalności maleją ze wzrostem liczby atomowej borowca. Z tlenków metalicznych borowców tylko Al_2O_3 wykazuje minimalną rozpuszczalność w wodzie, pozostałe są nierozpuszczalne.

Spośród siarczków borowców B_2S_3 , Al_2S_3 i Ga_2S_3 są dobrze rozpuszczalne w wodzie. Siarczki indu i talu na +III stopniu utlenienia są nierozpuszczalne.

Wszystkie ortofosforany – MePO_4 i ortoarseniany – MeAsO_4 borowców ($\text{Me}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) należą do najtrudniej rozpuszczalnych w wodzie związków tych metali.

Związki talu na +I stopniu utlenienia są zazwyczaj trudniej rozpuszczalne niż analogi na +III stopniu utlenienia (jedne z niewielu wyjątków to wodorotlenek i selenian(IV)).

Rozpuszczalność związków węglowców w wodzie

Węglowiec w anionie kwasu tlenowego

Dobrze rozpuszczalne w wodzie są węglany, szczawiany i mrówczany metali alkalicznych.

Poza nielicznymi wyjątkami, wszystkie octany są związkami dobrze rozpuszczalnymi.

Spośród krzemianów rozpuszczalne są tylko sole sodowe i potasowe.

Związki z węglowcem w pozycji kationu

Te związki węglowców, których energia hydratacji jest większa od energii sieciowej,

są dobrze rozpuszczalne w wodzie (m.in. wszystkie azotany (cyna, ołów)

oraz halogenki, poza halogenkami ołowiu(II)).

Węgiel tworzy gazowe tlenki (CO i CO₂) – CO₂ w większym stopniu niż CO rozpuszcza się w wodzie. Wodorotlenki i różne formy tlenków (w tym uwodnionych) pozostałych węglowców, są praktycznie nierozpuszczalne w wodzie, np.

$$pI_{r_{Sn(OH)_2}} = 28.1, pI_{r_{Sn(OH)_4}} = 56.0$$

$$pI_{r_{Pb(OH)_2}} = 16.8, pI_{r_{Pb(OH)_4}} = 64.0$$

Spośród siarczków węglowców CS₂, SiS₂, GeS i GeS₂ wykazują zróżnicowaną rozpuszczalność w wodzie. Siarczki cyny i ołowiu są nierozpuszczalne, natomiast jeszcze mniejsze iloczyny rozpuszczalności od siarczków mają odpowiednie selenki i tellurki, np.

$$pI_{r_{SnS}} = 25.0, pI_{r_{PbS}} = 28.0$$

$$PbTe (pI_{r}=48.0) < PbSe (pI_{r}=38.0) < PbS (pI_{r}=28.0)$$

Z halogenków węglowców trudno w wodzie rozpuszczają się wszystkie związki ołowiu(II), a także niektóre związki węgla.

Do trudno rozpuszczalnych związków cyny i ołowiu należą ortofosforany ($pI_{r_{Pb_3(PO_4)_2}} = 43.5$) i ortoarseniany ($pI_{r_{Pb_3(AsO_4)_2}} = 35.4$). Do trudno rozpuszczalnych w wodzie związków ołowiu(II) należą też siarczany(VI) i chromian.

Rozpuszczalność związków azotowców w wodzie

Azotowiec w anionie kwasu tlenowego lub beztlenowego

Azotany(III) i azotany(V) są generalnie związkami dobrze rozpuszczalnymi.

Dość trudno rozpuszczają się tylko AgNO_2 i zasadowe azotany Hg_2^{2+} i Bi^{3+} .

Spośród azydków (sole zawierające anion N_3^-) trudno rozpuszczalne są sole:



Ortofosforany(I) – PO_2^{3-} – są dobrze rozpuszczalne, poza solami Pb^{2+} , Th^{4+} i U^{4+} .

Jedynie metale alkaliczne tworzą rozpuszczalne w wodzie ortofosforany(III), ortofosforany(V), wodorortofosforany(V) i pirofosforany(V).

Wszystkie diwodorortofosforany(V) są dobrze rozpuszczalne. Interesujące jest to, że wśród trudno rozpuszczalnych ortofosforanów(V) są sole mieszane, zawierające kation amonowy ($\text{UO}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$ – $\text{pIr}=25.4$, MgNH_4PO_4 – $\text{pIr}=12.6$ i BeNH_4PO_4 – $\text{pIr}=12.6$). Trudno rozpuszczalne są wszystkie podfosforany ($\text{P}_2\text{O}_5^{4-}$).

Sole kwasów arsenowych są pod względem rozpuszczalności w wodzie analogami soli odpowiednich kwasów fosforowych.

Kwasy HSbO_2 , HSbO_3 oraz H_3SbO_4 są trudno rozpuszczalne w wodzie. Do trudno rozpuszczalnych należą też ortoantymoniany(V) i heksahydroksyantymoniany(V) – nawet gdy zawierają kation metalu alkalicznego.

Rozpuszczalność związków azotowców w wodzie

Związki z azotowcem w pozycji kationu

Azot (ze względu na możliwość tworzenia wiązań wielokrotnych) tworzy tlenki gazowe.

Tlenki pozostałych azotowców są ciałami stałymi – ich rozpuszczalność maleje ze wzrostem masy atomowej azotowca (tlenki antymonu i bizmutu są trudno rozpuszczalne w wodzie).

Znane są nieliczne związki zawierające kation As^{3+} , nieco liczniejsze z kationem Sb^{3+} i powszechnie występujące z kationem Bi^{3+} . Istnienia prostych kationów na stopniu utlenienia 5+ do tej pory nie potwierdzono.

Siarczki arsenu i antymonu – As_2S_3 , Sb_2S_3 , As_2S_5 i Sb_2S_5 są bardzo trudno rozpuszczalne w wodzie. Rozpuszczają się natomiast w nadmiarze siarczków alkalicznych dając tiosole (np. $\text{As}_2\text{S}_3\downarrow + \text{S}^{2-} = 2[\text{AsS}_2]^-$). Siarczek bizmutu(III) – Bi_2S_3 – należy do najtrudniej rozpuszczalnych w wodzie związków ($pI_r=97$).

Istnieją trudno rozpuszczalne jodki o wzorze ogólnym XI_3 ($\text{X} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$).

Arsen, antymon i bizmut mogą w środowisku kwaśnym występować w postaci oksokationów: (AsO^+ , AsO^{3+} , AsO_2^+ , SbO^+ , SbO_2^+ , BiO^+).

Znane są trudno rozpuszczalne w wodzie sole zawierające takie oksokationy (SbOCl , SbO_2Cl , BiOX , gdzie $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}, \text{SCN}, \text{NO}_3$).

Obok siarczku Bi_2S_3 do najtrudniej rozpuszczalnych soli bizmutu należą: orstofosforan(V) - BiPO_4 ($pI_r=21.1$), wodorotlenek – $\text{Bi}(\text{OH})_3$ ($pI_r=31.5$) oraz jodek – BiI_3 ($pI_r=18.1$).

Rozpuszczalność związków tlenowców w wodzie

Mimo że udowodniono istnienie w roztworach wodnych kationów Te^{4+} i Po^{4+} , nie jest pewne jakie związki tworzą i jakie są ich właściwości.

Związki zawierające tlenowiec w anionie

Tlenki (O^{2-}) i wodorotlenki (OH^-) metali alkalicznych i ziem alkalicznych (poza związkami litu, berylu i magnezu) są dobrze rozpuszczalne w wodzie. Najtrudniej rozpuszczalne wodorotlenki mają wykładniki iloczynu rozpuszczalności w zakresie $\text{pIr} \sim 25 \div 35$.

Siarczki (S^{2-}) litowców, berylowców, lżejszych borowców (poza indem i talem na +III stopniu utlenienia) i lantanowców, są dobrze rozpuszczalne w wodzie. Inne należą do najtrudniej rozpuszczalnych związków (np. $\text{pIr}_{\text{HgS}} = 52.7$, $\text{pIr}_{\text{Bi}_2\text{S}_3} = 97$, $\text{pIr}_{\text{Cu}_2\text{S}} = 48.1$).

Wiele tiosiarczanów ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) i siarczanów(IV) (SO_3^{2-}) trudno rozpuszcza się w wodzie. Do najtrudniej rozpuszczalnych należą $\text{Hg}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($\text{pIr} = 14.2$) i Ag_2SO_3 ($\text{pIr} = 13.8$).

Siarczany(VI) (SO_4^{2-}) należą generalnie do dobrze rozpuszczalnych. Trudno rozpuszczalne są siarczany(VI) następujących pierwiastków: Ag^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ra^{2+} , Pb^{2+} i Hg_2^{2+} , w tym najtrudniej – BaSO_4 i RaSO_4 (dla obydwu $\text{pIr} \sim 11$).

Wszystkie związki zawierające aniony selenu i telluru są pod względem rozpuszczalności w wodzie analogami związków zawierających siarkę. Selenki (Se^{2-}) i tellurki (Te^{2-}) są nawet trudniej rozpuszczalne od siarczków.

Rozpuszczalność związków fluorowców w wodzie

Fluorki (F^-) metali alkalicznych i Ag^+ są dobrze rozpuszczalne w wodzie.

Większość halogenków (Cl^- , Br^- , I^-) rozpuszcza się łatwo w wodzie. Do trudno rozpuszczalnych należą halogenki Pb^{2+} , Tl^+ , Cu^+ , Ag^+ i Hg_2^{2+} .

Spośród soli tlenowych kwasów fluorowców większość bardzo dobrze i dobrze rozpuszcza się w wodzie. Ze związków trudno rozpuszczalnych można wymienić $AgIO_3$ oraz sporo jodanów(V) (IO_3^-) – w tym $Hg_2(IO_3)_2$ ($pIr=18.7$) i $Pb(IO_3)_2$ ($pIr=12.6$).



**ZWIĄZKI
TRUDNO ROZPUSZCZALNE**

**Andrzej
Szymański**