

УДК 546.286:543.43

## ОСМОТИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ И КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ 12-МОЛИБДОФОСФОРНОЙ И 11-МОЛИБДО-1-ВАНАДОФОСФОРНОЙ КИСЛОТ

В. П. НИКОЛАЕВ, Л. Т. МИГУНОВА, З. Е. ДЕЙКОВА,  
Н. А. ПОЛОТЕБНОВА, Н. Н. ДИКАЯ

(Кафедра неорганической и аналитической химии)

Коэффициенты активности и осмотические коэффициенты гетерополикислот и ионов, образующихся при диссоциации в водных растворах, являются важной термодинамической характеристикой. Между тем сведения об этих величинах в литературе отсутствуют.

Предложен способ расчета коэффициентов активности отдельных ионов, который может быть использован для определения ионов, образующихся при диссоциации гетерополикислот в водных растворах [5, 6].

В данном сообщении представлены результаты определения коэффициентов активности и осмотических коэффициентов 12-молибдофосфорной и 11-молибдо-1-ванадофосфорной кислот изопиестическим методом в водных растворах. С целью подавления гидролитических процессов, связанных с поведением гетерополикислот в воде, в систему гетерополикислота — вода вводили рассчитанное количество серной кислоты. Методика эксперимента и результаты изопиестических измерений приведены в работах [3, 4]. Пересчет активности воды  $a_w$  в осмотические коэффициенты  $\phi$  производили по формуле:

$$\phi = \frac{-55,51}{0,4343mv} \lg a_w,$$

где  $m$  — моляльная концентрация раствора;  $v$  — число ионов, на которые распадается молекула электролита.

Коэффициенты активности изучаемых гетерополикислот рассчитывали по формуле:

$$\ln \gamma = +z_+z_- A_1 J^{1/2} + \sum_{i=z}^n (-1)^i \frac{i+z}{i} A_i (J^{1/2})^i,$$

где  $A_1 = 1,17201$  (при 25°) — параметр теории Дебая — Хюккеля;  $A_i$  — эмпирические коэффициенты.

Полученные среднеионные значения осмотических коэффициентов и коэффициентов активности (табл. 1) были использованы при расчете их значений для отдельных ионов

исследуемых гетерополикислот. При этом исходили из того предположения [3], что осмотический коэффициент отдельного иона в отсутствие специфического взаимодействия при постоянной активности воды не за-

Т а б л и ц а 1  
Среднеионные осмотические коэффициенты и коэффициенты активности 12-молибдофосфорной и 11-молибдо-1-ванадофосфорной кислот

Моляль- ность	$H_2PMo_{12}O_{40}$		$H_2PMo_{11}VO_{40}$	
0,1	0,865	0,422	0,860	0,428
0,2	0,823	0,364	0,817	0,340
0,3	0,797	0,328	0,788	0,321
0,4	0,801	0,311	0,791	0,308
0,5	0,805	0,301	0,799	0,281

висит от природы других ионов, присутствующих в растворе, так как он характеризует способность данных ионов связывать воду и учитывает все их индивидуальные свойства. Это значит, что осмотические коэффициенты данного иона в разных растворах будут равны при условии равенства активности растворителя.

Равенство осмотических коэффициентов ионов в изопиестических условиях позволяет установить, что при постоянной активно-

сти растворителя коэффициенты активности одноименных ионов относятся как среднеионные осмотические коэффициенты или как обратные изопиестические концентрации сравнимых бинарных растворов [3] и могут быть рассчитаны из следующих соотношений:

$$\frac{\gamma_{+1}}{\gamma_{+2}} = \frac{v_2 m_2^x}{v_1 m_1^x} = \frac{\Phi_1^x}{\Phi_2^x} \quad \text{или} \quad \frac{\gamma_{-1}}{\gamma_{-2}} = \frac{v_2 m_2^x}{v_1 m_1^x} = \frac{\Phi_1^x}{\Phi_2^x}, \quad (1)$$

Осмотические коэффициенты отдельных ионов  
в водных растворах 12-молибдофосфорной  
и 11-молибдо-1-ванадофосфорной кислот

m	H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>			H <sub>4</sub> PMo <sub>11</sub> VO <sub>40</sub>		
	a <sub>w</sub>	φ <sub>+</sub>	φ <sub>-</sub>	a <sub>w</sub>	φ <sub>+</sub>	φ <sub>-</sub>
0,1	0,9946	0,971	0,830	0,9915	0,984	0,829
0,2	0,9891	0,993	0,766	0,9851	1,027	0,764
0,3	0,9834	1,041	0,712	0,9786	1,079	0,715
0,4	0,9778	1,089	0,701	0,9715	1,113	0,710
0,5	0,9722	1,098	0,707	0,9656	1,142	0,713

где γ<sub>+1</sub> и γ<sub>+2</sub> (γ<sub>-1</sub> и γ<sub>-2</sub>) — коэффициенты активности общего иона в двух бинарных изопиестических растворах с концентрациями m<sub>1</sub><sup>x</sup> и m<sub>2</sub><sup>x</sup>; φ<sub>1</sub><sup>x</sup> и φ<sub>2</sub><sup>x</sup> — осмотические коэффициенты бинарных растворов электролитов.

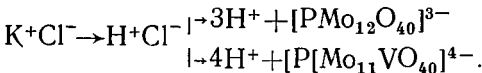
Среднеионный осмотический коэффициент связан с индивидуальными осмотическими коэффициентами следующим соотношением:

$$\varphi = \frac{v_+ \varphi_+ + v_- \varphi_-}{v_+ + v_-} \quad (2)$$

На основании работы [3] в качестве стандартного электролита был выбран хлорид калия и было принято, что

$$\varphi_{K^+} = \varphi_{Cl^-} = \varphi_{KCl}; \quad \gamma_{K^+} = \gamma_{Cl^-} = \gamma_{KCl}$$

Расчет φ ионов 12-молибдофосфорной и 11-молибдо-1-ванадофосфорной кислот проводили исходя из равенства осмотических коэффициентов отдельных ионов в изопиестических растворах, используя схему



Принимая во внимание соотношения (2) и (3), получим

$$\varphi_{Cl^-(HCl)} = \varphi_{Cl^-(KCl)} = \varphi_{KCl},$$

отсюда

$$\varphi_{H^+(HCl)} = 2\varphi_{HCl} - \varphi_{Cl^-}$$

Так как  $\varphi_{H^+(H_3[PMo_{12}O_{40}])} = \varphi_{H^+(HCl)}$ ,

$$\text{то } \varphi_{x^{3-}} = \frac{4\varphi_{H_{3x}} - \varphi_{H^+}}{3}$$

Аналогичным образом рассчитывали осмотические коэффициенты ионов для растворов 11-молибдо-1-ванадофосфорной кислоты. В обоих случаях учитывали, что в водных растворах происходит одновременное отщепление протонов от молекулы гетерополиокислоты [1, 2].

Рассчитанные значения осмотических коэффициентов отдельных ионов в водных растворах 12-молибдофосфорной и 11-молибдо-1-ванадофосфорной кислот представлены в табл. 2.

По формуле (1) и зависимости

$$\gamma_{\pm} = \gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-},$$

где γ<sub>±</sub> — среднеионный коэффициент активности; γ<sub>+</sub> и γ<sub>-</sub> — коэффициенты активности отдельных ионов, были рассчитаны γ<sub>+</sub> и γ<sub>-</sub> для растворов H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> и H<sub>4</sub>PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub> по формуле:

$$\gamma_{H^+(Hx)} = \frac{(m_{HCl}^x)^2 (\gamma_{\pm HCl})^2}{m_{Hx}^x m_{KCl}^x \gamma_{\pm KCl}}, \quad (4)$$

где γ<sub>±Hx</sub>; γ<sub>±HCl</sub>; γ<sub>±KCl</sub> — среднеионные коэффициенты активности исследуемого электролита, хлористоводородной кислоты и хлорида калия в изопиестических растворах с концентрациями m<sub>Hx</sub><sup>x</sup>, m<sub>HCl</sub><sup>x</sup>, m<sub>KCl</sub><sup>x</sup>;

γ<sub>H<sup>+</sup>(H<sub>3</sub>x, H<sub>4</sub>x)</sub> и γ<sub>x<sup>3-</sup></sub>, γ<sub>x<sup>4-</sup></sub> — Коэффициенты активности иона водорода и аниона PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup>, PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub><sup>4-</sup> в водных растворах исследуемых гетерополиокислот. Найденные значения коэффициентов активности ионов представлены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Коэффициенты активности отдельных ионов в водных растворах 12-молибдофосфорной и 11-молибдо-1-ванадофосфорной кислот

m	H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>		H <sub>4</sub> PMo <sub>11</sub> VO <sub>40</sub>	
	γ <sub>+</sub>	γ <sub>-</sub>	γ <sub>+</sub>	γ <sub>-</sub>
0,1	1,554	0,031	2,567	0,012
0,2	1,317	0,021	1,701	0,013
0,3	1,184	0,020	1,649	0,012
0,4	1,226	0,016	1,596	0,011
0,5	1,305	0,015	1,503	0,010

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гриндберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. Л., «Химия», 1971. — 2. Козленко А. А., Фуртуэ

Л. А., Полотебнова Н. А. Полярографическое поведение германеомолибденованадиевой кислоты и продуктов ее восста-

новления в водных и спиртовых растворах. «Журн. неорганической химии», 1973, т. 18, с. 2185. — 3. Микулин Г. И., Вознесенская И. Е. Теория смешанных электролитов, подчиняющихся правилу Здановского. В сб.: Вопросы физической химии растворов электролитов. Л., «Химия», 1968, с. 304. — 4. Николаев В. П., Мигунова Л. Т., Дейкова З. Е., Феофанов В. В. Коэффициенты активности, осмотические коэффициенты и концентрационные константы фосфорномолибденовых кислот в водных растворах. «Докл. ТСХА», 1977,

вып. 228, с. 149. — 5. Судакова Т. Н., Фролова Ю. Г., Николаев В. П., Краснощекоев В. В. Коэффициенты активности и осмотические коэффициенты ионов в водных растворах тетрафторборной и гексафторкремниевой кислот. «Изв. ТСХА», 1978, вып. 2, с. 202. — 6. Фролов Ю. Г., Николаев В. П. Расчет осмотических коэффициентов и коэффициентов активности ионов. Тр. МХТИ им. Менделеева, 1968, вып. 58, с. 64.

*Статья поступила 22 июня 1978 г.*

#### SUMMARY

On the base of osmotic coefficients and coefficients of 12-molybdophosphoric and 11-molybdo-1-vanadophosphoric acids activity determined by means of isopiestic technique, osmotic coefficients and coefficients of the activity of ions forming at the dissociation of the investigated acids in water solutions have been calculated. Making the calculations, one assumed that osmotic coefficients of a given ion in different solutions will be the same if the activities of the solvent are equal.