

ХИМИЯ

Т. В. ЗАБОЛОЦКИЙ и В. К. НЕЛЮБИН

ИЗМЕНЕНИЕ ОГРАНКИ КРИСТАЛЛА НИТРАТА АММОНИЯ
ПОД ВЛИЯНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ИОНОВ

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 19 VIII 1950)

Факт изменения формы кристаллов под влиянием различных примесей давно известен.

Целью настоящего исследования являлось выяснение влияния различных ионов на огранку кристаллизующегося нитрата аммония, который, как известно, отличается пентаморфизмом. Свободно кристаллизующийся из насыщенного раствора нитрат аммония выпадает в виде длинных призматических игол. Изменение формы кристалла изучалось при постепенно увеличивающейся концентрации катионов и анионов различной валентности, введенных в раствор нитрата аммония. Для этого нами применялся капельно-микроскопический метод Ю. Я. Тильманса (1).

Посторонние ионы в молярных растворах вводились по нескольку миллиметров в раствор нитрата аммония, насыщенного при 40°. После длительного перемешивания и упаривания до начального объема с целью сохранения первоначальной концентрации нитрата аммония, раствор наносился на предметное стекло для наблюдения кристаллизации под микроскопом и для микрофотосъемок.

Исследования производились после каждого прибавления к раствору нитрата аммония 5—10 капель молярного раствора постороннего иона.

В качестве таких посторонних ионов применялись: одновалентные катионы K^+ и Na^+ ; двухвалентные Ca^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} ; трехвалентные Fe^{3+} и Cr^{3+} ; анионы Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , а также соли KCl , $MgSO_4$ и $MgCl_2$.

По мере увеличения концентрации введенного иона при постоянном прибавлении его к раствору нитрата аммония наблюдалось соответствующее увеличение в поле зрения коротких и округлых и уменьшение продолговатых кристаллов нитрата аммония. Для примера приводим микроснимок влияния катиона натрия (см. рис. 1). В поле зрения микроснимка ясно видно преобладание округлых кристаллов и несколько оставшихся вытянутых игольчатых призм.

Та концентрация введенного иона, при которой происходил почти полный переход кристалла нитрата аммония в круглую форму, названа „порогом модификации“. Последний зависел от величины валентности иона. Молярная концентрация введенного иона в растворе нитрата аммония определялась следующим образом:

$$C_m = \frac{\text{число капель} \times \text{объем капли} \times \text{молярный раствор}}{\text{число см}^3 \text{ раствора } NH_4NO_3}.$$

Содержание введенной соли в растворе, выраженное в процентах по отношению к сухому нитрату аммония, рассчитывалось по формуле:

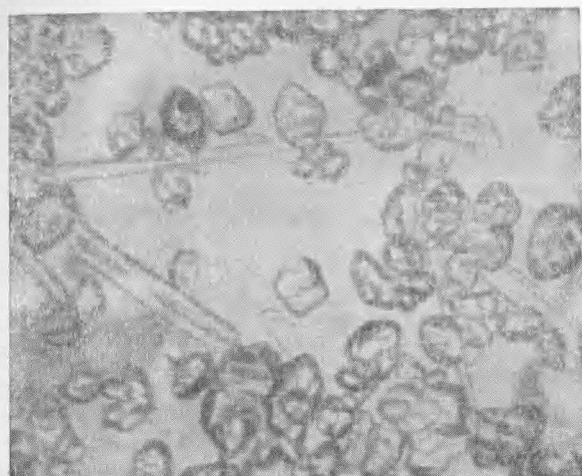
$$C_s = \frac{\text{число капель} \times \text{сбъем капли} \times \text{вес соли в } 1 \text{ см}^3 \times 100}{\text{вес } \text{NH}_4\text{NO}_3, \text{ содержащ. в растворе}}.$$

Результаты исследований представлены в табл. 1.

Из приведенных данных следует, что наличие небольших концентраций введенных в раствор ионов (или, по отношению к сухой соли, небольших количеств) достаточно для того, чтобы призматические кристаллы нитрата аммония перешли в округлые. При этом с увеличением валентности введенного иона уменьшается его концентрация, необходимая для создания "порога модификации".

Так, для одновалентных катионов K^+ и Na^+ молярная концентрация, достаточная для этого, равна $0,105 - 0,108$ мол / л, для двухвалентных Ca^{2+} , Pb^{2+} , $\text{Zn}^{2+} - 0,07 - 0,08$ и трехвалентных Fe^{3+} , $\text{Cr}^{3+} - 0,06$ мол / л.

Рис. 1



Такая же закономерность наблюдается и для ионов $\text{Cl}^- - 0,08$, $\text{SO}_4^{2-} - 0,06$; $\text{PO}_4^{3-} - 0,05$ мол / л. Такие же концентрации необходимы и в случае введения солей (т. е. при одновременном введении и катиона и аниона), как это видно из табл. 1.

Таблица 1

Переход игольчатой формы кристалла нитрата аммония в круглую под влиянием различных ионов (пороги модификации)

П р и м е с и		Содержание введенного иона в растворе в % к сухому NH_4NO_3	Содержание введенного иона в мол. на 1 л раствора NH_4NO_3
введенные ионы	вносились в виде соли		
K^+	KNO_3	0,38	0,105
Na^+	NaNO_3	0,23	0,108
Ca^{2+}	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,33	0,080
Cd^{2+}	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,76	0,064
Pb^{2+}	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0,88	0,070
Zn^{2+}	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,54	0,080
Ba^{2+}	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,26	0,020
Fe^{3+}	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0,36	0,060
Cr^{3+}	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0,31	0,058
Cl^-	NH_4Cl	0,28	0,080
SO_4^{2-}	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,58	0,060
PO_4^{3-}	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$	0,10	0,050
—	KCl	0,29	0,070
—	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,30	0,120
—	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,34	0,070

Причины, вызывающие изменение формы кристаллов, трактуются различно. П. А. Земятченский ⁽²⁾, а также В. Д. Кузнецов ^(3,4) находят, что изменение огранки кристалла происходит только в результате химической реакции между примесью и солью с образованием соединения типа двойных солей.

Ю. Я. Тильманс ⁽¹⁾, изучавший влияние различных ионов-примесей на кристаллы хлористого и бромистого аммония, объясняет изменение огранки кристалла адсорбцией на его активных местах ионов, обладающих большим зарядом и тем изменяющих скорость роста.

В. Г. Хлопин и М. А. Толстая ⁽⁵⁾, Э. М. Иоффе и Б. А. Никитин ⁽⁶⁾, применяющие тонкий радиоактивный метод для изучения кристаллизации, нашли, что образующиеся при этом аномально смешанные кристаллы представляют мелкодисперсные коллоидные частицы с закономерно построенной решеткой, содержащей равномерно расположенные участки введенного иона.

Изменение формы кристалла нитрата аммония под влиянием различных ионов-примесей, вероятнее всего, происходит в результате ориентации их к наиболее быстро растущим граням кристалла, что тормозит рост. Чем больше сила поля иона, тем больше его влияние и тем меньшая концентрация его требуется для достижения той же цели, т. е. эта зависимость аналогична той, какая была найдена Ю. Я. Тильмансом для хлористого аммония.

Из изложенного можно сделать следующие выводы:

1. Под влиянием посторонних ионов происходит изменение огранки кристалла нитрата аммония.
2. Это изменение зависит от валентности и концентрации введенного иона.

Поступило
10 VIII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. Я. Тильманс, Влияние примесей ионов разных металлов на кристаллизацию хлористого и бромистого аммония из водных растворов, Одесса, 1940. ² П. А. Земятченский, Записки АН (908), (1940), (1944). ³ В. Д. Кузнецов, Физика твердого тела, III, 1936. ⁴ В. Д. Кузнецов, ЖФХ, 1, 817 (1936); ЖКОХ, 10, 1631 (1940); 11, 869 (1941); 16, 8 (1946). ⁵ В. Г. Хлопин и М. А. Толстая, ЖФХ, 14, 941 (1940). ⁶ Э. И. Иоффе и Б. А. Никитин, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 383 (1942); № 3, 191 (1943).