ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

VIII 1948 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. А. Чалтыкян

К термодинамике растворов купрокомплексов. I. Растворимость системы $KCl—CuCl—H_2O$

(Представлено Г. Х. Бунятяном 20 X 1947)

Купрохлорид и его комплексы были объектом многочисленных исследований ([1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11]). Однако, в этих работах исследователи ограничивались измерениями растворимости купрохлорида лишь до 25° С.

При повышении температуры, благодаря увеличению растворимости комплексообразующего электролита (кроме HCl), естественно, повышается также и растворимость купрохлорида, следовательно можно ожидать большее разнообразие в комплексообразовании. Кроме того, с теоретической точки зрения, интересно определение полных изотерм растворимости.

Определением растворимости в широком интервале температур занимался только Морозов ([12]). Он определил полные изотермы растворимости систем $HCl—CuCl—H_2O$ и $NH_4Cl—CuCl—H_2O$ при температурах 0°, 25°, 50°, 80° и 100° С.

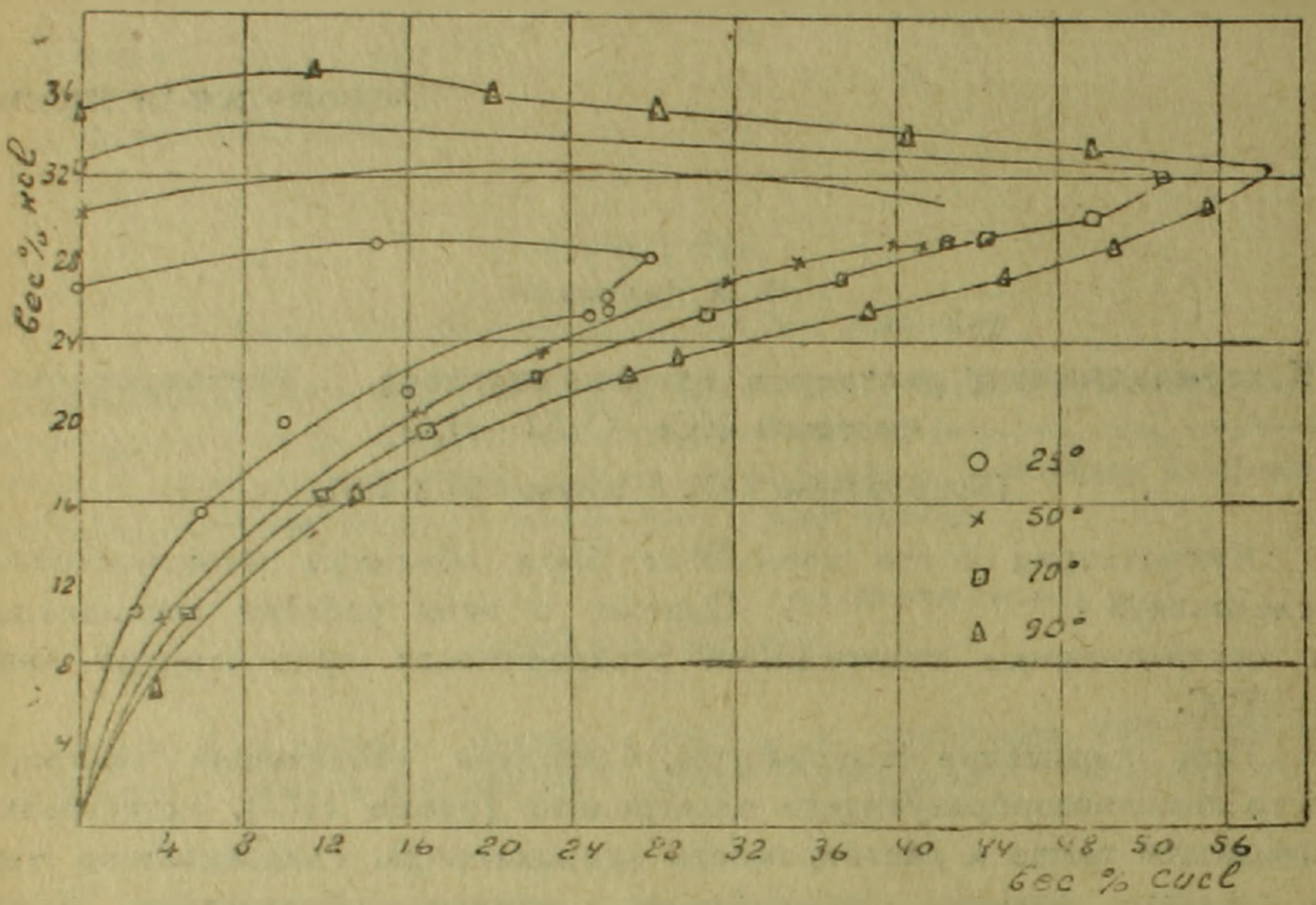
Для понимания свойств купрокомплексов имеющиеся работы еще недостаточны. Необходимо пополнить их определением полных изотерм растворимости в широком интервале температур в растворах целого ряда электролитов, для количественного учета влияния различных анионов и катионов комплексообразующих электролитов на растворимость и комплексообразование купрохлорида, а также на состав комплексного иона в растворе.

В настоящей работе приводятся результаты нашего исследования системы $KCl—CuCl—H_2O$ при температурах 25°, 50°, 70° и 90° С.

Из фиг. 1 видно, что при 25° и очевидно 50° изотермы состоят из трех ветвей: ветви насыщения раствора хлористым калием, ветви насыщения раствора комплексной солью и ветви насыщения раствора купрохлоридом. Вторая ветвь очень мала в отличие от той же ветви системы $NH_4Cl—CuCl—H_2O$, изученной Морозовым. Наша изотерма при 25° ближе всего подходит к изотерме Бренстеда ([11]) и совершенно отличается от изотермы Кремана и Носса ([9]).

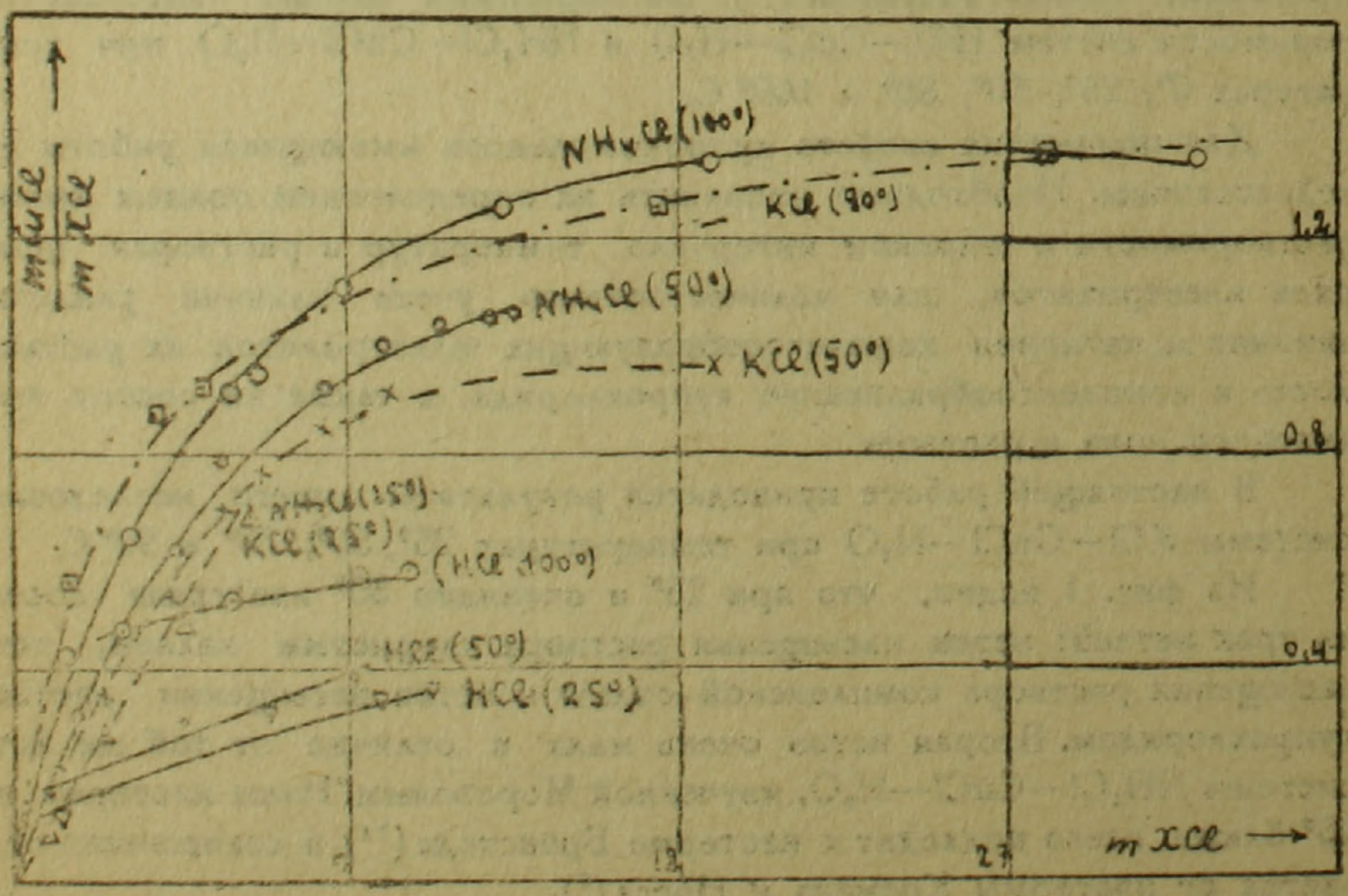
Изотермы при 70° и 90° состоят только из двух ветвей. При этих температурах раствор не насыщается комплексной солью.

На ветви насыщения раствора купрохлоридом при высоких температурах можно различить три участка: начальный участок резкого



Фиг. 1.

подъема растворимости купрохлорида при повышении концентрации KCl в растворе (строго говоря, на этом участке должен быть минимум



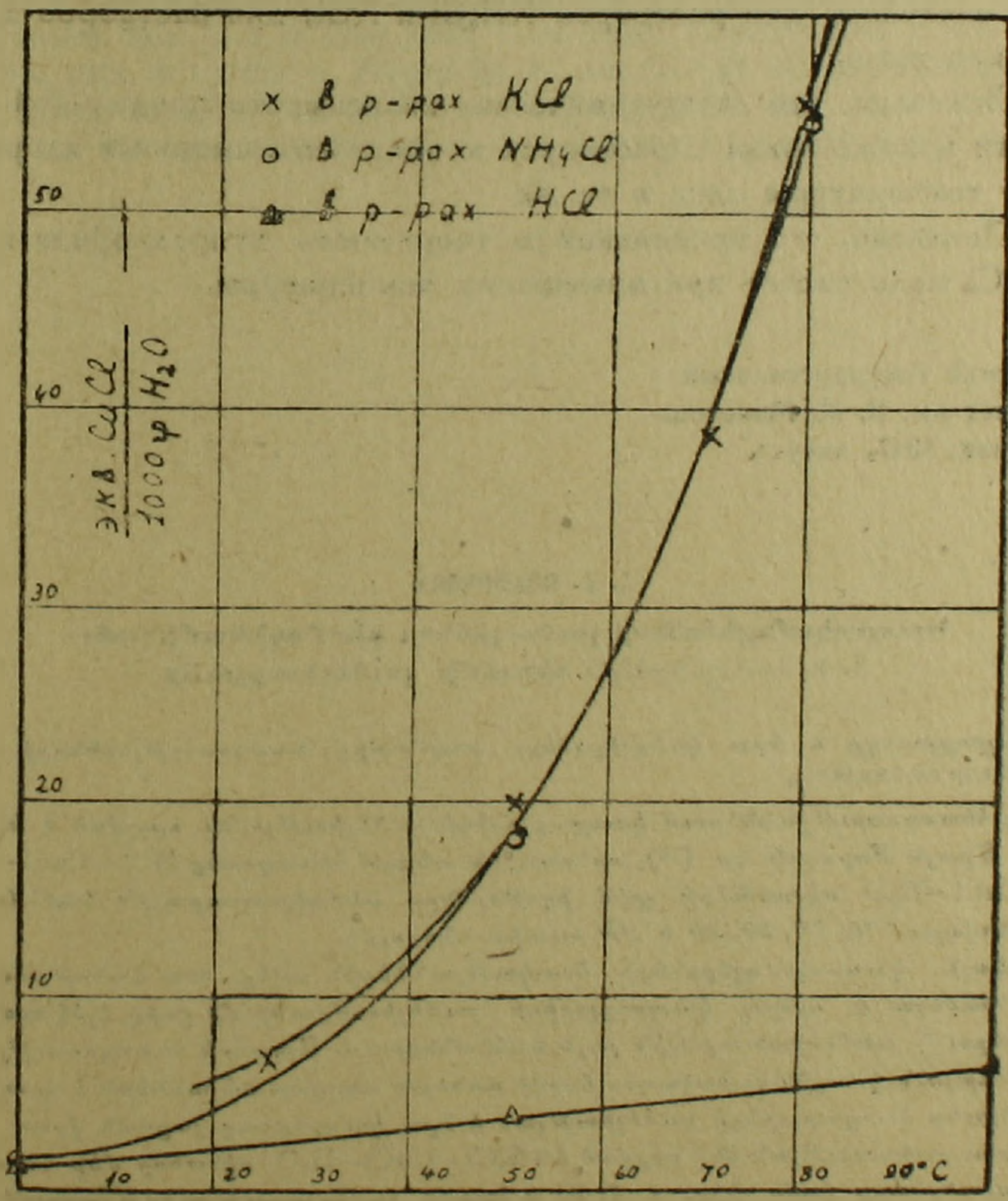
Фиг. 2.

растворимости, т. е. порог комплексообразования, но эту область мы не изучали); средний участок менее резкого, почти прямолинейного, подъема растворимости купрохлорида и, наконец, третий участок снова более резкого подъема растворимости купрохлорида.

По сравнению с изотермами растворимости системы NH_4Cl—$CuCl$—H_2O, поле растворимости системы KCl—$CuCl$—H_2O значительно уже, благодаря сравнительно меньшей растворимости KCl в воде. Растворимость же купрохлорида в эквимолекулярных растворах NH_4Cl и KCl почти одинакова.

Вдоль ветви насыщения растворов купрохлоридом отношение $\frac{m_{CuCl}}{m_{XCl}}$ возрастает с возрастанием концентрации XCl, стремясь к определенному пределу. Зависимость эта показана на фиг. 2.

Как видно из фиг. 2, этот предел почти один и тот же для систем KCl—$CuCl$—H_2O и NH_4Cl—$CuCl$—H_2O, для системы же HCl—$CuCl$—H_2O значительно ниже.



Фиг. 3.

Предельная растворимость купрохлорида в растворах хлоридов определяется точкой равновесия раствора с донной фазой, состоящей из CuCl и комплекса или из CuCl и хлорида (при высоких температурах). Зависимость предельной растворимости купрохлорида в растворах NH_4Cl, KCl и HCl от температуры показана на фиг. 3.

Эта зависимость, как видно из фиг. 3, для растворов NH_4Cl и KCl одна и та же и имеет логарифмический вид, для растворов же HCl эта зависимость значительно меньше. Из фиг. 3 видно также, что несмотря на отрицательный температурный коэфициент растворимости HCl в воде, предельная растворимость CuCl в растворах HCl возрастает с повышением температуры.

Выводы. 1. Определены изотермы растворимости системы $KCl—CuCl—H_2O$ при 25°, 50°, 70° и 90° С.

2. Сравнены между собою растворимости систем $KCl—CuCl—H_2O$, $NH_4Cl—CuCl—H_2O$ (Морозов) и $HCl—CuCl—H_2O$ (Морозов).

3. Показано, что предельное отношение $\frac{m_{CuCl}}{m_{XCl}}$ достигает одной и той же величины для растворов NH_4Cl и KCl; для растворов же HCl значительно ниже.

4. Показано, что логарифмическая зависимость предельной растворимости купрохлорида в растворах хлористого аммония и хлористого калия от температуры одна и та же.

5. Показано, что предельная растворимость купрохлорида в растворах HCl мало растет при повышении температуры.

Ереванский Государственный
Университет им. В. М. Молотова
Ереван, 1947, август.

Հ. Հ. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ

Կուպրոկոմպլեքսների լուծույթների թերմոդինամիկան
I. $KCl—CuCl—H_2O$ սիստեմի լուծելիությունը

Կուպրոքլորիդը և նրա կոմպլեքսները բազմաթիվ հետազոտությունների առարկա են եղել ([1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11]).

Այդ հետազոտություններում կուպրոքլորիդի լուծելիությունը որոշված է եղել մինչև 25°-ը միայն Մորոզովն էր ([12]), որ առաջին անգամ հետազոտեց $HCl—CuCl—H_2O$ և $NH_4Cl—CuCl—H_2O$ սիստեմների լրիվ իզոթերմները տեմպերատուրային համեմատաբար լայն ինտերվալում (0, 25, 50, 80 և 100 աստիճաններում).

Սակայն, կուպրոկոմպլեքսների հատկություններին ավելի մոտ ծանոթանալու համար, անհրաժեշտ է որոշել կուպրոքլորիդի լուծելիությունը մի շարք էլեկտրոլիտների լուծույթներում տեմպերատուրային լայն սահմաններում. Այդպիսի հետազոտությունները հնարավորություն կտային քանակապես հաշվի առնելու տարբեր անիոնների և կատիոնների ազդեցությունը կուպրոքլորիդի լուծելիության և նրա կոմպլեքսագոյացման վրա.

Ներկա աշխատության մեջ բերված են $KCl—CuCl—H_2O$ սիստեմի մեր հետազոտության արդյունքները (տես ֆիգ. 1, 2, 3) և նրանց համեմատությունը Մորոզովի կողմից հետազոտված $HCl—CuCl—H_2O$ և $NH_4Cl—CuCl—H_2O$ սիստեմների հետ.

Ամփոփում: *1. Որոշված են* $KCl-CuCl-H_2O$ *սիստեմի լուծելիության իզոթերմերը 35°, 50°, 70° և 90°C տեմպերատուրներում։*

2. Բաղդատված են միմյանց հետ $KCl-CuCl-H_2O$, $NH_4Cl-CuCl-H_2O$ *(Մորոզով) և* $HCl-CuCl-H_2O$ *(Մորոզով) սիստեմների լուծելիության իզոթերմերը։*

3. Ցույց է տրված, որ $\frac{m_{CuCl}}{m_{XCl}}$ *սահմանային հարաբերությունը հասնում է միևնույն մեծությանը կուպրոկոմպլեքսների ամմոնիումքլորիդային և կալիումքլորիդային լուծույթների դեպքում, մինչդեռ* HCl-*ի լուծույթների դեպքում այդ հարաբերությունը շատ ավելի փոքր է։*

4. Ցույց է տրված, որ ամմոնիումքլորիդի և կալիումքլորիդի լուծույթներում կուպրոքլորիդի սահմանային լուծելիության լոգարիթմական կախումը տեմպերատուրից միևնույնն է։

5. Ցույց է տրված, որ կուպրոքլորիդի սահմանային լուծելիությունը աղաթթվի լուծույթներում քիչ է աճում տեմպերատուրից։

ЛИТЕРАТУРА

1. *Le Chatelier.* C. r. **98**, 813—816, 1884. 2. *Engel.* Bull. **(3) 1**, 693, 1889; Ann. Ch. Ph. **(6) 13**, 386, 1888; (6) **17**, 339, 377, 1889. 3. *Abel.* Zs. Anor. Ch., **26**, 361–437, 1901. 4. *Bodländer* u. *Storbeck.* Zs. Anor. Ch., **31**, 1—41, 1902; Zs. Anor. Ch., **31**, 458—476, 1902. 5. *St. v. Naray Szabó* u. *Z. Szabó.* Zs. Ph. Ch. (A), **166**, 228, 1933. 6. *Kiang-Shu Chang* u. *Ja-Teh Sha.* C. 1, 2, 3260, 1935. 7. *A. Noyes* a. *Ming-Chow.* J. Am. Ch. Soc. **40**, 739—763, 1918. 8 *Valeton* u. *Frömel.* Zs. Al. An. Ch. **137**, 91—100, 1924. 9. *Kreman* u. *Noss.* Monatsh. **33**, 1205, 1912. 10. *Poma.* Gazz. **40** (1), 193, 1910. 11. *J. K. Brönsted.* Zs. Ph. Ch. **80**, 206—234, 1912. 12. *Морозов.* Изв. АН СССР, ОХН, **6**, 451, 1944.