

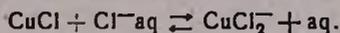
ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.934+546.56

ОБ ОТСУТСТВИИ ГИДРАТАЦИИ АНИОНА CuCl_2^-

А. С. ТАРХАНЫН

При растворении хлористой меди в водном растворе хлористого аммония давление паров воды увеличивается, а поверхностное натяжение раствора уменьшается. В присутствии хлористой меди растворимость хлористого аммония в воде увеличивается в ~ 2 раза. При разбавлении концентрированного водного раствора хлористой меди и хлористого аммония водой хлористая медь почти полностью выпадает в осадок. Эти четыре явления описываются и объясняются обратной реакцией:



Нерастворимая в воде хлористая медь растворяется в присутствии хлоридов путем образования растворимого негидратированного аниона — CuCl_2^- .

Водные растворы хлористой меди применяются как катализаторы в производстве винилацетилена по Ньюленду [1], хлоропрена [2] и большого количества других продуктов органического синтеза [3]. Поэтому всесторонние исследования состава водных растворов хлористой меди имеют практическое и теоретическое значение.

Растворимость хлористой меди в воде ничтожно мала — $4,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л при 25° [4]. Она увеличивается в присутствии различных хлоридов, способных диссоциировать в водном растворе с выделением хлор-ионов. С увеличением концентрации хлорида увеличивается и растворимость хлористой меди, причем вдоль кривой насыщения хлористой медью отношение $\text{CuCl}_2^-/\text{MeCl}$ возрастает (до некоторой степени по параболическому закону) до определенного предела, характерного для данного хлорида. Например, в присутствии хлористого аммония растворимость хлористой меди достигает 9,7 моля на 1000 г воды [5].

Большую растворимость хлористой меди в воде в присутствии хлоридов объясняют [4, 6] образованием растворимых комплексных анионов CuCl_2^- и CuCl_3^{2-} , определенных косвенным путем.

Нами [7] был использован медный электрод как индикатор для замера изменения концентрации „свободных“ хлор-ионов в водном растворе хлористой меди и хлористого аммония, для чего по экспериментальным данным была составлена номограмма, приведенная на рисунке, где по оси абсцисс отложена концентрация хлористого аммония, а по оси ординат — ЭДС пары медный электрод в испытуемом растворе и насыщенный каломельный электрод при 60° . Медный электрод в исследуемых растворах являлся отрицательным полюсом.

С повышением концентрации хлористого аммония, как и следовало ожидать, потенциал медного электрода уменьшался, что было обусловлено связыванием в комплексном соединении „свободных“ ионов меди.

Непрерывные линии 1, 2, 3, 4 и 5 на номограмме показывают зависимость ЭДС двух электродов от концентрации хлористого аммония при постоянных концентра-

циях хлористой меди 4,5,6,7 и 8 молей соответственно, а пунктирные линии—ЭДС для постоянной разности концентраций хлористого аммония и хлористой меди.

По номограмме видно, что с повышением концентрации солей, если $m\text{NH}_4\text{Cl} - n\text{CuCl}_2 = \text{const}$, то и потенциал медного электрода стремится к постоянной величине, являясь функцией концентрации „свободных“ хлор-ионов. Отсюда вывод, что в исследованной области концентраций комплексное соединение хлористой меди в водном растворе хлористого аммония соответствует аниону $-\text{CuCl}_2^-$.

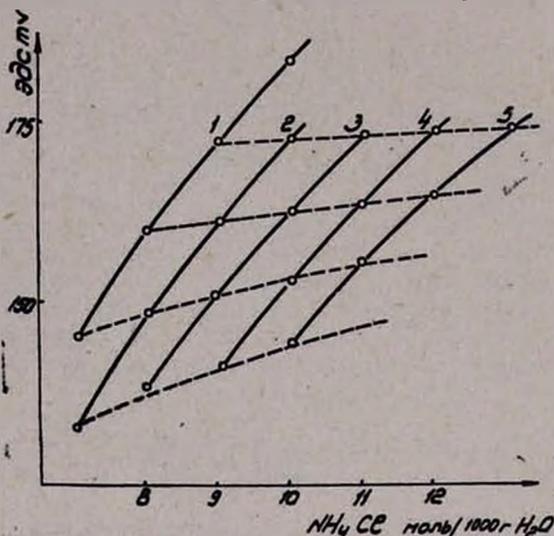


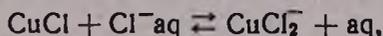
Рис. Изменение ЭДС медного и каломельного электродов в водных растворах хлористой меди и хлористого аммония.

В настоящей работе основное внимание уделяется гидратационным явлениям. Для практических целей мы определили давление паров воды над водными растворами хлористой меди и хлористого аммония. Результаты сведены в таблицу.

Таблица

Состав раствора, моли				Давление паров воды, мм рт. ст.		
H ₂ O	NH ₄ Cl	HCl	CuCl	40°	60°	80°
вода				55,3	149,4	355,1
55,5	10			36	100	240
55,5	10		4	39	110	264
55,5	10		6	42	116	276
55,5	10		8	44	120	281
55,5	8		4	43	117	278
41,6	10		4	37	102	249
55,5	9	1	4	38	106	257
55,5	9	1	8	41	113	271
55,5	8	2	4	37	104	251
55,5	8	2	8	40	109	263

Как видно из приведенных данных, хлористый аммоний, как и следовало ожидать, резко снижает давление паров воды. Однако, с повышением концентрации хлористой меди (при постоянстве хлористого аммония) давление паров воды вместо того чтобы еще более уменьшиться, увеличивается. Это аномальное явление мы связали с двумя другими явлениями, которые не получили теоретического объяснения. При разбавлении концентрированного водного раствора хлористой меди и хлористого аммония хлористая медь почти полностью выпадает в осадок. Растворимость хлористого аммония в 1000 г воды при 20° составляет 6,95 молей; в присутствии хлористой меди при взаимном насыщении растворимость хлористого аммония повышается до 12,5 молей. Эти три экспериментальных факта хорошо описываются одной обратимой химической реакцией:



т. е. хлористая медь, взаимодействуя с гидратированным хлор-ионом, образует негидратированный анион — CuCl_2^- с выделением „свободной“ воды.

Эта реакция подтверждается и другим экспериментальным фактом. Как известно, сильные электролиты повышают поверхностное натяжение воды. При растворении хлористого аммония в воде до насыщения поверхностное натяжение раствора оказалось на 18% больше, чем у чистой воды. После добавления в такой раствор хлористой меди до насыщения поверхностное натяжение уменьшилось на 7% по сравнению с раствором хлористого аммония. Все эти явления наблюдаются и в случае растворения хлористой меди в водных растворах других хлоридов.

Приведенное нами уравнение растворимости хлористой меди путем комплексообразования в водных растворах других хлоридов-аддендов позволяет сделать следующие выводы. С повышением концентрации данного хлорида-адденда растворимость хлористой меди должна возрастать по параболическому закону, так как при этом уменьшается и концентрация „свободной“ воды, вследствие гидратации катиона-адденда, что и наблюдается экспериментально [5, 6]. При низких концентрациях хлоридов, чем более гидратирован катион данного хлорида, тем больше должна быть растворимость хлористой меди. Чем более гидратирован катион адденда, тем меньше прирост растворимости адденда в воде в присутствии хлористой меди при взаимном насыщении.

Растворимость хлористой меди в водных растворах различных хлоридов, а также наблюдаемые закономерности растворимости и превращений ацетилена и его однозамещенных производных в этих растворах согласуются с приведенным химизмом и указывают на доминирующее влияние гидратационных явлений в этой области [8].

Детализация этих вопросов будет предметом последующих публикаций.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 20 XII 1966

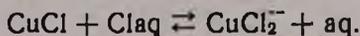
CuCl₂-ԱՆԻՈՆԻ ՀԻՐԻԱՏԱՑՄԱՆ ԲԱՑԱԿԱՑՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Հ. Ս. ԹԱՐԽԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո Վ մ

Ամոնիումի քլորիդի ջրային լուծույթում պղնձի քլորիդ լուծելիս ջրային գոլորշիների ճնշումը մեծանում է, իսկ լուծույթի մակերևութային լարվածությունը — փոքրանում: Պղնձի քլորիդի ներկայությամբ ամոնիումի քլորիդի լուծելիությունը ջրում մեծանում է ~ 2 անգամ:

Պղնձի քլորիդի և ամոնիումի քլորիդի ջրային կոնցենտրիկ լուծույթը ջրով նստրացնելիս պղնձի քլորիդը գրեթե լրիվ անցնում է նստվածք: Այս շորս երեւույթներն արտահայտվում և բացատրվում են հետևյալ դարձելի ռեակցիայով.



Ջրում շուծվող պղնձի քլորիդը լուծելի է դառնում քլորիդների ներկայությամբ, որոնց միջոցով առաջանում է լուծելի, չհիդրատացված CuCl₂⁻ անիոն:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. A. Niewland, W. S. Calcott, F. B. Downing, A. S. Carter, J. Am. Chem. Soc., 53, 4197 (1931).
2. W. H. Carothers, J. Williams, A. Collins, J. Kirby, J. Am. Chem. Soc., 53, 4203 (1931).
3. А. Л. Клебанский, Л. Г. Цюрих, И. М. Долгопольский, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 189 (1935); Ю. Ньюланд, Р. Фогтл, Химия ацетилену, ИЛ, Москва, 1947; О. А. Чалтыкян, Купрокатализ, Айпетрат, Ереван, 1963.
4. G. Bodländer, Ztorbeck. Z. anorg. Chem., 31, 458 (1902),
5. И. С. Морозов, Г. В. Уставщикова, Изв. АН СССР, ОХН, 451 (1944).
6. St. v. Nagy Szabo, Zoltan Szabo, Z. phys. Chem., 166, 228 (1933); Kiang-Shy Shang, Ja The Sha. [C., 1, 3260 (1935)]; О. А. Чалтыкян, ДАН АрмССР, 8, № 2, стр. 63 (1946).
7. А. С. Тарханян, Кандидатская диссертация, Ленинградский университет (1953).
8. А. С. Тарханян, Э. М. Азаян, „Каталитические реакции в жидкой фазе“, Изд-во „Наука“ Казахской ССР, Алма-Ата, 1967, стр. 508.