

## **ДЕГИДРАТАЦИЯ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С АММИАКОМ ХЛОРИДОВ МЕДИ, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ**

Многие соли металлов, например, хлориды энергично поглощают воду и аммиак, образуя координационные соединения – гидраты и аммиакаты [1-3]. Формы таких соединений, особенности химической связи, условия образования и разрушения, проблема их устойчивости интересовала исследователей с самого начала открытия этого явления уже на начальных этапах развития химической науки. Гидраты и аммиакаты явились основой для создания координационной теории Вернера и во многом для последующего прогресса в химии координационных соединений.

Эти вещества, в особенности низшие гидраты и аммиакаты, представляют значительный интерес и с точки зрения их практического использования. Так, прочность образующихся гидратов определяет возможность применения некоторых солей, например, хлористого кальция, в качестве осушающих реагентов. Среди разнообразных неорганических соединений особый интерес представляют гидраты хлоридов металлов, поскольку хлориды широко используются для получения многих редких металлов высокой чистоты. В то же время получение самих безводных хлоридов путем обезвоживания их гидратов часто затруднительно из-за их склонности к гидролизу, а процессы высокотемпературного хлорирования оксидов весьма энергоемки и экологически небезопасны. Поэтому большой интерес представляют методы контролируемого обезвоживания их гидратов, для осуществления которых необходимы достаточно точные термодинамические данные по равновесию процессов дегидратации и гидролиза хлоридов.

Образование аммиакатов может быть использовано для хранения аммиака и его выделения из газовых потоков – химические поглотители часто имеют емкость, значительно превышающую емкость промышленных сорбентов [4]. Сообщается об использовании аммиакатов  $\text{CaCl}_2$  в холодильной технике [5]. Заслуживает внимания и возможность получения некоторых сильно гидролизующихся безводных хлоридов металлов путем замены лигандов – воды на аммиак.

Для теоретического расчета различных процессов с участием низших гидратов и аммиакатов необходимы надежные стандартные термодинамические характеристики этих соединений – в первую очередь, энтальпия образования  $\Delta_f H^\circ_{298}$  и энтропия  $S^\circ_{298}$ . Например, осушающее действие хлорида  $\text{MCl}_2$  или его способность поглощать (отщеплять) аммиак определяется равновесием реакции:



где L – молекула лиганда ( $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{NH}_3$ ), а  $[\text{MCl}_2 \cdot \text{L}]$  – твердый гидрат или аммиакат. Равновесное парциальное давление L может быть рассчитано по термодинамическому уравнению:

$$\ln P(\text{амм}) = \frac{\Delta S_T^\circ}{R} - \frac{\Delta H_T^\circ}{RT}, \quad (2)$$

где  $\Delta S_T^\circ$  и  $\Delta H_T^\circ$  – энтропия и энтальпия реакции (1), которые могут быть вычислены из величин  $\Delta_f H^\circ_{298}$  и  $S^\circ_{298}$  всех участников этой реакции. Для газообразных  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_3$  они хорошо известны, для большинства хлоридов металлов в справочной литературе также имеются достаточно надежные величины. Что же касается комплексов  $\text{MCl}_2 \cdot \text{L}$ , то в справочнике [6] обычно имеются только величины  $\Delta_f H^\circ_{298}$  гидратов и аммиакатов хлоридов металлов. Данные по энтропии имеются лишь для некоторых гидратов, а для аммиакатов они вообще практически отсутствуют. Это не позволяет рассчитать поведение гидратов и аммиакатов в условиях различных сорбционных и химических процессов, при изменении температуры и давления.

В связи с этим нами начаты термодинамические исследования процессов образования и термического разложения низших гидратов и аммиакатов хлоридов некоторых металлов. Для этого необходимы прежде всего данные по составу и областям термической устойчивости этих соединений. Ниже представлены результаты изучения процессов термического разложения высших гидратов хлоридов меди, кобальта и никеля до безводных солей, взаимодействия последних с газообразным аммиаком и термического разложения образовавшихся аммиакатов.

Исследования проводились на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей, скорость нагревания составляла 1-3°/мин. На дериватограммах (рис. 1, 2) записывались кривые зависимости температуры образца от времени (кривая T), разности температур образца и эталона (дифференциальная кривая DTA) и массы образца (кривая TG). Температура образца и эталона (прокаленный оксид алюминия) измерялась стандартной платиноплатинородиевой термопарой, предварительно откалиброванной в изотермических условиях в специальной печи по ртутным термометрам. Калибровка производилась по отношению к нулевой линии на дериватограмме, соответствующей 0°С (тающий лед). Положение этой нулевой линии систематически проверялось в процессе измерений. В результате калибровки была определена зависимость  $t$  (температура, °С) –  $l$  (расстояние от нулевой линии) в

интервале температур 0–426°С. Эти результаты были обработаны методом наименьших квадратов и были определены коэффициенты уравнения:

$$I = A + Bt + Ct^2 + Dt^3, \quad (3)$$

где  $A = 0,24$ ,  $B = 0,2272$ ,  $C = 0,000607$ ,  $D = -0,000000501$ ; стандартное отклонение найденных по дериватограмме величин от измеренных термометрами составляет 0,7°. В итоге точность определения температуры по дериватограмме можно считать равной  $\pm 1^\circ$  (инструментальная погрешность). При исследовании процессов плавления, испарения и термического разложения различных веществ точность определения температуры по дериватограмме обычно ниже ( $\pm 2-3^\circ$ ), так как, в связи с особенностями теплопередачи в реальных условиях наших ампул, эти невариантные процессы фиксируются на дериватограммах в некотором интервале температур.

При исследовании процессов дегидратации использовались два типа стеклянных ампул и два различных режима получения кривых нагревания.

1. В ампулах специальной конструкции со шлифом и тонким, длинным отростком с внутренним диаметром 0,3–0,5 мм диффузия воздуха извне и паров воды изнутри была сильно затруднена. Лишь при достижении давления водяных паров, равного 1 атм (точнее – при некотором его превышении), начинался процесс истечения пара из капилляра и быстрая потеря массы ампулы. Таким образом, в ампулах такого типа на кривых нагревания фиксировались температуры, при которых давление диссоциации кристаллогидратов было равно 1 атм.

2. В открытых ампулах дегидратация проводилась в специально сконструированной печи в потоке сухого аргона; таким образом, парциальное давление водяных паров было в этом случае неопределенным, но заведомо много меньшим 1 атм. После полного обезвоживания хлорида и охлаждения образца аргон заменялся на поток аммиака и наблюдалось его взаимодействие при давлении 1 атм с безводным хлоридом. Аммиак получался из баллона и дополнительно очищался в трубках с активированным углем и КОН. Все соединения выполнялись из полихлорвиниловых трубок. После завершения реакции хлорида с аммиаком снималась кривая нагревания полученного аммиаката в атмосфере  $\text{NH}_3$  и определялись состав и температуры разложения всех аммиакатов. Таким образом, в этих опытах определялись температуры, при которых давление диссоциации аммиакатов было равно 1 атм.

Для того, чтобы определить, какая область пика дифференциальной записи ближе всего соответствует в наших конкретных условиях температуре фазового превращения, мы исследовали в ампуле I типа процесс испарения чистой воды. Для атмосферного давления 736,8 мм рт. ст. температура кипения воды равна 99,1°С – соответствующая горизонтальная линия была нанесена на дериватограмму. Оказалось, что изотермическое кипение воды фиксируется в наших условиях в интервале температур около 15°, причем температуре 99° соответствует как раз начало пика на кривой ДТА. Поэтому для всех исследованных нами веществ температура термического разложения гидратов и аммиакатов определялась по началу пика ДТА, как это чаще всего и делается в термическом анализе.

**Дегидратация  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .** Использованный в работе препарат “чда” имел зеленую окраску, что соответствует описанию, приведенному в [7, с.53]. После дополнительной очистки путем двукратной перекристаллизации из воды высушенный на воздухе в условиях пониженной влажности препарат имел чисто голубой цвет. Состав исходного гидрата был найден по результатам исследования 4-х образцов (табл. 1).

Таблица 1

**Состав гидрата  $\text{CuCl}_2$  по результатам  
дериватографического анализа**

NN, (тип ампулы)	Исходная навеска m, мг	$\text{H}_2\text{O}$		$\text{CuCl}_2$		$\nu(\text{H}_2\text{O})$
		m', мг	$\nu$ , ммоль	m**, мг	$\nu$ , ммоль	$\nu(\text{CuCl}_2)$
1 (I)	416,4	87,5±0,5	4,857	328,9	2,446	1,99
2 (I)	429,9	92,0±0,5	5,107	337,9	2,513	2,03
3 (II)	486,0	61±1	3,386	226,0	1,681	2,01
4 (II)	282,1	59±1	3,275	223,1	1,659	1,97

\*  $m(\text{H}_2\text{O})$  найдена как полная потеря массы при дегидратации;

\*\*  $m(\text{CuCl}_2) = m - m(\text{H}_2\text{O})$ .

Приведенная в табл. 1 погрешность определения  $m(\text{H}_2\text{O})$  является максимальной погрешностью отсчета массы по дериватограмме, то есть максимальной инструментальной ошибкой ( $\pm 1 - 2\%$ ). Средний результат  $\nu(\text{H}_2\text{O})$ :  $\nu(\text{CuCl}_2) = 2,00 \pm 0,02$  практически точно соответствует дигидрату.

Полученный в результате полной дегидратации безводный  $\text{CuCl}_2$  энергично растворяется в воде с образованием почти полностью прозрачного раствора, что свидетельствует о малой степени его гидролиза парами воды в условиях наших измерений. Об этом же косвенно свидетельствуют и результаты анализа (табл.1). Поэтому возможным присутствием небольших количеств  $\text{HCl}$  в газовой фазе можно пренебречь, а общее давление диссоциации в ампулах I типа можно считать равным  $P(\text{H}_2\text{O})$ .

По результатам измерений в ампуле I типа (рис.1 – опыт 1) температура, при которой давление диссоциации  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  достигает 1 атм, равна  $130^\circ\text{C}$ . Возможная неточность, связанная с отличием атмосферного давления (740-750 мм рт. ст.) от стандартного (760 мм рт. ст.), невелика (около  $0,5^\circ\text{C}$ ) и находится в пределах нашей точности измерения температуры.

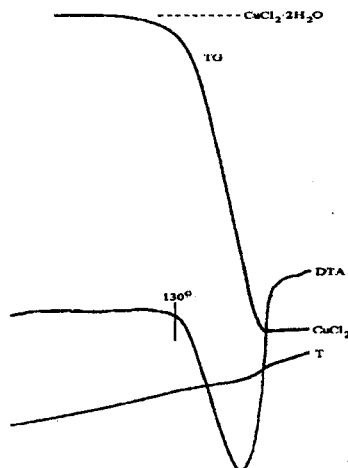
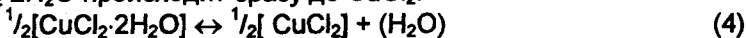


Рис. 1. Дериватограмма дегидратации  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $m = 416,4$  мг)

Опыты 1 и 2 (табл.1) специально проводились при малой скорости нагревания (около 1°/мин) с тем, чтобы попытаться обнаружить возможное образование низших гидратов  $\text{CuCl}_2$ . Однако, как следует из рис.1, дегидратация  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  происходит сразу до  $\text{CuCl}_2$ :



и никаких признаков образования промежуточных гидратов ( $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [7, с.52]) нами не обнаружено. Точно так же не обнаружено плавления кристаллов  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при 110°C [7, с.53]. В ампулах I типа процесс дегидратации завершается при температурах 161-165°C (плато на кривой TG – рис.1). В ампулах II типа он начинается при температурах 75-81°C, а завершается – при температурах 122-125°C. Такое снижение температуры дегидратации в ампулах II типа естественно и связано с малым  $P(\text{H}_2\text{O})$  в этих опытах.

Дигидрат  $\text{CuCl}_2$  является одним из немногих гидратов, для которых по стандартным термодинамическим таблицам [6] может быть теоретически рассчитано давление диссоциации. По данным этого справочника, для реакции (4)  $\Delta H^\circ_{298} = 59690$  Дж и  $\Delta S^\circ_{298} = 147.44$  Дж/К. Тогда, с использованием уравнения (2), получаем температурную зависимость давления диссоциации  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :

$$\ln P(\text{атм}) = 17,733 \frac{7179}{T} \quad (5)$$

По этому уравнению  $P(\text{H}_2\text{O})=1$  атм при температуре 131,7°C, что вполне согласуется с найденной нами величиной 130°C. Учет температурной зависимости  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  с использованием приближенного значения  $\Delta C^\circ_{p,298}$  реакции (4), равного  $-8,3$  Дж/моль.К [8], мало влияет на точность уравнения (5):  $\Delta H^\circ_{400} = 58845$  Дж,  $\Delta S^\circ_{400} = 145,00$  Дж/моль.К,  $P(\text{H}_2\text{O})=1$  атм при температуре 132,7°C.

Итак, термодинамические расчеты подтверждают возможности использованного нами варианта дериватографического метода для получения информации о температуре диссоциации гидратов при давлении 1 атм. Важно и то, что  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  может рассматриваться как удобное модельное вещество для отработки тензиметрических методов измерения давления диссоциации гидратов, поскольку схема его диссоциации [4] не осложнена образованием низших гидратов.

Дегидратация  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Для исследований использовался препарат "чда". Дериватограмма образца в ампуле I типа была снята при скорости нагревания 1-2°/мин и в целом очень похожа на дериватограмму  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (рис.2). На ней отчетливо проявляются 4 эндотермических эффекта.

1. Эффект при температуре 52°C не сопровождается потерей массы. В соответствии с данными [9], он соответствует началу плавления гексагидрата в собственной кристаллизационной воде.

2. Выкипание образовавшегося раствора при давлении водяных паров 1 атм наблюдается при температуре 118°C – при этом образуется дигидрат ( $\text{CoCl}_2 \cdot 2.0\text{H}_2\text{O}$ ).

3. Термическое разложение дигидрата наблюдается при температуре 156°C и завершается при 173°C – образуется моногидрат ( $\text{CoCl}_2 \cdot 1.0\text{H}_2\text{O}$ ).

4. Моногидрат разлагается при температуре 199°C, а при 215°C на кривой TG начинается плато, соответствующее безводному  $\text{CoCl}_2$ . Полная потеря массы воды дает состав исходного гексагидрата ( $\text{CoCl}_2 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$ ).

В целом полученные нами результаты согласуются с данными работы [9], хотя наблюдаются некоторые отличия в температурах. Это объясняется различиями в условиях выполнения дериватографических исследований:

1. Наши результаты относятся к давлению водяных паров, равному 1 атм, тогда как в работе [9] съемка образцов проводилась в токе воздуха или азота, то есть при низких величинах  $P(\text{H}_2\text{O})$  – вследствие этого наблюдаемые нами температуры разложения гидратов должны быть выше, чем в [9].

2. Скорость нагревания в наших опытах ( $1\text{-}2^\circ/\text{мин}$ ) была существенно ниже, чем в [9] ( $7^\circ/\text{мин}$ ) – вследствие этого наблюдаемые нами температуры должны быть ниже, чем в [9], и ближе к равновесным величинам.

Дегидратация в ампулах II типа в токе аргона проводилась при скорости нагревания  $2^\circ/\text{мин}$ . В этом случае на кривой DTA также имеются 4 эффекта, однако четких площадок, соответствующих низшим гидратам, уже не наблюдается. Температура начала плавления гексагидрата практически та же ( $51^\circ\text{C}$ ), но на этот эффект теперь налагается испарение воды из раствора, что особенно хорошо видно на кривой потери массы TG. Быстрое испарение воды из раствора начинается при температуре  $77^\circ\text{C}$  и резко замедляется (максимум пика DTA) около  $98^\circ\text{C}$ , однако при этом состав твердой фазы еще не достигает дигидрата ( $\text{CoCl}_2 \cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$ ). Затем при температуре  $122^\circ\text{C}$  начинается быстрое термическое разложение дигидрата (при этом состав твердой фазы уже равен  $\text{CoCl}_2 \cdot 1.9\text{H}_2\text{O}$ ), которое переходит при температуре  $157^\circ\text{C}$  в разложение моногидрата (состав остатка при этой температуре равен уже  $\text{CoCl}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ ). Дегидратация полностью завершается при температуре  $179^\circ\text{C}$ , полная потеря массы дает состав исходного гидрата –  $\text{CoCl}_2 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$ .

Сопоставление результатов, полученных нами в ампулах I и II типа, а также данных работы [9], позволяет сделать некоторые важные выводы о методике изучения дегидратации кристаллогидратов.

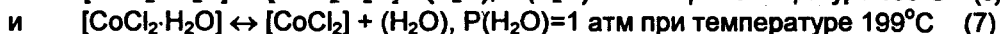
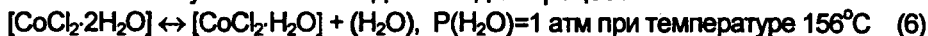
Во-первых, полученные нами в ампулах II типа температуры процессов сильно отличаются от данных работы [9] в сторону занижения, хотя внешние условия в этих опытах были во многом близкими – дегидратация производилась в открытых ампулах в потоке инертного газа. Единственное существенное отличие – скорость нагревания (у нас –  $2^\circ/\text{мин}$ , в [9] –  $7^\circ/\text{мин}$ ). Таким образом, при исследовании процессов дегидратации, равновесие которых обычно устанавливается медленно, необходимо использовать самые малые скорости нагревания.

Во-вторых, при проведении дегидратации  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в потоке аргона в открытых ампулах II типа температуры всех эффектов (кроме плавления) существенно снижаются, как и в случае  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Более того, наблюдается взаимное наложение отдельных ступеней дегидратации, что не позволяет зафиксировать температурные области устойчивости низших гидратов.

Таким образом, разработанная нами конструкция ампулы I типа позволяет не только получить важную количественную информацию о процессе дегидратации – определить температуру, при которой  $P(\text{H}_2\text{O})=1$  атм, – но и более четко фиксировать все промежуточные стадии, то есть образование низших гидратов.

Полученные после завершения дегидратации образцы безводного  $\text{CoCl}_2$  хорошо растворяются в воде, образуя почти полностью прозрачный раствор. Это свидетельствует, как и в случае  $\text{CuCl}_2$ , о незначительной степени гидролиза  $\text{CoCl}_2$  в наших условиях. В этом отношении наши результаты вполне согласуются с выводами работы [9] (гидролиз идет выше  $500^\circ\text{C}$ ) и отличаются от данных работы [10], где наблюдался заметный гидролиз  $\text{CoCl}_2$  в процессе дегидратации при атмосферном давлении.

Сопоставим полученные нами данные для процессов



с рассчитанными по термодинамическим таблицам [6]. Для реакции (6)  $\Delta H_{298}^{\circ} = 60300$  Дж,  $\Delta S_{298}^{\circ} = 153,5$  Дж/К и  $P(\text{H}_2\text{O})$ , равное 1 атм, должно достигаться при температуре  $120^{\circ}\text{C}$ . Для реакции (7)  $\Delta H_{298}^{\circ} = 63700$  Дж,  $\Delta S_{298}^{\circ} = 129,5$  Дж/К и  $P(\text{H}_2\text{O}) = 1$  атм должно достигаться при температуре  $219^{\circ}\text{C}$ . Мы видим, что, в отличие от приведенных выше данных для  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , наши результаты для реакций (6) и (7) существенно отличаются от рассчитанных по термодинамическим таблицам. Это может свидетельствовать о наличии заметных ошибок в термодинамических данных, поэтому необходимо провести специальное тензиметрическое исследование процессов (6) и (7).

**Дегидратация  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .** Для исследований использовался препарат "хч". На дериватограмме образца, снятого в ампуле II типа в токе аргона при скорости нагревания  $2^{\circ}/\text{мин}$ , отчетливо видны три основных эндотермических эффекта.

Первый эффект, который начинается около  $46^{\circ}\text{C}$ , соответствует, согласно [9], плавлению  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в собственной кристаллизационной воде с образованием твердой фазы  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и далее  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и одновременному испарению воды из образовавшегося раствора. Как и для  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , эти эффекты в ампулах II типа не разделяются.

Второй эффект при температуре  $67^{\circ}\text{C}$  соответствует началу быстрого испарения воды из раствора, он заканчивается при температуре  $103^{\circ}\text{C}$  с выходом на площадку кривой TG, соответствующую дигидрату ( $\text{NiCl}_2 \cdot 2,0\text{H}_2\text{O}$ ). Судя по виду пика DTA, в этой области температур налагаются, по крайней мере, два различных процесса.

Третий эффект при температуре  $155^{\circ}\text{C}$  соответствует термическому разложению дигидрата, этот процесс заканчивается при  $200^{\circ}\text{C}$  с выходом на площадку кривой TG, соответствующую безводному  $\text{NiCl}_2$  – полная потеря массы воды дает состав исходного гексагидрата –  $\text{NiCl}_2 \cdot 6,0\text{H}_2\text{O}$ . Как следует из формы пика кривой DTA, в этой области температур взаимно налагаются два или три различных процесса.

Как и для  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , наши результаты, полученные в ампулах II типа, в целом согласуясь с данными [9], существенно смещены в сторону более низких температур вследствие меньшей скорости нагревания образцов ( $2^{\circ}/\text{мин}$  вместо  $7^{\circ}/\text{мин}$  в [9]). Точно так же и образцы безводного  $\text{NiCl}_2$  хорошо растворяются в воде, образуя почти полностью прозрачный раствор. Поэтому можно сделать вывод о том, что степень гидролиза  $\text{NiCl}_2$  в наших условиях была невелика (по данным [9], она составляет 1 – 2 %) и не могла существенно сказаться на результатах измерений.

Дериватограмма образца в ампуле I типа, полученная при скорости нагревания  $2-3^{\circ}/\text{мин}$ , представлена на рис. 2. Как и для  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , здесь наблюдается значительно более высокое разрешение отдельных пиков и четко фиксируются два низших гидрата. Первые два пика ( $50$  и  $83^{\circ}\text{C}$ ) не связаны с потерей массы, они соответствуют процессам в конденсированной фазе (см. выше) и хорошо разделяются как между собой, так и с процессом испарения воды из раствора (третий пик, начало при температуре  $113^{\circ}\text{C}$ ).

При температуре  $127^{\circ}\text{C}$  образуется дигидрат ( $\text{NiCl}_2 \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$ ). При температуре  $159^{\circ}\text{C}$  дигидрат разлагается с выходом при температуре  $173^{\circ}\text{C}$  на площадку, соответствующую моногидрату ( $\text{NiCl}_2 \cdot 0,9\text{H}_2\text{O}$ ). Никаких указаний на возможность образования моногидрата  $\text{NiCl}_2$  в литературе [7; 9; 11] нами не найдено. Моногидрат разлагается при температуре  $198^{\circ}\text{C}$ , процесс дегидратации завершается при температуре  $250^{\circ}\text{C}$  с выходом на площадку кривой TG, соответствующую безводному  $\text{NiCl}_2$ . Полная потеря массы воды (94 мг)

позволяет рассчитать состав исходного гексагидрата –  $\text{NiCl}_2 \cdot 5.8\text{H}_2\text{O}$ . Судя по форме пика кривой DTA, не исключено, что между  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и безводным  $\text{NiCl}_2$  существует еще какой-то промежуточный гидрат. В этой области составов необходимы дальнейшие исследования в ампулах I типа с еще меньшей скоростью нагревания образцов.

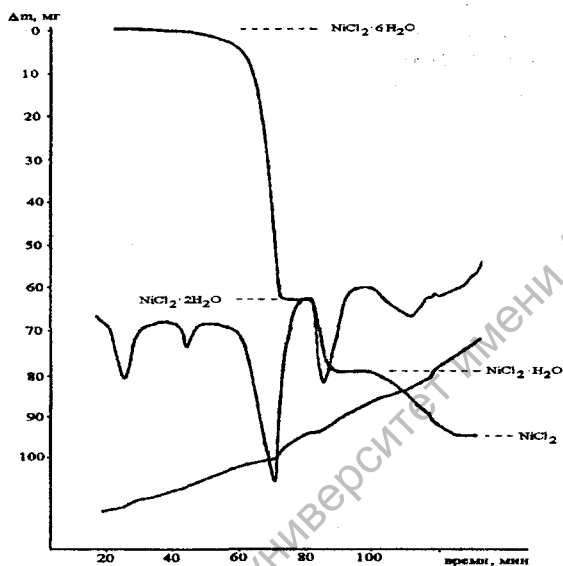


Рис. 2. Дериватограмма дегидратации  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $m = 210,5$  мг).

Взаимодействие  $\text{CuCl}$  с  $\text{NH}_3$ . При запуске  $\text{NH}_3$  в печь с образцом  $\text{CuCl}$  при комнатной температуре сразу же начинается реакция – на кривой DTA наблюдается быстрый подъем температуры, заметный и на кривой  $T$  – температура увеличивается на  $3 - 5^\circ$ , масса образца возрастает. Однако скорость поглощения аммиака быстро уменьшается, то есть взаимодействие идет лишь в поверхностных слоях твердого вещества. При нагревании происходит обратное выделение части поглощенного  $\text{NH}_3$ ; при температурах  $48$  и  $85^\circ\text{C}$  на дериватограмме отчетливо фиксируется диссоциация двух твердых комплексов. При температуре  $115 - 120^\circ\text{C}$  наблюдается скачкообразное увеличение поглощения  $\text{NH}_3$ , температура образца резко возрастает на  $30-35^\circ$  и происходит расплавление вещества. Количество поглощенного аммиака соответствует при температуре  $190^\circ\text{C}$  составу расплава  $\text{CuCl} \cdot 0.7\text{NH}_3$ ; при дальнейшем повышении температуры оно понижается, а при охлаждении вновь возрастает. При выдержке вблизи температуры плавления продукта ( $143-145^\circ\text{C}$ ) его состав приближается к моноаммиакату  $\text{CuCl} \cdot 0.9\text{NH}_3$ . После затвердевания вещество имеет темный цвет.

Взаимодействие  $\text{CuCl}_2$  с  $\text{NH}_3$ . Для исследований использовались препараты безводного  $\text{CuCl}_2$ , полученные при термическом разложении дигидрата в потоке сухого аргона в ампулах II типа. Взаимодействие  $\text{CuCl}_2$  с аммиаком при комнатной температуре и давлении  $1$  атм протекает энергично и быстро – температура образца скачком возрастает на  $30-40^\circ$  (при повышенных температурах – еще сильнее, на  $60-70^\circ$ ). Реакция в основном



заканчваецца за 30 мин – состав твердой фазы соответствует  $\text{CuCl}_2 \cdot 5.6\text{NH}_3$ . Дальнейшее поглощения аммиака происходит медленно – еще через 30 мин состав соответствует  $\text{CuCl}_2 \cdot 5.8\text{NH}_3$ , то есть приближается к гексааммиакату. Визуально поглощение аммиака сопровождается значительным увеличением объема вещества – в несколько раз. Гексааммиакат начинает диссоциировать уже при небольшом нагревании, а при температуре  $86^\circ$  начинается диссоциация пентааммиаката (найдено –  $5.2\text{NH}_3$ ). При  $119^\circ$  на кривой DTA появляется эндотермический эффект диссоциации триаммиаката (найдено –  $3.2\text{NH}_3$ ), хотя на кривой TG это никак не проявляется. При температуре  $145^\circ$  завершается образование диаммиаката (найдено –  $\text{CuCl}_2 \cdot 2.0\text{NH}_3$ ). Этот аммиакат настолько устойчив, что его постепенное разрушение при температурах порядка  $200^\circ$  происходит лишь в результате термической диссоциации  $\text{CuCl}_2$  с образованием  $\text{CuCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и продуктов их взаимодействия. Поэтому давление диссоциации диаммиаката не может быть измерено экспериментально – его можно будет рассчитать только теоретически, если удастся оценить энтропию диссоциации.

Взаимодействие  $\text{CoCl}_2$  и  $\text{NiCl}_2$  с  $\text{NH}_3$ . Эти процессы изучались таким же образом, как и взаимодействие с аммиаком  $\text{CuCl}_2$ . Реакция с аммиаком при комнатной температуре происходит еще быстрее, для  $\text{NiCl}_2$  она заканчивается за 15 мин. Конечные продукты соответствуют гексааммиакатам –  $\text{CoCl}_2 \cdot 6.0\text{NH}_3$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 5.9\text{NH}_3$ . При исследовании термического разложения гексааммиакатов на кривой TG видны отчетливые площадки, соответствующие низшим аммиакатам. Для кобальта – это диаммиакат  $\text{CoCl}_2 \cdot 2.1\text{NH}_3$ , а для никеля – диаммиакат  $\text{NiCl}_2 \cdot 2.1\text{NH}_3$  и моноаммиакат  $\text{NiCl}_2 \cdot 1.1\text{NH}_3$ . Полное термическое разложение аммиакатов происходит для обоих хлоридов при достаточно высоких температурах ( $410\text{--}420^\circ\text{C}$ ), когда заметным делается аммонолиз хлоридов. Более полное обсуждение полученных результатов будет представлено в последующих публикациях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. 3-е изд. – М.-Л.: Химия, 1966. – 632 с.
2. Химия координационных соединений / ред. – Дж. Бейлар. – М.: ИЛ, 1960. – 696 с.
3. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. – М.: Высшая школа, 1985. – 455 с.
4. Путникова Н.И., Поляченко Л.Д., Поляченко О.Г. Сорбция газообразного аммиака некоторыми сорбентами и химическими поглотителями // Международная научно-техническая конференция "Техника и технология пищевых производств", Тезисы докладов, 25-27 марта 1998 г., МТИ, Могилев. – 1998. – С.272.
5. Рындина О. Бесшумный холодильник // Химия и жизнь. – 1999. – № 8. – С. 78.
6. Термические константы веществ: Справочник в 10 вып. / Отв. ред. В. П. Глушко. – М.: Изд-во ВИНТИ АН СССР, 1965 – 1982. – Вып. 1 – 10.
7. Фурман А.А. Неорганические хлориды (химия и технология). – М.: Химия, 1980. – 416 с.
8. Поляченко О.Г., Поляченко Л.Д., Дудкина Е.Н. // Веснік МДУ імя А.А.Куляшова. – 1999. – № 4. – С. 32-37.
9. Печковский В. В., Воробьев Н.И., Островская Т.В. // Ж. неорган. химии. – 1964. – Т. 9. – Вып.4. – С. 778-785.
10. Прибылов К.П., Баранова Г.С. // Ж. неорган. химии. – 1970. – Т.15. – Вып.7. – С.1740-1742.
11. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8 Auflage, System-Nummer 57, Nickel, Teil B-Lieferung 2, 1966.