ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

Ֆիզ.-մաթ., բն. և տեխն. գիտություն. | № 3, 1948 | Физ-мат., естеств. и тех. науки

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. Р. Оганджанян

К электрохимии растворов хлоридных купрокомплексов

Известно, что купрохлорид хорошо растворяется в ряде электролитов. При этом в некоторых случаях, как например в случае аммиака, эта растворимость обязана образованию катионных комплексов, в других же случаях (в растворах галогенидов)—анионных комплексов. Многие исследователи занимались вопросом выяснения строения образовавшихся купрокомплексов [1—5, 11, 15]. Особого упоминания достойны работы Морозова [6]. В моей работе [7], относящейся растворимости купрохлорида в водных растворах хлорида кальция, развивая представления О. А. Чалтыкяна [8], показано, что смысл комплексообразования в случае галоидных растворов купрохлорида заключается в особом перераспределении анионов вокруг центральных катионов.

На основании представлений теории сильных электролитов допускается свободное существование в растворе всех элементарных ионов, т. е. иначе говоря, полная диссоциация образовавшихся комплексных ионов.

Качественную разницу между истинно комплексными ионами, например SO_4'', NO_3' и такими, которые существуют в растворах купрохлорида, можно свести к количественной разнице величины константы стойкости. Последняя является константой равновесия диссоциации комплексного иона. Так, например, для нитрат-иона:

$$NO_3' \rightleftarrows N^{(5)+} + 3O''$$

эта величина

$$K = \frac{[NO_3']}{[N^{(5)+}] \cdot [O'']^3}$$

имеет очень большое значение.* Часто применяется и обратная величина—константа нестойкости комплексного иона, которая в данном случае

$$K' = \frac{[N^{(5)+}] \cdot [O'']^3}{[NO_3']}$$

очень маленькая величина.

* Выражения в квадратных скобках—активности, в простых—молярные концентрации.

Наша задача заключалась в выяснении порядка величины константы стойкости или нестойкости купрокомплексного иона для сравнения ее с аналогичными данными для других комплексных ионов.

Такое сравнение показывает, что в случае купрокомплексов мы не имеем дело с типичными комплексными ионами; наоборот, такое „комплексообразование", какое происходит при растворении купрохлорида в растворе, скажем, хлорида калия, можно скорее свести к перераспределению анионов вокруг катионов двух типов, по сравнению с их распределением, существующим до их смешения.

Возьмем смесь электролитов с одноименным анионом в достаточно концентрированном растворе. Здесь происходит конкуренция катионов за обладание анионами и в результате этого—особое распределение анионов. Если, к примеру, взять смесь водных растворов хлоридов калия и натрия, то в первом приближении хлор-ионы распределятся вокруг калий—и натрий—ионов прямо пропорционально их плотностей зарядов.

Последнюю величину мы можем для первого подхода характеризовать как количество заряда на единице поверхности шарообразного иона, т. е.:

$$\rho = \frac{Z \cdot e}{4 \pi r^2} = \frac{Z \cdot e}{\pi \sigma^2},$$

где ρ—плотность заряда иона с валентностью Z, с радиусом r или с диаметром σ; e—заряд электрона.

Тогда, согласно сказанному, коэфициент распределения анионов

$$\alpha = \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{Z_1 \sigma_2^2}{Z_2 \sigma_1^2}.$$

В случае раствора хлоридов калия и натрия коэфициент распределения хлор-ионов вокруг конкурирующих друг с другом катионов будет пропорционален отношению потенциала электрического поля этих ионов, или пропорциональному ему отношению плотностей зарядов тех же ионов:

$$\alpha = \frac{\rho_{Na^+}}{\rho_{K^+}} = \frac{\sigma_{K^+}^2}{\sigma_{Na^+}^2}.$$

Величина этого коэфициэнта при 25° из данных Гейдвайлера [9]:

$$\alpha = \frac{2{,}4^2}{1{,}9^2} = 1{,}59 .$$

Этот расчет показывает, что в таком растворе в среднем вокруг натрий-иона приходится полтора раза больше хлор-ионов по сравнению с калий-ионом.

Принципиально нет никакой разницы между смесью растворов хлоридов калия и натрия и раствором комплексов купрохлорида,

скажем, в растворе хлорида калия. Только, во втором случае коэффициент распределения, как показывают расчеты, приведенные в моей работе [7], имеет значение, значительно отличающееся от коэффициента распределения в простых растворах или их смесей. Для только что упомянутого раствора купрохлорида в водном растворе хлорида калия:

$$\alpha = \frac{\rho_{Cu^+}}{\rho_{K^+}} = \frac{\sigma^3_{K^+}}{\sigma^3_{Cu^+}} = 7,\ 78.$$

Это значит, что купро-ионы забирают значительную долю имеющихся хлор-ионов; калий-(как и натрий-, аммоний-, гидроксоний-, кальций-) ион является слабейшим в конкуренции с купро-ионом, и в „борьбе" с ним фактически оголяется хлор-ионами. Становится правдоподобным представлять такой раствор, состоящий из центральных купро-ионов, окруженных хлор-ионами, и хлор-ионов, окруженных калий-(или в общем случае металл-) ионами.

Только в таком смысле можно и говорить о купрокомплексном ионе. Таким образом, вскрывается физическая картина этого типа „комплекса". Укажем также на переходный характер растворов купрокомплексов от истинного раствора к истинным комплексам. Они скорее относятся к типу двойных солей.

Далее выясняется, что в растворе не существует „комплексный" ион строго дефинированного состава, а смесь ионов переменного состава. В одном и том же растворе в одно и то же время существуют „комплексные" ионы: $CuCl_2^{'}$, $CuCl_3^{''}$, $Cu_2Cl_3^{'}$, $CuCl_4^{'''}$, $Cu_2Cl_4^{''}$ и другие.

Этим обстоятельством объясняется неудача многих исследователей, например, Абеля, Бодлендера и Шторбекка, определить состав имеющихся комплексных ионов по постоянству константы равновесия (на основании определенных ими растворимостей купрохлорида).

Все же всегда, при данной области концентрации и при данной температуре можно найти состав и количество того „комплексного" иона, который *доминирует* над остальными.

Было показано, что в растворах различных хлоридов, в зависимости от температуры и концентрации растворяющего хлорида, этот состав различен. Так, при комнатной температуре в растворах хлоридов калия и аммония купрохлорид растворяется, образуя большей частью ионы состава $CuCl_2^{'}$ (при наличии в осадке CuCl).

Исходя из растворимости и используя понятие вышеприведенного коэфициента распределения, мы в состоянии также рассчитать количество хлор-ионов, среднестатистически окружающих центральный купро-ион [16].

Для растворов купрохлорида в водных растворах хлорида каль-

ция мы получили значение X = 2,7. Здесь, следовательно, нужно ожидать преобладающее количество ионов $CuCl_3^{''}$.

Преследуя цель проверить результат такого расчета, а с ним вместе подтвердить состав комплексного иона, мы произвели расчеты коэфициентов активности рассматриваемых комплексных ионов и определили константу их стойкости. Для этого мы произвели определение растворимости купрохлорида в растворах хлорида кальция разной концентрации при 25°С. Были определены количества хлор-, купро- и кальций-ионов. Результаты, выраженные в молях на 1000 г воды, сведены в нижеприведенную таблицу 1 (столбики 1, 2, 3).

Таблица 1

Cl'	$Cu^{\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$	$\sqrt{\mu}$	$\gamma_{Cl'}$	$a^3_{Cl'}$	$\frac{a^2_{Cl'}}{m_{CuCl_3^{''}}}$
1	2	3	4	5	6	7
1,045	0,053	0,497	1,24	0,407	0,181	3,42
1,231	0,072	0,592	1,35	0,391	0,232	3,23
1,595	0,119	0,709	1,51	0,374	0,356	2,99
2,834	0,356	1,240	2,02	0,337	0,914	2,56
3,610	0,565	1,535	2,27	0,330	1,42	2,52
4,27	0,774	1,798	2,47	0,326	1,94	2,51
5,47	1,104	2,17	2,76	0,329	3,23	2,92
7,00	1,62	2,70	3,13	0,340	5,68	3,50
7,72	1,93	3,05	3,30	0,350	7,31	3,78
9,35	2,514	3,684	3,64	0,382	12,78	5,03
12,15	3,59	4,67	4,13	0,427	27,0	7,97
17,21	4,845	6,18	4,83	0,572	97,5	20,1
17,76	5,09	6,28	4,90	0,585	104	20,4

На основании аналитически определенных количеств сосуществующих ионов мы рассчитали ионную силу раствора, пользуясь уравнением:

$$\mu = \frac{1}{2}\left(4m_{Ca^{\cdot\cdot}} + m_{Cu^{\cdot}} + m_{Cl'} + m_{H^{\cdot}}\right)$$

(для воспрепятствования гидролиза растворов купрохлорида раствор слабо подкислялся соляной кислотой; отсюда наличие $m_{H^{\cdot}}$).

Т. к. согласно стехиометрическому соотношению:

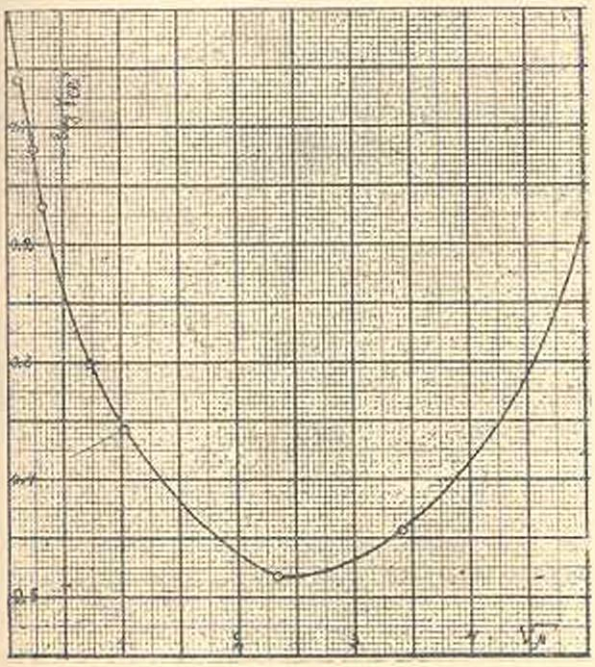
$$m_{Cl'} = 2m_{Ca^{\cdot\cdot}} + m_{Cu^{\cdot}} + m_{H^{\cdot}},$$

то

$$\mu = m_{Ca^{\cdot\cdot}} + m_{Cl'}.$$

Высчитанные на этом основании значения $\sqrt{\mu}$ даются в столбце 4.

В столбце 5 приведены коэфициенты активности хлор-иона, взятые равными таковым для растворов хлорида кальция, имеющих ту же ионную силу [10] (график фиг. 1). На этом основании высчитаны активности хлор-иона $a_{Cl'} = m_{Cl'} \cdot \gamma_{Cl'}$ и $a^2_{Cl'}$.



Фиг. 1. Отрицательные логарифмы коэфициента активности хлор-иона в растворах хлорида кальция при 25°С.

Далее мы можем рассчитать коэфициенты активности и константу стойкости комплексного иона, пользуясь для этого приемом Н. Шабо и З. Шабо [11]. Мы рассчитываем сперва предварительные значения константы равновесия (стойкости комплексного аниона $CuCl_3^{''}$) реакции:

$$CuCl_3^{''} \rightleftarrows Cu^{\cdot} + 3Cl',$$

т. е.

$$K' = \frac{(CuCl_3^{''})}{[Cu^{\cdot}] \cdot [Cl']^3},$$

вместо истинной константы:

$$K = \frac{[CuCl_3^{''}]}{[Cu^{\cdot}] \cdot [Cl']^3}.$$

Разница между двумя выражениями заключается в том, что в числителе первого стоит концентрация комплексного аниона вместо активности, стоящей на том же месте во втором выражении. Нетрудно увидеть, что из-за этого фактически предварительные значения константы стойкости перестают быть постоянной величиной, и, наоборот, зависят от концентрации раствора.

Допустим, что вся медь находится в растворе в виде комплексного аниона $CuCl_3^{''}$. Тогда

$$m_{CuCl_3^{''}}(CuCl_3^{''}) = m_{Cu^{\cdot}}.$$

С другой стороны, т. к. все наши опыты произведены в области выпадания в осадок купрохлорида, то мы можем произведение растворимости этой труднорастворимой соли в воде считать за постоянную величину

$$L_{CuCl} = [Cu^{\cdot}] \cdot [Cl'] = \text{const},$$

тогда

$$K' = \frac{(CuCl_3^{''})}{[Cu^{\cdot}][Cl']^3} = \frac{(CuCl_3^{''})}{L_{CuCl} \cdot [Cl']^2}.$$

Мы можем объединить:

$$K' L_{CuCl} = K'' = \frac{m_{Cu^{\cdot}}}{a^2_{Cl'}}.$$

В 7-ом столбце указаны результаты высчитанных $\frac{1}{K''}$.

Высчитанные из отдельных опытов значения для $\frac{1}{K''}$ различны в растворах различных концентраций. Это происходит из-за различия коэфициента активности комплексного аниона, значение которого постоянно при соответствующей общей ионной концентрации и при изменении этой концентрации соответственно изменяется.

Опыты по определению растворимости занесены в таблицу по мере возрастания концентрации растворенного купрохлорида, что происходит благодаря постепенному возрастанию в растворе растворяющего хлорида кальция. При такой записи числа первой строки соответствуют наименьшей концентрации раствора.

Мы сказали, что числа K'', следовательно и $\frac{1}{K''}$, зависят от коэфициента активности комплексного иона и изменяются соразмерно с ним. Как видно из рассмотрения чисел 7-ой колонки, соответствующих константе нестойкости, они по мере увеличения концентрации раствора сперва уменьшаются, затем проходят через какой-то мини-

мум, после чего увеличиваются. Такой ход и является нормальным для концентрационной зависимости коэфициента активности, т. к. в том же интервале концентраций, как видно из графика фиг. 1 $\gamma_{Cl'}$ также уменьшается, проходя через минимум.

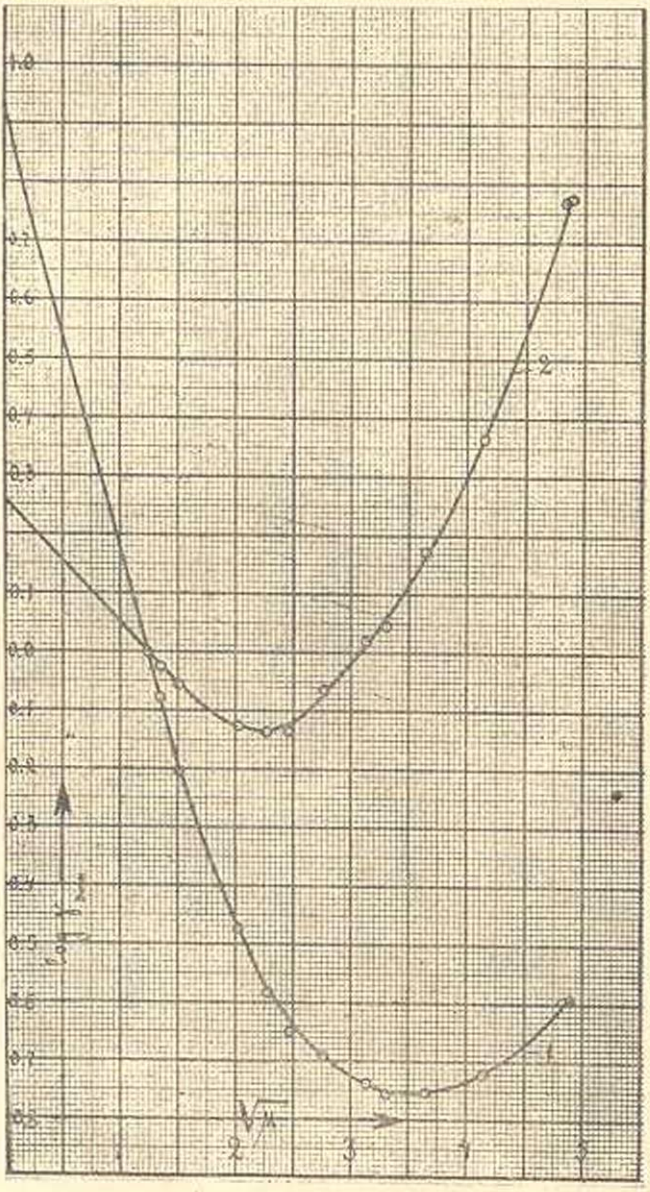
Для того, чтобы определить значения коэфициента активности иона $CuCl_3''$, воспользуемся нижеописанным искусственным приемом, смысл которого можно характеризовать словами „графическая экстраполяция". Сперва рассчитываем относительные коэфициенты активности комплексного $CuCl_3''$ аниона, временно полагая значение его равным единице для наиболее разбавленного раствора среди изученных. Для этого числа 1 колонки таблицы 2 мы делим на соответствующее значение для первой строки. Таким образом, получаются числа относительных коэфициентов $\gamma_{отн}$, значения которых приведены во 2 столбце.

Таблица 2

$\frac{a^2_{Cl'}}{m_{CuCl_3''}}$	$\gamma_{отн}$	$-\log\gamma_{отн}$	$\sqrt{\mu}$	$-\log\gamma_{CuCl_3''}$	$\gamma_{CuCl_3''}$	$a_{CuCl_3''}$	$\frac{a^2_{Cl'}}{a_{CuCl_3''}}$
1	2	3	4	5	6	7	8
3,42	1,000	0,000	1,24	0,260	0,549	0,029	6,23
3,28	0,945	0.025	1,35	0,285	0,518	0,037	6,23
2,99	0,855	0,058	1,51	0,318	0,481	0,057	6,23
2,56	0,750	0,125	2,02	0,385	0,412	0,146	6,21
2,52	0,736	0,134	2.27	0,394	0,403	0,227	6,25
2,51	0,735	0,134	2,47	0,394	0,403	0,312	6,23
2,92	0,855	0,068	2,76	0,328	0,469	0,518	6,23
3,50	1,022	—0,010	3,13	0,250	0,562	0,911	6,23
3,78	1,105	—0,044	3,30	0,216	0,608	1,172	6,22
5,08	1,483	—0,171	3,64	0,089	0,815	2,045	6,24
7,97	2,33	—0,367	4,13	—0,107	1,279	4,34	6,24
20,1	5,88	—0,769	4,83	—0,509	3,23	16,12	6,23
20,1	5,97	—0,776	4,90	—0,516	3,28	16,68	6,23

Затем мы откладываем значение $-\log\gamma_{отн}$ против корня квадратного из ионной силы раствора (график фиг. 2). Из графика видно, что кривая $-\log\gamma_{отн} = f(\sqrt{\mu})$ имеет прямолинейный участок, отвечающий наиболее разбавленным растворам среди изученных.

Перемещая кривую параллельно самой себе до достижения $\sqrt{\mu} = 0$, мы получаем истинное значение—log γ для комплексного иона в самом разбавленном растворе, а отсюда уже можно расечи-



Фиг. 2. Отрицательные логарифмы относительного коэфициента активности купрокомплексных ионов в хлоркальциевых растворах купрохлорида при 25°С.

1—для ионов $CuCl_3''$,

2—для ионов $CuCl_2'$.

тать таковые и для других растворов. Соответствующие им коэффициенты активности комплексного аниона $CuCl_3''$ приведены в колонке 6, а активности—в колонке 7. Разделяя числа 1 колонки на соответствующие числа 6 колонки, получим значение числа, пропорционального истинной константе нестойкости.

$$K = \frac{[CuCl_3'']}{[Cu^{\cdot}]\,[Cl']^3} = \frac{[CuCl_3'']}{L\cdot[Cl']^2}\;;\; K = \frac{K_1}{L};$$

$$K_1 = \frac{[CuCl_3'']}{[Cl']^3};\quad \frac{1}{K_1} = \frac{a^2_{Cl}}{a_{CuCl_3''}} = \frac{a^2_{Cl'}}{m_{CuCl_3''}} : \gamma_{CuCl_3''}$$

Значение числа $\frac{1}{K_1}$ выходит равным 6,23—довольно постоянно для всех изученных случаев хлоркальциевых растворов купрохлорида. Для проверки полученной величины мы его сравним с величиной константы нестойкости иона $CuCl_3''$ для растворов KCl при 23°, полученной Н. и З. Шабо [11], именно:

$$\frac{1}{K} = \frac{[Cu^{\cdot}]\,[Cl^{\cdot}]^3}{[CuCl_3'']} = 14{,}5\cdot 10^{-7}.$$

Это значение было получено, используя совершенно другую методику, именно измерения э. д. с. цепи:

$Hg \mid Hg_2Cl_2,\ KCl \mid KCl + CuCl \mid Cu.$

Для сравнения производим маленькое преобразование, заключающееся в использовании соотношения:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_1}\cdot L.$$

Здесь L — произведение активностей купро- и хлор-ионов:

$$L = [Cu^{\cdot}]\cdot[Cl']\ .$$

Имея в виду незначительную растворимость купрохлорида в чистой воде, мы можем L заменить произведением растворимости L_{CuCl} [12].

$$L_{CuCl} = (Cu^{\cdot})\,(Cl') = \frac{[Cu^{\cdot}]\,[Cl']}{\gamma_{Cu^{\cdot}}\cdot\gamma_{Cl'}}\ .$$

Действительно, для столь разбавленных растворов

$$\gamma_{Cu^{\cdot}} \approx 1 \text{ и } \gamma_{Cl'} \approx 1\ .$$

Значение произведения растворимости для купрохлорида при 20° определено Бодлендером и Шторбеком [4]:

$$L_{CuCl} = 1{,}2 \cdot 10^{-6}.$$

Тогда из наших определений:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_1} \cdot L \cong 6{,}23 \cdot 1{,}2 \cdot 10^{-6} \cong 7{,}47 \cdot 10^{-6}.$$

Т. к. на кривой $-\log \gamma = f(\sqrt{\mu})$, имеется прямой участок, можно считать, что предельный закон Дебая—Гюккеля формально выполняется в определенном интервале общей ионной концентрации. Из графика фиг. 2 можно рассчитать величину постоянной С предельного закона Дебая—Гюккеля:

$$-\log \gamma_{CuCl_2'} = C\sqrt{\mu}.$$

Известно, что этот закон применяется для сравнительно разбавленных растворов. Величина С равняется тангенсу угла, образованного прямым участком функциональной зависимости коэфициента активности с осью абсцисс, в данном случае при 25°.

$$C = \operatorname{tg} 115^\circ = 0{,}466.$$

Используя ту же методику, рассчитаем коэфициенты активности, полагая, что в растворе имеются только ионы состава: $CuCl_2'$, т. е. $m_{CuCl_2'} = \Sigma Cu$. Для такого расчета служат основанием соответствующие цифры таблицы 1. Результаты даны в сводной таблице 3.

Таблица 3

$a_{Cl'}$	$\frac{a_{Cl'}}{m_{CuCl_2'}}$	$\gamma_{отн.}$	$-\log \gamma_{отн.}$	$-\log \gamma_{CuCl_2'}$	$\gamma_{CuCl_2'}$	$a_{CuCl_2'}$	$\frac{a_{Cl_2'}}{a_{CuCl_2'}}$
0,426	8,04	1,000	0,000	0,935	0,116	0,006	69,7
0,481	6,67	0,880	0,081	1,016	0,096	0,007	69,5
0,597	5,02	0,625	0,204	1,139	0,072	0,009	69,7
0,955	2,68	0,334	0,476	1,411	0,039	0,014	69,0
1,190	2,11	0,262	0,582	1,517	0,030	0,017	70,4
1,391	1,80	0,224	0,650	1,585	0,026	0,020	69,4
1,797	1,63	0,203	0,692	1,627	0,024	0,026	68,3
2,38]	1,47	0,183	0,738	1,673	0,021	0,034	69,7
2,7	1,40	0,174	0,759	1,694	0,020	0,039	69,4
3,57	1,42	0,177	0,752	1,687	0,021	0,052	69,2
5,19	1,58	0,190	0,721	1,656	0,022	0,075	69,5
9,86	2,03	0,252	0,598	1,533	0,029	0,140	70,0
10,38	2,04	0,254	0,595	1,530	0,029	0,150	69,2
					среднее		69,5

При расчете пользуемся графиком фиг. 2. Как видно из графика, ход коэфициента активности $CuCl_2'$ иона нормальный, более крутой, чем для иона $CuCl_2''$. Расчет показывает, что при этом допущении коэфициенты активности и активности $CuCl_2'$ иона получаются очень маленькими. Это указывает на относительную бедность хлорикальциевого раствора купрохлорида ионами $CuCl_2'$. С другой стороны, константа нестойкости иона $CuCl_2'$:

$$\frac{1}{K} = \frac{[Cu^{\cdot}]\,[Cl']^2}{[CuCl_2']} = \frac{L_{cucl}\cdot\,[Cl']}{[CuCl_2']}.$$

Для выражения $\frac{[Cl']}{[CuCl_2']}$ мы получили значение 69,5.

Следовательно:

$$\frac{1}{K} \cong 1{,}2 \cdot 10^{-6} \cdot 69{,}5 \cong 83{,}5 \cdot 10^{-6}.$$

Т. о. константа нестойкости иона $CuCl_2'$ имеет значительно большую величину, чем та же величина для иона $CuCl_3'$ (около 11 раз). Это значит, что статистический вес иона $CuCl_3''$ больше. Коэфициент пропорциональности предельного закона Дебая-Гюккеля относительно иона $CuCl_2'$ выходит равным $C = 0{,}268$.

Аналогичный расчет для предполагаемых ионов $CuCl_4'''$ дает возможность показать, что ионы такого состава весьма малостойки.

Как показывают цифры второй рубрики таблицы 4, ход концентрационной зависимости коэфициента активности этого иона обратный: отрицательные логарифмы коэфициента активности по мере увеличения концентрации раствора все растут.

Это значит, что частота нахождения ионов $CuCl_4'''$ весьма незначительна. Вероятность существования ионов состава $CuCl_4'''$ в данном растворе весьма ничтожна.

Из этих расчетов еще раз подтверждается основное допущение, что купрохлорид в растворах хлоридов образует не строго дефинированного состава „комплексные" ионы.

Выводы

1. Растворы купрохлоридных комплексов представляют собой электролиты, состоящие из характеристично распределенных элементарных ионов.

Таблица 4

$a^a_{Cl'}$	$\frac{a^a_{Cl'}}{m_{CuCl_4^{'''}}}$
0,077	1,45
0,112	1,55
0,212	1,78
0,873	2,45
1,685	2,98
2,69	3,48
5,81	5,26
13,42	8,30
19,63	10,2
45,5	18,1
140	41,3
957	197,4
1120	220.

2. Вычислены значения коэфициента активности ионов $CuCl_2^{''}$ и $CuCl_3^{''}$ в различных хлоркальциевых растворах купрохлорида, насыщенных относительно твердого купрохлорида при 25°С.

Ход концентрационной зависимости коэфициента активности этих купрогалогеновых анионов нормальный, поэтому существование этих ионов в рассматриваемых растворах является вероятным. Ход концентрационной зависимости $CuCl_4^{'''}$ иона в этих растворах ненормальный; поэтому наличие $CuCl_4^{'''}$ в данном случае исключается.

3. Рассчитана константа нестойкости $CuCl_2^{'}$ иона в указанных растворах:

$$\frac{1}{K} = \frac{[Cu^{'}]\,[Cl^{'}]^2}{[CuCl_2^{'}]} \cong 83{,}5 \cdot 10^{-6}.$$

Ион состава $CuCl_2^{'}$ в растворах хлорида кальция менее стоек, чем в растворах хлорида калия.

4. Вычислена константа нестойкости $CuCl_2^{''}$ иона в растворах хлорида кальция, в осадке которых имеется купрохлорид (25°):

$$\frac{1}{K} = \frac{[Cu^{'}]\,[Cl^{'}]^2}{[CuCl_2^{''}]} \cong 7{,}47 \cdot 10^{-6}.$$

Ион $CuCl_2^{''}$ в растворах хлорида кальция менее стоек, чем в растворах хлорида калия.

5. В хлоркальциевых растворах купрохлорида при 25° наибольшая частота нахождения (вероятность существования) принадлежит иону состава $CuCl_3^{''}$. Для этого „комплексного" иона в указанных условиях найдена относительно наибольшая стойкость.

6. Найдено, что изменение коэфициента активности купрохлоридных ионов с концентрацией формально следует предельному закону Дебая-Гюккеля в очень узком интервале концентраций.

Вычислены значения постоянной этой зависимости:

Для иона $CuCl_2^{'}$ $C = 0{,}268$, для иона $CuCl_3^{''}$ $C = 0{,}466$.

7. Наличие в указанных растворах ионов переменного состава ($CuCl_2^{'}$, $CuCl_3^{''}$ и др.) совершенно аналогично изученным Фромгерцом (по оптическим свойствам) комплексным ионам свинца, образо-

вавшимся при растворении $PbCl_2$ в растворах KCl [13] и феррородаНидным ионам, изученным Бабко [14] и согласуется со статистическим расчетом Рэми и Левса [15].

Считаю своим долгом выразить благодарность д-ру Чалтыкяну О. А. за внимательное отношение к данной работе.

Ереванский Госуниверситет им. В. М. Молотова
Кафедра физической химии.

Поступило 14 VI 1948.

ЛИТЕРАТУРА

1. *M. H. Le Chatelier*—C. r., **98**, 813, 1884.
2. *Engel*—Ann. Chim. phys., (6) **13**, 38[illegible], 1888.
3. *E. Abel*—Z. anorg. Ch., **26**, 361, 1901.
4. *G. Bodländer* u. *O. Storbeck*—Z. anorg. Ch., **31**, 458, 1902.
5. *A. A. Noyes* u. *M. Chow*—J. Am. Ch. Soc., **40**, 739, 1918.
6. *И. С. Морозов*—Изв. АН СССР, ОХН, **6**, 451, 1944; **1**, 37, 1946.
7. *К. Р. Оганджанян*—диссертация, Ереван, ЕГУ, 1946.
8. *О. А. Чалтыкян*—ДАН Арм. ССР, VIII, № 2, 63, 1948; VIII, № 4, 153, 1948.
9. *L.—B. T.*, I Hw., 123.
10. *K. Hass* u. *K. Elineck*—Z. phys. Ch., (A) **162**, 153, 1932.
11. *St. v. N.* u. *Z. Szabo*—Z. phys. Ch., (A) **166**, 228, 1933.
12. *А. Ф. Капустинский*—Ж. П. Х. **16**, 50, 1946.
13. *Fromherz*—Z. phys. Ch., (A) 164, 128, 1932.
14. *Бабко*, Ж. Анал. Х., т. I, вып. 2, 106, 1946.
15. *H. Remy* и *G. Laves*—Ber., **66**, 571, 1933.
16. *К. Р. Оганджанян*—Тр. Ер. Гос. Университета, XXVIII, 1948.

Կ. Օհանջանյան

ԿՈՒՊՐՈԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ՀԱԼՈԳԵՆԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐՈՔԻՄԻԱՅԻ ՀԱՐՑԻ ՇՈՒՐՋԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Կուպրոքլորիդը լավ լուծվում է հալոգենային աղերի լուծույթներում՝ նորին այսպես կոչվող «կոմպլեքսագոյացման» ազդեցության հետևանքով։ Առաջացող կոմպլեքսների կազմության և հատկության ուսումնասիրությանը նվիրված են բազմաթիվ աշխատություններ։ Այդ «կոմպլեքսներ»-ը մենք պատկերացնում ենք որպես լուծույթում գոյություն ունեցող կոմպլեքս գոյացումներ՝ բաղկացած կենտրոնական կուպրոիոնից և նրան ավելի կամ պակաս չափով սոլվատացված հալոգենային անիոններից։ Այնուհետև մենք պատկերացնում ենք լուծույթում բազմաթիվ կազմության այդպիսի իոններ, որոնք գտնվում են փոխադարձ հավասարակշռության մեջ։ Այսպիսով կուպրոքլորիդը լուծելով, ասենք կալցիումի քլորիդի ջրային լուծույթի մեջ, լուծույթում կունենանք մի քանի կազմության կոմպլեքս անիոններ՝ $CuCl_2^-$, $CuCl_3^{''}$, $CuCl_4^{'''}$ *և այլն։*

Հետաքրքիր էր պարզել, թե ո՞ր իոններն են քանակորեն գերակշռում և ինչպիսին է նրանց կայունությունը։ Կուպրոքլորիդի լուծելիության որո-

չուՑների հիման վրա հաշված են կոմպլեքս իոնների ակտիվության գործակիցները, ենթադրելով $CuCl_2^{'}$, $CuCl_3^{''}$ և $CuCl_4^{'''}$ կազմության իոնների գոյությունը։ Այդ գործակիցների արժեքների դիտումը ցույց է տալիս, որ առաջին երկու կազմության իոնների համար նրանց փոփոխությունները կոնցենտրացիայից տեղի է ունենում նորմալ կերպով, մինչդեռ $CuCl_4^{'''}$ կազմության իոնների համար նրանք անընդհատ աճում են։ Այստեղից արվում է այն եզրակացությունը, որ լուծույթում $CuCl_2^{'}$ և $CuCl_3^{''}$ իոնները իրոք գոյություն ունեն, իսկ $CuCl_4^{'''}$ եթե նույնիսկ կան, ապա չափազանց չնչին քանակով։ Մյուս կողմից հաշված են $CuCl_2^{'}$ և $CuCl_3^{''}$ իոնների ակտիվության կոնստանտները, որոնց համեմատությունը ցույց է տալիս, որ քլորկալցիումական լուծույթներում 25°-ում դիսոցվում են $CuCl_3^{''}$ իոնները։

Նույնպիսի եզրակացության կգանք, եթե համադրելու լինենք այդ իոնների հաշված անկայունության հաստատունները, այն է՝

$CuCl_2^{'}$ իոնի համար՝ $\frac{[Cu^{\cdot}]\ [Cl^{\cdot}]^2}{[CuCl_2^{'}]} = 83{,}5 \cdot 10^{-6}$,

և $CuCl_3^{''}$ իոնի համար՝ $\frac{[Cu^{\cdot}]\ [Cl^{\cdot}]^2}{[CuCl_3^{''}]} = 7{,}47 \cdot 10^{-6}$,

Այստեղից երևում է, որ $CuCl_3^{''}$ իոնները պակաս անկայուն են, իսկ հայտնի է, որ ավելի կայուն իոններին համապատասխանում է դանվելու ավելի մեծ հաճախակիություն։

Ցույց է տրված, որ կուպրոկոմպլեքսների տվյալ լուծույթները մինչև մի որոշ կոնցենտրացիա ձևականորեն ենթարկվում են Դեբայ-Հյուկելի սահմանային օրենքին, ըստ որում այդ օրինաչափության ուղիղ համեմատականության գործակիցը $CuCl_2^{'}$ իոնների համար հավասար է 0,268 և $CuCl_3^{''}$ իոնների համար՝ 0,466։