

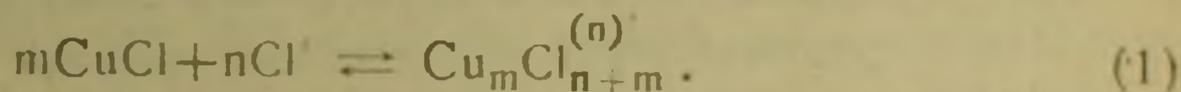
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. А. Чалтыкян

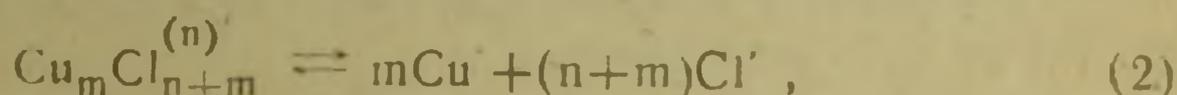
К термодинамике растворов купрокомплексов. II. Коэффициент активности и состав купрокомплексных анионов

(Представлено Г. Х. Бунятяном 20 X 1947)

Растворение и комплексообразование купрохлорида в растворах хлоридов можно в общем виде представить уравнением:



Образовавшийся купрокомплексный анион диссоциирует по схеме:



и закон действия масс выразится уравнением:

$$K = \frac{[\text{Cu}]^m [\text{Cl}']^{n+m}}{[\text{Cu}_m\text{Cl}_{n+m}^{(n)'}]} \quad (3)$$

где выражения в квадратных скобках означают активности соответствующих ионов, а  $K$  — константа нестойкости комплексного аниона.

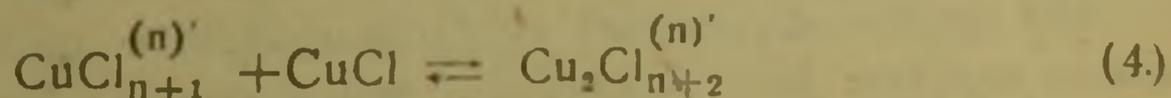
Очевидно, что для вывода состава комплексного аниона надо определить значения  $m$  и  $n$ .

В растворах, в которых отношение  $\frac{m_{\text{CuCl}}}{m_{\text{XCl}}} \ll 1$ ,

как показали Бодлендер и Шторбек<sup>(1)</sup>,  $m = 1$ .

В растворах же, в которых  $\frac{m_{\text{CuCl}}}{m_{\text{XCl}}}$  близко или больше единицы,

возможно появление ассоциированных ионов (т. е.  $m > 1$ ). Образование ассоциированных ионов при введении в раствор купрокомплекса новых порций  $\text{CuCl}$ , можно представить уравнением



При  $n=1$ , уравнение (3) примет вид:

$$K = \frac{[Cu][Cl']^{n+1}}{[CuCl_{n+1}^{(n)'}]} \quad (5)$$

или

$$K \gamma_{CuCl_{n+1}^{(n)'}} = \frac{[Cu][Cl']^{n+1}}{(CuCl_{n+1}^{(n)'})} \quad (6)$$

где выражение в простых скобках означает концентрацию купрокомплексного аниона, а  $\gamma_{CuCl_{n+1}^{(n)'}}$  коэффициент активности того же иона.

Так как практически вся медь входит в комплекс, то, аналитически определив общую медь в растворе, можно рассчитать концентрацию купрокомплексного аниона. Для расчета активности купроиона, определяют потенциал медного электрода в растворе в атмосфере инертного газа, во избежание окисления.

Активность хлориона рассчитывается из аналитически определенной концентрации хлориона и коэффициента активности того же иона.

Для хлоркалийевых растворов можно принять  $\gamma_{Cl'} = \gamma_{KCl}$ .

Поступая таким образом, Н. Шабо и З. Шабо<sup>(2)</sup> установили, что в растворах с концентрацией KCl от 10% до насыщенного, а CuCl от 0,06 до 0,36 мол/литр,

$\left(\frac{m_{CuCl}}{m_{KCl}} \text{ до } 0,13\right) \gamma_{CuCl_2'}$  и  $\gamma_{CuCl_3''}$  убывают, а  $\gamma_{CuCl_4'''}$  наоборот,

возрастает с возрастанием концентрации KCl. Т. к. в указанном интервале концентраций  $\gamma_{Cl'}$  также убывает с возрастанием концентра-

ции KCl, то Н. Шабо и З. Шабо заключили, что в исследованных ими растворах образуется комплексный анион состава  $CuCl_3''$ . Однако, необходимо тут же отметить, что из данных Н. Шабо и З. Шабо нельзя предполагать в этих растворах наличие исключительно ионов  $CuCl_3''$ . Наряду с последними имеются также и ионы  $CuCl_2'$  (т. к.  $\gamma_{CuCl_2'}$  также убывает с возрастанием концентрации KCl), но в значительно меньшем количестве, как показали мои расчеты активности иона  $CuCl_2'$  в вышеуказанных растворах.

Н. Шабо и З. Шабо показали также, что предельный закон Дебая-Хюккеля

$$-\log \gamma = a \sqrt{\mu},$$

(где  $\mu$  — ионная сила раствора) формально выполняется для иона  $CuCl_3''$  в изученных ими растворах.

Было интересно приведенным выше методом выяснить, какого состава купрокомплексный ион образуется в растворах, насыщенных купрохлоридом при различных температурах. Как показано в моей предыдущей статье<sup>(3)</sup>, вдоль ветви насыщения раствора купрохлори-

дом, отношение  $\frac{m_{\text{CuCl}}}{m_{\text{HCl}}}$  возрастает с возрастанием концентрации  $\text{HCl}$ , стремясь к определенному пределу.

Для растворов, насыщенных купрохлоридом, уравнение (5) преобразуется в

$$K = \frac{L \cdot [\text{Cl}']^n}{[\text{CuCl}_{n+1}^{(n)'}]}, \quad (7)$$

где  $L$  — произведение растворимости купрохлорида  $= [\text{Cu}] [\text{Cl}]$ , или

$$\frac{K}{L} = K' = \frac{[\text{Cl}']^n}{[\text{CuCl}_{n+1}^{(n)'}]}, \quad (8)$$

т. е. для определения значения  $n$  для растворов, насыщенных купрохлоридом, необходимо знать аналитические концентрации хлориона и общей меди, а также коэффициент активности хлориона.

Из данных растворимости купрохлорида в водных растворах хлористого калия при  $25^\circ$ ,  $50^\circ$ ,  $70^\circ$ , и  $90^\circ$  (<sup>3</sup>), я рассчитал значения коэффициентов активности комплексного аниона, допуская в одном случае наличие иона  $\text{CuCl}_2'$ , в другом случае — иона  $\text{CuCl}_3''$ , пользуясь уравнениями:

$$K_1' \gamma_{\text{CuCl}_2'} = \frac{[\text{Cl}]}{(\text{CuCl}_2')} \quad (9)$$

$$K_2' \gamma_{\text{CuCl}_3''} = \frac{[\text{Cl}]^2}{(\text{CuCl}_3'')}.$$

Сводка результатов этих расчетов приведена в нижеследующих таблицах. Значения  $\gamma_{\text{Cl}'}$  взяты из таблиц Ландольта (<sup>4</sup>).

Коэффициенты активности ионов  $\text{CuCl}_2'$  и  $\text{CuCl}_3''$  в водных растворах  $\text{KCl}$ , насыщенных купрохлоридом при  $25^\circ\text{C}$ .

Таблица 1

(Cl')	$\gamma_{\text{Cl}'}$	$\sqrt{\mu}$	$\gamma_{\text{CuCl}_2'}$	$-\log \gamma_{\text{CuCl}_2'}$	$K_1' = \frac{[\text{Cl}]}{[\text{CuCl}_2']}$	$a = \frac{-\log \gamma_{\text{CuCl}_2'}}{\sqrt{\mu}}$	$K_2' \gamma_{\text{CuCl}_3''}$
1	2	3	4	5	6	7	8
1.85	0.580	1.36	0.325	0.490	10.73	0.36	3.67
3.17	0.573	1.78	0.240	0.621	10.67	0.34	4.66
3.71	0.576	1.93	0.200	0.699	10.70	0.36	4.78
5.32	0.612	2.43	0.160	0.796	10.69	0.33	6.18
3.82	0.680	2.97	0.150	0.825	10.67	—	9.59
9.20	0.690	3.03	0.148	0.820	10.90	—	—

Коэффициенты активности иона  $\text{CuCl}_2'$  в водных растворах  $\text{KCl}$ , насыщенных купрохлоридом при  $50^\circ$ ,  $70^\circ$  и  $90^\circ \text{C}$ .

Таблица 2

50°				70°				90°			
$\sqrt{\mu}$	$\gamma_{\text{CuCl}_2'}$	$-\lg \gamma_{\text{CuCl}_2'}$	$K'$	$\sqrt{\mu}$	$\gamma_{\text{CuCl}_2'}$	$-\lg \gamma_{\text{CuCl}_2'}$	$K'$	$\sqrt{\mu}$	$\gamma_{\text{CuCl}_2'}$	$-\lg \gamma_{\text{CuCl}_2'}$	$K'$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1,41	0,457	0,340	5,13	1,09	0,653	0,185	3,48	1,24	0,759	0,120	2,30
2,42	0,312	0,506	5,19	1,45	0,578	0,238	3,48	1,61	0,700	0,155	
2,78	0,296	0,528	5,10	1,82	0,486	0,313	3,47	2,05	0,635	0,197	
3,30	0,296	0,528	5,10	2,02	0,463	0,334	3,47	2,29	0,604	0,219	
3,63	0,304	0,517	5,16	2,40	0,429	0,368	3,48	2,65	0,592	0,228	
3,80	0,308	0,511	5,16	3,19	0,408	0,389	3,47	2,82	0,574	0,241	
				3,94	0,426	0,371	3,48	2,95	0,586	0,232	
								3,09	0,598	0,223	
								4,07	0,640	0,194	
								4,40	0,658	0,175	

Числа графы 2-й таблицы 1 показывают, что  $\gamma_{\text{Cl}'}$  падает и проходит через минимум при повышении концентрации общего хлориона. То же самое имеет место и при  $50^\circ$ ,  $70^\circ$  и  $90^\circ$ . Далее, из чисел графы 4 таблицы 1 и граф 2, 6 и 10 ясно видно, что  $\gamma_{\text{CuCl}_2'}$  также падает, проходя через минимум, при повышении концентрации общего хлориона.

Иначе обстоит дело с  $\gamma_{\text{CuCl}_3''}$ : последняя величина, или пропорциональная ей  $K_2' \gamma_{\text{CuCl}_3''}$ , как видно из графы 8 таблицы 1, возрастает с повышением концентрации общего хлориона (расчет  $K_2' \gamma_{\text{CuCl}_3''}$  для  $50^\circ$ ,  $70^\circ$  и  $90^\circ$  уже не был произведен).

Из этих данных можно заключить, что в водных растворах хлористого калия, насыщенных купрохлоридом, образуется ион  $\text{CuCl}_2'$ ; наличие же иона  $\text{CuCl}_3''$  мало вероятно. Прохождение значений  $\gamma_{\text{CuCl}_2'}$  через минимум указывает, что последний ассоциирует начиная со значения  $\sqrt{\mu} \approx 3$  при всех изученных нами температурах. Вероятный состав ассоциированного комплексного иона  $\text{Cu}_2\text{Cl}_3'$ , образованного по схеме:



Из чисел графы 7 таблицы 1 и фиг. 1 видно также, что предельный закон Дебая-Хюккеля и в этом случае формально соблюдается, при этом численное значение коэффициента пропорциональности вышеприведенного уравнения Дебая-Хюккеля—„а“ при  $25^\circ$ , хотя и случайно, но замечательно совпадает со значением, принятым в литературе для водных растворов сильных электролитов при весьма больших разбавлениях.

Значение константы нестойкости можно рассчитать из  $K'$  умножая последнюю на  $L = [Cu'] [Cl]$ . Как видно из графы 6 таблицы 1,  $K' = 10,7$  при  $25^\circ C$   $L \approx 10^{-6}$  по данным Бодлендера и Шторбека. Следовательно константа нестойкости иона  $CuCl_2'$ ,  $K_{CuCl_2'} = K'L = 1,07 \cdot 10^{-6}$ . Константа нестойкости иона  $CuCl_3''$ , рассчитанная Н. Шабо и З. Шабо,  $K_{CuCl_3''} = 14,5 \cdot 10^{-7}$ .

Таким образом ион  $CuCl_2'$  в растворах хлористого калия, насыщенных купрохлоридом, менее стойкий, чем ион  $CuCl_3''$  в более разбавленных растворах.

**Выводы.** 1. Расчитаны коэффициенты активности ионов  $CuCl_2'$  и  $CuCl_3''$  в водных растворах хлористого калия, насыщенных купрохлоридом при  $25^\circ C$ .

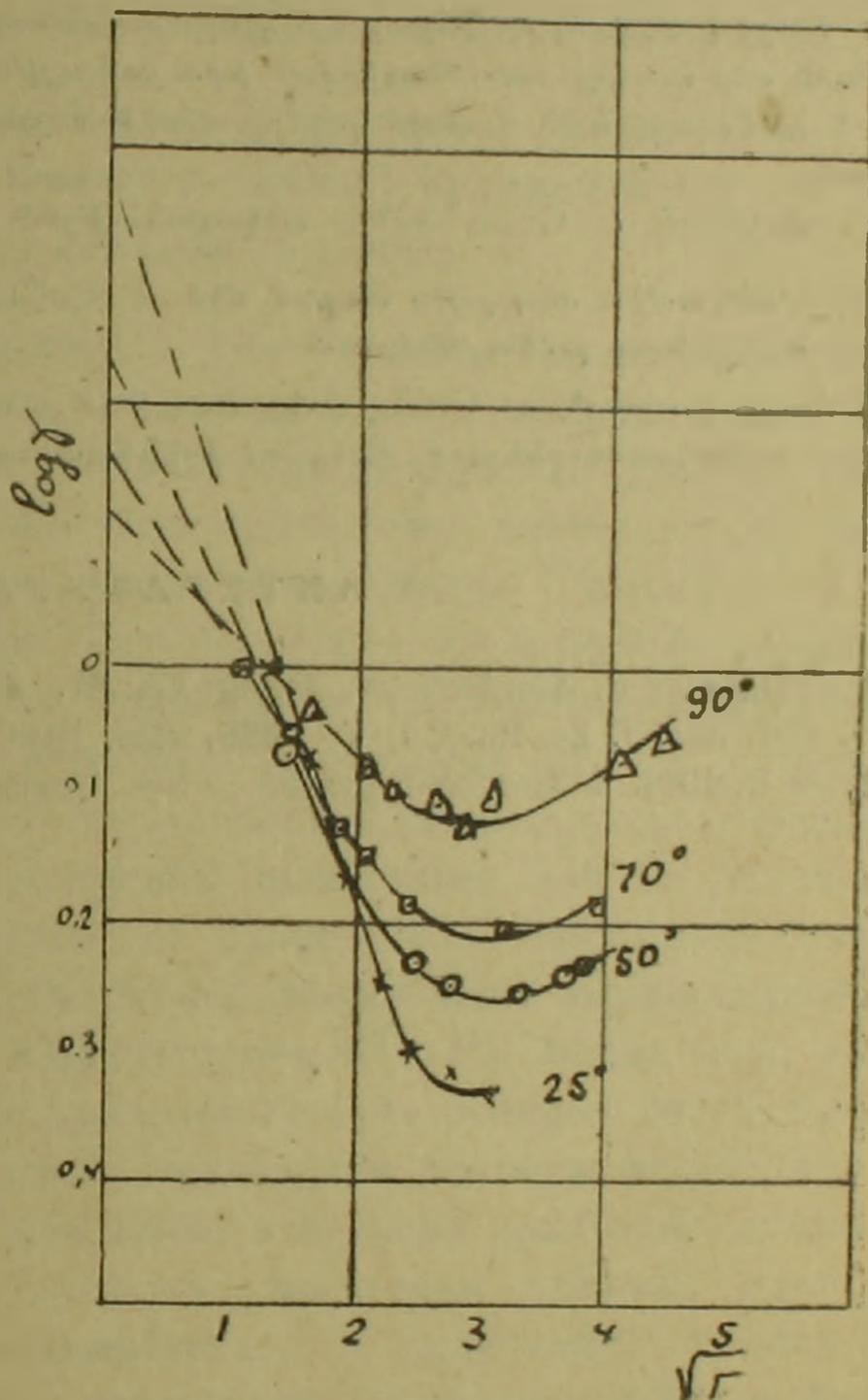
2. Показано, что в таких растворах образуется ион  $CuCl_2'$  и мало вероятно наличие иона  $CuCl_3''$ .

3. Расчитаны коэффициенты активности иона  $CuCl_2'$  в упомянутых в пункте 1 растворах также и при  $50^\circ$ ,  $70^\circ$  и  $90^\circ C$ .

4. Показано, что предельный закон Дебая-Хюккеля в изученных нами концентрированных растворах формально выполняется для иона  $CuCl_2'$  также, как и для иона  $CuCl_3''$  в изученных Н. Шабо и З. Шабо растворах.

5. Вычислена константа нестойкости иона  $CuCl_2'$  равная  $10,7 \cdot 10^{-6}$  (при  $25^\circ C$ ), что примерно в семь раз больше константы нестойкости иона  $CuCl_3''$  в более разбавленных растворах.

6. Показано, что ион  $CuCl_2'$  ассоциирует начиная с  $\sqrt{\mu} = 3$  при всех температурах. Вероятный состав ассоциированного иона  $Cu_2Cl_3'$ .



Фиг. 1.

**Կուպրոկոմպլեքսների լուծույթների բերմոգիծամիկան: II. Կուպրոկոմպլեքսային տնիսների տեխնիկական գործակիցը եվ բազադրուրյունը**

1. Հաշվված են  $\text{CuCl}_2'$  և  $\text{CuCl}_3''$  իոնների ակտիվության գործակիցները կալիում-բրոմիդի, կուպրոբրոմիդի հազեցած, ջրային լուծույթներում  $25^\circ$  տեմպերատուրում:
2. Ցույց է տրված, որ ալգալիսի լուծույթներում գոյանում է  $\text{CuCl}_2'$  իոնը և քիչ հավանական է  $\text{CuCl}_3''$  իոնի առկայությունը:
3. Հաշվված են  $\text{CuCl}_2'$  իոնների ակտիվության գործակիցները (1) կետում հիշված լուծույթներում նաև  $50^\circ$ ,  $70^\circ$  և  $90^\circ$  տեմպերատուրներում:
4. Ցույց է տրված, որ Դեբայ-Հյուկկելի սահմանային օրենքը ձևականորեն կիրառելի է նաև մեր կողմից ուսումնասիրված խիտ լուծույթներում  $\text{CuCl}_2'$  իոնի նկատմամբ, ինչպես և Ն. Շարոյի և Զ. Շարոյի կողմից ուսումնասիրված լուծույթներում  $\text{CuCl}_3''$  իոնի նկատմամբ:
5. Հաշվված է  $\text{CuCl}_2'$  իոնի անկայունության կոնստանտը, որը հավասար է  $10,7 \cdot 10^{-6}$  ( $25^\circ$ -ում) և յոթ յոթն անգամ մեծ է  $\text{CuCl}_3''$  իոնի անկայունության կոնստանտից ավելի նոսր լուծույթներում:
6. Ցույց է տրված, որ  $\text{CuCl}_2'$  իոնը ասոցվում է սկսած  $\sqrt{\mu} = 3$ -ից ուսումնասիրած բոլոր տեմպերատուրներում: Ասոցված իոնի հավանական բաղադրությունն է  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2'$ :

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Bodländer u. Storbeck. Zs. Anorg. Ch. 31, 458—476, 1902. 2. St. V. Naray Szabó u. Zol. Szabó. Zs. Ph. Ch. (A) 166, 228, 1933. 3. О. Чалтыкян. ДАН Арм. ССР, 8, № 2, 1948. 4. Lundolt-Bornstein. Phys. Chem. Tab. III Gr. B. III, s. 2147.