

А. С. КАРНАУХОВ и В. Г. ШЕВЧУК

ДИАГРАММА РАСТВОРИМОСТИ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ
(NH₄)₂SO₄ — ZnSO₄ — H₂O ПРИ 35°

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 24 II 1953)

Тройная система сернокислых солей аммония, цинка и воды изучалась нами как составная часть четверной системы



Сернокислые соли цинка и аммония с давних пор привлекали внимание многих исследователей.

Детальное исследование растворимости двойной системы сернокислый аммоний — вода было проведено А. Г. Бергманом и М. Л. Шелоховичем ⁽¹⁾, а также Н. А. Василенко ⁽²⁾.

Политерма растворимости этой системы состоит из двух ветвей: ветвь льда и ветвь сернокислого аммония. Сернокислый аммоний кристаллизуется из водных растворов в виде кристаллов ромбической сингонии. Криогидратная точка отвечает составу (NH₄)₂SO₄ 39,6% и H₂O 60,4% при —18,85° ⁽¹⁾.

Н. А. Василенко изучил политерму растворимости этой системы от +30° до полного замерзания и установил, что криогидратная точка имеет состав (NH₄)₂SO₄ 39,95% и H₂O — 60,05% при —19°. Растворимость сернокислого аммония при 35° не определялась. По данным наших исследований она равна 44,10%.

Изучением сернокислого цинка занимались еще в XVIII веке. М. В. Ломоносов ⁽³⁾ дает подробную характеристику купоросов, и в том числе цинкового купороса. Ф. Канкрин ⁽⁴⁾ указывает на применение белого купороса для получения купоросной кислоты. Ф. Гмелин ⁽⁵⁾, А. Ходнев ⁽⁶⁾ и П. Федотьев ⁽⁷⁾ описывают подробно методы получения сернокислого цинка. Мариньяк ⁽¹⁶⁾ считает, что кристаллы сернокислого цинка изоморфны с сернокислыми солями магния, никеля и кадмия.

Семиводный сернокислый цинк кристаллизуется в виде бесцветных ромбических призм. Кроме стабильной формы существует метастабильный гидрат ⁽⁸⁾, который выделяется из водных растворов в виде моноклинических кристаллов. При быстрой кристаллизации сернокислый цинк выделяется в виде мелких игольчатых кристаллов.

Система сернокислый цинк — вода изучалась ⁽⁹⁻¹¹⁾ в интервале температур от 0° до 61,1°. Кривая растворимости по этим данным имеет три ветви кристаллизации: ветвь ромбического ZnSO₄·7H₂O простирается от 0° до 38,8°, ветвь моноклинического семиводного сернокислого цинка — от 7,6 до 24,9° и, наконец, ветвь шестиводного сернокислого цинка начинается при 11,4° и остается устойчивой при высоких температурах. Часть кривой в пределах температур от 11 до 35° является метастабильной.

Нами политерма растворимости сернокислый цинк — вода изучена от 50° до полного замерзания (см. рис. 1). Политерма растворимости этой системы имеет четыре ветви кристаллизации: первая ветвь от 0 до

—5,8° соответствует кристаллизации льда, вторая ветвь от —5,8 до 38,8° отвечает кристаллизации стабильной ромбической семиводной модификации сернокислого цинка, третья ветвь — метастабильного моноклинического семиводного сернокислого цинка образуется в пределах температур от 7,6 до 24,9°, четвертая ветвь — от 11,4° соответствует выделению шестиводного метастабильного сернокислого цинка, который переходит в стабильную форму при 38,8°.

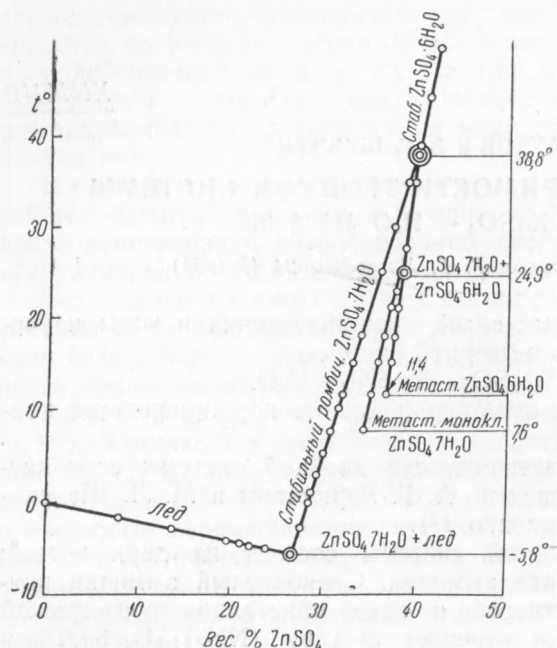


Рис. 1. Политерма растворимости сернокислого цинка

Криогидратная точка отвечает составу: $ZnSO_4$ 27,87%, H_2O 72,13% при —5,8°.

Г. Вырубов (12) указывает, что призматические кристаллы шестиводного сернокислого цинка относятся к моноклинической системе и имеют отношение осей $a : b : c = 1,3847 : 1 : 1,6758$.

Растворимость сернокислого цинка по литературным данным при 35° составляет 39,93%, по нашим данным 40,10%.

Тройная система из сернокислых солей цинка, аммония и воды изучалась при температуре 25° рядом исследователей, получивших, однако, различные результаты. Одни (14) считают, что эти соли при любых соотношениях дают химическое соединение. Другие (13) указывают, что в этой системе образуются две твердые фазы: двойное химическое соединение и сернокислый цинк.

Для уточнения данных по тройной системе сернокислых солей цинка, аммония и воды мы решили ее детально исследовать. Изучение проводилось изотермическим методом (15) при 35°. Для исследования были взяты химически чистые сернокислый цинк и сернокислый аммоний. Эти соли тщательно очищались двухкратной перекристаллизацией. Анализ на чистоту приготовленных препаратов показал 99,68% сернокислого цинка и 99,76% сернокислого аммония. При температуре 35° равновесие в исследуемой системе наступило через 18—20 час., после чего брались пробы для аналитических определений.

NH_4 определялся перегонкой аммиака из щелочного раствора в определенное количество децинормального раствора серной кислоты. Избыток последней оттитровывался децинормальным раствором щелочи, SO_4 определялся весовым методом в виде сернокислого бария. Zn определялся ферроцианидным методом обратным титрованием, так как прямым титрованием посредством $K_4[Fe(CN)_6]$ получаются несколько заниженные данные.

Результаты наших исследований приводятся на рис. 2. По данным физико-химической диаграммы видно, что изотерма растворимости сернокислых солей цинка, аммония и воды при 35° характеризуется наличием трех ветвей. Первая ветвь, от точки 1 до точки 3, соответствует кристаллизации механической смеси, образованной семиводным сернокислым цинком и двойным соединением $ZnSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$. Точка 3 является переходной и соответствует составу раствора

$ZnSO_4$ 39,90% $(NH_4)_2SO_4$ 1,38% и H_2O 58,75%. Вторая ветвь, от точки 3 до точки 16, отвечает выделению химического соединения $ZnSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$. Лучи, связывающие химический состав раствора и твердой фазы, от точки 3 до точки 16 сливаются на линии истинной твердой фазы в точке, отвечающей составу вышеуказанного двойного соединения. Это соединение при 35° нами выделено впервые; его существование, кроме химического анализа, нами подтверждено изучением микроструктуры и показателем преломления, которые равны: $N_g = 1,4996$; $N_m = 1,4930$ и $N_p = 1,4888$. Точка 16 — переходная. Состав ее: $ZnSO_4$ 2,69%; $(NH_4)_2SO_4$ 40,68% и H_2O 53,68%. Третья ветвь, от точки 16 до точки 19, отвечает механической смеси, образованной химическим соединением $ZnSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ и сернокислым аммонием. Лучи, связывающие фигуративные точки раствора и сухих остатков от точки 16 до точки 19 располагаются веерообразно по отношению к линии состава твердых фаз, указывая на переменный состав твердых фаз механической смеси.

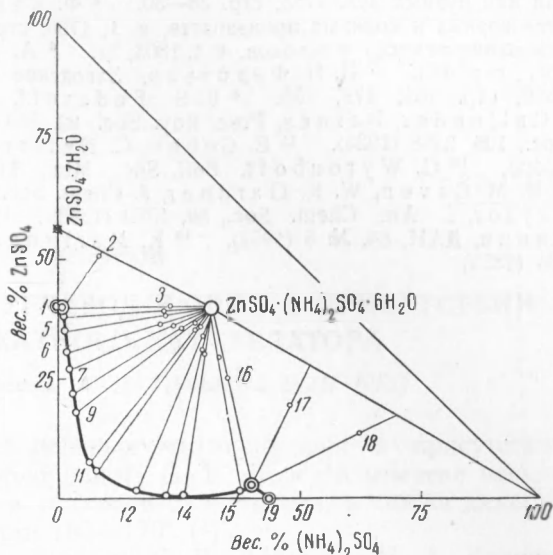


Рис. 2. Изотерма растворимости системы $(NH_4)_2SO_4 \cdot ZnSO_4 \cdot H_2O$

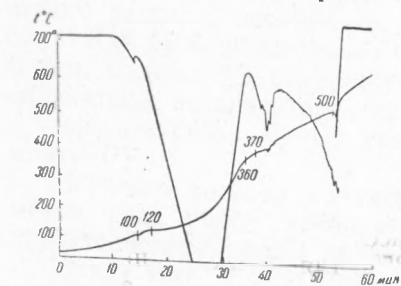


Рис. 3. Кривые нагревания $ZnSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$

Концентрационные пределы жидких фаз, способных образовывать механические смеси химическим соединением $ZnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ с сернокислым аммонием, значительно шире пределов образования механических смесей с сернокислым цинком и достигают 3,42% по содержанию сернокислого аммония. Концентрация сернокислого цинка в механической смеси, образованной с двойной солью равна 1,38%. Наличие двухсторонней механической смеси проверялось изучением микроструктуры и показателей преломления.

Термограмма химического соединения $ZnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, полученная нами, представлена на рис. 3. Она характеризуется следующими термическими эффектами: первый наступает при 100° и отвечает потере соединением двух молекул воды, второй начинается при 120°, кончается при 360° и приводит к полному обезвоживанию полученного соединения. При температуре 370° начинается распад химического соединения, который заканчивается при температуре 500°.

Таким образом, изученная нами изотерма растворимости системы из сернокислых солей цинка, аммония и воды при 35° характеризуется наличием двойного соединения с двухсторонней механической смесью, образованной двойным химическим соединением с исходными компонентами.

Ярославский государственный педагогический институт им. К. Д. Ушинского

Поступило 3 II 1953

