

ми [20]. Очевидно, саме такий тип поліморфізму і характерний для сполуки  $Cs_3Bi_2Br_9$ . На користь цієї гіпотези свідчить факт успішного вирощування крупних високоякісних монокристалів  $Cs_3Bi_2Br_9$  методом Бріджмена [2], що було б неможливо за умови реконструктивного фазового переходу цієї сполуки.

**РЕЗЮМЕ.** Методами дифференціального термічного (ДТА) і рентгенофазового (РФА) аналізов дослідовані фазові рівноваги в системах  $Rb_3Bi_2I_9-Cs_3Bi_2Br_9$  (I) і  $Rb_3Bi_2Br_9-Cs_3Bi_2I_9$  (II). Побудована діаграма станів системи I і встановлено неквазібінарний характер розрізу II. Характер взаємодії в дослідженій квазібінарній системі пояснено кристаллохімічними особливостями вихідних трійних компонентів.

**SUMMARY.** Using differential thermal analysis (DTA) and X-ray powder diffraction techniques (XRD), the phase equilibria of the systems  $Rb_3Bi_2I_9-Cs_3Bi_2Br_9$  (I) and  $Rb_3Bi_2Br_9-Cs_3Bi_2I_9$  (II) have been studied. The temperature-composition diagram of the system I has been mapped, and the system II was found to be non-quasibinary. The type of interaction in the studied quasibinary system has been explained by the structural peculiarities of the starting ternary components.

1. Кун С.В., Переш Е.Ю., Лазарев В.Б. и др. // Неорганические материалы. -1988. -**24**, № 11. -С. 1899—1903.
2. Кун С.В., Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Кун А.В. // Там же. -1991. -**27**, № 3. -С. 611—615.
3. Кун С.В., Лазарев В.Б., Переш Е.Ю. и др. // Там

же. -1993. -**29**, № 3. -С. 410—413.

4. Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Кун С.В. и др. // Там же. -1997. -**33**, № 4. -С. 431—435.
5. Sidey V.I., Voroshilov Yu.V., Kun S.V., Peresh E.Yu. // Red Book. Constitutional Data and Phase Diagrams of Metallic Systems. -1999. -**41**. -Р. 2034, 2035.
6. Сідей В.І. // Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Сер. Хім. -Вип. 3. -1998. -С. 30—33.
7. Сідей В.І., Кун С.В., Переш Е.Ю. // Там же. -Вип. 4. -1999. -С. 21—25.
8. Sidey V.I., Voroshilov Yu.V., Kun S.V., Peresh E.Yu. // J. Alloys Compd. -2000. -**296**. - Р. 53—58.
9. Сідей В.І. Автореф. дис. ... канд. хім. наук. -Львів, 2000.
10. Сідей В.І., Кун С.В., Переш Е.Ю. // Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Сер. Хім. -Вип. 6. -2001. -С. 116—120.
11. Стерчо І.П., Сідей В.І., Кун С.В., Переш Е.Ю. // Там же. -Вип. 7. -2002. -С. 22—26.
12. Стерчо І.П., Цигика В.В., Сідей В.І., Переш Е.Ю. // Укр. хім. журн. -2005. -**71**, № 5. -С. 29—33.
13. Nolze G., Kraus W. // Powder Diffraction. -1998. -**13**. -Р. 256—259.
14. Dong C., Langford J.I. // J. Appl. Crystallogr. -2000. -**33**. -Р. 1177—1179.
15. Переш Е., Сідей В., Зубака О., Стерчо І. // Вісн. Львів. ун-ту. Серія Хім. -2004. -Вип. 45. -С. 47—55.
16. Lazarini F. // Acta Crystallogr. (B). -1977. -**33**. -Р. 2961—2964.
17. Chabot B., Parthe E. // Ibid. -1978. -**34**. -Р. 645—648.
18. Hoard J.L., Goldstein L. // J. Chem. Phys. -1935. -**3**. -Р. 117—122.
19. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. -М.: Изд-во физ.-мат. лит., 1961.
20. Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов: Пер. с англ. -М.: Мир, 1974.

Ужгородський національний університет

Надійшла 20.04.2006

УДК 541.8

**Н.В. Бондарев, Е.Н. Цурко, О.В. Ларина**

## **ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА (I) С АЦЕТАТНЫМИ И БЕНЗОАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ В ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

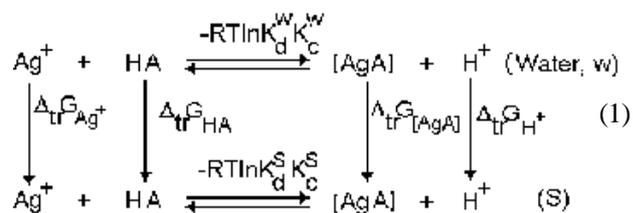
Электрометрическим методом с использованием гальванических цепей с переносом исследована термодинамика образования комплексов серебра (I) с ацетатными и бензоатными лигандами в водно-метанольных растворителях при 288.15—318.15 К. Проведен сольватационно-термодинамический и корреляционный анализ влияния водно-метанольных и водно-пропан-2-ольных растворителей на устойчивость карбоксилатных комплексов серебра (I) при 298 К.

Из обобщенной сольватационно-термодинамической схемы (модели) равновесных процессов в растворах [1—3] вытекает частный случай взаи-

мосвязи термодинамических характеристик процессов диссоциации и комплексообразования в растворах солей ( $AgNO_3$ ) и слабых органических

© Н.В. Бондарев, Е.Н. Цурко, О.В. Ларина, 2007

кислот (НА) с термодинамикой сольватации исходных веществ и продуктов реакции (реагентов):



Здесь  $\Delta_{tr} G_{\text{Ag}^+}$ ,  $\Delta_{tr} G_{\text{H}^+}$ ,  $\Delta_{tr} G_{\text{HA}}$ ,  $\Delta_{tr} G_{[\text{AgA}]}$  — стандартные энергии Гиббса переноса  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{H}^+$ , НА и комплекса  $[\text{AgA}]$  из воды (W) в неводный (смешанный) растворитель (S).  $K_d$  и  $K_c$  — термодинамические константы равновесий диссоциации кислоты НА и реакции образования монокарбоксилатов серебра  $[\text{AgA}]$  в воде и неводном (смешанном) растворителе.

С учетом закона сохранения энергии процессов ( $\Delta_r G$ ) и пересольватации ( $\Delta_{tr} G$ ) реагентов ( $\Sigma \Delta_r G_i + \Sigma \Delta_{tr} G_i = 0$ ) имеем:

$$K_d^S \cdot K_c^S = K_d^W \cdot K_c^W \cdot \exp\left(\frac{\Delta_{tr} G_{\text{Ag}^+} + \Delta_{tr} G_{\text{HA}} - \Delta_{tr} G_{[\text{AgA}]} - \Delta_{tr} G_{\text{H}^+}}{RT}\right). \quad (2)$$

Цель данной работы — сольватационно-термодинамический и корреляционный анализ влияния водно-метанольных и водно-пропан-2-ольных растворителей на устойчивость комплексов серебра (I) с карбоксилатными лигандами (A ≡ ацетат-, бензоат-ионы).

Из рассмотрения количественных закономерностей равновесий диссоциации и комплексообразования в растворах, содержащих соль серебра и одноосновную кислоту (НА), вытекает уравнение связи между исходными концентрациями кислоты  $C_{\text{HA}}^0$ , соли  $C_{\text{AgNO}_3}^0$ , степенью диссоциации кислоты  $\alpha$ , равновесной концентрацией катионов серебра (I), константами устойчивости комплексов серебра (I) с анионами  $K_{[\text{AgA}]}$  и недиссоциированной формой кислоты  $K_{[\text{AgHA}]^+}$  [4]:

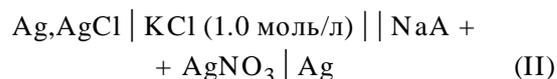
$$\frac{1 - \alpha}{1 + [\text{Ag}^+] \cdot K_{[\text{AgHA}]^+}} + \frac{\alpha}{1 + [\text{Ag}^+] \cdot K_{[\text{AgA}]}} = \frac{C_{\text{HA}}^0 - C_{\text{AgNO}_3}^0 + [\text{Ag}^+]}{C_{\text{HA}}^0}. \quad (3)$$

Если  $\alpha=0$  (лиганд в молекулярной форме) или  $\alpha=1$  (лиганд в ионной форме), то

$$\frac{K_{[\text{AgA}]}}{\alpha=1} \text{ или } \frac{K_{[\text{AgHA}]^+}}{\alpha=0} =$$

$$= \frac{C_{\text{AgNO}_3}^0 + [\text{Ag}^+]}{(C_{\text{HA}}^0 - C_{\text{AgNO}_3}^0 + [\text{Ag}^+]) \cdot [\text{Ag}^+]}. \quad (4)$$

Константы устойчивости комплексов серебра (I) с ацетат- ( $\text{Ac}^-$ ) и бензоат- ( $\text{Bz}^-$ ) анионами определены (уравнение (4)) из измерений ЭДС гальванических цепей с переносом (I) и (II):



в интервале температур 288.15—318.15 К.

$$[\text{Ag}^+] = C_{\text{AgNO}_3}^0 \cdot \exp\left(F \frac{E_{\text{II}} - E_{\text{I}}}{RT}\right).$$

В качестве серебряного электрода использовалась металлическая серебряная проволока. Хлор-серебряные электроды сравнения получены термоэлектролитическим методом и подготовлены к работе, как описано в [5].

ЭДС измеряли компенсационным методом на потенциометре Р-37-1 (класс точности  $1 \cdot 10^{-5}$  В) с рН-метром рН-121 в качестве нуль-инструмента. Использовались две ячейки для проведения параллельных измерений. Для каждого раствора осуществляли 2—3 заполнения ячейки с последующим измерением ЭДС элемента. О достижении равновесия в системе судили по постоянству ЭДС ( $\pm 0.5$  мВ) гальванической цепи в течение 15—30 мин при каждой температуре. Воспроизводимость результатов параллельных серий и двух заполнений ячейки составила  $\pm 1.0$  мВ. Измерительные ячейки, изготовленные из термостойкого стекла, термостатировали в водных термостатах УТ-15 с точностью  $\pm 0.1$  °С.

Выбор концентрационных интервалов солей  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{NaA}$  для исследования процессов комплексообразования был обусловлен как растворимостью  $\text{AgAc}$  и  $\text{AgBz}$ , так и возможностью образования гидроксокомплексов серебра (I). Произведения растворимости  $\text{AgAc}$  и  $\text{AgBz}$  при 298.15 К: в воде —  $\text{p}K_{\text{s,AgAc}} = 2.5\text{--}2.77$ ;  $\text{p}K_{\text{s,AgBz}} = 3.7\text{--}4.1$ ; в метаноле —  $\text{p}K_{\text{s,AgAc}} = 6.1\text{--}6.8$ ;  $\text{p}K_{\text{s,AgBz}} = 6.0\text{--}6.3$  [6]. Поэтому в каждом растворителе предварительно было проведено осадительное титрование до явного выпадения осадка. Эквивалентная точка (в смесях с большим содержанием спирта и безводном метаноле) оценивалась по кривым зависимости концентрации серебра от объема добавляемого титранта  $\text{AgNO}_3$  к растворам ацетата или бензоата натрия. Изменение концентрации ионов серебра контролировали, измеряя электродвижущую силу гальванической цепи (II) с жидкостным соедине-

нием. В качестве солевого мостика использовался 0.5 М раствор нитрата аммония либо нитрата калия. Исходные концентрации растворов нитрата серебра 0.005—0.0001 моль/кг и карбоксилатов натрия  $1 \cdot 10^2$ —0.003 моль/кг (рН 7.8—8.4) всегда были меньше эквивалентных, что исключало превышение произведений растворимости и выпадение осадка. Соотношение концентраций нитрата серебра и карбоксилатов натрия  $m(\text{AgNO}_3):m(\text{NaA})$  варьировали от 1:1 до 1:5.

При выбранных начальных концентрациях реагентов равновесные концентрации  $[\text{AgOH}]$  и  $[\text{Ag}(\text{OH})_2]^-$  были пренебрежимо малы. Так, например, в воде  $K_{[\text{AgOH}]}=199.5$ , а  $K_{[\text{Ag}(\text{OH})_2]^-}=52.5$  [7]. Таким образом, в выбранных концентрационных интервалах солей  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{NaA}$  оценочные концентрации гидроксокомплексов серебра (I) варьируют: для  $[\text{AgOH}]$  — от  $6.3 \cdot 10^{-7}$  (рН 7.8) до  $2.5 \cdot 10^{-6}$  (рН 8.4), для  $[\text{Ag}(\text{OH})_2]^-$  — от  $2.1 \cdot 10^{-11}$  (рН 7.8) до  $3.3 \cdot 10^{-10}$  (рН 8.4) при концентрации  $\text{AgNO}_3$   $5 \cdot 10^{-3}$

Т а б л и ц а 1

Параметры статистической обработки температурной зависимости (288.15—318.15 К) констант устойчивости (уравнение (5)) и стандартные термодинамические характеристики образования комплексов серебра (I) с ацетатными и бензоатными лигандами в водно-метанольных и водно-пропан-2-ольных растворах<sup>a</sup>

MeOH, мол. дол.	A ( $\sigma_A$ ; $t_{\text{набл}}$ )	B ( $\sigma_B$ ; $t_{\text{набл}}$ )	r	$s^2 \cdot 10^5$	lgK, 298 К	$\Delta_r G^\circ$	$\Delta_r H^\circ$	$T \Delta_r S^\circ$	$F_{\text{набл}}^{(1,2)}$ $t(2)_{\text{кр}} = 4.3$
Комплексы серебра (I) с ацетат-анионами $[\text{AgAc}]$ в водно-метанольных растворах									
0	2.51 (0.13; 19)	-412 (40; -10)	0.991	9.5	1.14	-6.5	8	14.5	106.2
0.123	0.71 (0.01; 58)	183 (4; 48)	0.999	0.1	1.32	-7.5	-4	4	2294
0.273	0.39 (0.03; 15)	367 (8; 48)	0.999	0.3	1.62	-9.2	-7	2	2294
0.458	-0.41 (0.06; -6)	678 (19; 35)	0.999	2.2	1.87	-10.7	-13	-2	1221
0.692	0.94 (0.03; 37)	523 (8; 68)	0.999	0.3	2.69	-15.4	-10	5	4709
1.000	1.84 (0.08; 23)	423 (24; 18)	0.997	3.4	3.25	-18.6	-8	11	313.4
Комплексы серебра (I) с бензоат-анионами $[\text{AgBz}]$ в водно-метанольных растворах									
0	4.43 (0.09; 49)	-936 (27; -34)	0.999	4.4	1.30	-7.4	18	25	1184
0.123	1.36 (0.01; 216)	92 (2; 48)	0.999	0.1	1.67	-9.5	-2	8	2294
0.273	1.08 (0.02; 57)	275 (6; 48)	0.999	0.2	2.00	-11.4	-5	6	2294
0.458	1.02 (0.09; 11)	440 (28; 16)	0.996	4.5	2.50	-14.3	-8	6	252.2
0.692	-0.66 (0.09; -7)	991 (28; 36)	0.999	4.6	2.67	-15.2	-19	-4	1283
Комплексы серебра (I) с ацетат-анионами $[\text{AgAc}]$ в водно-пропан-2-ольных растворах [11, 12]									
0.070	2.54 (0.05; 53)	-312 (15; -21)	0.998	1.3	1.49	-8.5	6	15	453.3
0.167	2.61 (0.02; 138)	-275 (6; -48)	0.999	0.2	1.69 <sup>б</sup>	-9.6	5	15	2294
0.310	2.65 (0.04; 70)	-248 (11; -22)	0.998	0.8	1.82	-10.4	5	15	471.5
0.545	4.31 (0.05; 95)	-238 (14; -17)	0.997	1.1	3.51	-20.0	5	25	298.8
1.0	1.76 (0.04; 45)	826 (12; 70)	0.999	0.8	4.53	-25.9	-16	10	4925
Комплексы серебра (I) с бензоат-анионами $[\text{AgBz}]$ в водно-пропан-2-ольных растворах [12]									
0.070	4.03 (0.02; 197)	-669 (6; -108)	0.999	0.2	1.79 <sup>б</sup>	-10.2	13	23	11676
0.167	3.94 (0.04; 104)	-550 (12; -48)	0.999	0.8	2.09 <sup>б</sup>	-11.9	10	22	2294
0.310	4.01 (0.06; 73)	-495 (17; -30)	0.999	1.7	2.35	-13.4	9	23	872.2
0.545	4.40 (0.03; 139)	-458 (10; -48)	0.999	0.5	2.86	-16.3	9	25	2294
1.0	0.24 (0.01; 18)	1192 (4; 287)	0.999	1.0	4.24	-24.2	-23	1	82609

<sup>a</sup>  $\sigma$  — Стандартные отклонения для коэффициентов регрессии;  $s^2$  — дисперсия аппроксимации температурной зависимости констант устойчивости комплексов;  $r$  — коэффициент корреляции;  $F_{\text{набл}}$  — наблюдаемый критерий Фишера–Снедекора ( $F$ -распределение);  $t_{\text{набл}}$  — наблюдаемый критерий Стьюдента ( $t$ -распределение);  $F_{\text{кр}}$ ,  $t_{\text{кр}}$  — критические значения критериев для  $\alpha=0.05$  и чисел степеней свободы  $\nu_1$  и  $\nu_2$  [13]; <sup>б</sup> повторно определенные константы устойчивости комплексов серебра (I) с ацетат- и бензоат-анионами вместо ранее приведенных для этих составов водно-пропан-2-ольных растворителей  $\lg K_{[\text{AgAc}]} = 1.79$  (0.167 мол. дол. 2-PrOH) [11, 12],  $\lg K_{[\text{AgBz}]} = 1.83$  (0.070 мол. дол. 2-PrOH) и  $\lg K_{[\text{AgBz}]} = 1.54$  (0.167 мол. дол. 2-PrOH) [12].

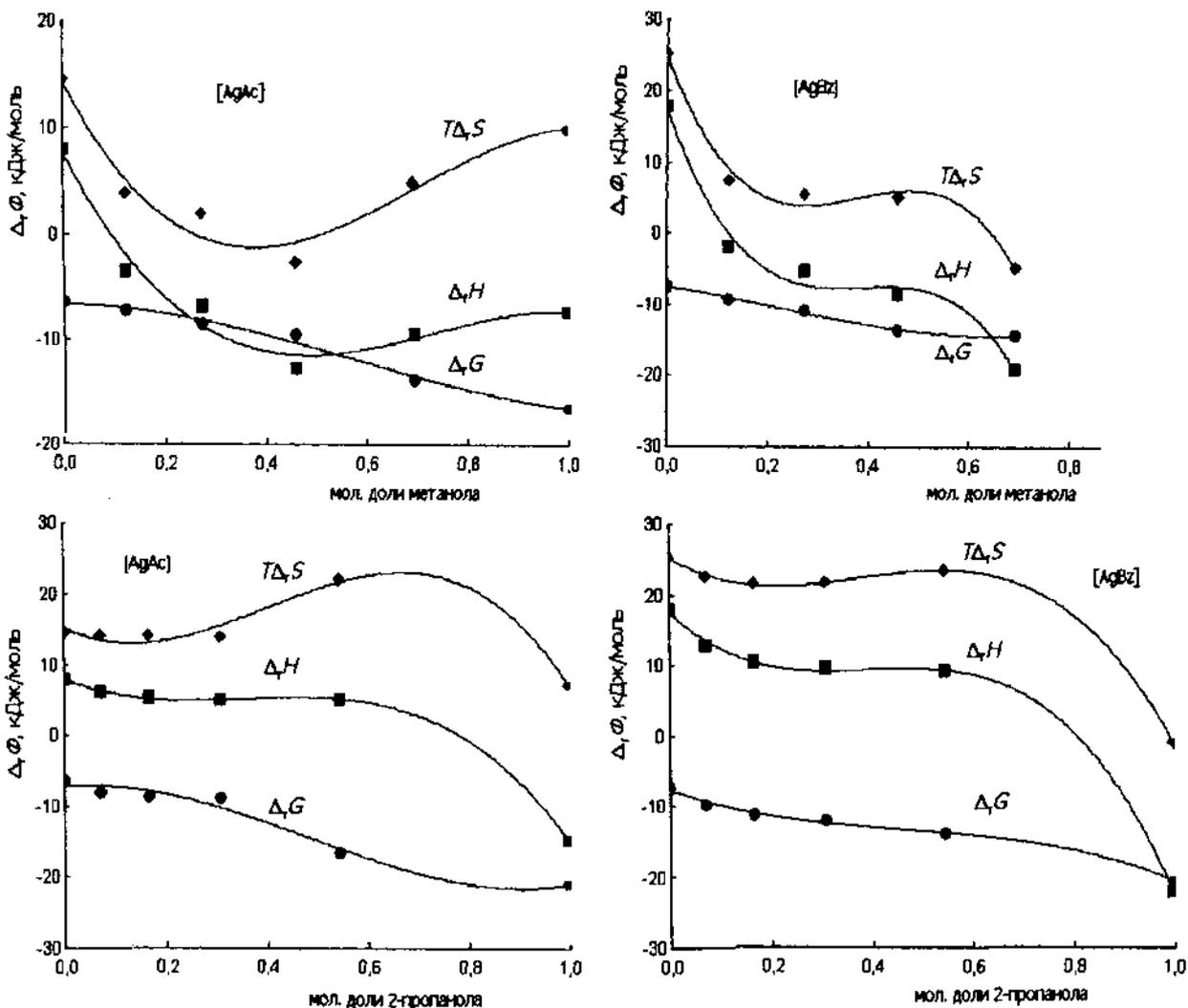


Рис. 1. Зависимость термодинамических характеристик образования карбоксилатов серебра ([AgAc], [AgBz]) от состава водно-органического растворителя (вода–метанол, вода–пропан-2-ол) при 298 К в сольвомолярной концентрационной шкале.

моль/кг; для [AgOH] — от  $6.3 \cdot 10^{-8}$  (рН 7.8), до  $2.5 \cdot 10^{-7}$  (рН 8.4), для  $[\text{Ag}(\text{OH})_2]^-$  — от  $2.1 \cdot 10^{-12}$  (рН 7.8) до  $3.3 \cdot 10^{-11}$  (рН 8.4) при концентрации  $\text{AgNO}_3$   $5 \cdot 10^{-4}$  моль/кг. Условие осаждения  $\text{Ag}_2\text{O}$ :  $[\text{AgOH}] = K_{[\text{AgOH}]} K_{s, \text{AgOH}} = 3.6 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $K_{s, \text{AgOH}} = 1.8 \cdot 10^{-8}$  [7].

Влияние жидкостного (диффузионного и фазового) потенциала [5, 8] на величину  $\lg K_{[\text{AgA}]}$  не превышало пределов экспериментальной ошибки определения константы устойчивости карбоксилатов серебра ( $\pm 0.08 \lg K$ ) при концентрациях электролитических мостиков 0.1–1.0 моль/л  $\text{KNO}_3$ , приготовленных как на воде, так и на основе неводных (смешанных) растворителей.

Проведены измерения ЭДС гальванической цепи (II), содержащей растворы уксусной (бензойной) кислоты вместо растворов ацетата (бензо-

ата) натрия. При изменении концентрации кислоты и неизменной концентрации нитрата серебра ЭДС гальванической цепи оставалась практически постоянной, что можно объяснить отсутствием в растворах комплексов серебра (I) с недиссоциированными молекулами кислот  $[\text{AgHA}]^+$ .

Константы устойчивости карбоксилатов серебра определены не менее, чем для шести растворов с различным соотношением концентрации металлоиона и лиганда методом отдельных растворов [9, 10].

В табл. 1 приведены константы устойчивости ( $\lg K_{[\text{AgA}]}$ ) и термодинамические характеристики равновесия комплексообразования — изменения стандартных энергии Гиббса ( $\Delta_r G^\circ$ ), энтальпии ( $\Delta_r H^\circ$ ) и энтропии ( $T\Delta_r S^\circ$ ) монокарбоксилатов

серебра в водно-метанольных растворителях при 298.15 К в моляльной шкале, рассчитанные по коэффициентам регрессии температурной зависимости  $\lg K_{[\text{AgA}]}$ :

$$\lg K_{[\text{AgA}]} = A + \frac{B}{T}. \quad (5)$$

Здесь же для сравнения приведены стандартные термодинамические характеристики реакции образования комплексов серебра (I) с ацетат- и бензоат-анионами в водно-пропан-2-ольных растворителях, полученные нами ранее [11, 12].

*Термодинамика реакций образования комплексов серебра с ацетат- и бензоат-анионами в водно-метанольных и водно-пропан-2-ольных растворителях.* На рис. 1 приведены зависимости термодинамических характеристик образования комплексов серебра (I) с ацетатными и бензоатными лигандами в сольвомоляльной шкале от состава водно-метанольных и водно-пропан-2-ольных растворителей. Возрастание устойчивости монокарбоксилатных комплексов серебра (I) в воде и смешанных водно-органических растворителях с содержанием спирта до 0.2 мол. дол. метанола и 0.6 мол. дол. пропан-2-ола контролируется энтропийными эффектами комплексообразования ( $T\Delta_r S > 0$ ,  $\Delta_r H > 0$ ). Дальнейшее увеличение содержания спирта в смешанном растворителе приводит к образованию комплексов серебра, устойчивость которых зависит от соотношения энтропийных (стохастических  $T\Delta_r S > 0$ ) и энтальпийных (отражающих разрушение старых и образование новых связей  $\Delta_r H < 0$ ) эффектов.

Сложный характер зависимостей термодинамических характеристик комплексов серебра (I) с карбоксилатными анионами свидетельствует о существенном влиянии сольватации ионов ( $\text{A}^-$ ,  $\text{Ag}^+$ ) и комплексных частиц ( $[\text{AgAc}]$ ,  $[\text{AgBz}]$ ) на устойчивость карбоксилатов серебра в водно-метанольных и водно-пропан-2-ольных смешанных растворителях:

$$K_{[\text{AgA}]}^S = K_{[\text{AgA}]}^W \cdot \exp\left(\frac{\Delta_{tr}G_{\text{Ag}^+} + \Delta_{tr}G_{\text{A}^-} - \Delta_{tr}G_{[\text{AgA}]}}{RT}\right). \quad (6)$$

Суммарные энергии Гиббса пересольватации (переноса из воды в водно-метанольные и водно-пропан-2-ольные растворители) стехиометрической смеси ионов ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Ac}^-$  и  $\text{H}^+$ ,  $\text{Bz}^-$ ) взяты из работ [14, 15].

Энергии Гиббса переноса (пересольватации) индивидуальных ионов  $\text{Ac}^-$  и  $\text{Bz}^-$  получены делением суммарных характеристик на ионные состав-

ляющие на основе тетрафениларсоний-тетрафенилборатной (ТАТБ) гипотезы, предложенной Маркусом и сотрудниками [16, 17] в качестве основной при отборе, анализе, систематизации и стандартизации данных по термодинамике сольватации и переноса электролитов и ионов одного вида.

Энергии Гиббса переноса катионов серебра  $\Delta_{tr}G_{\text{Ag}^+}^X$  из воды в водно-пропан-2-ольные растворители определены по данным о произведении растворимости иодида серебра в воде и водно-пропан-2-ольных растворителях [6, 18], энергиях Гиббса пересольватации иодида натрия и катионов натрия [16]:

$$\Delta_{tr}G_{\text{Ag}^+}^X = \Delta_{tr}G_{\text{AgI}}^X - \Delta_{tr}G_{\text{NaI}}^X - \Delta_{tr}G_{\text{Na}^+}^X.$$

В свою очередь, энергии Гиббса переноса ионов натрия рассчитаны по соотношению

$$\Delta_{tr}G_{\text{Na}^+}^X = \Delta_{tr}G_{\text{NaClO}_4}^X - \Delta_{tr}G_{\text{HClO}_4}^X + \Delta_{tr}G_{\text{H}^+}^X,$$

где

$$\Delta_{tr}G_{\text{NaClO}_4}^X = \Delta_{tr}G_{\text{NaClO}_4}^m + 2RT \ln \frac{M_W}{M_S},$$

$$\Delta_{tr}G_{\text{HClO}_4}^X = \Delta_{tr}G_{\text{HClO}_4}^m + 2RT \ln \frac{M_W}{M_S},$$

$$\Delta_{tr}G_{\text{H}^+}^X = \Delta_{tr}G_{\text{H}^+}^c + RT \ln \frac{\rho_S M_W}{\rho_W M_S}.$$

Здесь  $m$ ,  $c$ ,  $X$  – моляльная, молярная и мольно-долевая концентрационные шкалы;  $\rho$ ,  $M$  – плотности и молярные массы воды ( $W$ ) и смешанных водно-спиртовых растворителей ( $S$ ). Энергии Гиббса пересольватации протона  $\Delta_{tr}G_{\text{H}^+}^c$  взяты из работы [16] (для водно-пропан-2-ольных растворителей имеются данные только до 0.4 мол. дол. 2-PrOH), а значения  $\Delta_{tr}G_{\text{NaClO}_4}^m$  и  $\Delta_{tr}G_{\text{HClO}_4}^m$  – из работы [19]. Данные по энергиям Гиббса пересольватации индивидуальных ионов представлены в мольно-доловой (аквамоляльной) концентрационной шкале.

*Термодинамический анализ влияния эффектов сольватации водно-метанольных и водно-пропан-2-ольных растворителей на устойчивость комплексов серебра (I) с карбоксилатными лигандами.* Согласно Н.А. Измайлову [20],

$$\Delta_r \Phi_d^S(\text{HA}) - \Delta_r \Phi_d^W(\text{HA}) = \Delta_{tr} \Phi_{\text{H}^+} + \Delta_{tr} \Phi_{\text{A}^-} - \Delta_{tr} \Phi_{\text{HA}}, \quad (7)$$

где  $\Phi \equiv G, H$  или  $S$ .

Тогда из сольватационно-термодинамической схемы (1) вытекает взаимосвязь между стандартными термодинамическими характеристиками реакции образования карбоксилатных комплексов серебра (I) и термодинамическими характеристиками пересольватации реагентов:

Т а б л и ц а 2

Эффекты сольватации в изменении устойчивости комплексов серебра (I) с ацетатными и бензоатными лигандами в водно-метанольных и водно-пропан-2-ольных растворителях при 298.15 К

Энергии Гиббса переноса реакции комплексообразования и пересольватации реагентов, кДж/моль								
Растворитель	$\Delta\Delta_r G_{[AgAc]}$	$\Delta_{tr} G_{Ag^+}$	$\Delta_{tr} G_{Ac^-}$	$\Delta_{tr} G_{[AgAc]}$	$\Delta\Delta_r G_{[AgBz]}$	$\Delta_{tr} G_{Ag^+}$	$\Delta_{tr} G_{Bz^-}$	$\Delta_{tr} G_{[AgBz]}$
MeOH,	Вода—метанол							
мол. дол.:								
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.1	-0.4	1.1	0.9	1.6	-1.3	1.1	0.5	0.3
0.2	-1.1	1.8	2.2	2.9	-2.7	1.8	0.6	-0.3
0.3	-2.1	2.6	3.8	4.2	-4.1	2.6	0.6	-0.9
0.4	-3.4	3.2	5.6	5.4	-5.4	3.2	0.8	-1.4
0.5	-4.7	3.7	7.6	6.6	-6.3	3.7	1.4	-1.3
0.6	-6.1	4.4	9.6	7.9	-6.8	4.4	2.6	0.2
0.7	-7.5	5.0	11.6	9.1	-6.7	5.0	4.8	3.1
0.8	-8.8	5.5	13.4	10.2				
0.9	-9.9	6.0	15.0	11.2				
1.0	-10.7	6.5	16.2	12.0				
2-PrOH,	Вода—пропан-2-ол							
мол. дол.:								
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.1	-2.0	-1.5	4.9	1.4	-2.9	-1.5	2.4	-2.0
0.2	-2.1	-3.5	8.3	2.8	-4.0	-3.5	4.1	-3.4
0.3	-2.5	-5.2	10.8	3.1	-4.5	-5.2	5.3	-4.4
0.4	-4.6	-7.9	13.1	0.6	-5.1	-7.9	6.7	-6.3

$$\begin{aligned} \Delta\Delta_r G_{[AgA]} &= \Delta_r G_{[AgA]}^S - \Delta_r G_{[AgA]}^W = \\ &= RT \ln(K_{[AgA]}^W / K_{[AgA]}^S) = \\ &= \Delta_{tr} G_{[AgA]} - (\Delta_{tr} G_{Ag^+} + \Delta_{tr} G_{A^-}). \end{aligned} \quad (8)$$

В табл. 2 приведены энергии Гиббса переноса реакции образования монокарбоксилатных комплексов серебра (I) ( $\Delta\Delta_r G_{[AgA]}$ ) и энергии Гиббса пересольватации реагентов ( $\Delta_{tr} G_{[AgA]}$ ,  $\Delta_{tr} G_{Ag^+}$ ,  $\Delta_{tr} G_{A^-}$ ).

Возрастание устойчивости комплексов серебра (I) с ацетатными лигандами в водно-метанольных растворителях и бензоатными лигандами в растворителях с  $X_{MeOH} > 0.6$  мол. дол. обусловлено сольватационным антагонизмом — уменьшение энергии Гиббса сольватации комплексов  $[AgA]$  меньше, чем суммарный эффект уменьшения сольватации каждого из реагентов  $Ag^+$  и  $A^-$  в отдельности ( $\Delta_{tr} G_{[AgA]} < (\Delta_{tr} G_{Ag^+} + \Delta_{tr} G_{A^-})$ ;  $\Delta_{tr} G_{[AgA]} > 0$ ,  $\Delta_{tr} G_{Ag^+} > 0$ ,  $\Delta_{tr} G_{A^-} > 0$ ;  $\Delta\Delta_r G_{[AgA]} < 0$ ). В смешанных растворителях с  $X_{MeOH}$  до 0.6 возрастание устойчивости бензоатных комплексов серебра (I) определяется дестабилизацией лиганда ( $\Delta_{tr} G_{Bz^-} > 0$ ), катионов серебра ( $\Delta_{tr} G_{Ag^+} > 0$ ) и стабилизацией комплексных частиц ( $\Delta_{tr} G_{[AgBz]} < 0$ ) водно-метанольным растворителем.

Возрастание устойчивости ацетатных комплексов серебра (I) в водно-пропан-2-ольных растворителях обусловлено дестабилизацией ацетатных лигандов ( $\Delta_{tr} G_{Ac^-} > 0$ ), а возрастание устойчивости комплексов серебра (I) с бензоатными лигандами — стабилизацией сольватов комплексных частиц ( $\Delta_{tr} G_{[AgBz]} < 0$ ) и дестабилизацией бензоат-ионов ( $\Delta_{tr} G_{Bz^-} > 0$ ).

*Корреляционный анализ влияния водно-метанольных и водно-пропан-2-ольных растворителей на устойчивость монокарбоксилатных комплексов серебра (I) при 298.15 К.* Количественный учет влияния водно-органических растворителей на термодинамику реакций образования монокарбоксилатных комплексов серебра проведен на основе электростатической модели сольватации, согласно которой

$$\Delta_r G_{[AgA]} = B_0 + \frac{B_1}{\epsilon_N}. \quad (9)$$

Это уравнение предполагает увеличение константы комплексообразования с уменьшением диэлектрической проницаемости растворителей, что и подтвердилось в нашей работе (табл. 3).

Проведенный в работе анализ остатков подтвердил адекватность электростатической моде-

Т а б л и ц а 3

Регрессионный анализ влияния диэлектрических свойств водно-органических растворителей на энергии Гиббса реакций образования комплексов серебра (I) с ацетат- и бензоат-анионами при 298.15 К (уравнение (9))

$\frac{B_0}{B_1}$	$\sigma_B$	$t(9)$	$t_{кр}$	$s^2$	$r$	F(1,9)	$F_{кр}$
[AgAc]—H <sub>2</sub> O—MeOH							
-8.03	0.12	-68.3	2.262	0.01	0.9997	13847	5.12
-8.40	0.07	-117.7					
[AgBz]—H <sub>2</sub> O—MeOH							
-9.24	0.86	-10.8	2.365	0.30	0.9859	242.2	5.59
-8.98	0.58	-15.6					
[AgAc]—H <sub>2</sub> O—2-PrOH							
-10.6	1.0	-10.3	2.262	1.6	0.9785	202.2	5.12
-4.88	0.34	-14.2					
[AgBz]—H <sub>2</sub> O—2-PrOH							
-14.16	0.79	-17.9	2.262	0.94	0.9782	200.0	5.12
-3.73	0.26	-14.1					

ли комплексообразования катионов серебра (I) с ацетат- и бензоат-анионами в водно-спиртовых растворителях.

Таким образом, увеличение устойчивости монокарбоксилатов серебра в водно-органических растворителях обусловлено электростатическим фактором — уменьшением диэлектрической проницаемости среды (рис. 2). Электростатические вза-

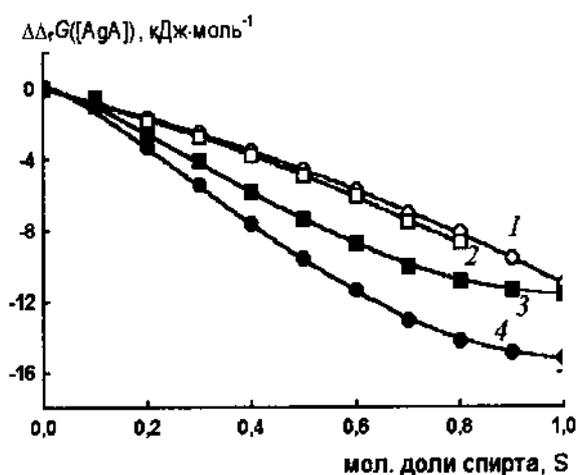


Рис. 2. Влияние диэлектрических свойств водно-органических растворителей на устойчивость монокарбоксилатов серебра при 298.15 К (аквамолярная шкала):  $\Delta\Delta_r G([AgA]) = \Delta_r G^{S-W}([AgA]) - \Delta_r G^W([AgA]) = \Delta\Delta G(\epsilon_N^{-1})$ ; 1 — [AgAc]—H<sub>2</sub>O—MeOH; 2 — [AgBz]—H<sub>2</sub>O—MeOH; 3 — [AgAc]—H<sub>2</sub>O—2-PrOH; 4 — [AgBz]—H<sub>2</sub>O—2-PrOH.

имодействия в большей степени проявляются в водно-пропан-2-ольных растворителях, чем в водно-метанольных, так как диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ) водно-метанольных растворов больше, чем водно-пропан-2-ольных.

РЕЗЮМЕ. Електрометричним методом із застосуванням гальванічних кіл з переносом досліджено термодинаміку утворення комплексів срібла (I) з ацетатними та бензоатними лігандами у водно-метанольних розчинниках при 288.15—318.15 К. Проведено сольватаційно-термодинамічний і кореляційний аналіз впливу водно-метанольних і водно-пропан-2-ольних розчинників на стійкість карбоксилатів срібла (I) при 298 К.

SUMMARY. The thermodynamic parameters of the complex-formation of silver (I) with acetate and benzoate ligands in water-methanol solvents were determined by potentiometry with the use of galvanic cells with transference at 288.15—318.15 K. Solvation-thermodynamic and correlation analysis of influence of aqueous organic solvents (water—methanol and water—propan-2-ol) on stability of silver (I) carboxylate complexes at 298 K was performed.

1. Бондарев Н.В., Кабакова Е.Н., Ельцов С.В., Зайцева И.С. // Журн. физ. химии. -2003. -77, № 10. -С. 1783—1789.
2. Бондарев Н.В. // Тез. докл. XV Междунар. конф. по хим. термодинамике в России. -Москва, 2005. -2. -С. 56.
3. Бондарев Н.В. // Тез. докл. Междунар. конф. "Физико-химические основы новейших технологий XXI века". -Москва, 2005. -1, ч. 2. -С. 245.
4. Бондарев Н.В. // Укр. хим. журн. -1995. -61, № 11. -С. 14—18.
5. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика. -Л.: Химия, 1972.
6. Кумок В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А. Произведения растворимости. -Новосибирск: Наука, 1983.
7. Батлер Дж.Н. Ионные равновесия. -Л.: Химия, 1973.
8. Александров В.В. Кислотность неводных растворов. -Харьков: Вищ. шк., 1981.
9. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. -М.: Мир, 1983.
10. Frensdorff H.K. // J. Amer. Chem. Soc. -1971. -93, № 3. -Р. 600—606.
11. Диди Ю., Бороденко В.И., Цурко Е.Н., Бондарев Н.В. // Журн. общ. химии. -1997. -67, № 8. -С. 1255—1259.
12. Диди Ю., Цурко Е.Н., Бондарев Н.В., Керн А.П. // Вестн. Харьк. ун-та. -1997. № 1. -С. 181—196.
13. Дубров А.М., Мхитарян В.С., Трошин Л.И. Многомерные статистические методы. -М.: Финансы и статистика, 2000.
14. Лебедь В.И., Бондарев Н.В. // Электрохимия. -1980. -16, № 9. -С. 1391—1394.

15. Лебедь В.И. // Журн. хим. физики. -1996. -15, № 11. -С. 138—153.
16. Kalidas C., Hefter G., Marcus Y. // Chem. Rev. -2000. -100, № 3. -P. 819—852.
17. Hefter G., Marcus Y., Waghorne W.E. // Ibid. -2002. -102, № 8. -P. 2773—2836.
18. Nedoma J. // Chem. Listy. -1972. -66, № 7. -S. 772—774.
19. Цурко Е.Н., Бондарев Н.В., Ельцов С.В., Керн А.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -1997. -40, № 1. -С. 34—40.
20. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. -Харьков: Изд-во Харьк. гос. ун-та, 1959.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

Поступила 27.03.2006

УДК 541.123

**В.В. Бугаенко, Л.В. Зудіна, О.В. Жук**

### **ДИАГРАМИ ПЛАВКОСТІ СИСТЕМ $\text{KBF}_4\text{—K}_2\text{ZrF}_6\text{—KCl}$ , $\text{KBF}_4\text{—K}_2\text{ZrF}_6\text{—NaCl}$**

Досліджено взаємодію солей у двох потрійних системах за участю тетрафторборату, гексафторцирконату калію та хлоридів натрію та калію. Побудовано діаграми плавкості, визначено низькоплавкі сольові суміші, що мають практичне значення як йонні розчинники. Розраховано склад евтектики у чотирьохкомпонентній системі  $\text{KBF}_4\text{—KCl—K}_2\text{ZrF}_6\text{—NaCl}$ .

Сольові розплави за участю комплексних фторвмісних сполук є основою йонних розчинників, що застосовуються у кольоровій металургії та металообробці як електроліти та флюси. Ефективність використання сольових розплавів значною мірою залежить від стану вивченості фізико-хімічних властивостей сольових сумішей та їх складу, оптимізації умов проведення хімічних та електрохімічних процесів. Розплави за участю тетрафторборатів та гексафторцирконатів лужних металів є перспективними для отримання сполук цирконію електролізом. У роботах [1—3] показана можливість електролітичного синтезу дибориду циркону ( $\text{ZrB}_2$ ) з хлоридно-фторидних розплавів при високих температурах (750, 800 °С). Серед таких розплавів практичний інтерес становлять сольові суміші, що входять до складу четверної взаємної системи з шести солей  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  ||  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ZrF}_6^{2-}$ .

Метою нашої роботи є пошук низькоплавких сольових сумішей, що обумовлено необхідністю не тільки зниження енерговитрат, але й застосування оптимального інтервалу температур, в якому комплексні фторвмісні солі є термічно стабільними.

Трьохкомпонентні сольові системи  $\text{KBF}_4\text{—K}_2\text{ZrF}_6\text{—KCl}$  і  $\text{KBF}_4\text{—K}_2\text{ZrF}_6\text{—NaCl}$  раніше не досліджувалися. Їх слід вважати за потрійні підсистеми четверної системи  $\text{KBF}_4\text{—KCl—K}_2\text{ZrF}_6\text{—NaCl}$ , що є однією з трьох четверних підсистем, які можна отримати при тетраедрації четвер-

ної взаємної системи  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  ||  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ZrF}_6^{2-}$ .

У літературі описані подвійні системи: діаграма плавкості системи  $\text{KCl—KBF}_4$  [4], яка є простою евтектичною (температура плавлення евтектики ( $T_E$ ) дорівнює 482 °С), у системі  $\text{KCl—K}_2\text{ZrF}_6$  авторами [5] встановлено утворення конгруентної хімічної сполуки  $\text{K}_3\text{ZrF}_6\text{Cl}$  (температура плавлення ( $T_{пл}$ ) рівна 730 °С) і евтектики з температурою плавлення 678 °С. Бінарна підсистема  $\text{K}_2\text{ZrF}_6\text{—NaCl}$  є нестабільним перерізом потрійної взаємної системи  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  ||  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ZrF}_6^{2-}$ , тому лінія ліквідус має ускладнений характер. Частина лінії ліквідус відповідає первинній кристалізації сполуки  $\text{K}_3\text{ZrF}_6\text{Cl}$ , яка утворюється внаслідок йонного обміну [5]. Бінарна система  $\text{KBF}_4\text{—NaCl}$  була досліджена нами раніше [6] і є простою евтектичною ( $T_E = 452$  °С). Бінарна система  $\text{KBF}_4\text{—K}_2\text{ZrF}_6$  досліджена у роботі [7] та повторена нами. За даними роботи [7], ця система є метастабільною. Форма лінії ліквідус змінюється в залежності від температури досліду і часу знаходження сольової суміші у розплавленому стані. При підвищенні температури до 1000 °С утворюється  $\text{K}_3\text{ZrF}_7$ .

Взаємодія солей у потрійних системах була досліджена нами за допомогою візуально-політермічного фазового аналізу, методу запису кривих в координатах температура—час та за допомогою рентгенофазового аналізу. Термічний фазовий аналіз здійснювали на обладнанні, яке складається з печі електроопору шахтного типу, платина—пла-

© В.В. Бугаенко, Л.В. Зудіна, О.В. Жук, 2007