

УДК 544.351.3

ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ СОЛЕЙ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ С ДВУХОСНОВНЫМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

© 2024 г. А.В. Леванов ^{а,*}, А.Э. Чуканова ^б, О.Я. Исайкина ^а

^а Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

^б Филиал МГУ им. М.В. Ломоносова в г. Баку, Азербайджан

*E-mail: levanov@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 30.06.2023

После доработки 23.07.2023

Принята к публикации 25.07.2023

Предложен метод определения произведения растворимости (ПР) малорастворимых солей меди (II) путем минимизации функционала расхождения между экспериментальной и расчетными кривыми осадительного потенциометрического титрования с медным индикаторным электродом. Метод основан на том, что произведение растворимости является параметром расчетной кривой, а минимум функционала расхождения наблюдается в ближайшей окрестности истинного значения ПР. Определены значения произведения растворимости оксалата и тартрата меди (II) в воде при температуре 21–22 °С.

Ключевые слова: произведение растворимости, потенциометрическое титрование, минимизация функционала невязки, оксалат меди (II), тартрат меди (II).

DOI: 10.31857/S0044453724030065, EDN: QQBOMT

ВВЕДЕНИЕ

Медь является распространенным биологически активным элементом, а ее соединения, в том числе соли двухвалентной меди с органическими кислотами, широко используются в различных областях деятельности человека. В частности, медные соли находят применение в качестве лекарственных препаратов и биологически активных добавок, удобрений, ядохимикатов, катализаторов и их прекурсоров, компонентов гальванических растворов и пр. При использовании соединений меди в различных областях возникает задача предсказания их растворимости. Кроме того, сведения о растворимости необходимы при разработке процессов получения медных солей методом осаждения из растворов.

Одной из характеристик растворимости соли является *произведение растворимости* — константа равновесия процесса растворения — ионизации [1–3]. Для солей двухвалентной

меди с двухосновными карбоновыми кислотами в литературе можно найти оценки произведений растворимости только оксалата и тартрата, причем данные различных публикаций могут существенно различаться, так что задача нахождения достоверных значений остается открытой.

Перспективным методом определения произведения растворимости малорастворимой соли является осадительное потенциометрическое титрование с индикаторным электродом, изготовленным из металла этой соли. Однако применение данного метода представлено в литературе практически только для солей серебра [4]. Обработка результатов титрования описана для частного случая, когда индикаторный электрод может рассматриваться как электрод 1-го рода — до точки эквивалентности и 2-го рода — после нее [4]. В общем случае на растворимость и ионный состав растворов существенное влияние оказывает комплексообразование, которое особенно характерно для солей меди с двухосновными карбоновыми кислотами. Поэтому для

корректной обработки данных осадительного потенциометрического титрования необходим расчет равновесного состава титруемых растворов с учетом не только осадкообразования, но и комплексообразования и кислотно-основных равновесий.

Целью настоящей работы является разработка общего метода обработки результатов осадительного потенциометрического титрования с медным индикаторным электродом для нахождения произведения растворимости солей двухвалентной меди и определение произведения растворимости оксалата и тартрата меди (II).

МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И РАСЧЕТА

В ходе работы выполняли титрование раствора нитрата меди (II) растворами щавелевой кислоты, гидротартрата натрия или тартрата натрия калия, а также гидрофталата калия. В последнем случае осадок не образуется; данные этих экспериментов использовались для проверки методики теоретического расчета кривой титрования. Титрование проводили в стеклянном стакане объемом 100 мл при комнатной температуре 21–22 °С. В него помещали 30 мл раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и погружали хлорсеребряный электрод сравнения (ЭВЛ-1М3.1, заполненный раствором KCl , насыщенным при 20 °С) и медный индикаторный электрод. При перемешивании добавляли из бюретки титрант порциями по 1 мл. После добавления одной порции ждали 3–4 мин и регистрировали значение ЭДС. ЭДС измеряли с помощью мультиметра UT71C, работающего в режиме милливольтметра (внутреннее сопротивление 2.5 ГОм). Медный электрод представлял собой проволоку из электротехнической меди. Перед титрованием ее очищали погружением в концентрированную азотную кислоту и затем промывали дистиллированной водой.

pH титруемого раствора измеряли с помощью pH-метра-иономера «Эксперт-001» со стеклянным электродом ЭСК-10601/7 и хлорсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1М3.1. Калибровку прибора проводили ежедневно перед началом работы.

Использовали реактивы: щавелевая кислота дигидрат $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ «х.ч.», винная кислота $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ «ч.» (природный правовращающий стереоизомер), калий натрий виннокислый

тетрагидрат $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ «ч.» (природный правовращающий стереоизомер), калий орто-фталевокислый кислый $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$ (стандарт-титр для pH-метрии), гидроксид натрия (стандарт-титр 0.1 или 0.25 М в полиэтиленовых ампулах), азотная кислота 65% «х.ч.», нитрат меди тригидрат $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ «ч.».

Исходный 0.5 М раствор нитрата меди (II) готовили растворением 12.1 г $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде в мерной колбе на 100 мл. Для предотвращения гидролиза ионов меди Cu^{2+} в колбу прибавляли также азотную кислоту; ее концентрация в растворе составляла 0.01 М. Рабочие растворы для титрования готовили разбавлением исходного раствора.

В качестве титрантов использовали растворы 0.1 М щавелевой кислоты, 0.2–0.5 М гидротартрата натрия $\text{NaC}_4\text{H}_5\text{O}_6$, 0.12 М тартрата натрия калия $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, 0.25 М гидрофталата калия $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$. Растворы гидротартрата готовили смешением равных мольных количеств винной кислоты и NaOH в мерной колбе.

Получаемый в результате титрования осадок характеризовали методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием, полученное вещество высушивали при комнатной температуре и влажности в течение суток. Регистрация спектров КР проводилась с помощью спектрометра Horiba Jobin Yvon HR 800 UV (дифракционная решетка 300 шт./мм). Образец располагался под объективом микроскопа, для возбуждения спектров применялось излучение ионного аргонового лазера с длиной волны 514.53 нм.

Равновесный состав титруемых растворов определяли путем решения системы алгебраических уравнений, составленной из выражений констант равновесия процессов комплексообразования, кислотной диссоциации и растворения, уравнений материального баланса по анионам органических кислот и ионам меди и условия электронейтральности. Для решения использовали программу Maple и ее функцию *solve* [5] при условии, что корни системы должны быть положительными действительными числами.

В растворах, исследованных в настоящей работе, ионная сила могла достигать 0.5 М. Поэтому для оценки коэффициентов активности ионов использована формула Дэвиса [6, 7]:

Таблица 1. Реакции, включенные в расчет равновесного состава титруемых растворов

№	Реакция	Выражение константы равновесия	$\lg_{10} K$ (25 °C, I = 0) [9]
1	$H_2Ox \rightleftharpoons H^+ + HOx^-$	$K_1 = \frac{[H^+][HOx^-] \cdot \gamma_1^2}{[H_2Ox]}$	-1.252
2	$HOx^- \rightleftharpoons H^+ + Ox^{2-}$	$K_2 = \frac{[H^+][Ox^{2-}] \cdot \gamma_2}{[HOx^-]}$	-4.266
3	$Cu^{2+} + Ox^{2-} \rightleftharpoons CuOx$	$K_3 = \frac{[CuOx]}{[Cu^{2+}][Ox^{2-}] \cdot \gamma_2^2}$	6.23
4	$CuOx + Ox^{2-} \rightleftharpoons CuOx_2^{2-}$	$K_4 = \frac{[CuOx_2^{2-}]}{[CuOx][Ox^{2-}]}$	4.00
5	$H_2Tar \rightleftharpoons H^+ + HTar^-$	$K_5 = \frac{[H^+][HTar^-] \cdot \gamma_1^2}{[H_2Tar]}$	-3.036
6	$HTar^- \rightleftharpoons H^+ + Tar^{2-}$	$K_6 = \frac{[H^+][Tar^{2-}] \cdot \gamma_2}{[HTar^-]}$	-4.366
7	$2Cu^{2+} + 2Tar^{2-} \rightleftharpoons Cu_2Tar_2$	$K_7 = \frac{[CuTar]^2}{[Cu^{2+}]^2[Tar^{2-}]^2 \cdot \gamma_2^4}$	$2 \cdot 3.97 + 3.7 = 11.64$
8	$Cu^{2+} + HTar^- \rightleftharpoons CuTarH^+$	$K_8 = \frac{[CuTarH^+]}{[Cu^{2+}][HTar^-] \cdot \gamma_2}$	2.25
9	$H_2Phthal \rightleftharpoons H^+ + HPhthal^-$	$K_9 = \frac{[H^+][HPhthal^-] \cdot \gamma_1^2}{[H_2Phthal]}$	-2.950
10	$HPhthal^- \rightleftharpoons H^+ + Phthal^{2-}$	$K_{10} = \frac{[H^+][Phthal^{2-}] \cdot \gamma_2}{[HPhthal^-]}$	-5.408
11	$Cu^{2+} + Phthal^{2-} \rightleftharpoons CuPhthal$	$K_{11} = \frac{[CuPhthal]}{[Cu^{2+}][Phthal^{2-}] \cdot \gamma_2^2}$	4.04
12	$Cu^{2+} + HPhthal^- \rightleftharpoons CuPhthalH^+$	$K_{12} = \frac{[CuPhthalH^+]}{[Cu^{2+}][HPhthal^-] \cdot \gamma_2}$	1.75
13	$Cu^{2+} + 2Phthal^{2-} \rightleftharpoons CuPhthal_2^{2-}$	$K_{13} = \frac{[CuPhthal_2^{2-}]}{[Cu^{2+}][Phthal^{2-}]^2 \cdot \gamma_2^2}$	5.3

$$\log_{10} \gamma_i = -z_i^2 \cdot 0.51 \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.2I \right), \quad (1)$$

где z_i – зарядовое число иона, I – ионная сила раствора. Ее особенностью является то, что в одном и том же растворителе и при постоянной температуре коэффициент активности иона определяется только зарядом. Несмотря на это, формула Дэвиса обеспечивает приемлемую точность: отмечается [7, 8], что вычисленные с ее помощью среднеионные коэффициенты

активности при ионной силе до 0.5 М отличаются от экспериментальных не более чем на 8%. В соответствии с формулой Дэвиса, в настоящей работе коэффициенты активности всех однозарядных ионов обозначены γ_1 , двухзарядных ионов – γ_2 . Коэффициенты активности нейтральных молекул принимали равными единице.

Значения констант устойчивости комплексов меди и констант диссоциации двухосновных карбоновых кислот брали из справочника [9], где они приведены для температуры

25 °С. Пересчет констант на температуру проведения экспериментов настоящей работы 21–22 °С не выполняли, поскольку соответствующая поправка, как правило, незначительна. Действительно, даже если энтальпия реакции составляет 20 кДж/моль, то при переходе от 21 к 25 °С величина $\delta(\lg_{10} K) < 0.05$, однако в большинстве случаев и энтальпия, и поправка существенно меньше. Если в справочнике [9] константы были даны для ненулевого значения ионной силы, то их пересчитывали к $I = 0$ с помощью формулы Дэвиса (1).

Реакции, учтенные в расчетах, и значения констант равновесия представлены в табл. 1. Все концентрации выражены в моль/л (М). Аббревиатуры Ох, Phthal, Tar обозначают соответственно как оксалатный C_2O_4 , фталатный $C_8H_4O_4$ и тартратный $C_4H_4O_6$ фрагменты молекул органических кислот без атомов водорода двух карбоксильных групп. Также для этих фрагментов использовано общее обозначение L (лиганд). Выражения констант выписаны с учетом того, что согласно формуле Дэвиса (1) коэффициенты активности ионов с одинаковой абсолютной величиной заряда имеют одно и то же значение. Следует отметить, что в системе Cu^{2+} – тартрат в принципе возможно образование большого числа различных комплексных соединений. Однако литературные данные [10] и результаты наших расчетов показывают, что при значениях $pH < 4$, которые реализовывались при титровании в настоящей работе, достаточно учитывать только два комплекса – $CuTarH^+$ и Cu_2Tar_2 .

Если происходит образование осадка дикарбоксилата меди (II), то дополнительно необходимо учитывать реакцию растворения – ионизации $CuL(тв.) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq.) + L^{2-}(aq.)$ с константой равновесия $PP_{CuL} = [Cu^{2+}] [L^{2-}] \gamma_2^2$ (PP – произведение растворимости).

Запишем системы алгебраических уравнений для расчета равновесного состава титруемых растворов. Используем обозначения:

$$C_{Cu} = \frac{C_{Cu}^o V_{Cu}^o}{V_{Cu}^o + V_L} \quad -$$

общее количество меди в системе, отнесенное к ее объему;

$$C_L = \frac{C_L^o V_L}{V_{Cu}^o + V_L} \quad -$$

общее количество оксалата, тартрата или фталата, отнесенное к объему системы;

$$C_{NO_3^-} = \frac{2C_{Cu}^o V_{Cu}^o + C_{HNO_3}^o V_{Cu}^o}{V_{Cu}^o + V_L} \quad -$$

общая концентрация нитрата; $n(CuL, тв.)$ – число моль осадка дикарбоксилата меди.

Здесь C_{Cu}^o и $C_{HNO_3}^o$ – исходные концентрации ионов меди (II) и азотной кислоты в растворе для титрования, V_{Cu}^o , мл – исходный объем этого раствора, C_L^o – концентрация щавелевой кислоты, тартрата, гидротартрата или гидрофталата в титранте, V_L , мл – объем прибавленного титранта.

При титровании щавелевой кислотой система уравнений содержит выражения констант равновесия № 1–4 (табл. 1), уравнения материального баланса по меди и оксалату:

$$\begin{aligned} C_{Cu} &= [Cu^{2+}] + [CuOx] + [CuOx_2^{2-}], \\ C_{Ox} &= [H_2Ox] + [HOx^-] + [Ox^{2-}] + \\ &+ [CuOx] + 2 \cdot [CuOx_2^{2-}], \end{aligned}$$

и условие электронейтральности:

$$\begin{aligned} [H^+] + 2 \cdot [Cu^{2+}] &= [HOx^-] + \\ &+ 2 \cdot [Ox^{2-}] + 2 \cdot [CuOx_2^{2-}] + C_{NO_3^-}. \end{aligned}$$

Если происходит образование осадка, то система дополняется уравнением:

$$PP_{CuOx} = [Cu^{2+}] \cdot [Ox^{2-}] \cdot \gamma_2^2,$$

а уравнения материального баланса принимают вид:

$$\begin{aligned} C_{Cu} &= \frac{1000 \cdot n(CuOx, тв)}{V_{Cu}^o + V_{Ox}} + [Cu^{2+}] + \\ &+ [CuOx] + [CuOx_2^{2-}], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_{Ox} &= \frac{1000 \cdot n(CuOx, тв)}{V_{Cu}^o + V_{Ox}} + [H_2Ox] + [HOx^-] + \\ &+ [Ox^{2-}] + [CuOx] + 2[CuOx_2^{2-}]. \end{aligned}$$

При титровании тартратом или гидротартратом система уравнений включает выражения констант равновесия № 5–8 (табл. 1), уравнения материального баланса и электронейтральности:

$$C_{\text{Cu}} = [\text{Cu}^{2+}] + 2[\text{Cu}_2\text{Tar}_2] + [\text{CuTarH}^+],$$

$$C_{\text{Tar}} = [\text{H}_2\text{Tar}] + [\text{HTar}^-] + [\text{Tar}^{2-}] +$$

$$+ [\text{CuTarH}^+] + 2[\text{Cu}_2\text{Tar}_2],$$

$$[\text{H}^+] + 2[\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuTarH}^+] + C_{\text{Na}^+} + C_{\text{K}^+} =$$

$$= [\text{HTar}^-] + 2[\text{Tar}^{2-}] + C_{\text{NO}_3^-}.$$

В случае образования осадка в систему прибавляется уравнение:

$$\text{PR}_{\text{CuTar}} = [\text{Cu}^{2+}][\text{Tar}^{2-}]\gamma_2^2$$

и используются преобразованные условия материального баланса:

$$C_{\text{Cu}} = \frac{1000 \cdot n(\text{CuTar, ТВ})}{V_{\text{Cu}}^\circ + V_{\text{Tar}}} + [\text{Cu}^{2+}] +$$

$$+ 2[\text{Cu}_2\text{Tar}_2] + [\text{CuTarH}^+],$$

$$C_{\text{Tar}} = \frac{1000 \cdot n(\text{CuTar, ТВ})}{V_{\text{Cu}}^\circ + V_{\text{Tar}}} + [\text{H}_2\text{Tar}] + [\text{HTar}^-] +$$

$$+ [\text{Tar}^{2-}] + [\text{CuTarH}^+] + 2[\text{Cu}_2\text{Tar}_2].$$

При титровании гидрофталатом в систему входят выражения констант № 9–13 и условия материального баланса и электронейтральности:

$$C_{\text{Cu}} = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuPhthal}] +$$

$$+ [\text{CuPhthalH}^+] + [\text{CuPhthal}_2^{2-}],$$

$$C_{\text{Phthal}} = [\text{H}_2\text{Phthal}] + [\text{HPhthal}^-] + [\text{Phthal}^{2-}] +$$

$$+ [\text{CuPhthalH}^+] + [\text{CuPhthal}] + 2[\text{CuPhthal}_2^{2-}],$$

$$[\text{H}^+] + 2[\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuPhthalH}^+] + C_{\text{K}^+} =$$

$$= [\text{HPhthal}^-] + 2[\text{Phthal}^{2-}] +$$

$$+ 2[\text{CuPhthal}_2^{2-}] + C_{\text{NO}_3^-}.$$

Концентрации катионов калия и натрия в вышеприведенных уравнениях определялись следующим образом: при титровании тартрамом калия натрия $C_{\text{Na}^+} = C_{\text{K}^+} = C_{\text{Tar}}$, при титровании гидротартрамом натрия $C_{\text{Na}^+} = C_{\text{Tar}}$, $C_{\text{K}^+} = 0$, при титровании гидрофталатом калия $C_{\text{K}^+} = C_{\text{Phthal}}$.

Сначала решали систему уравнений в отсутствие осадка. На основе полученных концентраций проверяли условие образования осадка:

$$[\text{Cu}^{2+}][\text{L}^{2-}] > \text{PR}_{\text{CuL}} / \gamma_2^2.$$

Если оно выполнялось, первоначальное решение отбрасывали и решали систему с добавлением уравнения произведения растворимости и с соответствующими условиями материального баланса. В результате получали концентрации всех частиц, включенных в расчет, в том числе ионов Cu^{2+} , а также число молей осадка, если он образовывался. Эти действия выполняли для каждой точки кривой титрования.

ЭДС гальванического элемента определяли с учетом того, что на медном электроде устанавливается равновесие $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$ [11], причем концентрация ионов Cu^{2+} может либо быть свободно варьируемой переменной, либо определяться равновесиями с участием других ионов. Находили разность между потенциалами медного электрода в растворе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с добавлением варьируемого объема титранта ($V_L = 1 - 25$ мл) и того же электрода в растворе без прибавления титранта ($V_L = 0$). Разность выражается формулой:

$$\Delta E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot \gamma_2}{C_{\text{Cu}}^\circ \cdot \gamma_{2,0}}.$$

Концентрацию ионов Cu^{2+} и коэффициенты активности брали из результатов расчета равновесного состава титруемого раствора. Теоретическую ЭДС гальванического элемента при различных значениях V_L вычисляли по формуле:

$$E_{\text{расч}} = E_0 + \Delta E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot \gamma_2}{C_{\text{Cu}}^\circ \cdot \gamma_{2,0}},$$

где E_0 – экспериментальное значение ЭДС в начальном растворе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ без прибавления титранта. Вычисления осуществляли для $V_L = 1 - 25$ мл с шагом 1 мл и таким образом получали расчетную кривую титрования.

В присутствии осадка дикарбоксилата меди расчетные величины активности ионов Cu^{2+} и ЭДС элемента являются функциями от значения произведения растворимости: $E_{\text{расч}} = E_{\text{расч}}(\text{PR})$. Если используемое в расчетах значение PR является истинным, то при условии идеальной точности экспериментальных данных экспериментальные и расчетные ЭДС должны быть равны друг другу: $E_{\text{экс}} = E_{\text{расч}}$. Если величина PR не совпадает с истинным значением, то $E_{\text{экс}}$ и $E_{\text{расч}}$ различаются. Из этого следует, что оценку истинного значения произведения

растворимости можно найти из условия минимума функционала расхождения между расчетной и экспериментальной кривыми титрования:

$$\Phi(PP) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [E_{\text{эксп},i} - E_{\text{расч},i}(PP)]^2 \rightarrow \min. \quad (2)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При титровании раствора меди (II) (исходный состав 0.05 М $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + 0.001 М HNO_3) раствором 0.25 М *o*-гидрофталата калия осадок не выпадает. Это согласуется с литературными данными [12, 13] о растворимости *орто*-фталата меди (II) в воде. При этом экспериментальная кривая титрования хорошо соответствует расчетной, полученной на основе справочных данных о константах устойчивости растворимых фталатных комплексов меди и без учета возможности образования осадка (рис. 1). Это подтверждает правильность нашего метода расчета кривой потенциометрического титрования.

В системе Cu^{2+} – оксалат осадок оксалата меди (II) образуется даже в сильноокислой среде, при титровании раствора 0.05 М $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + HNO_3 раствором 0.1 М щавелевой кислоты. Это свидетельствует о малой величине произведения растворимости CuC_2O_4 . В предшествующих работах [14, 15] достоверно установлено, что осажденный оксалат меди, образующийся при взаимодействии растворов солей меди (II) с щавелевой кислотой или оксалатами, не содержит кристаллизационной воды.

На рис. 2 показан пример экспериментальной кривой титрования вместе с соответствующими расчетными кривыми для разных значений $\text{PP}_{\text{CuC}_2\text{O}_4}$. Для условий титрования, указанных на рис. 2, был построен функционал (2) (рис. 3). Его минимум достигается при $\lg_{10} \text{PP}_{\text{CuC}_2\text{O}_4} = -10.05$; таким образом, эта величина является оптимальной оценкой $\lg_{10} \text{PP}_{\text{CuC}_2\text{O}_4}$ на основе данных рис. 2. Значения произведения растворимости оксалата меди, найденные аналогичным образом из других экспериментов, представлены в табл. 2.

По данным табл. 2, среднее значение $\lg_{10} \text{PP}_{\text{CuC}_2\text{O}_4} = -10.2 \pm 0.3$ (21 – 22 °С). Оно хорошо согласуется с величинами $\lg_{10} \text{PP}_{\text{CuC}_2\text{O}_4} = -10 \pm 1$ [16], -9.35 ± 0.25 [17] (298 К), вычисленными

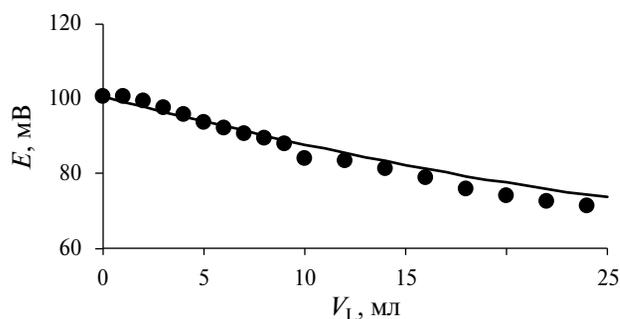


Рис. 1. Экспериментальная (точки) и расчетная (линия) кривые титрования 30 мл раствора 0.05 М $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + 0.001 М HNO_3 раствором 0.25 М гидрофталата калия.

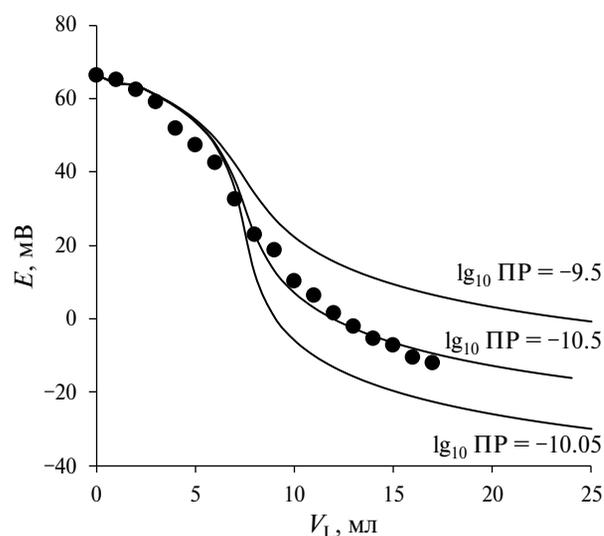


Рис. 2. Пример экспериментальной и расчетных кривых титрования при различных значениях PP в системе Cu^{2+} – оксалат. Условия эксперимента: 30 мл раствора 0.025 М $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + 0.1 М HNO_3 титруют раствором 0.1 М щавелевой кислоты.

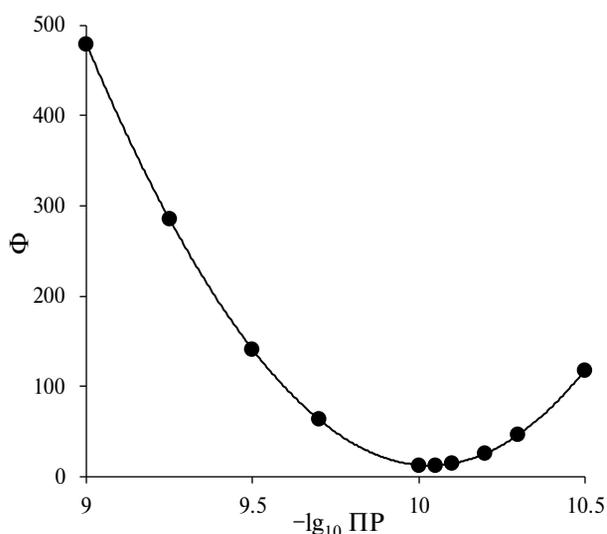
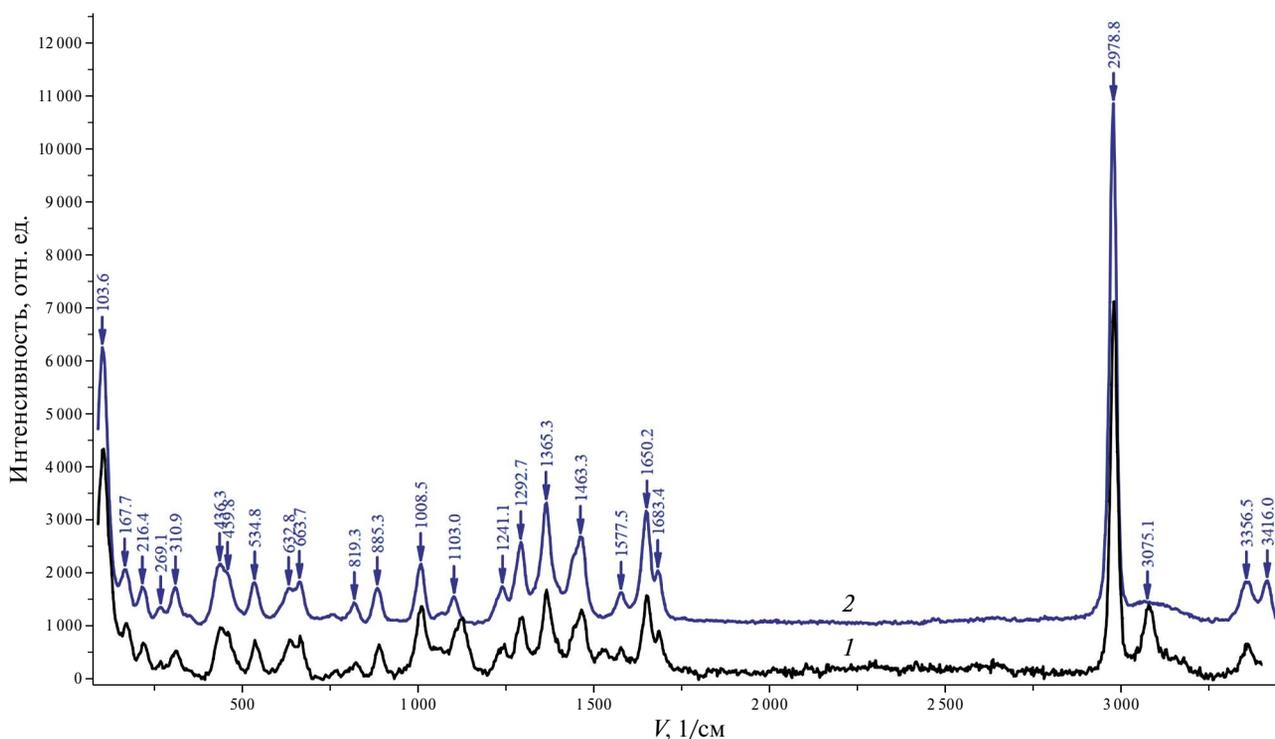


Рис. 3. Зависимость функционала расхождения расчетных и экспериментальных данных (2) от значения $\lg_{10} \text{PP}_{\text{CuC}_2\text{O}_4}$ в системе Cu^{2+} – оксалат. Условия эксперимента те же, что указаны в подписи к рис. 2.

Таблица 2. Условия титрования в системе Cu^{2+} – оксалат и найденные значения $\lg_{10} \text{ПР}_{\text{CuC}_2\text{O}_4}$

$V_{\text{Cu}}, \text{мл}$	$C_{\text{Cu}}, \text{М}$	$C_{\text{HNO}_3}, \text{М}$	$C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}, \text{М}$	$-\lg_{10} \text{ПР}_{\text{CuC}_2\text{O}_4}$ при $\Phi = \Phi_{\text{min}}$
30	0.025	0.1	0.1	10.05
30	0.025	0.5	0.1	10.0
30	0.025	0.19	0.1	10.5
30	0.025	0.33	0.1	10.5
30	0.025	0.67	0.1	10.0
30	0.025	0	0.1	10.4

**Рис. 4.** Спектры комбинационного рассеяния осадков в системе Cu^{2+} – тарtrat, полученных при взаимодействии растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и тарtrата калия натрия (спектр 1) или гидротарtrата натрия (спектр 2); подробнее см. в тексте.

из справочных значений энергии Гиббса реакции растворения – ионизации $\text{CuC}_2\text{O}_4(\text{тв.}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{ж.}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{ж.})$, а также с результатом $\lg_{10} \text{ПР}_{\text{CuC}_2\text{O}_4} = -10.6 \pm 0.4$ нашей предшествующей работы [14] (298 К). В отличие от настоящего исследования, в статье [14] в качестве титранта использовался раствор оксалата калия. Обработка результатов выполнялась на основе представления медного электрода как электрода 1-го рода до точки эквивалентности и 2-го рода после нее, комплексообразование учитывалось с помощью эмпирических поправок.

В оригинальной [18, 19] и справочной [20] литературе можно найти значения $\lg_{10} \text{ПР}_{\text{CuC}_2\text{O}_4} =$

$= -7.5, -7.9$, которые, по нашему мнению, являются неправильными. Действительно, в статье [19] для расчета ПР используются значения ЭДС в окрестности точки эквивалентности, где при малой концентрации потенциал-определяющих ионов ЭДС определяется побочными электродными реакциями и не учитывается комплексообразование. В статье [18] методика нахождения ПР не описана, в справочнике [20] источник информации не указан. Согласие нашего значения $\text{ПР}_{\text{CuC}_2\text{O}_4}$ с надежными литературными данными [14, 16, 17] подтверждает правильность метода определения произведения растворимости, описанного в настоящей работе.

Таблица 3. Условия титрования в системе Cu^{2+} – тартрат и найденные значения $\lg_{10} \text{PP}_{\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}$

V_{Cu}° , мл	C_{Cu}° , М	$C_{\text{HNO}_3}^{\circ}$, М	C_{Tar}° , М	$-\lg_{10} \text{PP}$ при $\Phi = \Phi_{\text{min}}$
30	0.067	0.0003	0.4 ($\text{NaC}_4\text{H}_5\text{O}_6$)	7.25
30	0.067	0.0003	0.4 ($\text{NaC}_4\text{H}_5\text{O}_6$)	7.25
30	0.05	0.0002	0.3 ($\text{NaC}_4\text{H}_5\text{O}_6$)	7.25
30	0.033	0.0001	0.2 ($\text{NaC}_4\text{H}_5\text{O}_6$)	7.0
30	0.067	0.0003	0.4 ($\text{NaC}_4\text{H}_5\text{O}_6$)	7.25
30	0.083	0	0.5 ($\text{NaC}_4\text{H}_5\text{O}_6$)	7.35
31	0.026	0.008	0.12 ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$)	7.5
31	0.027	0.008	0.12 ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$)	7.25

В системе Cu^{2+} – тартрат в сильноокислой среде осадок не выпадает. Поэтому в качестве титрантов использовали растворы тартрата калия натрия или гидротартрата натрия. В наших экспериментах осадок выпадал при $\text{pH} > 1.8$, а вообще величина pH при титровании не превышала 3.8, что исключало соосаждение гидроксида меди [21].

На рис. 4 показаны спектры КР осадков, образующихся при взаимодействии растворов 0.026 М $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + 0.008 М HNO_3 и 0.12 М тартрата калия натрия (1), а также растворов 0.067 М $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + 0.0003 М HNO_3 и 0.4 М гидротартрата натрия (2). Из литературы [22, 23] известно, что при взаимодействии растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и тартрата калия натрия выпадает осадок тригидрата тартрата меди $\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; таким образом, спектр (1) отвечает этому соединению. Характерные сигналы в области $3100\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$ в спектре (1) отвечают валентным колебаниям O--H в кристаллизационной воде [24], что подтверждает образование кристаллогидрата. Спектр (2) практически идентичен спектру (1), следовательно, при взаимодействии растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и гидротартрата натрия также образуется $\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

На рис. 5 показаны примеры экспериментальной и расчетных кривых титрования в системе Cu^{2+} – тартрат для одних и тех же условий эксперимента; по данным рис. 5, оптимальная величина $\lg_{10} \text{PP}_{\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} = -7.25$. Значения произведения растворимости тригидрата тартрата меди, определенные методом минимизации функционала (2) на основе всех экспери-

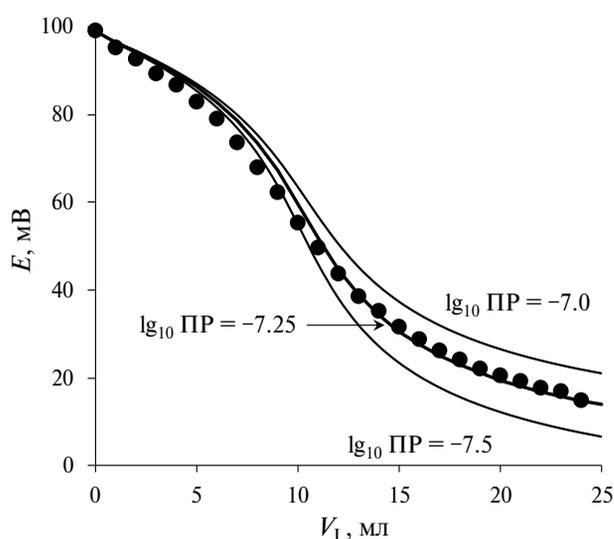


Рис. 5. Пример экспериментальной и расчетных кривых титрования при различных значениях PP в системе Cu^{2+} – тартрат. Условия эксперимента: 30 мл раствора 0.05 М $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + 0.0002 М HNO_3 титруют раствором 0.3 М гидротартрата Na .

ментов в системе Cu^{2+} – тартрат, представлены в табл. 3. На основе табл. 3 средняя величина $\lg_{10} \text{PP}_{\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} = -7.26 \pm 0.12$ (21–22 °С). Следует отметить, что это значение относится к соли природного правовращающего стереоизомера винной кислоты.

Согласно доступной нам информации, в литературе до сих пор не было приведено корректных данных о произведении растворимости тартрата меди (II) (на основе правовращающего стереоизомера). В работе [25] получена оценка произведения растворимости тартрата меди $\lg_{10} \text{PP} = -3.2$ (24 °С), но этот

результат — ошибочный, поскольку при его расчете концентрация ионов Cu^{2+} принималась равной общей концентрации Cu в насыщенном растворе тартрата меди. В действительности в подобных растворах значительная доля меди существует в виде различных тартратных комплексов, а не «свободного» иона Cu^{2+} (данная работа; [10]). В справочнике [26] для тартрата меди приводится значение $\lg_{10} \text{ПР} = -3.4$ (20°C), источник данных не указан. В работе [27] по данным протонной магнитной релаксации найдена величина $\lg_{10} \text{ПР} = -6.9$ (25°C) для тартрата меди, образованного *dl*-винной кислотой. Следует отметить, что в работах [25, 27] не указано содержание в осажденном тартрате меди кристаллизационной воды.

Тщательное и до сих пор актуальное исследование растворимости тартрата меди (II) в зависимости от температуры предпринято в работе [28]. При температуре менее 55°C твердая фаза представляет собой тригидрат $\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; общее содержание меди в насыщенном растворе составляет 2.0×10^{-3} М при 20°C , 3.3×10^{-3} М при 25°C [28]. Однако напрямую рассчитать величину произведения растворимости из данных [28] нельзя, так как действительные концентрации ионов Cu^{2+} и Tar^{2-} могут быть существенно меньше общей концентрации меди вследствие комплексообразования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе предложен метод определения произведения растворимости солей меди (II) с дикарбоновыми кислотами, основанный на сравнении расчетных и экспериментальных кривых осадительного потенциометрического титрования с медным индикаторным электродом. Вычисление расчетной кривой основывается на оценке действительной концентрации ионов Cu^{2+} в титруемом растворе с учетом не только процесса образования осадка, но и комплексообразования и кислотно-основных равновесий. Произведение растворимости является параметром расчетной кривой, а оценку его истинного значения находят из условия минимизации функционала расхождения между экспериментальной и расчетными кривыми титрования. Выполнено потенциометрическое титрование растворов солей Cu^{2+} растворами щавелевой кислоты, тартрата K Na , гидротартрата Na , гидрофталата K .

Обнаружено образование осадков оксалата (безводная соль) и тригидрата тартрата меди (II). В системе Cu^{2+} — фталат осадок не образуется. Определены достоверные значения произведения растворимости оксалата и тартрата меди (II).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания «Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ», с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nernst W.* // *Z. Phys. Chem.* 1889. В. 4U. № 1. P. 372.
2. *Капустинский А.Ф.* // *Журн. прикл. химии.* 1943. Т. 16. № 2. С. 50.
3. *Коробов М.В.* Производство активностей / В кн.: *Химическая энциклопедия.* Т. 4. М.: Большая российская энциклопедия, 1995. С. 98.
4. *Физическая химия.* Теоретическое и практическое руководство / Под ред. Б.П. Никольского. Л.: Химия, 1987. С. 633–636, 660–661.
5. *Maple 2022* (computer program). Waterloo, Ontario: Maplesoft, a division of Waterloo Maple Inc., 2022.
6. *Davies C.W.* // *J. Chem. Soc.* 1938. P. 2093.
7. *Батлер Д.Н.* Ионные равновесия. Пер. с англ. Л.: Химия, 1973. С. 373.
8. *Булатов М.И.* Расчеты равновесий в аналитической химии. Л.: Химия, 1984. С. 11.
9. *Smith R.M., Martell A.E.* *Critical Stability Constants.* V. 6. Second Supplement. Boston, MA: Springer US, 1989.
10. *Hörner T.G., Klüfers P.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 2016. № 12. P. 1798.
11. *Martynov L.Y., Naumova O.A., Zaytsev N.K., Lovchinovsky I.Y.* // *Fine Chemical Technologies.* 2016. V. 11. № 5. P. 26.
12. *Prout C.K., Carruthers J.R., Rossotti F.J.C.* // *J. Chem. Soc. A.* 1971. P. 3350.
13. *Ekeley J.B., Mattison I.H.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1930. V. 52. № 7. P. 3003.
14. *Levanov A.V., Isaikina O.Y., Lunin V.V.* // *Chem. Eng. Comm.* 2021. V. 208. № 10. P. 1385.
15. *Rahimi-Nasrabadi M., Pourmortazavi S.M., Davoudi-Dehaghani A.A. et al.* // *CrystEngComm.* 2013. V. 15. № 20. P. 4077.

16. *Иорш В.С., Юнгман В.С.* База данных «Термические константы веществ» (рабочая версия 2). <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html>. Дата доступа 27.05.2019.
17. *Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B. et al.* The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties. Washington D.C.: National Bureau of Standards, 1982.
18. *Щиголь М.Б.* // Журн. неорган. химии. 1965. Т. 10. № 9. С. 2097.
19. *Grabowski L.E., Goode S.R.* // J. Chem. Ed. 2017. V. 94. № 5. P. 636.
20. *Справочник химика. Т. 3 / Под ред. Б.П. Никольского.* М.-Л.: Химия, 1965. С. 231.
21. *Пятницкий И.В.* // Успехи химии. 1963. Т. 32. № 1. С. 93.
22. *Kirschner S., Kiesling R.* // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 16. P. 4174.
23. *Binitha M.P., Pradyumnan P.P.* // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2013. V. 114. № 2. P. 665.
24. *Liu D., Ullman F.G.* // J. Raman Spectroscopy. 1991. V. 22. № 9. P. 525.
25. *Thomsen M.W.* // J. Chem. Ed. 1992. V. 69. № 4. P. 328.
26. *Lange's Handbook Of Chemistry / Ed. J.A. Dean.* New York: McGraw-Hill, 1985.
27. *Сальников Ю.И., Соловский А.А.* // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 12. С. 3198.
28. *Cantoni M.H., Zachoder F.* // Bull. Soc. Chim. Paris. 1905. V. 33. P. 747.