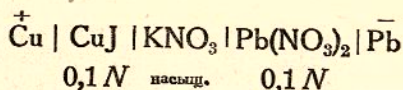


ПОТЕНЦИАЛ Cu/Cu' В ЖИДКОМ АММИАКЕ

В. А. Плесков

Во время наших предшествующих определений электродных потенциалов в жидком аммиаке [1] потенциал меди по отношению к ионам Cu' остался неизученным. Между тем, определение его представляло большой интерес, так как медь относится к числу элементов, потенциалы которых в жидком аммиаке претерпевают особенно сильные сдвиги. С целью восполнить этот пробел нами была измерена э. д. с. цепи в жидком аммиаке при -50° .



Методика измерений совпадает с описанной ранее. Иодистая медь была приготовлена осаждением водного раствора хлорной меди иодистым калием в присутствии избытка SO_2 , тщательно промыта без доступа кислорода и высушена в токе водорода. Опыты производились при полном исключении доступа кислорода (многократная откачка и промывка водородом аппаратуры); раствор CuJ в жидком аммиаке был совершенно бесцветен. В противоположность измерениям с ионами Cu'' потенциал медного электрода в растворе соли закиси оказался вполне устойчивым и прекрасно воспроизводился в отдельных опытах. Результаты измерений приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ опыта	Число отсчетов э. д. с.	E (V)
1	4	0,0525
	4	0,0523
3	5	0,0524
Средн. . .		0,0524

Таблица 2

	E_{NH_3}	$E_{\text{H}_2\text{O}}$	$E_{\text{NH}_3} - E_{\text{H}_2\text{O}}$
Cu/Cu'	2,34	3,45	-1,11
Cu/Cu''	2,36	3,28	-0,92

Коэффициент активности растворов CuJ в жидком аммиаке неизвестен. Если для 0,1 N раствора принять его, как и в случае $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, равным 0,15, то

нормальный потенциал Cu/Cu' , отнесенный к потенциалу рублидия, принятому за 0*, оказывается равным 2,34 V.

В табл. 2 сопоставлены величины потенциалов меди по отношению к ионам Cu' и Cu'' , в воде и жидком аммиаке (всюду $E_{\text{Rb}} = 0$).

Мы видим, что в случае ионов Cu' величина сдвига потенциала меди в жидком аммиаке настолько велика, что нормальный потенциал Cu/Cu' электрода делается отрицательнее потенциала Cu/Cu'' электрода. В воде, как известно, имеет место обратное соотношение, приводящее к невоз-

* См. статью автора в Журнале физич. химии, 14, 1477, 1940.

возможности получения водных растворов солей закиси меди, с заметной концентрацией ионов Cu^+ , так как они распадаются по уравнению: $2\text{Cu}^+ = \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$. Бодлендер и Шторбек [2] нашли, что в воде константа равновесия этой реакции равна $2 \cdot 10^4$, так что даже при $C_{\text{Cu}^{2+}} = 1$ равновесная концентрация Cu^+ составляет лишь $7 \cdot 10^{-3}$. Напротив, в жидком аммиаке равновесие сильно сдвинуто в обратную сторону благодаря большей (по сравнению с ионами Cu^{2+}) энергии сольватации ионов Cu^+ . Это находится в соответствии с установленным Слоном [3] фактом медленного восстановления раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в жидком аммиаке металлической медью.

Москва
Физико-химический институт
им. Карпова
Лаборатория неводных растворителей

Поступило в редакцию
18 сентября 1940 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. Плесков и А. Моноссон, Журнал физич. химии, 4, 696, 1933.
2. G. Bodländer u. O. Störbeck. Z. anorg. Chem., 31, 1, 458, 1902.
3. I. Sloan, Am. Chem. Soc., 32, 979, 1910.