

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.562

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ
 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ ПРИ $-10, 35^\circ$

Р. С. МХИТАРЯН, Р. Д. ЯРЦЕВА и А. А. ШАХНАЗАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 5 IV 1973

Методом растворимости изучена система $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ при $-10, 35^\circ$ в области кристаллизации аммиаатов. Показано, что снижение температуры способствует образованию более богатых аммиаком соединений и уменьшению растворимости. Проведено термографическое исследование выделенных соединений.

Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 4.

В литературе имеется ряд работ по исследованию растворимости солей Zn, Cd, Cu в водно-аммиачных растворах [1—4].

В настоящей работе исследована система $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ при $-10, 35^\circ$ в области кристаллизации аммиаатов. Нами рассмотрены лишь процессы, которые могут быть количественно или качественно охарактеризованы, исходя из концентрации составляющих систему компонентов.

Цель исследования—определение состава кристаллизующихся аммиаатов, условий их существования в водно-аммиачных растворах, изменения растворимости в зависимости от концентрации аммиака в равновесной жидкой фазе и температуры, а также термических свойств полученных аммиаатов. Реакция между аммиаком и нитратом меди в водной среде изучалась методом изотермической растворимости. Для получения аммиаатов действовали газообразным аммиаком на растворы нитрата меди различной концентрации. При малых концентрациях аммиака в жидкой фазе идет реакция обмена, сопровождающаяся выпадением различных гидроокисных осадков, содержащих аммиак. После определенной концентрации аммиака в жидкой фазе эти осадки растворяются с образованием раствора темно-синего цвета. Дальнейшее повышение концентрации аммиака приводит к кристаллизации или высаливанию аммиаатов. Область кристаллизации аммиаатов рассматривалась в качестве трехкомпонентной системы. Для исследования применялся $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.). Приготовленные смеси выдерживались в закрытых сосудах в термостате 3—4 часа с перемешиванием через каждые 15—20 мин. Твердая фаза отделялась от жидкой по [2]. Медь опре-

делялась йодометрически, аммиак—прямым титрованием серной кислотой.

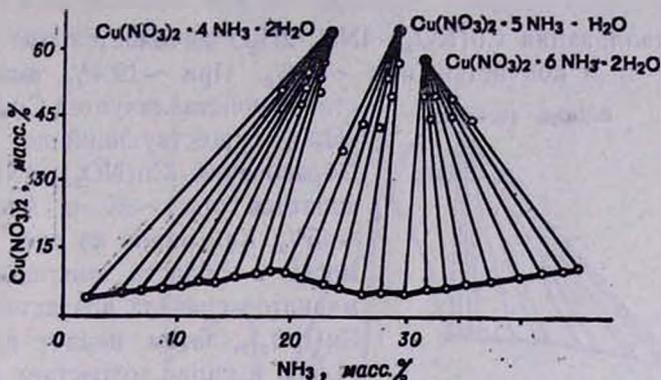


Рис. 1. Диаграмма растворимости в системе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ при -10° в области кристаллизации аммиаатов.

Таблица 1
Растворимость в системе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ при -10° в области кристаллизации аммиаатов

Жидкая фаза, вес. %		Донная фаза, вес. %		Соединение
NH_3	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	NH_3	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	
2,01	4,51	22,01	55,10	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
4,90	5,00	22,00	60,00	"
8,85	6,10	22,80	62,20	"
11,81	7,25	22,60	60,51	"
14,71	8,25	22,40	58,01	"
16,91	9,01	22,39	56,90	"
18,10	10,21	22,38	54,50	"
19,40	9,25	24,80	40,50	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
20,80	8,75	26,60	48,00	"
23,90	7,25	28,01	55,00	"
26,10	4,90	28,20	52,50	"
28,01	4,50	28,80	58,01	"
29,90	5,01	31,20	52,50	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
31,81	6,02	31,41	50,50	"
35,20	7,02	31,60	53,50	"
37,50	8,25	32,01	52,50	"
41,80	9,51	32,01	53,99	"
43,70	10,03	33,60	51,00	"
45,10	11,00	34,01	48,75	"

Экспериментальные данные, полученные при исследовании растворимости в системе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ (табл. 1, рис. 1), показывают,

что при -10° в области кристаллизации аммиаатов образуются три соединения: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Кристаллизация $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ начинается при содержании аммиака ~ 2 и кончается при $\sim 18\%$. При $\sim 19,4\%$ аммиака из раствора кристаллизуется $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, существующий до $\sim 28\%$ NH_3 . Образование $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ начинается при ~ 30 и кончается при $\sim 45\%$. Как видно из рис. 1, растворимость в области кристаллизации аммиаатов сначала возрастает до $\sim 10\%$ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, затем падает до минимума ($4,5\%$) и снова возрастает до $\sim 11\%$.

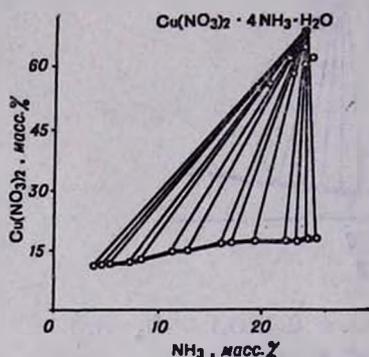


Рис. 2. Диаграмма растворимости в системе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ при 35° в области кристаллизации аммиаатов.

Данные по растворимости в системе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ в области кристаллизации аммиаатов при 35° указывают на образование $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (табл. 2, рис. 2).

Таблица 2

Растворимость в системе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ при 35° в области кристаллизации аммиаатов

Жидкая фаза, вес. %		Донная фаза, вес. %		Соединение
NH_3	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	NH_3	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	
3,8	10,4	24,6	67,3	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
4,4	11,1	23,0	62,7	"
5,2	11,4	20,3	54,9	"
7,2	11,4	24,2	65,2	"
8,3	11,8	24,0	64,5	"
11,4	14,0	23,4	62,9	"
12,7	14,6	23,6	62,5	"
16,2	15,4	23,5	60,4	"
17,2	15,5	24,4	66,5	"
19,4	16,5	24,3	65,0	"
22,7	16,1	24,4	62,0	"
23,7	16,2	24,6	64,0	"
24,8	17,0	24,7	62,8	"
25,7	18,0	24,8	62,4	"

Кристаллизация $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ начинается при содержании в растворе 4% аммиака и кончается при 26% . Растворимость сравни-

тельно выше, чем при -10° . Следует отметить, что данная система изучена нами также при 25° , полученные результаты совпадают с литературными [1]. Растворимость при 25° занимает промежуточное положение между растворимостями при -10 и 35° .

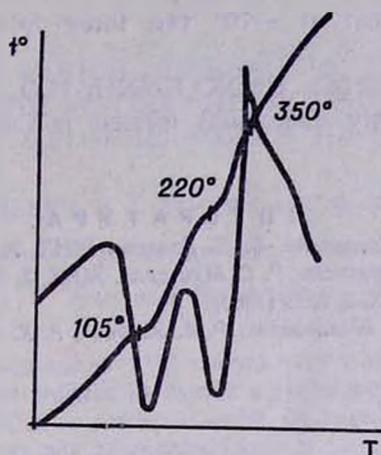


Рис. 3. Термограмма $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Проведено термографическое исследование выделенных соединений. Соединения с повышенным содержанием аммиака при нагревании до комнатной температуры переходят в $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. На термограмме $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 3) имеются два эндотермических (105 и 220°) и один экзотермический (350°) эффекты. Результаты расшифровки термических эффектов показали, что при 105° происходит удаление одной молекулы воды и 1,5 молекулы аммиака. Цвет аммиаката при этом переходит от темно-синего в светло-синий.

При 220° вещество плавится с выделением 0,5 моля аммиака и образованием $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Среди аммиакатов солей меди только диамин-нитрат плавится без разложения. Третий и последующие эффекты, по-видимому, соответствуют разложению диамина с образованием окиси меди, сопровождающемуся окислительно-восстановительным процессом.

ԱՌԾԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$
ՍԻՍԵՄՈՒՄ -10 ԵՎ 35°

Ռ. Ս. ՄԻԻԹԱՐՅԱՆ, Ռ. Դ. ՅԱՐՑԵՎԱ Ե Ա. Ա. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ սիստեմը -10 և 35° և ցույց է տրված, որ -10° -ում առաջանում է երեք միացութիւն՝ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, իսկ 35° -ում մեկ միացութիւն՝ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Կատարված է անջատված միացութիւնների թերմիկ ուսումնասիրութիւն:

SOLUBILITY STUDIES OF THE SYSTEM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$
AT -10 AND 35°C

R. S. MCHITARIAN, R. D. YARCEVA and A. A. SHAHNAZARIAN

It is shown that at -10° the three following compounds are formed.

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
while at 35° —the only compound formed is $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Г. Уразов, А. К. Киракосян, В. Д. Галстян, ЖНХ, 2, 1086 (1957).
2. Г. Г. Уразов, А. К. Киракосян, Р. С. Мхитарян, ЖНХ, 3, 464 (1958); А. К. Киракосян, А. А. Елисеев, ЖНХ, 5, 2095 (1960).
4. Р. С. Мхитарян, А. А. Шахназарян, Р. А. Закарян, Р. Х. Адамян, Уч. зап. ЕГУ, 2, 75 (1971).