

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Օ. Ա. Շալտյախյան և Կ. Ք. Օգանձախյան

К термодинамике растворов купрокомплексов

III. Растворимость системы $\text{CaCl}_2\text{—CuCl—H}_2\text{O}$.

В первом сообщении этой серии работ показано одним из нас [1], что растворимость купрохлорида в эквимольных растворах KCl и NH_4Cl почти одинакова (в растворах KCl немного больше), между тем как в таких же растворах хлористого водорода значительно меньше. Во втором сообщении [2] показано, что в водных растворах KCl , насыщенных купрохлоридом, образуется ион CuCl'_2 при средних концентрациях KCl , и ион $\text{Cu}_2\text{Cl}'_2$ при высоких концентрациях KCl . То же самое, очевидно, имеет место и в растворах NH_4Cl и HCl , насыщенных купрохлоридом.

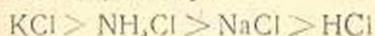
Для таких растворов, пользуясь законом действия масс, можно вывести зависимость растворимости купрохлорида от концентрации общего хлоридона и влияния катиона комплексообразующего электролита. Если принять, что практически вся медь в растворе находится в комплексном анионе CuCl'_2 , то

$$(\text{CuCl}'_2) = K'(\text{Cl}') \cdot \frac{\gamma_{\text{Cl}'}}{\gamma_{\text{CuCl}'_2}} \quad (1)$$

т. е. растворимость купрохлорида зависит от концентрации общего хлоридона и от отношения $\frac{\gamma_{\text{Cl}'}}{\gamma_{\text{CuCl}'_2}}$. Численное значение последнего от-

ношения, очевидно, зависит от свойств катиона комплексообразующего электролита, т. е. этим отношением и определяется влияние катиона хлорида на растворимость купрохлорида. Катионы с большим электростатическим полем должны уменьшить отношение $\frac{\gamma_{\text{Cl}'}}{\gamma_{\text{CuCl}'_2}}$, и, следовательно, растворимость купрохлорида. Действительно, растворимость последнего уменьшается в следующем порядке:

растворимость CuCl в растворах



Отношение же $\frac{\gamma_{\text{Cl}'}}{\gamma_{\text{CuCl}'_2}}$, для тех же растворов с концентрацией общ. хлоридона, например, 5 экв/л меняется следующим образом

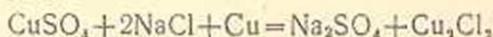
	$\frac{\gamma_{\text{Cl}'}}{\gamma_{\text{CuCl}'_2}}$	в растворах		
KCl	NH_4Cl	NaCl	HCl	
3,05	2,86	1,90	1,60	

(Растворимость CuCl в растворах NaCl определена Креманом и Носсом [3]).

Представлялось интересным выяснить влияние двухвалентного катиона хлорида на растворимость CuCl . С этой целью нами определена растворимость системы $\text{CaCl}_2\text{—CuCl—H}_2\text{O}$ при температурах 25° , 40° , 50° и 80°C .

Экспериментальная часть

Купрохлорид нами получен анодным восстановлением сернокислой меди в подкисленном соляной кислотой насыщенном растворе хлористого натрия:



Для разложения комплекса CuCl с хлористым натрием раствор разбавлен водой и выделившийся белый осадок отфильтрован, промыт подкисленной водой, затем абсолютным спиртом и, наконец, безводным эфиром и медленно высушен в сушильном шкафу при температуре 40°C .

Хлористый кальций был тщательно обезвожен расплавлением в токе HCl -газа, а вода дважды дистиллирована и обезгажена.

Растворимость определена в пробирке с шлифованной пробкой и снабженной двумя платиновыми электродами для измерения электропроводности. Пробирка интенсивно взбалтывалась в водяном термостате при полном погружении в термостатную воду в горизонтальном положении.

Взбалтывание длилось 2,5—3 часа, после чего, по установлении равновесия (что проверялось измерением электропроводности), взбалтывание прекращалось, пробирка приводилась в вертикальное положение, оставлялась до полного осаждения твердой и просветления жидкой фазы, а затем в токе азота отбиралась проба из жидкой фазы для анализа. Во избежание окисления купрохлорида, растворение велось в атмосфере азота. Для предотвращения гидролиза, жидкая фаза слегка подкислялась (при этом процент HCl в системе был всегда один и тот же). Вначале термостатная жидкость нагревалась выше рабочей температуры, затем температура нами постепенно спускалась ниже рабочей и, наконец, снова поднималась до рабочей, которая и поддерживалась постоянной с точностью $\pm 0,1^\circ$.

Отобранная из жидкой фазы проба предварительно окислялась и определялась в ней медь электролизом в аммиачной среде, при добавлении азотнокислого аммония [4]. Кальций определялся оксалатом аммония, при предварительной нейтрализации раствора аммиаком, с целью помешать осаждению купри-оксалата.

Общий хлор определялся по Фольгардту и потенциометрически. Растворимость определялась при 4-х температурах: при 25° , 40° , 50° и 80° . Выбор этих температур обусловлен тем, что 25° попадает

в область выделения гексагидрата из хлоркальциевых растворов, 40°—в область тетрагидрата, а 50° и 80°—в область бигидрата.

Результаты определений растворимости системы $\text{CaCl}_2\text{—CuCl—H}_2\text{O}$ изображены на фиг. 1; на оси абсцисс отложены весовые проценты хлористого кальция, на оси ординат—весовые проценты купрохлорида в растворе. Состав донной фазы рассчитывался из состава исходной смеси и состава жидкой фазы.

Обсуждение результатов.

Из фиг. 1 видно, что при всех изученных нами температурах изотермы состоят из 3-х ветвей. Первая ветвь (AB) граничит с областью выпадения кристаллогидратов хлористого кальция, вторая ветвь (BC)—с областью выпадения купрохлоркальциевой соли, а третья (CD)—с областью выпадения купрохлорида. Таким образом в отличие от системы $\text{KCl—CuCl—H}_2\text{O}$, в этом случае и при высоких температурах выпадает осадок комплексной соли.

Ветвь AB при различных температурах имеет различный наклон, очевидно указывающий на то, что зависимость растворимости различных кристаллогидратов хлористого кальция от концентрации CuCl в растворе различна. Такое заключение

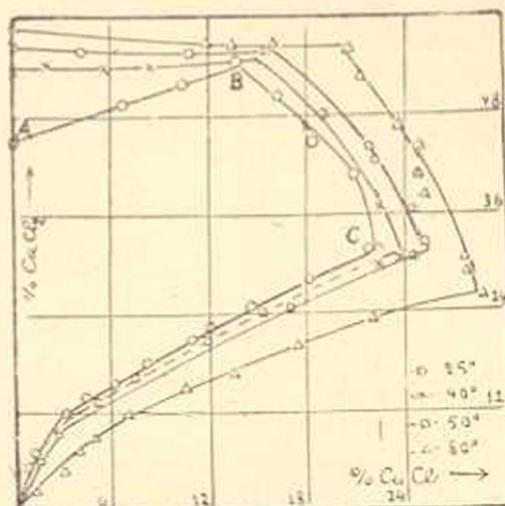
подкрепляется также тем, что наклон кривых AB при 50° и 60° (область выпадения $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) почти одинаков.

Растворимость купрохлорида в растворах CaCl_2 (ветвь CD) мало возрастает при повышении температуры от 25° до 50°, между тем как от 50° до 80° рост растворимости значителен.

На фиг. 2 представлена зависимость отношения $\frac{\text{экв. CuCl}}{\text{экв. CaCl}_2}$ от концентрация CaCl_2 в растворе (в 2 экв. на 1000 г воды).

Из фигуры видно, что отношение $\frac{\text{экв. CuCl}}{\text{экв. CaCl}_2}$ не превышает 0,60–0,65 даже при 80°C, как и в случае соляно-кислых растворов купрохлорида.

Интересно сравнить растворимость купрохлорида в растворах различных хлоридов. Изучены растворимости следующих систем в широком интервале температур: $\text{NH}_4\text{Cl—CuCl—H}_2\text{O}$ и $\text{HCl—CuCl—H}_2\text{O}$ Морозовым и Уставщиковой [5], $\text{KCl—CuCl—H}_2\text{O}$ одним из

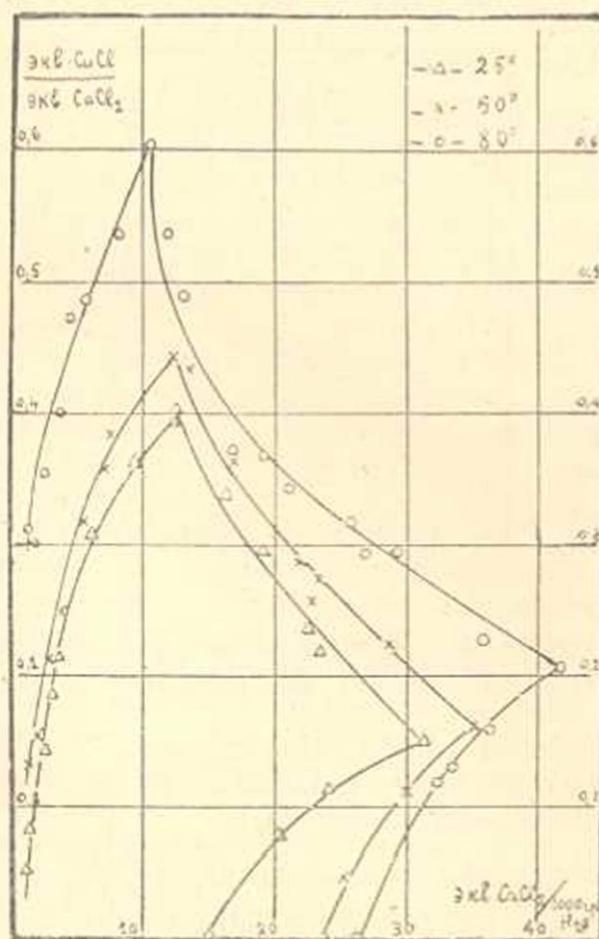


Фиг. 1.

нас [1] и $\text{CaCl}_2\text{—CuCl—H}_2\text{O}$ нами. Растворимость купрохлорида в растворах NaCl [6], FeCl_2 [7] и CuCl_2 [8] изучены при более низких температурах (до 20°C), и при том при температурах, не во всех случаях соответствующих избранным нами—(за исключением системы $\text{FeCl}_2\text{—CuCl—H}_2\text{O}$ при 25°).

Для сопоставления растворимости систем $\text{XCl—CuCl—H}_2\text{O}$ приводим график экв. % CuCl против экв. % CuCl при 25° и 50° (см. фиг. 3 и 4).

Как видно из фигур 3 и 4, наиболее узким полем растворимости обладают системы $\text{KCl—CuCl—H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_2\text{—CuCl—H}_2\text{O}$, первая—



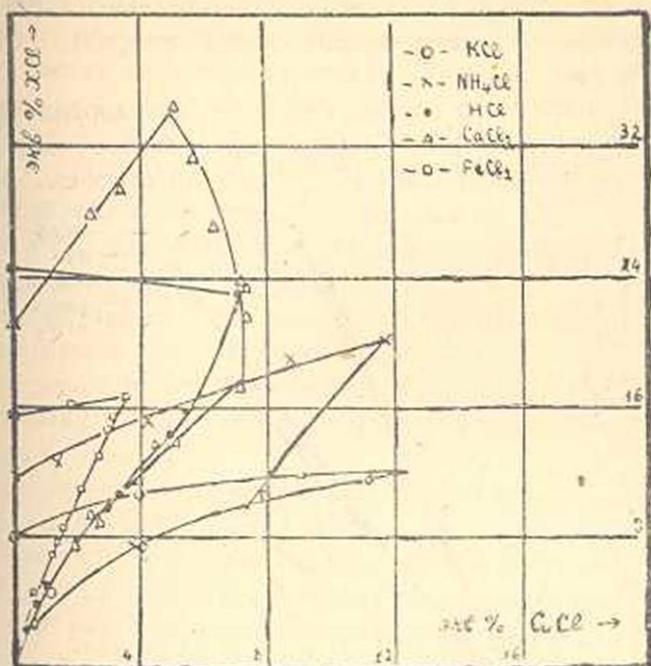
Фиг. 2

$\text{—CuCl—H}_2\text{O}$ широкое и вытянуто в сторону CuCl (средняя растворимость NH_4Cl в воде и большая растворимость CuCl в растворах NH_4Cl). С повышением температуры поле растворимости последней системы сильно расширяется в сторону CuCl .

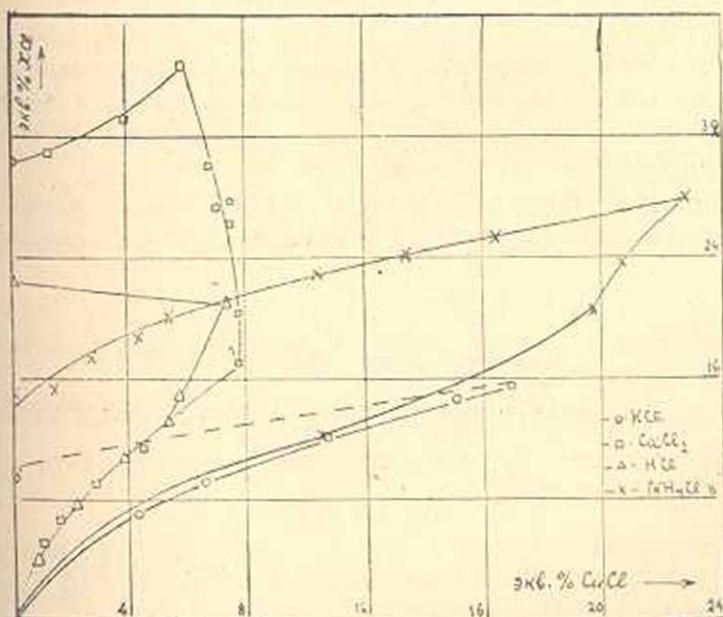
Для сопоставления растворимости купрохлорида в растворах

благодаря сравнительно малой растворимости KCl в воде, а вторая—благодаря малой растворимости CuCl в растворах FeCl_2 . Поля растворимости систем $\text{HCl—CuCl—H}_2\text{O}$ и $\text{CaCl}_2\text{—CuCl—H}_2\text{O}$ вытянуты в сторону HCl в меньшей степени и в сторону CaCl_2 — в большей степени (большая растворимость CaCl_2 в воде); при этом с повышением температуры поле растворимости системы $\text{HCl—CuCl—H}_2\text{O}$ суживается (отрицательный температурный коэффициент растворимости HCl в воде), а системы $\text{CaCl}_2\text{—CuCl—H}_2\text{O}$ расширяется.

Поле растворимости системы $\text{NH}_4\text{Cl—}$



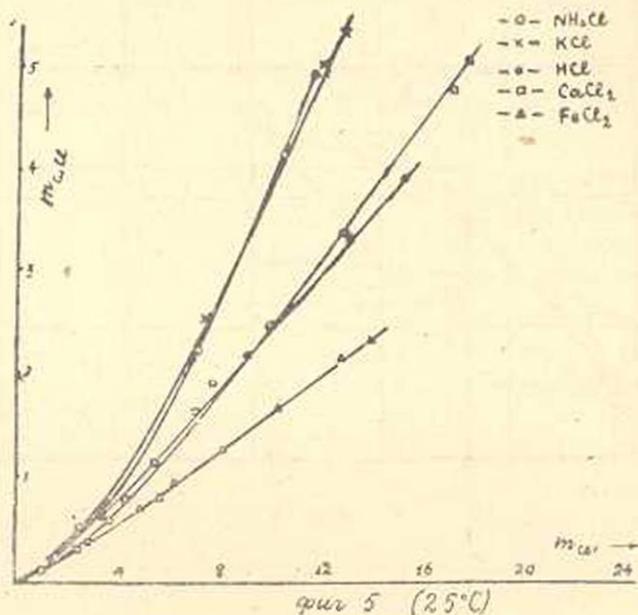
Фиг. 3



Фиг. 4.

различных хлоридов воспользуемся графиком зависимости растворимости купрохлорида от концентрации общего хлоридона (в экв./1000 г H_2O) при $25^\circ C$ (фиг. 5).

Из фиг. 5 видно, что растворимость купрохлорида почти одинакова в растворах NH_4Cl и KCl (как было указано выше) с одной стороны, и в растворах HCl и $CaCl_2$, с другой стороны. Это указы-



Фиг. 5

вает на то, что присутствие в растворе хлорида одновалентного H_3O^+ -иона или двухвалентного Ca^{2+} -иона одинаково сказывается на растворимости купрохлорида. То же самое наблюдается и при высоких температурах.

Используя данные Гейдвеллера [9] о радиусах ионов в воде, мы рассчитали плотность зарядов катионов NH_4^+ , K^+ , H_3O^+ и Ca^{2+} ,

$$\rho = \frac{ze}{4\pi\sigma^2} \quad (2)$$

где ρ —плотность заряда иона, z —валентность, e —элементарный заряд и σ —радиус иона.

Так как радиусы ионов NH_4^+ и K^+ очень близки по величине ($\sim 1,2 \text{ \AA}$), то плотность заряда этих ионов также почти одинакова ($\sim 0,881 \cdot 10^{-4}$ кулон/ $см^2$).

Радиус иона H_3O^+ равен $0,85 \text{ \AA}$, а иона Ca^{2+} $1,2 \text{ \AA}$; плотность заряда H_3O^+ -иона $1,75 \cdot 10^{-4}$ кулон/ $см^2$ а Ca^{2+} -иона $1,76 \cdot 10^{-4}$ кулон/ $см^2$, т. е. плотности заряда ионов H_3O^+ и Ca^{2+} почти точно одинаковы.

Таким образом наблюдается параллелизм между плотностью заряда катиона хлорида и влиянием последнего на растворимость купрохлорида в растворах хлоридов.

Для расчета $\gamma_{Cl}/\gamma_{CuCl_2}^{(n)}$, входящего в уравнение растворимости купрохлорида, необходимо предварительно определить значение n , т. е. состав купрокомплексного аниона в растворах хлористого кальция.

В ы в о д ы

1. Определена растворимость системы $CaCl_2-CuCl-H_2O$ при 25, 40, 50 и 80°C, для выяснения влияния двухвалентного катиона хлорида на растворимость $CuCl$.
2. При указанных температурах имеются области выпадения комплексной купрохлоркальциевой соли.
3. Поле растворимости системы $CaCl_2-CuCl-H_2O$ сильно вытянуто в сторону $CaCl_2$ благодаря большой растворимости хлористого кальция в воде.
4. Растворимость купрохлорида в эквивалентных растворах HCl и $CaCl_2$ одинакова.
5. Рассчитанные из данных радиусов ионов плотности зарядов катионов H_3O^+ и Ca оказались в точности равными, чем и объясняется одинаковая растворимость купрохлорида в растворах HCl и $CaCl_2$.

Ереванский Государственный Университет
имени В. М. Молотова.
Лаборатория физической химии.

Поступило 30 X 1947.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. А. Чалтыкян—ДАН Арм. ССР, VIII, № 2, 63, 1948.
2. О. А. Чалтыкян—ДАН Арм. СССР, VIII, № 4, 153, 1948.
3. R. Kremann u. F. Noss—*Monats.*, 33, 1205, 1912.
4. А. Классен—Электроданализ, 145, ГХТИ—ОНТИ 1934.
5. Н. С. Морозов и Г. Усташикова—Изв. АН СССР, ОХН, 6, 451, 1944.
6. R. Kremann u. F. Noss—*loc. cit.*
7. G. Poma—*Gazz.*, 40, 1, 193, 1910.
8. Heydeweller, *Landolt—Phys. Chem. Tab. I B. 5, 123; I Erg.*, B, s. 70.

Հ. Հ. Չալտիկյան եվ Կ. Ռ. Օհանջանյան

**ԿՈՒՊՐՈԿԱՄՊԼԵԿՍՆԵՐԻ ԼՈՒԾՈՒՅՔՆԵՐԻ ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱՅԻ
ՇՈՒՐՁԸ**

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

$CaCl_2-CuCl-H_2O$ սիստեմի լուծելիությունը: Այս սերիայի առաջին հաղորդման մեջ ցույց է տրված, որ կուպրոքլորիդի լուծելիությունը կախում քլորիդի և ամոնիում քլորիդի էկվիմոլյար լուծույթներում համարյա միևնույնն է, մինչդեռ քլորջրածնի նույնպիսի լուծույթներում շատ ավելի փոքր է: Երկրորդ հաղորդման մեջ ցույց է տրված, որ կուպ-

Известия I, № 3—17

ըրթորիդով հաղեցած կալիում քլորիդի ջրային լուծույթներում գոյանում է CuCl_2 կոմպլեքս անիոնը և երբ լուծույթում KCl -ի խտությունը խիստ աճում է— Cu_2Cl_2 անիոնը, Նույնը տեղի է ունենում կուպրոքլորիդով հագեցած NH_4Cl -ի և HCl -ի ջրային լուծույթներում:

Պարզ չէր թե երկվալենտ կատիոն ունեցող քլորիդների լուծույթներում ինչպիսի՞ լուծելիություն կունենա կուպրոքլորիդը և ինչ բաղադրության կուպրոկոմպլեքսային անիոն կգոյանա: Այդ հարցը պարզելու համար ձեռնարկված է ներկա աշխատանքը, որի արդյունքները համառոտակի ամփոփված են ստորև:

1. Երկվալենտ կատիոնի ազդեցությունը կուպրոքլորիդի լուծելիության վրա պարզելու համար որոշված է CaCl_2 — CuCl — H_2O սիստեմի լուծելիությունը 25° , 40° , 50° և 80°C ջերմաստիճաններում:

2. Հիշված բոլոր ջերմաստիճաններում հայտնաբերված են կուպրոքլորիդացիում կոմպլեքս աղի անջատման մարզեր:

3. CaCl_2 — CuCl — H_2O սիստեմի լուծելիության դաշտը խիստ ձգված է դեպի կալցիումի քլորիդը, շնորհիվ վերջինիս լայլ լուծվելուն ջրում:

4. Կուպրոքլորիդի լուծելիությունը կալցիում քլորիդի և քլորջրածնի էկվիվալենտ լուծույթներում միևնույնն է:

5. Իոնական շառավիղների տվյալներից հաշված H_3O^+ և Ca^{++} իոնների լիցքի խտությունները իրար միանգամայն հավասար դուրս եկան, որով և բացատրվում է կուպրոքլորիդի հավասար լուծելիությունը HCl -ի և CaCl_2 -ի էկվիվալենտ լուծույթներում: