

А. С. КАРНАУХОВ

**ИЗОТЕРМА РАСТВОРИМОСТИ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ
АЗОТНОКИСЛЫХ СОЛЕЙ НАТРИЯ, АММОНИЯ И ВОДЫ ПРИ 25°**

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 9 X 1951)

Двойные системы азотнокислый натрий — вода и азотнокислый аммоний — вода изучались многими исследователями. Изучение двойной системы $\text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ производилось (1-4) с целью установления растворимости этой соли в воде и определения кристаллической структуры твердых фаз. Большинство исследователей установлено, что азотнокислый натрий выделяется в кристаллах тетрагональной сингонии.

Имеющиеся в литературе данные по растворимости в воде азотнокислого аммония сильно расходятся между собой. Растворимость азотнокислого аммония при 25° составляет, по литературным данным, 68,2 г соли на 100 г раствора, а по нашим данным (растворение производилось в течение 3 суток при постоянном размешивании) 67,08 г азотнокислого аммония на 100 г раствора.

Азотнокислый аммоний, в отличие от азотнокислого натрия, может выделяться в виде трех различных модификаций: β -ромбической формы — при температуре от 0 до 40°, α -ромбической — от 40 до 80° и ромбоэдрической — при температуре 98° и выше.

Тройная система азотнокислых солей натрия, аммония и воды исследовалась рядом ученых, причем мнения их при определении природы выделяющихся твердых фаз резко расходятся. Одни (4) считают, что в твердой фазе в интервале температур от 0 до 100° кристаллизуются только азотнокислый аммоний и азотнокислый натрий. Другие (5) допускают возможность выделения трех твердых фаз: двух исходных солей и нового двойного соединения. Однако состава этого соединения они не указывают, так же как и не дают характеристики твердых фаз и особенностей нового соединения.

Учитывая, что изучение тройной системы из азотнокислых солей натрия и аммония имеет большое теоретическое и практическое значение, мы решили детально исследовать их.

Изучение данной системы проводилось изотермическим методом водных растворов при температуре 25°. Для исследования были взяты химически чистые соли азотнокислого аммония и натрия. Эти соли, дважды перекристаллизованные, мелко растирались и загружались в реакционный сосуд, помещенный в водный термостат при точно заданной температуре. Водный термостат нагревался при помощи электроспирали. Регулирование температуры производилось с помощью толуолового терморегулятора с ртутными контактами и электрореле с точностью до $\pm 0,1^\circ$.

Загруженные соли в реакционном сосуде выдерживались от 2 до 4 дней при постоянном размешивании, после установления равновесия производились химические анализы, для чего одновременно брались пробы твердой и жидкой фаз, входящих в состав данной системы.

Результаты наших исследований приводятся в табл. 1 и на рис. 1.

Таблица 1

№№ точек	Жидкая фаза						Твердая фаза									
	Вес. %			Отно- шение NaNO ₃ NH ₄ NO ₃	Мол. %		Молей воды на 100 мол. суммы молей	Твердый остаток в вес. %			Состав истинной твер- дой фазы в вес. %					
	NaNO ₃	NH ₄ NO ₃	сумма солей		NaNO ₃	NH ₄ NO ₃		NaNO ₃	NH ₄ NO ₃	сумма солей	H ₂ O	NaNO ₃	NH ₄ NO ₃			
	H ₂ O															
1	47,29	—	47,29	—	—	505,2	87,91	—	87,91	12,09	—	—	—	—	—	—
2	42,49	11,47	53,96	3,70	77,73	397,6	85,58	2,87	88,45	11,55	100	—	—	—	—	—
3	35,77	22,83	58,60	1,56	59,60	325,7	73,95	9,20	83,15	16,85	100	—	—	—	—	—
4	32,87	30,43	63,00	1,00	50,65	268,6	76,06	9,04	85,10	14,90	100	—	—	—	—	—
5	29,65	36,45	66,10	0,81	43,37	234,0	69,40	14,40	83,80	16,20	100	—	—	—	—	—
6	25,72	42,98	68,70	0,60	36,02	207,0	72,83	16,60	89,43	10,57	100	—	—	—	—	—
7	28,41	45,52	73,93	0,62	37,00	160,3	40,34	40,73	81,07	18,93	67,50	—	—	—	—	—
8	25,14	47,05	72,19	0,53	33,46	174,8	50,93	37,56	88,49	11,51	67,50	—	—	—	—	—
9	23,76	46,98	70,74	0,5	32,28	187,2	54,50	37,92	89,42	10,58	67,50	—	—	—	—	—
10	22,05	47,39	69,44	0,46	30,55	199,4	44,02	42,59	86,61	13,39	63,30	—	—	—	—	—
11	21,02	48,23	69,25	0,43	29,10	209,4	44,23	40,16	84,39	15,61	67,50	—	—	—	—	—
12	24,31	54,20	72,51	0,41	28,65	170,2	7,02	83,70	90,70	9,28	—	—	—	—	—	—
13	16,69	55,56	72,25	0,30	22,06	174,3	10,30	80,00	90,30	9,70	—	—	—	—	—	—
14	11,29	60,07	71,36	0,18	15,02	—	3,40	88,00	91,40	8,60	—	—	—	—	—	—
15	13,00	56,00	69,00	0,23	17,93	201,6	4,51	87,37	91,88	8,12	—	—	—	—	—	—
16	—	67,08	67,08	—	—	224,4	—	86,72	86,72	13,28	—	—	—	—	—	—

Изотерма растворимости тройной системы азотнокислого натрия, аммония и воды при 25° характеризуется наличием трех ветвей.

Первая ветвь — от точки 1 до точки 6 — отвечает выделению твердой фазы исходной соли азотнокислого натрия. Лучи, построенные по химическому составу раствора и твердому остатку для точки 1—6 идут к полюсу безводного азотнокислого натрия. Точка 7 является переходной и соответствует следующему химическому составу раствора: NaNO_3 28,41%, NH_4NO_3 45,52%, H_2O 26,07%.

Вторая ветвь — от точки 7 до 11 — соответствует выделению нового химического соединения. Лучи, связывающие химический состав раствора и твердой фазы, указывают на выделение двойного соединения $2\text{NaNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$. Это соединение выделено и установлено впервые нами, и существование его, кроме химического анализа, доказано методом прямолинейных лучей физико-химической диаграммы

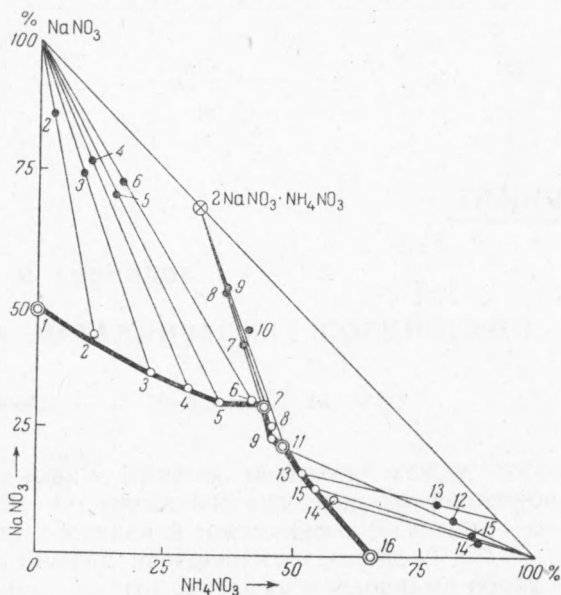


Рис. 1. Изотерма растворимости тройной системы $\text{NaNO}_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

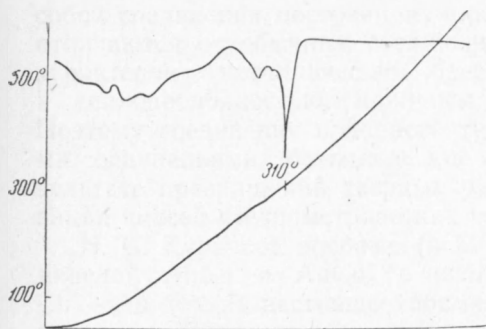


Рис. 2. Термограмма двойного соединения $2\text{NaNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$

двойного соединения, этого экзотермического эффекта не имеют. Двойное соединение по кристаллической форме относится к тетрагональной сингонии со скошенными углами по диагонали. Двойное соединение $2\text{NaNO}_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3$ можно рекомендовать как новый вид удобрения для натролюбивых сельскохозяйственных культур.

Ярославский государственный педагогический институт им. К. Д. Ушинского

Поступило 9 X 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Barkel, Phil. Trans., 203; Lieb. Ann., 207 (1904). ² G. W. Ostwald, Ann. Chim. Phys., (9), 1, 55 (1914). ³ W. Reinders, Zs. anorg. Chem., 93, 202 (1915). ⁴ Е. А. Никитина, ЖОХ, 3, 513 (1933). ⁵ Е. В. Кушлин, ЖРХО, 61, 667 (1930).