

Л.Е. Воропаев, П.К. Рудько, И.М. Жарский

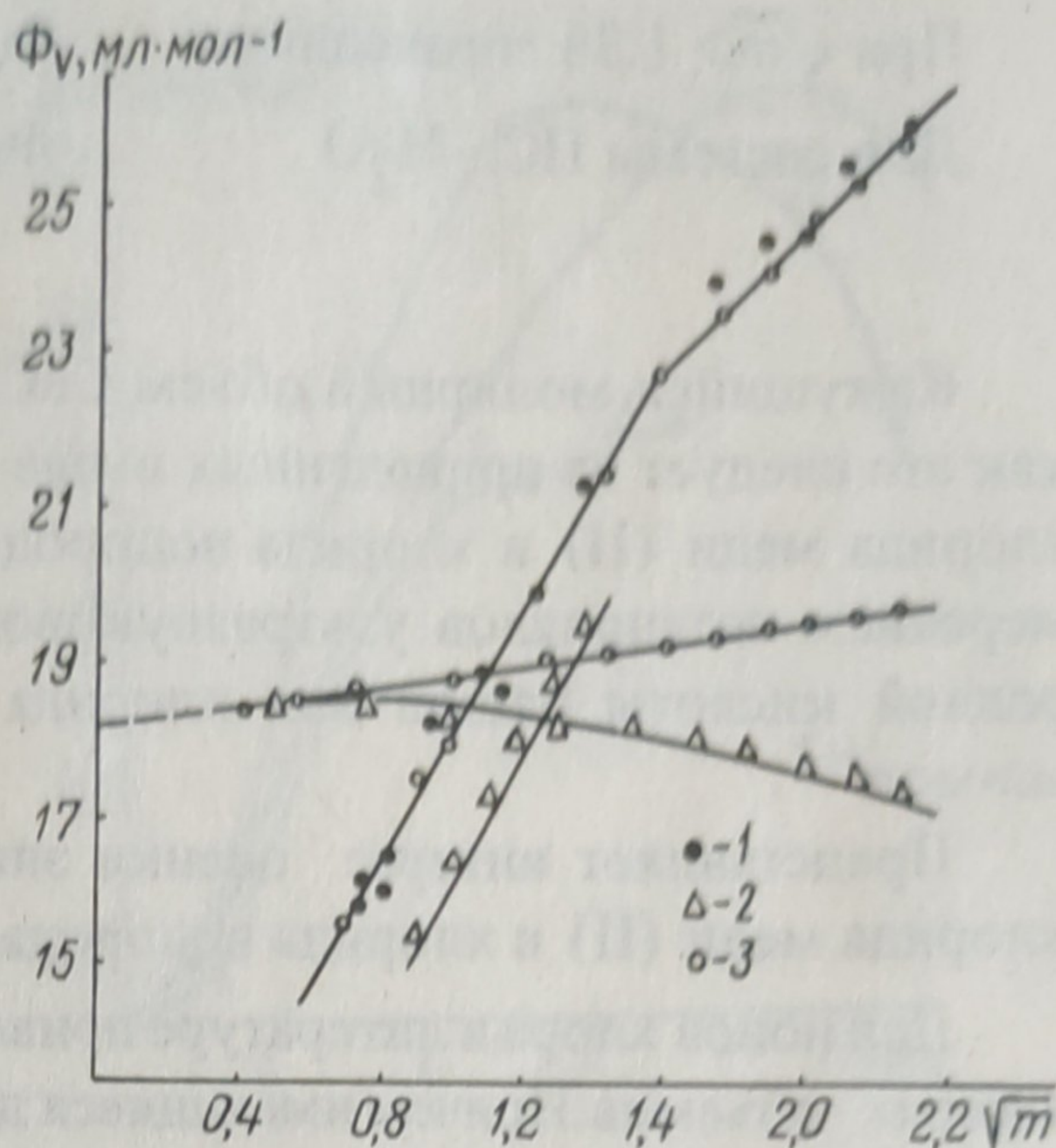
УДЕЛЬНЫЕ ОБЪЕМЫ РАСТВОРОВ ХЛОРИДОВ МЕДИ (II)

Настоящая работа посвящена изучению удельных объемов водных растворов хлоридов меди (II) и водорода и выяснению возможности применения к трехкомпонентной и бинарным системам правил аддитивности и Мессона—Рендалла—Россини.

Измерение удельных объемов растворов проводили пикнометрическим методом. Пикнометры имели объем около 70 мл, точность определения которого составляла $\pm 0,003$ мл. Результаты взвешивания приводили к пустоте с учетом необходимых поправок на изменение плотности воздуха [1]. Пикнометры калибровали по бидистиллированной воде, плотность которой принята равной $0,99707 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$ [2]. Среднеквадратичная погрешность определения удельного объема, рассчитанная по методике [3], составляла $+0,00004 \text{ мл} \cdot \text{г}^{-1}$ ($\alpha = 0,95$). Для приготовления растворов использовали хлорид меди (II) и хлористоводородную кислоту марки "ч.д.а.". Растворы для пикнометрических исследований готовили по весу.

Удельные объемы растворов системы $\text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ измерялись авторами работ [4–6]. Поскольку данные этих работ противоречивы, нами проведено повторное изучение удельных объемов названной системы. На рис. 1 приведе-

Рис. 1. Зависимость кажущихся молярных объемов хлорида меди (II) и хлорида водорода в бинарных системах от квадратного корня из концентрации при 25°C: 1, 2 — данные [2]; 3 — данные автора.



на зависимость кажущегося молярного объема хлорида меди (II) от квадратного корня из моляльной концентрации электролита, построенная по данным работ [4,5] и нашим результатам, а также представлена зависимость $\Phi_V = f(\sqrt{m})$ для системы $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$.

Расчеты кажущихся молярных объемов электролитов проводили по формуле

$$\Phi_V = \frac{(mM + 1000)V + 1000 v_0}{m}, \quad (1)$$

где m — моляльная концентрация раствора; M — молекулярная масса электролита; v_0 — удельный объем воды при 25°C.

Обращает на себя внимание тот факт (см. рис. 1), что зависимость кажущегося молярного объема хлорида водорода от корня квадратного из концентрации не подчиняется правилу Мессона—Рендалла—Россини [10], а величина

$\frac{d\Phi_V}{d\sqrt{m}}$ имеет отрицательное значение, что противоречит теории Дебая—Гюккеля [7].

Кажущиеся молярные объемы хлорида меди (II), рассчитанные по нашим данным, и результаты работы [4] хорошо согласуются между собой. Как следует из рис. 1, правило Мессона—Рендалла—Россини для хлорида водорода выполняется во всем концентрационном интервале. Зависимость кажущегося молярного объема хлорида меди (II) от квадратного корня из концентрации состоит из двух прямых, пересекающихся при концентрации электролита, отвечающей границе полной гидратации. Обработкой экспериментальных данных по МНК получены следующие уравнения зависимостей кажущегося молярного объема электролитов от концентрации:

$$\text{Для системы } \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O} \quad \Phi_V = 9,48 + 8,48\sqrt{m}, \quad (2)$$

$$\text{При } \sqrt{m} > 1,38 \text{ справедливо} \quad \Phi_V = 15,42 + 4,73 \sqrt{m}. \quad (3)$$

$$\text{Для системы HCl-H}_2\text{O} \quad \Phi_V = 18,14 + 0,72 \sqrt{m}. \quad (4)$$

Кажущийся молярный объем CuCl_2 и HCl при бесконечном разбавлении, как это следует из приведенных выше уравнений, составляет 9,48 и 18,14 для хлорида меди (II) и хлорида водорода соответственно. Цана и Егер [11] измерением потенциалов ультразвуковой вибрации в растворах хлористоводородной кислоты нашли для хлорида водорода величину Φ^0_V равной 18,1 мл·мол⁻¹.

Представляет интерес оценка значений кажущихся молярных объемов хлорида меди (II) и хлорида водорода по ионным составляющим.

Для ионов хлора в литературе приведено несколько значений парциальных ионных объемов. Причем имеющиеся данные группируются около двух величин, значительно различающихся между собой. В некоторых работах [11–13] приводятся значения парциального молярного объема иона хлора, близкие к 23,4 мл·мол⁻¹. Парциальный объем иона водорода в этих работах принимается равным 5,0–5,5 мл·мол⁻¹. Авторы работ [8,14] приводят для парциального молярного объема иона хлора и водорода величины 18,0 и 0,0 мл·мол⁻¹ соответственно. Значение кажущегося молярного объема хлорида водорода при бесконечном разбавлении, определенного по ионным составляющим, будет равно 18,0–18,4 мл·мол⁻¹, что близко к величине, найденной нами экспериментально. Оценка парциального объема иона меди (II) дает очень низкое отрицательное значение (–27 мл·мол⁻¹), что связано, очевидно, с протеканием процесса гидролиза.

Перейдем к рассмотрению объемных свойств системы $\text{CuCl}_2\text{--HCl--H}_2\text{O}$. При измерении давления паров воды и хлорида водорода над указанной системой нами показано [8], что она не подчиняется правилу Здановского. Поэтому представляет интерес рассмотреть возможность применения правила аддитивности к расчету удельных объемов. Расчет проводили по формуле весовых долей

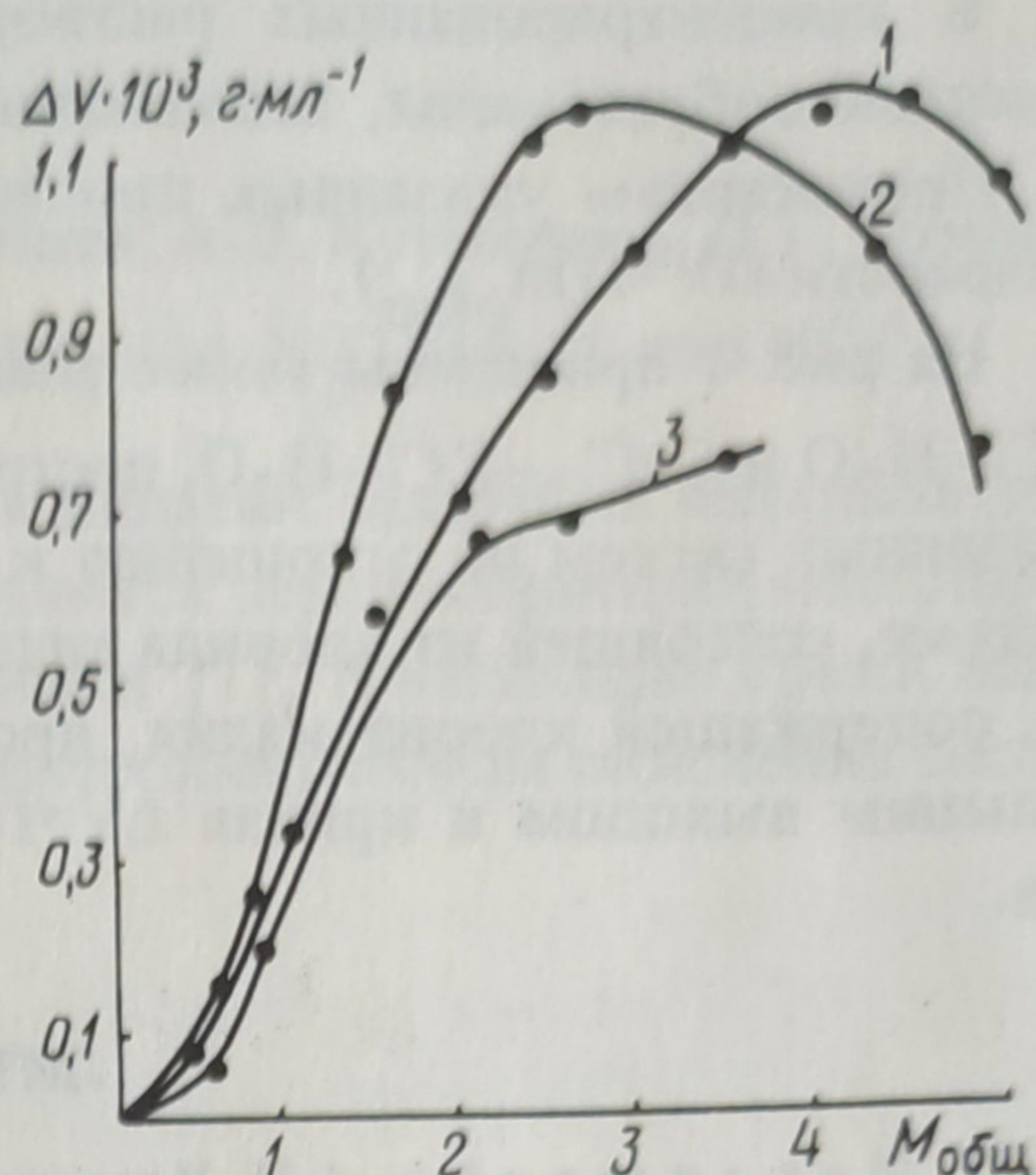
$$V_{\text{адд}} = \frac{V_1 g_1 + V_2 g_2}{g_1 + g_2}, \quad (5)$$

где V_1 и V_2 – удельные объемы бинарных растворов; g_1 и g_2 – навески растворов, смешением которых можно получить данную систему.

В табл. 1 представлены экспериментальные значения удельных объемов растворов системы $\text{CuCl}_2\text{--HCl--H}_2\text{O}$, полученных смешением изомолярных бинарных растворов $\text{CuCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{HCl--H}_2\text{O}$.

На рис. 2 приведена зависимость отклонения экспериментально определенных удельных объемов от соответствующих аддитивных величин как функция суммарной моляльности электролитов в системе. Видно, что с

Рис. 2. Зависимость величины отклонений (ΔV) удельных объемов, рассчитанных по правилу аддитивности и определенных экспериментально, от суммарной моляльности электролитов:
1 — $\text{CuCl}_2\text{--HCl--H}_2\text{O}$; 2 — $\text{CuCl}_2\text{--LiCl--H}_2\text{O}$; 3 — $\text{CuCl}_2\text{--KCl--H}_2\text{O}$.



увеличением концентрации электролитов величина отклонения (ΔV) возрастает и проходит через максимум. Положительное значение величины $\Delta V = V_{\text{адд}} - V_{\text{экс}}$ указывает на уменьшение объема раствора, наблюдаемого при смешении изомоляльных бинарных систем. Зависимость, представленная на рис. 2, может быть объяснена с учетом факторов, вызывающих перестройку структуры воды. Основными ответственными за это процессами являются, очевидно, перераспределение воды между катионами и комплексообразование. Направленность процесса перераспределения воды определяется теплотой гидратации катионов. Значительное различие в теплотах гидратации ионов меди и водорода должно привести к перераспределению воды в пользу ионов меди (II) и сжатию раствора, поскольку электрострикционный эффект, вызываемый ионом меди, выше, чем ионом водорода.

Табл. 1. Удельные объемы растворов и кажущиеся молярные объемы смеси электролитов системы $\text{CuCl}_2\text{--HCl--H}_2\text{O}$ при 25°C

$m, \frac{\text{мол}}{\text{кг. H}_2\text{O}}$	$V_{\text{экс}}, \text{мл/г}$	$V_{\text{адд}}, \text{мл/г}$	экс $\Phi_V, \text{мл/мол}$	$\Delta V \cdot 10^4$
0,4989	0,97000	0,97007	17,29	0,7
0,9977	0,94019	0,94052	18,28	3,3
1,4968	0,91438	0,91497	19,95	5,9
1,9953	0,89063	0,89123	20,75	7,0
2,4970	0,86898	0,86983	21,46	8,5
2,9933	0,84877	0,84976	21,94	9,9
3,4918	0,82997	0,83108	22,30	11,1
3,9906	0,81281	0,82395	22,66	11,4
4,4895	0,79685	0,79801	22,98	11,6
4,9855	0,78209	0,78314	22,23	10,5

В концентрированных растворах преобладающим становится эффект комплексообразования, вызывающий увеличение удельного объема раствора. Протеканием указанных процессов и объясняется наблюдаемый вид зависимости $\Delta V = f(m_{\text{общ}})$.

На рис. 1 приведены также аналогичные зависимости для систем $\text{CuCl}_2\text{--LiCl--H}_2\text{O}$ и $\text{CuCl}_2\text{--KCl--H}_2\text{O}$, построенные по данным работы [4]. Первая из указанных систем по отношению к изучаемому свойству ведет себя подобно системе, состоящей из хлорида меди (II), хлорида водорода и воды. В системе, содержащей хлорид калия, процесс комплексообразования протекает с большим выходом и кривая $\Delta V = f(m_{\text{общ}})$ расположена ближе к оси составов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ш а т е н ш т е й н А.И. Изотопный анализ воды. — М., 1957.
2. Плотности воды при температурах от 0 до 1000°C. ОСТ. ВКС 7283. — М., 1967.
3. С п и р и д о н о в В.П., Л о п а т к и н А.А. Математическая обработка физико-химических данных. — М., 1970. — 222 с.
4. К а р а п е т я н ц М.Х., В а с и л ь е в В.А., С а н а е в Е.С. Плотности, удельные и молярные объемы растворов, содержащих хлориды d-металлов IV периода при 25°C. — Деп., ВИНТИ, № 2606—74. Деп.
5. К у п р и к А.В., Т е р е ш к е в и ч Р о г о з и н с к а я Г.А. Структурные особенности растворов хлоридов элементов I группы в обычной и тяжелой воде. — Деп., ВИНТИ, № 2553—76/Деп.
6. К у п р и к А.В., Т е р е ш к е в и ч М.О., К о р о в и н а В.Г. Структурные особенности некоторых растворов солей меди. — ЖФХ, 1976, 50, № 6, с. 1582.
7. М и к у л и н Г.И. О некоторых методах расчетного определения плотности и теплоемкости смешанных растворов электролитов. — В сб.: Вопросы физической химии растворов электролитов. Л., 1968.
8. Л я щ е н к о А.К. Вопросы строения водных растворов электролитов. Сообщение 2. Объемные свойства растворов и их структура. — Изв. АН СССР. Сер. хим. наук, 1975, 2, с. 2631.
9. Давление пара в системе $\text{CuCl}_2\text{--HCl--H}_2\text{O}$ /Л.Е. В о р о п а е в, П.К. Р у д ь к о, Г.И. Н о в и к о в, И.М. Ж а р с к и й. Деп., ОНИИТЕХИМ, — Черкассы., № 2530—79/Деп.
10. R a n d a l l M., R o s s i n i F. Heat capacities in aqueous salt solutions. — J. Am. Chem. Soc., 1929, 51, No 2, p. 323.
11. Z a n a J e a g e r E. Determination of ionic partial molar volumes from ionic vibration potentials. — J. Phys. Chem., 1966, 70, No 13, p. 954.
12. M i l l e r o F.J. The partial molar volume of ions in various solvents. — J. Phys. Chem., 1969, 73, No 7, p. 2417.
13. H i r a t a F., A r a k a w a K. Molar volume of ions. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1973, 46, No 11, p. 3367.
14. F a j a n s K., J o h n s o n O. Apparent volumes of individual ions in aqueous solution. — J. Am. Chem. Soc., 1942, 64, No 1, p. 668.