

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. А. Чалтыкян и К. Р. Оганджанян

**К термодинамике растворов купрокомплексов. III Коэффициент активности и состав купрокомплексных анионов в растворах хлорида кальция**

(Представлено Г. Х. Бунятяном 23 VI 1948)

В первом сообщении этой серии работ <sup>(1)</sup> показано, что купрохлорид довольно хорошо растворяется в растворах хлоридов калия и аммония: отношение  $\frac{m_{\text{CuCl}}}{m_{\text{XCl}}}$  достигает до 1,4 при температурах 90—100°C. Одновременно выяснилось, что растворимость купрохлорида в эквивалентных водных растворах KCl и NH<sub>4</sub>Cl почти одинакова. В растворах же хлоридов натрия и в особенности водорода растворимость купрохлорида значительно меньше: отношение  $\frac{m_{\text{CuCl}}}{m_{\text{XCl}}}$  в случае, напр., HCl, не превышает 0,6. Во втором сообщении <sup>(2)</sup> показано, что в водных растворах KCl, насыщенных купрохлоридом, образуются преимущественно ионы состава CuCl<sub>2</sub>' и CuCl<sub>2</sub>". В растворах же не насыщенных купрохлоридом, в которых отношение  $\frac{m_{\text{CuCl}}}{m_{\text{KCl}}}$  значительно меньше, образуется преимущественно ион состава CuCl<sub>2</sub>" <sup>(3)</sup>.

В настоящем сообщении приводятся результаты наших определенных растворимости купрохлорида в водных растворах хлорида кальция при температурах 25°, 40°, 50° и 80°C. Выбор этих температур обусловлен тем, что 25° попадает в область выделения гексагидрата хлорида кальция из растворов последнего, 40°—в область тетрагидрата, а 50° и 80°—в область бигидрата.

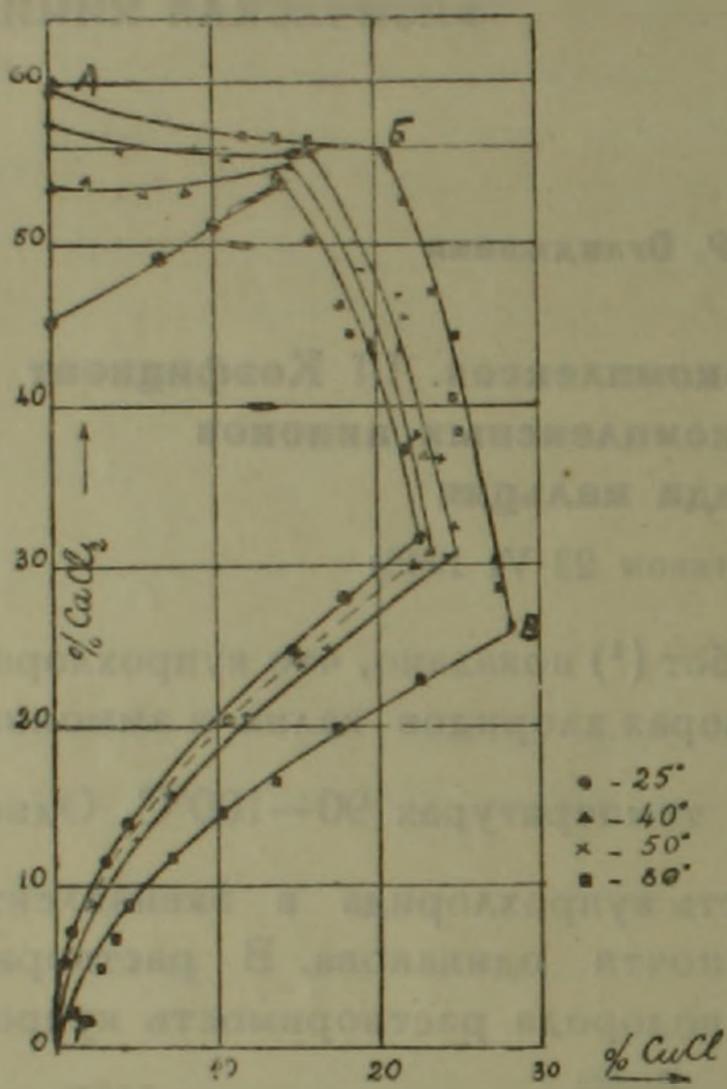
Из данных растворимости нами выведен состав купрохлоридных анионов в растворах, методом, изложенным во втором сообщении <sup>(2)</sup>.

Результаты определения растворимости системы CaCl<sub>2</sub>—CuCl—H<sub>2</sub>O изображены на фиг. 1, где на оси ординат отложены весовые проценты хлорида кальция, а на оси абсцисс—весовые проценты купрохлорида в растворе. Изотермы состоят из трех ветвей: ветви (АБ) выпадения кристаллогидратов CaCl<sub>2</sub>, ветви (БВ) выпадения купрохлоридной кальциевой соли и, наконец, ветви (ВГ) выпадения купрохлорида.

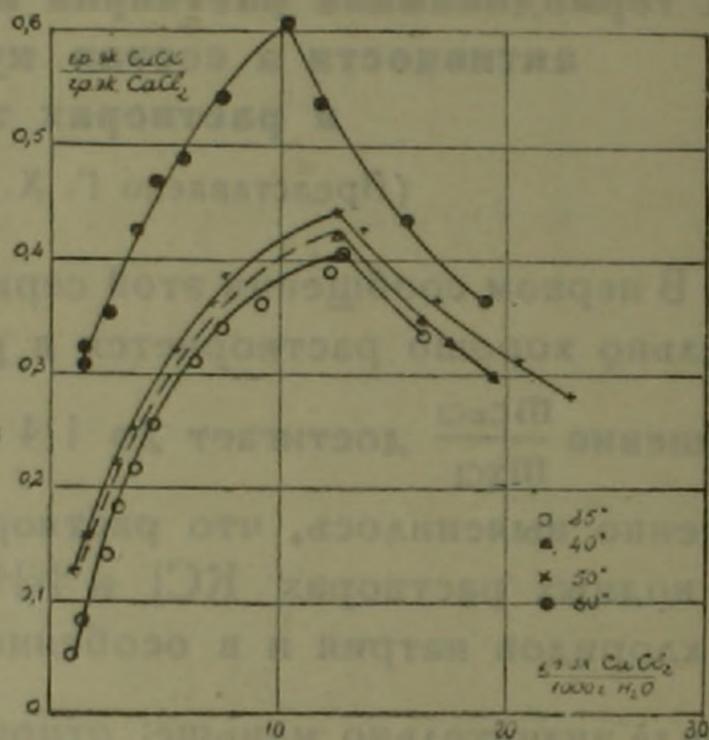
Состав донной фазы проверялся двумя методами: методом Банкрофта и методом остатка Шрейнемакера. При 25°C состав донной фазы вдоль ветви АБ выражается формулой  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а вдоль ветви БВ-- $\text{CaCuCl}_2$ .

На фиг. 2 представлена зависимость отношения  $\frac{\text{Экв. CuCl}}{\text{Экв. CaCl}_2}$  от

концентрации  $\text{CaCl}_2$  в растворе (в г. экв. на 1000 г воды). Из этой фигуры видно, что упомянутое отношение не превышает значение 0,60 -- 0,65 даже при 80°, как и в случае солянокислых растворов купрохлорида.



Фиг. 1.

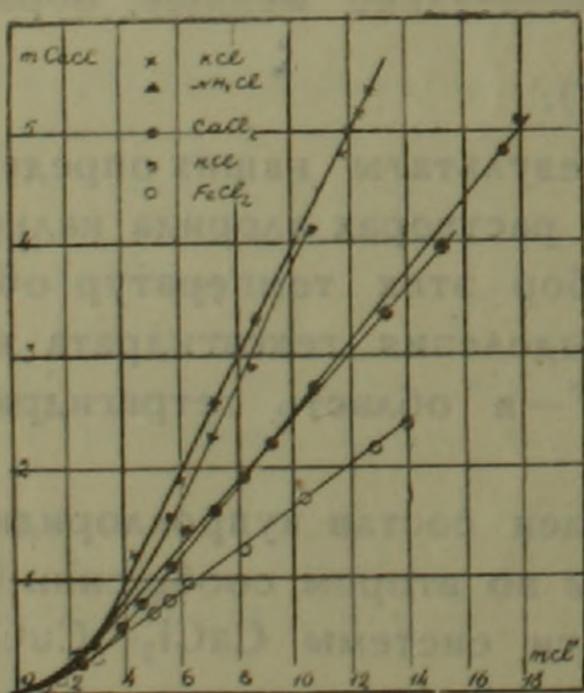


Фиг. 2.

Фиг. 3 иллюстрирует сравнительную растворимость купрохлорида при 25° в водных растворах  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{HCl}$  (1),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (1),  $\text{KCl}$  (1) и  $\text{FeCl}_2$  (2). Из этой фигуры видно, что растворимость указанных хлоридов выражается следующим рядом:

Растворимость  $\text{CuCl}$  в растворах  $\text{KCl} \geq \text{NH}_4\text{Cl} > \text{HCl} = \text{CaCl}_2 > \text{FeCl}_2$ .

Бросается в глаза то обстоятельство, что растворимость купрохлорида почти одна и та же в растворах  $\text{KCl}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с одной стороны и в растворах  $\text{HCl}$  и  $\text{CaCl}_2$  с другой стороны. При сравнении плотностей зарядов ( $\rho$ ) ионов  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{Ca}^{++}$  оказалось, что  $\rho_{\text{K}^+} \approx \rho_{\text{NH}_4^+} \approx 0,9 \cdot 10^{-4}$  кул/см<sup>2</sup> и  $\rho_{\text{H}_3\text{O}^+} = \rho_{\text{Ca}^{++}} = 1,76 \cdot 10^{-4}$  кул/см<sup>2</sup>.



Фиг. 3.

Расчет плотности зарядов производили, используя уравнение

$$\rho = \frac{Ze}{4\pi r^2}$$

где  $Z$ —валентность иона,  $e$ —элементарный заряд и  $r$ —радиус иона, значения которого взяты из данных Гейдвеллера (6). Плотность заряда иона  $Fe^{2+}$  равна  $3,67 \cdot 10^{-4}$  кул/см<sup>2</sup>.

Таким образом замечается ясно выраженный параллелизм между плотностью заряда катиона хлорида и растворяющей  $CuCl$  способностью того же хлорида.

Для вывода состава купрокомплексного аниона в растворах  $CaCl_2$  мы из данных растворимости рассчитали коэффициенты активности комплексного аниона при 25°, допуская наличие иона  $CuCl'_2$ , или  $CuCl''_3$  или  $CuCl'''_4$ . При этом для коэффициентов активности хлорионов в изучаемых растворах взяты значения таковых в водных растворах  $CaCl_2$ , той же ионной силы (7). При расчетах пользовались уравнениями:

$$K'_1 \gamma_{CuCl'_2} = \frac{[Cl']}{(CuCl'_2)}$$

$$K'_2 \gamma_{CuCl''_3} = \frac{[Cl']^2}{(CuCl''_3)}$$

и 
$$K'_3 \gamma_{CuCl'''_4} = \frac{[Cl']^3}{(CuCl'''_4)}$$

Результаты расчетов для ионов  $CuCl'_2$  и  $CuCl''_3$  сведены в таблице 1, где выражения в квадратных скобках—активности, в круглых скобках—концентрации соответствующих ионов, а  $\mu$ —ионная сила раствора.

Коэффициенты активности ионов  $CuCl'_2$  и  $CuCl''_3$  в водных растворах  $CaCl_2$ , насыщенных купрохлоридом при 25°C

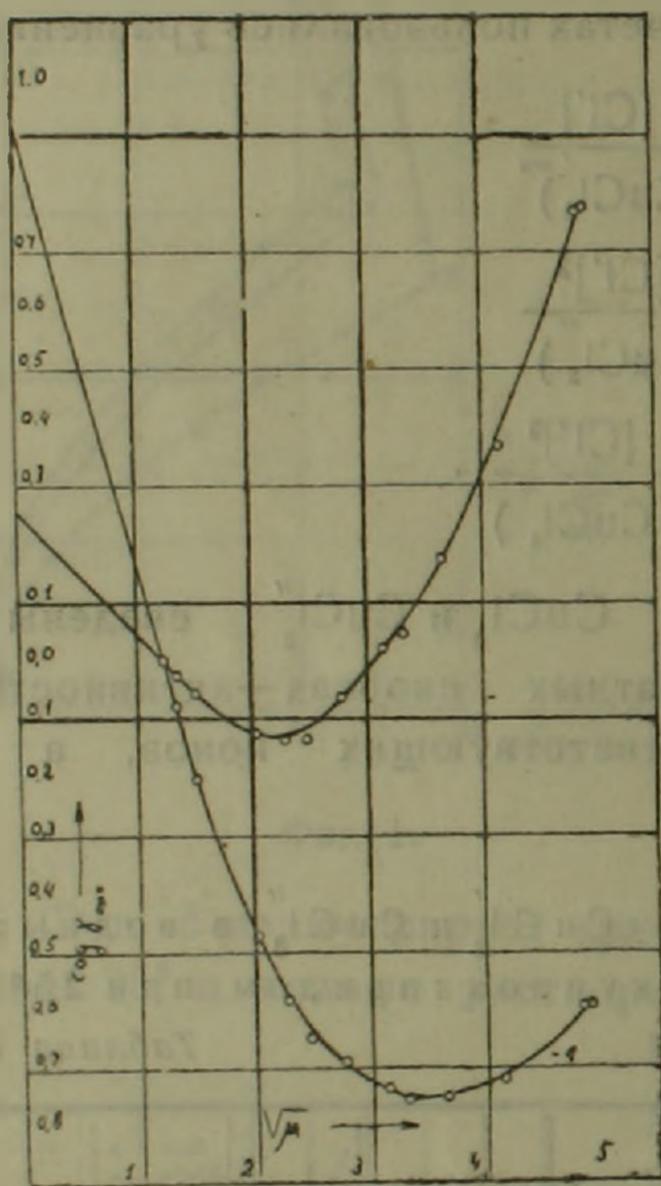
Таблица 1

В молях на 1000 г воды			$\sqrt{\mu}$	$\gamma_{Cl'}$	[Cl']	$\frac{[Cl']}{(CuCl'_2)}$	$\gamma_{CuCl'_2}$	$-\lg \gamma_{CuCl'_2}$	$\frac{[Cl']^2}{(CuCl''_3)}$	$\gamma_{CuCl''_3}$	$-\lg \gamma_{CuCl''_3}$
Cl' общий	Cu общий	Ca <sup>2+</sup>									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1,045	0,053	0,497	1,24	0,407	0,026	8,04	0,116	0,935	3,42	0,549	0,260
1,231	0,072	0,592	1,35	0,391	0,481	6,67	0,096	1,016	3,23	0,518	0,285
1,595	0,119	0,709	1,51	0,374	0,597	5,02	0,072	1,139	2,99	0,481	0,318
2,834	0,356	1,240	2,02	0,337	0,955	2,68	0,039	1,411	2,56	0,412	0,385
3,610	0,565	1,535	2,27	0,330	1,190	2,11	0,030	1,517	2,52	0,403	0,394
4,27	0,774	1,798	2,47	0,326	1,391	1,80	0,026	1,585	2,51	0,403	0,394
5,47	1,101	2,17	2,76	0,329	1,797	1,63	0,024	1,627	2,92	0,469	0,328
7,00	1,62	2,70	3,13	0,340	2,38	1,47	0,021	1,673	3,50	0,562	0,250
7,72	1,93	3,05	3,30	0,350	2,70	1,40	0,020	1,94	3,78	0,60	0,216
9,35	2,51	3,68	3,64	0,382	3,57	1,42	0,021	1,687	5,08	0,815	0,089
12,15	3,59	4,67	4,13	0,427	5,19	1,53	0,02	1,656	7,97	1,279	-0,107
17,21	4,84	6,18	4,83	0,572	9,86	2,03	0,029	1,533	20,1	3,23	-0,509
17,76	5,09	6,28	4,90	0,585	0,38	2,04	0,029	1,530	20,4	3,28	-0,516

Из чисел графы 5 таблицы 1 видно, что  $\gamma_{\text{Cl}^-}$  падает и проходит через минимум при повышении концентрации общего хлориона.

$\gamma_{\text{CuCl}_2}$  и  $\gamma_{\text{CuCl}''}$  также падают и проходят через минимум в том же интервале концентраций общего хлориона (числа граф 8 и 11). Что касается величины  $\gamma_{\text{CuCl}'}$ , то она наоборот непрерывно возрастает при повышении концентрации общего хлориона, показывая этим самым ненормальный ход (результаты этих расчетов не внесены в таблицу).

На фиг. 4 изображен ход функции  $-\lg \gamma = f(\sqrt{\mu})$  для ионов  $\text{CuCl}'$  и  $\text{CuCl}''$ , откуда видно, что и в этом случае для обоих ионов в узком интервале  $\sqrt{\mu}$  имеются прямолинейные участки.



Фиг. 4.

Из данных таблицы 1 нами рассчитаны значения констант нестойкости ионов  $\text{CuCl}'$  и  $\text{CuCl}''$  в растворах хлорида кальция. Значения эти для 25° равны соответственно:

$$K_{\text{CuCl}'_2} \cong 83,5 \cdot 10^{-6} \text{ и } K_{\text{CuCl}''_2} \cong 7,5 \cdot 10^{-6}.$$

Из этих данных можно заключить, что в водных растворах хлорида кальция, насыщенных купрохлоридом, образуются ионы  $\text{CuCl}'$  и  $\text{CuCl}''$ , наличие же ионов  $\text{CuCl}'_2$  исключено. При этом статистический вес иона  $\text{CuCl}''_2$  в растворе значительно больше, чем иона  $\text{CuCl}'_2$  ( $K_{\text{CuCl}'_2} > K_{\text{CuCl}''_2}$ ), благодаря чему и за точкой предельной растворимости (т. е. вдоль ветви БВ), как было упомянуто выше, выпадает осадок состава  $\text{CaCuCl}_3$ , в отличие от растворов  $\text{KCl}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , насыщенных купрохлоридом, где образуется  $\text{CuCl}'_2$ .

Наконец, наличие минимумов на кривых  $-\lg \gamma = f(\sqrt{\mu})$  указывает на то, что и в этом случае образуются ассоциированные ионы.

Ереванский Гос Университет  
им. В. М. Молотова  
Ереван, 1948, май.

Կուպրոկոմպլեքսների լուծույթների բերմոդինամիկան:

III. Կուպրոկոմպլեքսային անիոնների ալոիվուրյան գործակիցը եվ բաղադրությունը կալցիումի հիդրօքսի լուծույթներում

1. Որոշված են  $\text{CaCl}_2 - \text{CuCl} - \text{H}_2\text{O}$  սխեմայի լուծման իզոթերմերը  $25^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $50^\circ$  և  $80^\circ$  տեմպերատուրներում (Ֆիգ. 1):
2. Ցույց է տրված, որ իզոթերմերի BR գծերի ուղղութամբ նստում է կուպրոքլորկալցիումական աղը  $\text{CaCuCl}_2$  բաղադրությամբ:
3. Ցույց է տրված, որ կուպրոքլորիդի լուծելիությունը զանազան քլորիդների և աղաթթվի լուծույթներում կախված է քլորիդի կատիոնի լիցքի խտությունից. վերջինի անման հետ ընկնում է կուպրոքլորիդի լուծելիությունը:
4. Լուծույթում առկա կուպրոկոմպլեքսային անիոնի բաղադրությունը արտածելու համար հաշվված են կոմպլեքս անիոնների ալոիվուրյան գործակիցները, ենթադրելով  $\text{CuCl}'_2$ ,  $\text{CuCl}''_2$  և  $\text{CuCl}'''_2$  բաղադրության իոններ:
5. Ցույց է տրված, որ  $\text{CuCl}'_2$  և  $\text{CuCl}''_2$  իոնների համար  $-\lg \gamma = f(\sqrt{\mu})$  ֆունկցիան ունի նորմալ ընթացք, իսկ  $\text{CuCl}'''_2$ -ի համար՝ ընթացքը նորմալ չէ:
6. Հաշվված են  $\text{CuCl}'_2$  և  $\text{CuCl}''_2$  իոնների անկայունության կոնստանտները՝  $K_{\text{CuCl}'_2} = 83,5 \times 10^{-6}$ , իսկ  $K_{\text{CuCl}''_2} = 7,5 \times 10^{-6}$ , որից հետևում է, որ քլորկալցիումական լուծույթներում երկրորդ իոնը շատ սվելի մեծ ստատիստիկական կշիռ ունի, քան առաջինը:
7. Քանի որ  $-\lg \gamma = f(\sqrt{\mu})$  անցնում է մինիմումով, ապա ենթադրվում է, որ լուծույթում այս դեպքում էլ ասոցված իոններ կան:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

1. О. А. Чалтыкян. ДАН Армянской ССР, 8, № 2, 63, 1948. 2. О. А. Чалтыкян. ДАН Армянской ССР, 8, № 4, 153, 1948. 3. St. v. Naray. Szabó u. Z. Szabó, Z. ph. Ch. 166, 228, 1933. 4. Морозов. Изв. АН СССР, ОХН, 6, 451, 1941. 5. Kreman u. Noss Monatsh, 33, 1205, 1912. 6. Landolt—Bornstein. Phys. Ch. Tab. 1, 123; 1 Erg. B. 68. 7. K. Hass u. K. Ellendk. Zs. Ph. Ch. (A) 162, 153, 1932.