

В. Г. ТРОНЕВ и С. М. БОНДИН

**ОКИСЛЕНИЕ ZnS И ПЕРЕХОД Zn В РАСТВОР В ВОДЕ И ЩЕЛОЧАХ
ПОД ДАВЛЕНИЕМ ВОЗДУХА**

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 29 III 1939)

По соображениям, изложенным в первом сообщении Звягинцева и Тронева (см. выше) по вопросу о переходе в раствор сульфида меди в воде под высоким давлением, представлялось интересным изучить также влияние давления воздуха при повышенных температурах на скорость и механизм растворения сульфида цинка в воде и некоторых других растворителях.

Экспериментальных данных о растворении ZnS в воде, разбавленных кислотах и щелочах при температуре выше 100° и следовательно под повышенным давлением в литературе не имеется. Растворимость ZnS в воде при обычных условиях температуры и давления по данным Weigel'я⁽¹⁾ очень незначительна, а именно: для осажденного из растворов ZnS— $71.6 \cdot 10^{-6}$ г/моля на литр, для естественного минерала сфалерита— $6.65 \cdot 10^{-6}$ г/моля на литр. Verhoogen⁽²⁾ в 1938 г. производил термодинамические расчеты зависимости растворимости различных сульфидов и в частности ZnS от температуры в пределах 25—400°, а также от концентрации водородных и гидроксильных ионов в растворителе.

Исходным материалом для нас служил искусственный сульфид цинка, приготовленный по Vanino осаждением сернистым аммонием из уксуснокислого раствора цинка и высушенный при температуре 100°.

Опыты проводились в обычном, емкостью в 1 л, автоклаве с мешалкой: с нещелочными растворами—в стеклянном стакане, со стеклянной винтообразной мешалкой, а с щелочными растворами—непосредственно в стальном стакане автоклава. Автоклав помещался, как обычно, в термостат, снабженный терморегулятором, трансмиссией и другими приспособлениями, и выдерживался под соответствующим давлением азота или воздуха в течение определенного времени. После остывания или через определенные промежутки времени из нагретого автоклава с помощью соответствующего приспособления брались пробы и производились анализы на содержание цинка и серы в растворе и твердой фазе. Zn определялся или в виде пирофосфата или электролизом по Amberg'у⁽³⁾ или Spitzer'у⁽⁴⁾; сера определялась из солянокислого раствора в виде BaSO₄.

Прежде всего были поставлены ориентировочные опыты с целью выяснения роли растворителя для ZnS в условиях температуры 100—200° под давлением воздуха.

Таблица 1

Условия опытов: навеска 1.5—2 г, объем растворителя 100 мл, продолжительность опыта 2 часа, размешивание со скоростью 200 оборотов в минуту

Растворитель	Давление воздуха в атм.	Температура в °С	Навеска ZnS	Найдено г ZnS на 100 мл раствора
H ₂ O	1	100	1.8723	0.0004
H ₂ O	85	100	1.4865	0.0016
H ₂ O	80	200	1.6732	0.0048
0.1 N H ₂ SO ₄	85	100	1.8131	0.0104
0.1 N H ₂ SO ₄	1	100	1.5111	0.0069
4N NaOH	80	150	0.6891	0.3976

Из данных, приведенных в табл. 1, можно сделать следующие выводы:

1. По сравнению с атмосферным давлением повышенное давление воздуха (до 85 атм.) при прочих одинаковых условиях увеличивает переход в водный раствор Zn в 4 раза.

2. Повышение температуры до 100° при давлении воздуха в 85 атм. значительно увеличивает переход в раствор по сравнению с величиной растворимости при 25°, примерно в соответствии с расчетами Verhoogen (от величин порядка $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ г/моля на литр).

3. Дальнейшее повышение температуры от 100° до 200° вызывает увеличение перехода Zn в раствор в 3 раза.

4. Как и предполагалось, в сильно разбавленной кислоте переход Zn в раствор увеличивается от применения давления до 85 атм. при 100° не очень сильно (с 0.0069 г Zn в 100 мл воды при атмосферном давлении до 0.0104 г при давлении 85 атм. воздуха).

5. Значительно увеличивается растворение Zn в щелочном растворе при давлении воздуха в 80 атм. и температуре 150°.

Следующим вопросом, который интересовал нас, был вопрос о влиянии давления воздуха на переход в раствор ZnS в растворителе, наиболее подходящем для быстрого растворения (за 2 часа), именно в водном растворе едкого натра. В табл. 2 приведены опыты при различном давлении до 125 атм.

Таблица 2

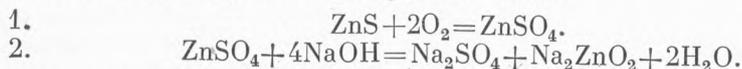
Условия опытов: 100 мл 4 N раствора NaOH, температура 150°, продолжительность опыта 2 часа с размешиванием

Навеска ZnS в г	Давление воздуха в атм.	Перешло в раствор ZnS в г
1.5220	1	0.2820
2.0601	25	0.4538
1.9231	50	0.7321
1.0403	75	0.9684
1.9278	100	1.2746
1.9829	125	1.2789

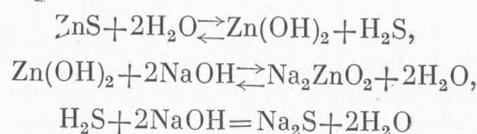
Как видно из приведенных в табл. 2 результатов, переход в раствор Zn в 4N растворе NaOH сперва возрастает с повышением давления до 75—100 атм.; при дальнейшем повышении давления влияние последнего уменьшается, что можно объяснить по аналогии с наблюдавшимися

ранее подобными фактами в прежних наших работах⁽⁵⁾ о переходе в раствор под давлением тем обстоятельством, что в растворе щелочи при давлении 75—100 атм. создается достаточная для окисления ZnS концентрация растворенного кислорода.

На основании такого характера влияния давления воздуха на переход в раствор ZnS в щелочном растворе можно сделать предположение о вероятном механизме процесса, который связан по видимому с окислением в первую очередь сульфида до сульфита или сульфата с последующим образованием цинката натрия по следующей схеме:



Эта схема подтверждается наличием в растворе количеств SO_4 , соответствующих перешедшему в раствор сульфиду цинка. При допущении гидролитического механизма растворения



в растворе должен был быть ион S^{2-} , который нами не найден. Кроме того при допущении гидролитической схемы трудно объяснить влияние давления воздуха.

В ы в о д ы. 1. Незначительный переход в раствор ZnS в воде и щелочных растворах при обычных условиях температуры и давления можно значительно увеличить при повышенном давлении воздуха. Можно за несколько часов полностью растворить ZnS в 4*N* растворе NaOH при температуре 150° и давлении воздуха в 100 атм. 2. Процесс растворения ZnS в щелочи сопровождается окислением его до ZnSO_4 с последующим образованием цинката.

Лаборатория высоких давлений
Института общей и неорганической химии.
Академия Наук СССР.

Поступило
31 III 1939.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Weigel, ZS. phys. Chem., 58, 293 (1907). ² Verhoogen, Econ. Geol., 33, 34 (1938). ³ Amborg, Ber. d. Deutsch. Ch. Ges., 11, 391 (1905). ⁴ Spitzer, ZS. Elektroch., 36, 2489 (1930). ⁵ Тронеv и Бондин, ДАН, XV, № 9 (1937); ДАН, XVI, № 5 и 6 (1937).