

Метильные соединения титана и циркония термически устойчивее, чем этильные. Термораспад диалкиламидных соединений циркония осуществляется при более высоких температурах и более коротком интервале температур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bradley D.C., Thomas M. Metalloorganic compounds containing metal-nitrogen bonds. Part 1. Some dialkylamino-derivatives of titanium and zirconium. — J.Chem. Soc. 1960, p. 3857. 2. Low temperature deposition of metal nitrides by thermal decomposition of organometallic compounds / K. Sugiyama, S. P. oc, Y. Takahashi, Motojima S. — J. Electrochem. Soc., 1975, v. 122, N 11, p. 1545.

УДУ 661.856.321:66.065

Г.И. Новиков, Л.Е. Воропаев, П.К. Рудько, И.М. Жарский

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДИГИДРАТА ХЛОРИДА МЕДИ (II)

Дигидрат хлорида меди (II) находит широкое применение в процессе приготовления хлорномедных растворов, которые используются при поглощении хлористого водорода и хлора [1], травлении медных изделий и ионно-органическом катализе. Обычно дигидрат хлорида меди (II) получают кристаллизацией из многокомпонентных растворов, содержащих хлорид меди (I) и хлорид водорода. В литературе имеются лишь качественные данные по кристаллизации дигидрата хлорида меди (II) из водных растворов в присутствии желатины и гликоля [7], а также небольшое сообщение [8] о влиянии хлорида водорода на рост кристаллов в присутствии геля кремниевой кислоты. Данные по кристаллизации хлорида меди (II) из солянокислых растворов в присутствии хлорида меди (I) в литературе отсутствуют.

Физико-химический анализ системы хлорид меди (II) — хлорид меди (I) — хлорид водорода — вода, проведенный при 25 и 40°С [2,3], показал, что в равновесии с раствором в области, насыщенной по хлориду меди (II), находится только дигидрат хлорида меди (II).

Целью данной работы является изучение скорости роста кристаллов дигидрата хлорида меди (II) в зависимости от пересыщения и температуры из раствора, содержащего хлорид меди (I) и хлорид водорода.

Кристаллизацию дигидрата хлорида меди (II) проводили из раствора, содержащего 23,9% CuCl₂; 3,5 CuCl; 15,1 HCl при 45°С и 25,42% CuCl₂; 4,7 CuCl; 15,1 HCl при 35°С. Вещества для приготовления раствора получали по известным методикам [4]. Анализ на содержание Cu²⁺ проводили трилометричес-

ки, на Cl^- – меркурометрически, на Cu^+ – с помощью бихромата калия [1]. Содержание хлористого водорода находили по разности.

Рост кристаллов изучали на установке, схема которой приведена на рис. 1. В кристаллораститель 9 помещали кристаллы дигидрата хлорида меди, предварительно определив их массу и с помощью микроскопа "Полам-Р112" – геометрические размеры. Насыщенный по хлориду меди (II) раствор из емкости 2 поступал в теплообменник 6, где при охлаждении создавали необходимое пересыщение. Затем раствор проходил через кристаллораститель 9 и поступал в сборник 12, имеющий деления для определения объема раствора. По мере заполнения сборника раствор центробежным насосом 10 перекачивали в емкость 2. Все емкости и кристаллораститель находились в водяных термостатах, где температура поддерживалась на заданном уровне с точностью $\pm 0,05^\circ\text{C}$. Термостатировались также соединительные коммуникации и запорная арматура, что позволило избежать самопроизвольной кристаллизации соли и нарушения температурного и гидродинамического режима в установке.

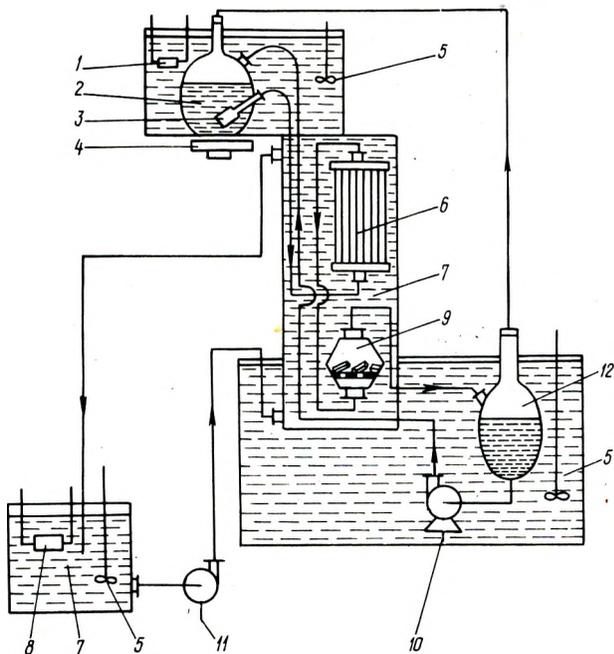


Рис. 1. Схема установки для изучения кинетики кристаллизации:

1, 8 – нагреватели; 2 – емкость с насыщенным раствором; 3 – заборная трубка с пористой перегородкой; 4 – магнитная мешалка; 5 – мешалки; 6 – теплообменник; 7 – термостаты; 9 – кристаллораститель; 10, 11 – центробежные насосы; 12 – сборник.

Табл. 1. Линейная скорость роста кристаллов дигидрата хлорида меди (II) (грань 001) при температуре 45⁰С и относительном пересыщении 0,036

L, см/ч	v, см/ч	L, см/ч	v, см/ч
0,054	1,7	0,101	7,0
0,065	2,6	0,100	8,1
0,069	3,5	0,102	8,9
0,082	4,4	0,110	10,3
0,092	5,5	0,110	13,2

Табл. 2. Эспериментальные данные по определению линейной скорости роста кристаллов дигидрата хлорида меди (II)

Температура, °С	ΔT	Δm	τ, г	S, см ²	σ	L, см/ч
33–35	0,55	0,0258	2,0	0,120	0,0186	0,044
–”–	0,75	0,0267	2,0	0,114	0,0217	0,048
–”–	0,95	0,0452	2,0	0,126	0,0321	0,075
–”–	1,15	0,0538	2,0	0,128	0,0380	0,088
–”–	1,50	0,0710	2,0	0,134	0,0507	0,111
–”–	1,65	0,0685	2,0	0,118	0,0558	0,121
–”–	1,80	0,0916	2,0	0,138	0,0609	0,136
43–45	0,45	0,0173	2,0	0,056	0,0151	0,064
–”–	0,65	0,0324	2,0	0,082	0,0233	0,083
–”–	1,05	0,0513	2,0	0,098	0,0350	0,110
43–45	1,25	0,0715	2,0	0,118	0,0420	0,127
–”–	1,50	0,0450	2,0	0,061	0,0520	0,155
–”–	1,65	0,0715	2,0	0,097	0,0560	0,151
–”–	1,85	0,0943	2,0	0,115	0,0620	0,168

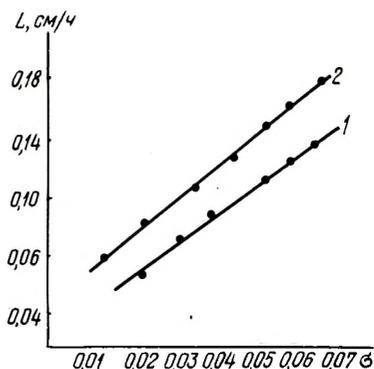
В каждом опыте по изучению линейной скорости роста в кристаллораститель загрузали 0,05–0,15 г отобранной кристаллической затравки. Выросшие кристаллы извлекали, высушивали, взвешивали и определяли их геометрические размеры. Предварительно было изучено влияние скорости движения раствора в кристаллорастителе на скорость роста кристаллов $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Результаты опытов (табл. 1), проведенных при температуре 45⁰С и относительном пересыщении 0,035, показали, что независимость скорости роста кристаллов от скорости движения раствора достигалась при 10–12 м/с.

Данные по определению линейной скорости роста кристаллов дигидрата хлорида меди (II) приведены в табл. 2 и на рис. 2 .

Расчет линейной скорости проводили по уравнению [5] :

$$L = \frac{\Delta m}{S \rho_T \tau}, \quad (1)$$

Рис. 2. Зависимость линейной скорости роста кристаллов дигидрата хлорида меди (II) от относительного перенасыщения: 1—35; 2—45°C.



где L – линейная скорость роста, см/ч; Δm – прибыль массы кристаллов, г; ρ_T – плотность кристаллов дигидрата хлорида меди (II), г/см³; S – половина поверхности граней 001, см²; τ – время опыта, ч.

Относительное перенасыщение рассчитывали по уравнению

$$\sigma = \frac{C - C_H}{C_H}, \quad (2)$$

где C – концентрация хлорида меди (II), мас. %; C_H – равновесная концентрация хлорида меди при температуре опыта.

Как следует из рис. 2, линейная скорость роста кристаллов дигидрата хлорида меди (II) практически линейно зависит от относительного перенасыщения и в изученном интервале перенасыщений может быть описана уравнением первого порядка [6]:

$$L = k\sigma. \quad (3)$$

Рассчитанные по уравнению (3) константы скорости роста кристаллов дигидрата хлорида меди (II) при температурах 35 и 45°C составляют 2,27 и 3,14 см/ч соответственно.

Константа скорости роста связана с коэффициентом массопереноса следующим соотношением [6]:

$$K = \frac{3a}{\beta M} \rho_T k, \quad (4)$$

где a и β – объемный и поверхностный коэффициенты формы кристаллов, равные соответственно 0,0016 и 0,1632 для кристаллов дигидрата хлорида меди; M – молекулярный вес дигидрата хлорида меди (II).

Зависимость коэффициента массопереноса от температуры для процесса кристаллизации дигидрата хлорида меди (II), по нашим данным, исходя из уравнения Аррениуса [6], примет вид:

$$\ln K = 3,21 - \frac{6250}{RT} \quad (5)$$

Достаточно высокое значение энергии активации (6,25 ккал/мол) дает основание предполагать, что процесс роста кристаллов дигидрата хлорида меди (II) определяется скоростью межфазного перехода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Использование обгазного хлористого водорода для получения хлора / П.М. Мельник, Р.М. Моргарт, В.И. Ватаманюк, О.З. Подлесняк. — Химическая промышленность, 1972, № 7, с. 37.
2. Изучение растворимости в системе $\text{CuCl}_2 - \text{CuCl} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C / Л.Е. Воропаев, П.К. Рудько, И.М. Жарский, Г.И. Новиков. — Деп., ОНИИТЭХИМ, № 1870—78, Черкасы.
3. Изучение растворимости в системах $\text{CuCl} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuCl}_2 - \text{CuCl} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 40°C / Л.Е. Воропаев, П.К. Рудько, И.М. Жарский, Г.И. Новиков: Деп.: ОНИИТЭХИМ, № 1836—78. — Черкасы.
4. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. — М., 1974, с. 407.
5. Нывлт Я. Кристаллизация из растворов. — М., 1974, с. 175.
6. Маллин Дж. Измерение скоростей роста кристаллов для конструирования и оценки работы промышленных катализаторов. — Теоретические основы химической технологии, 1969, № 3, № 2, с. 181.
7. Leray J.L. Growth kinetics of hydrate of Cupric Chloride. — J. Crystal Growth., 1968, N 3—4, p. 344.
8. O'Connor J.J., Di Pietro M.A. Armington A.F. Gel growth of crystal line cuprous chloride. — Nature. 1966, 212, No 5057, p. 68.

УДК 546.56:542.3

Л.Е. Воропаев, П.К. Рудько, И.М. Жарский

УДЕЛЬНЫЕ ОБЪЕМЫ РАСТВОРОВ ХЛОРИДОВ МЕДИ (II)

Настоящая работа посвящена изучению удельных объемов водных растворов хлоридов меди (II) и водорода и выяснению возможности применения к трехкомпонентной и бинарным системам правил аддитивности и Мессона—Рендалла—Россини.

Измерение удельных объемов растворов проводили пикнометрическим методом. Пикнометры имели объем около 70 мл, точность определения которого составляла $\pm 0,003$ мл. Результаты взвешивания приводили к пустоте с учетом необходимых поправок на изменение плотности воздуха [1]. Пикнометры калибровали по бидистиллированной воде, плотность которой принята равной $0,99707$ г·мл⁻¹ [2]. Среднеквадратичная погрешность определения удельного объема, рассчитанная по методике [3], составляла $+0,00004$ мл·г⁻¹ ($\alpha = 0,95$). Для приготовления растворов использовали хлорид меди (II) и хлористоводородную кислоту марки "ч.д.а.". Растворы для пикнометрических исследований готовили по весу.

Удельные объемы растворов системы $\text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ измерялись авторами работ [4—6]. Поскольку данные этих работ противоречивы, нами проведено повторное изучение удельных объемов названной системы. На рис. 1 приведе-