

## ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ “CuCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O–NaOH” МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

© 2019 г. Е. А. Федорова<sup>a,\*</sup>, Л. Н. Маскаева<sup>a,b</sup>, В. Ф. Марков<sup>a,b</sup>, Т. Динь<sup>c</sup>,  
С. А. Бахтеев<sup>c</sup>, Р. А. Юсупов<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

<sup>b</sup> Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург, Россия

<sup>c</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

\*e-mail: ka\_fed-ra@mail.ru

Поступила в редакцию 25.06.2018 г.

После доработки 25.06.2018 г.

Принята к публикации 11.09.2018 г.

На основе математической обработки экспериментальных результатов потенциометрического титрования с использованием программного продукта EQ-5 изучены равновесные процессы, протекающие в системе “CuCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O–NaOH”, с учетом образования малорастворимых фаз различного состава. Рассчитаны значения показателей констант нестойкости комплексных ионов и константы динамического равновесия труднорастворимых соединений меди, а также их стехиометрические составы и области устойчивого существования.

*Ключевые слова:* хлорид меди (II), комплексообразование, потенциометрическое титрование, ионные равновесия, тонкие пленки

DOI: 10.1134/S0044453719050091

В последнее время тонкопленочные наноструктуры на основе халькогенидов переходных металлов привлекают широкое внимание ученых благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, зависящим не только от формы и размеров формирующих их кристаллитов, но и от присутствия в их составе различных примесных фаз.

К числу востребованных полупроводниковых соединений относится селенид меди, тонкие пленки которого нашли широкое применение в электронных и оптико-электронных приборах в качестве анодного материала в литий-ионных батареях, газовых сенсоров, диодов Шоттки, оптических фильтров, суперионных проводников, фотодетекторов и термоэлектрических преобразователей [1–8].

Одним из перспективных методов синтеза наноструктурированных пленок на основе селенида меди является химическое осаждение из водных сред, отличающееся высокой конкурентоспособностью при достижении требуемых электрофизических свойств получаемых материалов по сравнению с другими способами синтеза. Кроме того, технология реализуется при температурах ниже точки кипения водного раствора без применения сложного и дорогостоящего технологического

оборудования и исходных реагентов высокой степени чистоты.

Особенностью химического осаждения из растворов является возможность протекания помимо основной реакции образования халькогенида металла, побочных реакций, в результате которых формируются не только моноядерные, но и большое количество полиядерных гидроксокомплексов и труднорастворимых в воде кислородсодержащих соединений. Поэтому важным для получения качественных наноструктурированных слоев селенида меди без включения примесных фаз является изучение состава и областей устойчивого существования в растворе комплексных гидроксоформ и малорастворимых соединений этого переходного металла.

Согласно многочисленным литературным источникам ионы двухвалентной меди в растворе могут находиться как в виде базисных (моноядерных), так и в форме полиядерных [9–11] гидроксокомплексов и соединений. Так, в работах [12, 13] упоминалось о возможном формировании в достаточно концентрированных растворах труднорастворимых гидроксидов или оксидов металла. Можно найти большое количество публикаций [9, 11, 14, 15], в которых отмечается преобладающее влияние на количество и состав образующихся полиядерных твердофазных со-

единений Cu(II) не только исходной концентрации соли металла, но и ее аниона. Несмотря на это, в большинстве работ, посвященных изучению равновесий, создающихся в водных растворах, в качестве соли металла использовали сульфат меди, в то время как литературных сведений об исследовании “поведения” раствора хлорида металла при изменении его щелочности обнаружено не было. Несомненно, ограниченность информации об образовании и составе комплексных гидроксидсодержащих соединений меди (II) значительно затрудняет выбор условий для осаждения из водных растворов пленок халькогенидов меди при использовании ее хлоридной соли.

Результаты потенциометрического титрования соли металла в присутствии комплексообразующих агентов позволяют разработать достаточно достоверную модель протекающих в системе равновесных процессов с возможностью выявления различных комплексных форм металла как в свободном виде и в виде труднорастворимых соединений, так и образующихся в системе в относительно малых количествах. При этом последние могут оказывать существенное влияние на результаты осаждения пленок [16].

Настоящая работа посвящена изучению равновесий в системе “CuCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O–NaOH” посредством математической обработки с использованием программного продукта EQ-5 экспериментальных результатов потенциометрического титрования с целью определения состава и областей устойчивого существования образующихся полиядерных гидроксокомплексов и малорастворимых соединений меди (II).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве соли металла использовали двухводный раствор хлорида меди CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O квалификации “ч.д.а.”, стандартизацию которого проводили посредством йодометрического титрования. Титрантом выступали водные растворы гидроксида натрия NaOH квалификации “ч.д.а.”, стандартизованные по результатам кислотно-основного титрования.

Экспериментальный массив данных потенциометрического титрования водных растворов хлорида меди CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O едким натром NaOH был получен при варьировании концентрации соли металла в диапазоне 0.0001–1.01 моль/л, и концентрации титранта, изменяемой от 0.001 до 10.25 моль/л.

### Apparatus

Потенциометрические измерения проводили на рН-метре “Аквилон” с точностью ±0.01 при температуре 25°C. Для перемешивания растворов ис-

пользовали магнитный привод со стальным стержнем в капроновой оболочке в качестве мешалки. Обработку результатов титрования осуществляли при помощи программного пакета EQ-5, разработанного и предложенного в работе [16].

### Procedure

Потенциометрическое титрование проводили по общепринятой методике: в стеклянный стакан вносили фиксированный объем (25 мл) соли меди CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, к которому по каплям из бюретки добавляли раствор едкого натра NaOH при непрерывном перемешивании объема реактора магнитной мешалкой. Интервал между каплями составлял от 30 до 180 секунд, в конце которого фиксировали введенный объем щелочи и соответствующее ему значение рН раствора. При этом во время измерения рН раствор не перемешивали.

В процессе титрования отмечали значения рН, соответствующие началу образования осадка. Начало процесса выпадения осадка определялось визуально, по появлению в растворе мути. После появления в растворе осадка интервал времени между каплями увеличивали, так как гетерогенный процесс требует большего времени для приближения к состоянию равновесия.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для математической обработки экспериментальные кривые потенциометрического титрования представляли в виде зависимостей функции образования по гидроксид-иону  $n_{\text{OH}^-}$  от рН, что более информативно и наглядно позволяют определить состав и области существования образующихся комплексных соединений в отличие от существующего классического представления ( $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}i})$ ).

Функция образования по гидроксид-иону  $n_{\text{OH}^-}$  представляет собой экспериментальную зависимость изменения рН раствора при добавлении титранта:

$$n_{\text{OH}^-} = \frac{C_{\text{NaOH}}V_{\text{NaOH}}}{C_{\text{Cu}}V_{\text{Cu}}}, \quad (1)$$

где  $C_{\text{Cu(II)}}$  и  $V_{\text{Cu(II)}}$  – исходная концентрация меди и объем реакционного раствора до добавления титранта, соответственно;  $C_{\text{NaOH}}$  и  $V_{\text{NaOH}i}$  – исходная концентрация гидроксида натрия (титранта) и его объем, добавленный при титровании.

В целом кривые потенциометрического титрования, представленные в координатах  $n_{\text{OH}^-} = f(\text{pH})$ , качественно описываются ступенью, имеющей начало и плато, количеством ступеней, которые наблюдаются при переходе одной твердой фазы в другую, и конечной частью кривой. Отметим, что

на рассчитанной (сплошной) кривой можно наблюдать тонкие и толстые линии, причем первые характеризуют свободные от осадков области рН, в то время как вторые – выпадение осадков из раствора.

Для описания кривых потенциометрического титрования в системе “CuCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O–NaOH” в первом приближении использовали лишь справочные значения констант нестойкости моноядерных гидроксокомплексов Cu<sup>2+</sup> [17]. Однако, как показала полученная модель, с помощью этого набора констант полностью описать экспериментальные данные не удастся, что указывает на необходимость учета не только моноядерных комплексов металла, но и полиядерных, заряженных и нейтральных гидроксоформ и малорастворимых соединений.

Сводные экспериментальные результаты (крестики) и рассчитанные с использованием программного продукта EQ-5 данные (сплошные линии) потенциометрического титрования растворов хлорида меди гидроксидом натрия в координатах  $n_{\text{OH}^-} = f(\text{pH})$  приведены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, увеличение концентрации соли меди (II) способствует более глубокому гидролизу раствора, вследствие чего начало кривой потенциометрического титрования сдвигается в область более низких значений рН. В частности, при концентрации хлорида меди, равной 0.0001 моль/л (рис. 1а), гидролиз начинается с рН 5.7, а максимальное содержание ионов металла в растворе (1.01 моль/л) смещает начало этого процесса в более кислую область до рН 2.7 (рис. 1д).

Следует обратить внимание и на изменение угла наклона кривых потенциометрического титрования (рис. 1), который постепенно уменьшается с увеличением количества меди (II) в растворе. Так, при концентрации 0.0001 моль/л CuCl<sub>2</sub> (рис. 1а) на кривой потенциометрического титрования наблюдается наибольший угол ее наклона. Это обусловлено последовательным образованием нескольких положительно заряженных и нейтральных форм соединений меди (II) при незначительном росте функции образования по гидроксид-иону  $n_{\text{OH}^-}$ .

Дальнейшее повышение концентрации ионов Cu (II) от 0.001 моль/л, (рис. 1б) до 0.20 моль/л (рис. 1г) приводит к уменьшению угла наклона указанного участка на кривой потенциометрического титрования за счет снижения количества образовавшихся полиядерных гидроксокомплексов и соединений. Однако при максимальном содержании соли металла (1.01 моль/л) вновь наблюдается увеличение угла ее наклона, что свидетельствует о появлении в растворе новых полиядерных комплексных форм меди (рис. 1д).

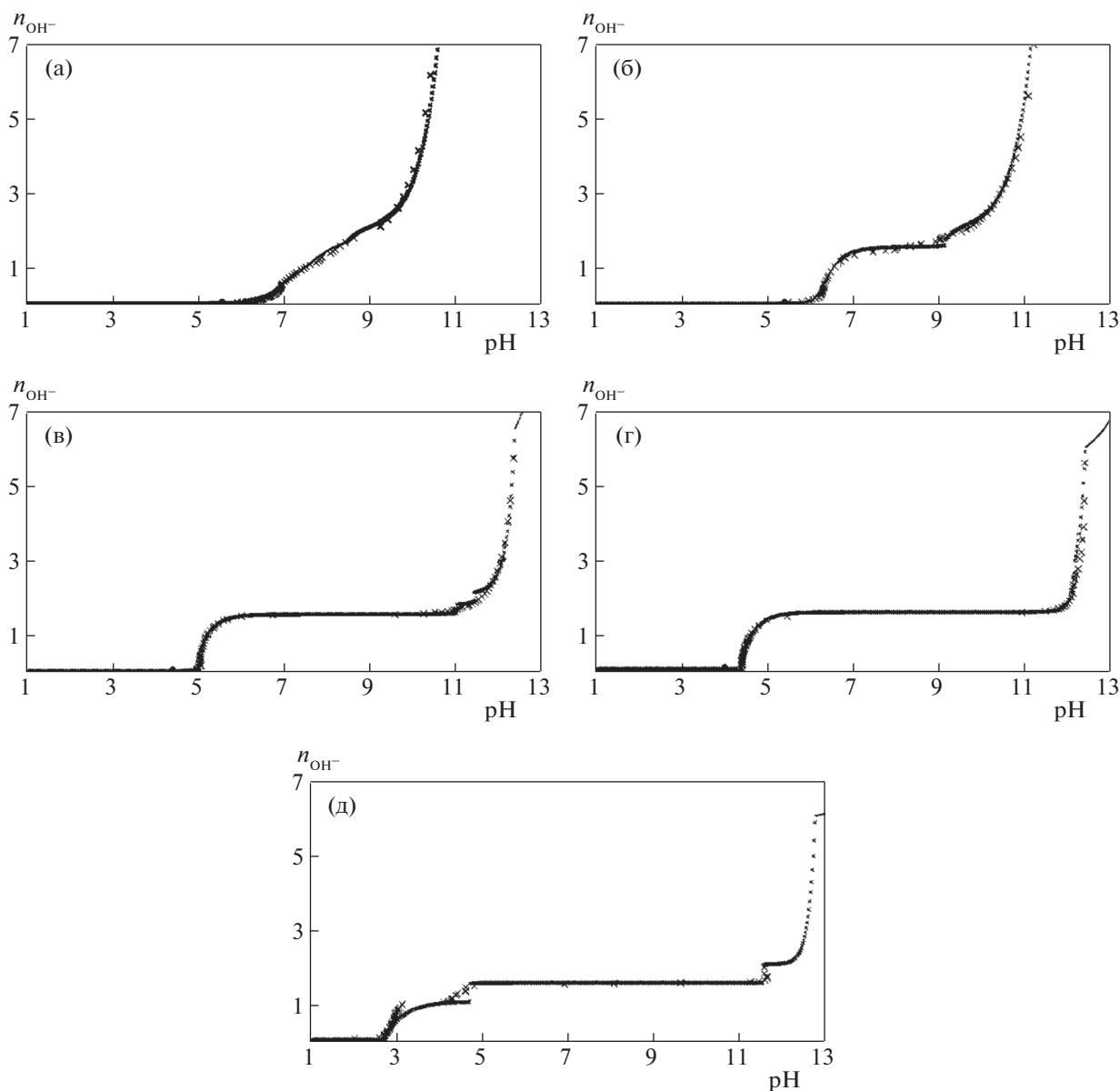
Стехиометрический состав формирующейся твердой фазы можно оценить по проекции “плато” на рассчитанной кривой на ось ординат. Для рассматриваемой системы “CuCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O–NaOH” функция образования по гидроксид-иону  $n_{\text{OH}^-}$  равна 1.5, что указывает на выделение из раствора соединения состава Cu<sub>x</sub>(OH)<sub>1.5x</sub>Cl<sub>0.5xS</sub> в области существования “плато”. Таким образом, при  $x = 1$  в растворе возможно образование труднорастворимого соединения состава Cu(OH)<sub>1.5</sub>Cl<sub>0.5S</sub>, что согласуется с результатами, полученными в работе [12] для системы “CuCl<sub>2</sub>–NH<sub>4</sub>Cl–NH<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O”.

Отметим, что увеличение исходной концентрации меди (II) приводит к значительному расширению области существования фазы Cu<sub>x</sub>(OH)<sub>1.5x</sub>Cl<sub>0.5xS</sub> за счет смещения начальной и конечной частей “плато” в более кислую и щелочную области, соответственно. Например, при концентрации соли металла 0.001 моль/л (рис. 1б) область существования соединения Cu<sub>x</sub>(OH)<sub>1.5x</sub>Cl<sub>0.5xS</sub> находится в пределах  $5.8 \leq \text{pH} \leq 9.2$ , в то время как при [CuCl<sub>2</sub>] = 1.01 моль/л (рис. 1д) этот диапазон расширяется до рН 4.8–11.6. При минимальной концентрации хлорида меди (II) на кривой потенциометрического титрования платообразный участок не наблюдается (рис. 1а), а виден лишь один перегиб, причем при рН > 8.5 на рассчитанной кривой можно заметить “толстую” линию, характеризующую формирование твердой фазы, отличающейся по составу от уже рассмотренной (Cu<sub>x</sub>(OH)<sub>1.5x</sub>Cl<sub>0.5xS</sub>). Наличие этого соединения также характерно и для содержания меди (II), равного 0.001 моль/л (рис. 1б), однако его появление наблюдается в более щелочной области при рН > 9.1.

На рассчитанной кривой потенциометрического титрования хлорида меди (II) с концентрацией 0.01 моль/л (рис. 1в) можно увидеть два дополнительных ступенчатых участка в щелочной области с  $n_{\text{OH}^-} = 1.75$  и 2, когда происходит формирование соединений с формульным составом Cu<sub>x</sub>(OH)<sub>1.75x</sub>Cl<sub>0.25xS</sub> и Cu<sub>x</sub>(OH)<sub>2xS</sub> соответственно. Итак, экспериментальным и расчетным способом доказано, что при более высоком содержании ионов металла в исходном растворе твердая фаза Cu<sub>x</sub>(OH)<sub>1.75x</sub>Cl<sub>0.25xS</sub> не образуется, в то время как область существования соединения Cu<sub>x</sub>(OH)<sub>2xS</sub> расширяется.

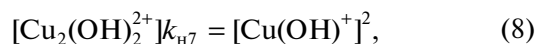
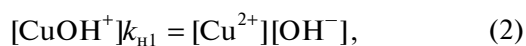
Для концентрации хлорида меди 1.01 моль/л (рис. 1д) при рН < 4.8 появляется ступень, соответствующая  $n_{\text{OH}^-} = 1$ , т.е. в первую очередь из раствора выделяется соединение стехиометрического состава Cu<sub>x</sub>(OH)<sub>x</sub>Cl<sub>xS</sub>, и лишь потом происходит формирование фазы Cu<sub>x</sub>(OH)<sub>1.5x</sub>Cl<sub>0.5xS</sub>.

Математическая обработка экспериментальных результатов потенциометрического титрова-



**Рис. 1.** Зависимости функции образования по гидроксид-иону  $n_{\text{OH}^-}$  от pH раствора хлорида меди (II) по результатам обработки экспериментальных (крестики) и рассчитанных кривых (сплошные линии) потенциометрического титрования при 25°C и следующих исходных концентрациях соли меди (II) и гидроксида натрия, моль/л:  $C_{\text{Cu(II)}} = 0.0001$ ,  $C_{\text{NaOH}} = 0.001$ (а);  $C_{\text{Cu(II)}} = 0.001$ ,  $C_{\text{NaOH}} = 0.01$  (б);  $C_{\text{Cu(II)}} = 0.01$ ,  $C_{\text{NaOH}} = 0.10$  (в);  $C_{\text{Cu(II)}} = 0.20$ ,  $C_{\text{NaOH}} = 2.00$  (г);  $C_{\text{Cu(II)}} = 1.01$ ,  $C_{\text{NaOH}} = 10.25$  (д).

ния проводилась с использованием программного продукта EQ-5 для установления равновесий в водных растворах солей металлов. Это позволило составить базовые уравнения основных равновесных процессов, значимо влияющих на изменение ионного состава в системе “CuCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O–NaOH” в ходе титрования



$$[\text{Cu}_4(\text{OH})_7^+]k_{\text{H}9} = [\text{Cu}(\text{OH})^+][\text{Cu}(\text{OH})_2]^3, \quad (10)$$

где  $k_{\text{H}1}-k_{\text{H}9}$  – константы динамического равновесия соответствующих процессов, характеризующие устойчивость внутренней сферы комплексного иона или константы нестойкости.

Одновременно с этим в рассматриваемой системе возможно образование как моно-, так и полиядерных малорастворимых соединений:  $\text{Cu}(\text{OH})_{2\text{S}}$  ( $k_{\text{H}2\text{S}}$ ),  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_{2\text{S}}$  ( $k_{\text{H}7\text{S}}$ ),  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_{\text{S}}$  ( $k_{\text{H}8\text{S}}$ ),  $\text{Cu}_4(\text{OH})_7\text{Cl}_{\text{S}}$  ( $k_{\text{H}9\text{S}}$ ),  $\text{CuO}_{\text{S}}$  ( $k_{\text{H}10\text{S}}$ ), где  $k_{\text{H}2\text{S}}$ ,  $k_{\text{H}7\text{S}}-k_{\text{H}10\text{S}}$  – константы равновесия процессов образования соответствующих фаз.

В табл. 1 приведены рассчитанные в программном продукте EQ-5 и справочные значения показателей констант нестойкости рассмотренных выше процессов.

Из табл. 1 видно, что расчетные и справочные значения показателей констант нестойкости гидроксокомплексов меди ( $pK_{\text{H}1}-pK_{\text{H}4}$ ) достаточно хорошо согласуются между собой. Сравнивая значения показателей констант нестойкости комплексных ионов меди (II), полученных в настоящей работе и авторами публикации [14], следует отметить, что ни анион соли металла, ни вводимые в систему лиганды не оказывают влияния на их величину, однако приводят к формированию различных по составу труднорастворимых соединений металла.

Долевое распределение гидроксокомплексов и малорастворимых соединений меди (II), образующихся в системе “ $\text{CuCl}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NaOH}$ ” в зависимости от pH раствора при различных исходных концентрациях реагентов, приведено на рис. 2. Его анализ позволяет более обоснованно объяснить особенности экспериментальных кривых, приведенных на рис. 1, во всем изученном концентрационном диапазоне хлорида меди (II) и щелочи. Так, перегибу, наблюдаемому на рассчитанной графической зависимости функции образования по гидроксид-иону от pH с минимальным содержанием ионов металла в растворе 0.0001 моль/л при  $\text{pH} > 8.5$  (рис. 1а), соответствует начало образования в этих условиях единственной малорастворимой фазы  $\text{Cu}(\text{OH})_{2\text{S}}$  (рис. 2а). Наряду с ней основными формами существования меди являются как моноядерные гидроксокомплексы, так и полиядерные ионы  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3^+$ ,  $\text{Cu}_4(\text{OH})_7^+$ . Обзор справочной литературы [17, 18] показал, что медь располагает базисными комплексными формами с координационными числами от 1 до 4, в то время как рассчитанные нами в программном продукте EQ-5 результаты свидетельствуют о наличии большего числа моноядерных гидроксокомплексов переходного металла.

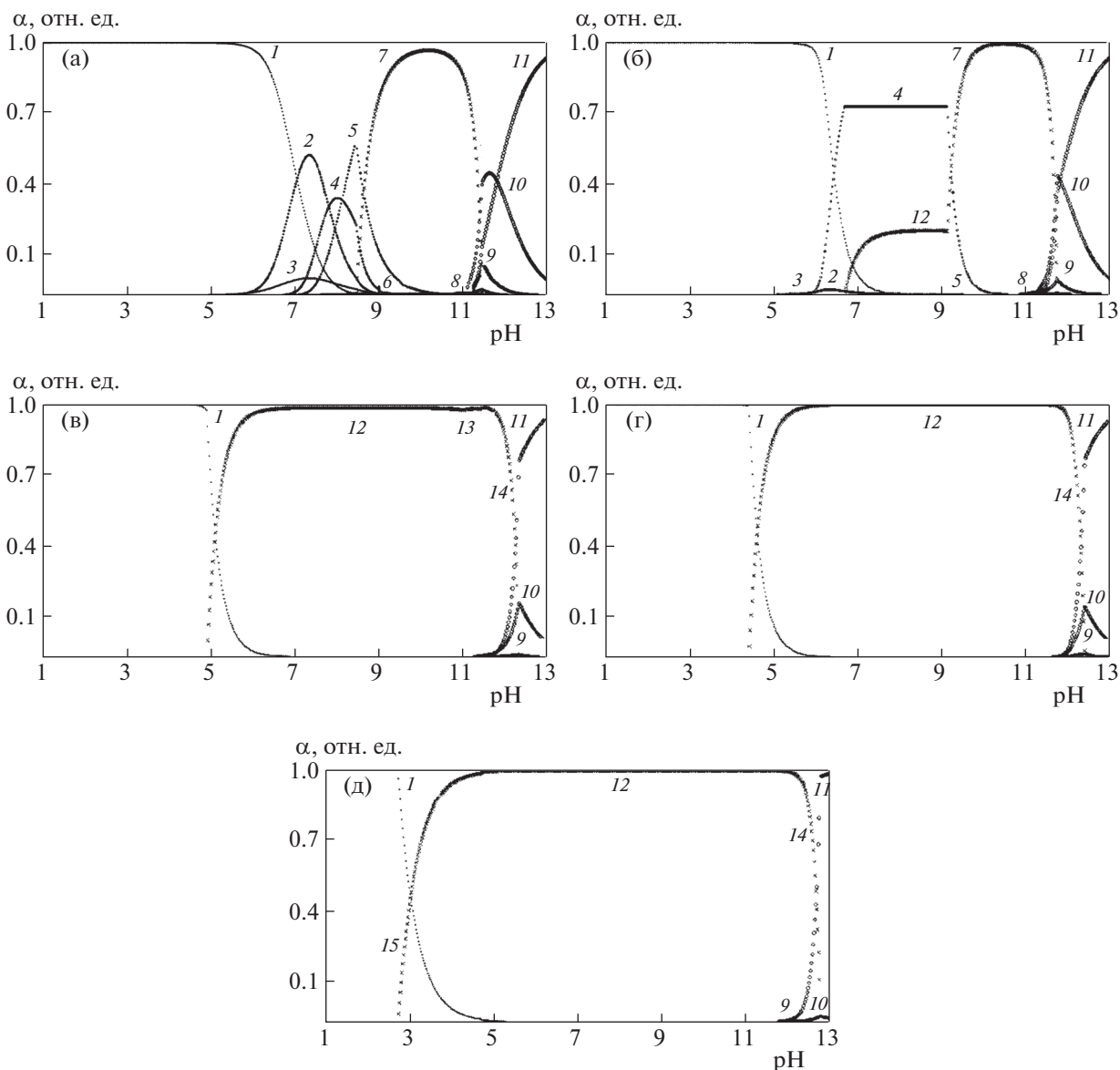
**Таблица 1.** Теоретически рассчитанные по данным потенциометрического титрования значения показателей констант нестойкости гидроксокомплексов меди (II) и констант динамического равновесия малорастворимых соединений. Для сравнения приведены справочные значения показателей констант нестойкости гидроксокомплексов меди (II) [17]

Константы равновесия	Расчетное значение	Справочное значение
$pK_{\text{H}1}$	$6.1 \pm 0.1$	6.0
$pK_{\text{H}2}$	$10.8 \pm 0.1$	10.7
$pK_{\text{H}3}$	$14.3 \pm 0.1$	14.2
$pK_{\text{H}4}$	$17.6 \pm 0.1$	16.4
$pK_{\text{H}5}$	$20.8 \pm 0.1$	–
$pK_{\text{H}6}$	$23.7 \pm 0.1$	–
$pK_{\text{H}7}$	$5.1 \pm 0.1$	–
$pK_{\text{H}8}$	$23 \pm 1.0$	–
$pK_{\text{H}9}$	$22 \pm 0.3$	–
$pK_{\text{H}2\text{S}}$	$-5.5 \pm 0.1$	–
$pK_{\text{H}7\text{S}}$	$-4.2 \pm 0.1$	–
$pK_{\text{H}8\text{S}}$	$-5.3 \pm 0.1$	–
$pK_{\text{H}9\text{S}}$	$-10.9 \pm 0.2$	–
$pK_{\text{H}10\text{S}}$	$-9.1 \pm 0.1$	–

При исходной концентрации соли меди (II), равной 0.001 моль/л (рис. 2б), происходит уменьшение мольных долей базисных комплексов металла, а также смещение и одновременно сужение области формирования малорастворимой фазы  $\text{Cu}(\text{OH})_{2\text{S}}$  в сторону более высоких значений pH. Именно при этом содержании меди в растворе начинает формироваться твердая фаза  $\text{Cu}_x(\text{OH})_{1.5x}\text{Cl}_{0.5x\text{S}}$ , в частности, малорастворимое соединение с  $x = 2$ , т.е.  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_{\text{S}}$ , область существования которого с ростом концентрации хлорида меди расширяется.

Повышение содержания  $\text{CuCl}_2$  до 0.20 моль/л (рис. 2в–г) приводит к образованию помимо малорастворимой фазы  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_{\text{S}}$  еще одного хлорсодержащего соединения  $\text{Cu}_4(\text{OH})_7\text{Cl}_{\text{S}}$ , а также оксида меди  $\text{CuO}_{\text{S}}$ . Причем соединение  $\text{Cu}_4(\text{OH})_7\text{Cl}_{\text{S}}$  начинает формироваться лишь при концентрации металла в растворе 0.01 моль/л (рис. 2в). Если снова обратиться к результатам, приведенным на рис. 1в–г, то хорошо видно, что формульные составы  $\text{Cu}_x(\text{OH})_{1.75x}\text{Cl}_{0.25x\text{S}}$  и  $\text{Cu}_x(\text{OH})_{2x\text{S}}$  соответствуют приведенным полиядерным соединениям ( $\text{Cu}_4(\text{OH})_7\text{Cl}_{\text{S}}$  и  $\text{CuO}_{\text{S}}$ , соответственно).

Стоит обратить внимание, на то, что при максимальной концентрации соли меди (рис. 2д) в растворе уменьшается количество комплексных форм и малорастворимых соединений металла.



**Рис. 2.** Расчетные перекрывающиеся области образования незакомплексанных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (1), гидроксокомплексов  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$  (2),  $\text{Cu}(\text{OH})^+$  (3),  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3^+$  (4),  $\text{Cu}_4(\text{OH})_7^+$  (5),  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (6),  $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$  (8),  $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$  (9),  $\text{Cu}(\text{OH})_5^{3-}$  (10),  $\text{Cu}(\text{OH})_6^{4-}$  (11) и малорастворимых соединений  $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{S}$  (7),  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_\text{S}$  (12),  $\text{Cu}_4(\text{OH})_7\text{Cl}_\text{S}$  (13),  $\text{CuO}_\text{S}$  (14),  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2\text{S}$  (15) в растворе при следующих исходных концентрациях соли меди (II) и гидроксида натрия, моль/л:  $C_{\text{Cu(II)}} = 0.0001$ ,  $C_{\text{NaOH}} = 0.001$ (а);  $C_{\text{Cu(II)}} = 0.001$ ,  $C_{\text{NaOH}} = 0.01$  (б);  $C_{\text{Cu(II)}} = 0.01$ ,  $C_{\text{NaOH}} = 0.10$  (в);  $C_{\text{Cu(II)}} = 0.20$ ,  $C_{\text{NaOH}} = 2.00$  (г);  $C_{\text{Cu(II)}} = 1.01$ ,  $C_{\text{NaOH}} = 10.25$  (д);  $t = 25^\circ\text{C}$ .

Так, формирование твердой фазы состава  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2\text{S}$  происходит при значениях pH 2.7–4.8, область существования слаборастворимого гидроксидного соединения  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_\text{S}$  занимает практически весь рассматриваемый диапазон pH 4.8–11.5, в то время как твердофазный оксид  $\text{CuO}_\text{S}$  начинает образовываться при  $\text{pH} > 11.5$ . Это связано с относительной устойчивостью данных соединений в рассматриваемых условиях.

По результатам математической обработки экспериментальных результатов потенциметрического титрования водных растворов хлорида меди (II) гидроксидом натрия также видно, что в сильно щелочной среде происходит практически полное гидролитическое разрушение полиядерных соединений металла, сопровождающееся высвобождением отрицательно заряженных гидроксокомплексов –  $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_5^{3-}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_6^{4-}$ .

Таким образом, на основе математической обработки экспериментальных результатов потенциометрического титрования с использованием программного продукта EQ-5 изучены равновесные процессы, протекающие в системе “CuCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O–NaOH”, с учетом образования моноядерных и полиядерных гидроксокомплексов меди (II), а также ее труднорастворимых соединений различного состава. Рассчитанные значения показателей констант нестойкости и установленные составы образующихся в изучаемой системе соединений позволяют объяснить особенности “поведения” ионов изученного переходного металла в водных растворах на основе выявленных экспериментальных зависимостей.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ghosh A., Kulsri C., Banerjee D., Mondal A. // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 369. P. 525.
2. Moysiadou A., Koutsikou R., Bouroushian M. // Mater. Lett. 2015. V. 139. P. 112.
3. Sandoval-Paz M.G., Rodríguez C.A., Porcile-Saavedra P.F., Trejo-Cruz // J. Solid State Chem. 2016. V. 239. P. 106–112
4. Li Y.Z., Gao X.D., Yang C., Huang F.Q. // J. Alloys Compd. 2010. V. 505. P. 623.
5. Li J., Fa W., Li Y., Zhao H., Gao Y., Zheng Z. // Solid State Sci. 2013. V. 16. P. 125.
6. Xie Y., Zheng X., Jiang X., Lu J., Zhu L. // Inorg. Chem. 2002. V. 41. P. 387.
7. Yadav A.A. // J. Mater. Sci: Mater. Electron. 2014. V. 25. P. 1251.
8. Yang Y.J., Hu S. // J Solid State Electrochem. 2009. V. 13. P. 477.
9. Powell K.J., Brown P.L., Byrne R.H. et al. // Pure Appl. Chem. 2007. V. 79. P. 895.
10. Santana-Casiano J.M., González-Dávila M., Millero F.J. // J. Solution Chem. 2008. V. 37. P. 749.
11. Rigano C., De Robertis A., Sammartano S. // Transition Met. Chem. 1985. V. 10. P. 1.
12. Vazquez-Arenas J., Lazaro I., Cruz R. // Electrochim Acta. 2007. V. 52. P. 6106.
13. Butler J.N. Ionic equilibrium: a mathematical approach. Addison-Wesley, Waltham. 1964. 448 p.
14. Динь Т.З., Бахтеев С.А., Юсупов Р.А. // Вестн. Казанского технол. ун-та. 2013. № 16. С. 40.
15. Динь Т.З., Бахтеев С.А., Юсупов Р.А. // Там же. 2013. № 16. С. 43.
16. Yusupov R.A., Bakhteev S.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2009. V. 83. P. 2188.
17. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
18. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ. М.: Дрофа, 2006. 685 с.