

А. С. КАРНАУХОВ и О. С. ЗОТОВА

**ДИАГРАММА РАСТВОРИМОСТИ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ  
 $KNO_3 - NH_4NO_3 - H_2O$  ПРИ  $25^\circ$**

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 15 IV 1953)

Азотнокислые соли калия и аммония имеют важное значение для промышленности и для сельского хозяйства, поэтому изучение их с давних пор привлекало внимание многих исследователей. Азотнокислая соль калия получается довольно легко и для получения ее был предложен ряд методов (1-4). Азотнокислая соль калия чаще всего встречается в виде орторомбических кристаллов, как указывает Миллер (5), при следующих соотношениях осей:  $a : b : c = 0,5910 : 1 : 0,7011$ .

Азотнокислый калий может кристаллизоваться (6,7) при обычной температуре одновременно в виде двух модификаций: в игольчатой орторомбической  $\alpha$ -модификации и, как указывает Фридель (8), в ромбоэдрической  $\beta$ -модификации, близкой к азотнокислому натрию.  $\beta$ -модификация — менее устойчивая — при обычных условиях переходит в  $\alpha$ -модификацию. Переход  $\alpha$ -модификации в  $\beta$ -модификацию происходит при нагревании. Гизинг (9) указывает, что этот переход происходит при температуре  $127,5^\circ$ ; другие исследователи считают, что этот переход происходит при более высокой температуре ( $129,5^\circ$ ). Обратный переход  $\beta$ -модификации в  $\alpha$ -модификацию происходит при постепенном охлаждении. Коган и Бреде (10) считают, что при температуре  $120^\circ$  образуется третья модификация, которая была названа ими  $\gamma$ -модификацией.

Двойная система азотнокислый калий — вода исследовалась многими и особенно подробно Герингом (11) и Николаевым (12), которые установили, что эта система имеет две ветви кристаллизации; соляная ветвь простирается до криогидратной точки, которая отвечает температуре  $-2,9^\circ$  и составу 12,2 г азотнокислого калия на 100 г воды.

Растворимость азотнокислого калия при  $25^\circ$  равна, по литературным данным, 27,8 г на 100 г раствора, а по нашим данным, 27,64 г на 100 г раствора. Растворимость азотнокислого аммония, как указано нами (13), при  $25^\circ$  равна 67,08 г на 100 г раствора. Азотнокислый аммоний в зависимости от температуры кристаллизуется в трех различных модификациях:  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ .

Тройная система из азотнокислых солей калия, аммония и воды исследовалась при различных температурах, причем мнения о природе выделяющихся твердых фаз резко расходятся. Одни (14-17) считают, что в твердой фазе в пределах температур от 0 до  $100^\circ$  кристаллизуются твердые растворы.

Исследуя систему при  $17^\circ$ , Койяр установил, что изотерма растворимости имеет три ветви, отвечающие трем типам твердых растворов: первый тип содержит  $NH_4NO_3$  от 0 до 14%, второй тип — от 49,2 до 93% и третий тип — от 97 до 100%. Андо при изучении изотермы растворимости при  $25^\circ$  нашел две ветви, отвечающие двум твердым растворам; первый от 0 до 13,5%  $NH_4NO_3$ , второй — от 65 до 100%.

Енеке, Аронова и Лунская также соединения не обнаружили и считают, что в этой системе образуются сплошные твердые растворы. Другие (18-19) считают, что в системе азотнокислых солей калия, аммония и воды образуется соединение. А. Г. Бергман и Н. А. Буткевич (18) исследуя политерму тройной системы  $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  визуальном-политермическим методом, получили соединение, которое на диаграмме занимало самостоятельное поле, причем это поле с повышением температуры расширялось.

В дальнейшем на существование соединения указывалось и рядом других исследователей, однако они не указывают состава этого соединения и не дают характеристики твердых фаз и особенностей нового соединения.

Тройная система азотнокислых солей калия, аммония и воды является составной частью изучаемой нами взаимной системы. Изучение данной системы производилось нами изотермическим методом в водных растворах при температуре  $25^\circ$ . Для исследования были взяты химически чистые соли — азотнокислый калий и азотнокислый аммоний. Эти соли тщательно очищались нами двукратной перекристаллизацией. Анализ на чистоту приготовленных препаратов показал 99,71% азотнокислого калия и 99,54% азотнокислого аммония.

Полученные соли мелко растирались и помещались в стеклянные реакционные сосуды с масляным затвором. Сосуды помещались в водяной термостат с электрическим нагревом. Регулирование температуры производилось с помощью толлолового терморегулятора с ртутными контактами и электрореле с точностью  $\pm 0,1^\circ$ . Размешивание раствора в сосудах производилось стеклянной мешалкой, приводимой в движение электрическим мотором. При постоянном размешивании и постоянной температуре растворы в сосудах выдерживались до наступления постоянного состава жидкой фазы, находящейся в равновесии с твердой фазой.

Момент установления равновесия определялся аналитически до совпадения результатов химического анализа нескольких проб; при температуре  $25^\circ$  равновесие наступало через 18—20 час. Для отбора пробы размешивание прекращалось, смесь отстаивалась 20—30 мин. Пробы для анализа жидкой и твердой фаз брались одновременно в количестве от 1 до 3 г через боковую трубку сосуда при помощи пипетки с насадкой, внутри которой помещался уплотненный фильтр. При взятии пробы жидкая фаза быстро отсасывалась водоструйным насосом в пипетку, а твердая задерживалась фильтром в насадке. Насадка снималась, жидкая и твердая фазы раздельно помещались в стаканчики с притертыми пробками, охлаждались и взвешивались на аналитических весах. Отобранные таким образом навески образцов растворялись в мерных колбах на 100 мл, откуда брались пробы для аналитических определений отдельных составных компонентов.

Аммоний определялся перегонкой аммиака из щелочного раствора в определенное количество 0,1 *N* раствора серной кислоты, избыток которой оттитровывался 0,1 *N* раствором щелочи. Калий определялся весовым методом в виде двойной соли кобальтнитрита калия.  $\text{NO}_3$  вычислялся по разности.

Изотерма растворимости тройной системы из азотнокислого калия, аммония и воды при  $25^\circ$  (см. рис. 1) характеризуется наличием трех ветвей: первая ветвь — от точки 1 до точки 8 — отвечает выделению в твердой фазе твердых растворов, образованных азотнокислым калием с двойной солью  $3\text{KNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ . Прямолинейные лучи, соединяющие фигуративные точки растворов от 2 до 8 и сухих остатков, располагаются почти параллельно, но несколько сдвинуты к полюсу азотнокислого калия, что указывает на то, что азотнокислый калий проявляет большую склонность при кристаллизации изоморфно воспринимать двойное соединение

$3\text{KNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ . Точка 9 является переходной и соответствует следующему химическому составу раствора:  $\text{KNO}_3$  22,73%,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  43,18%,  $\text{H}_2\text{O}$  34,09%.

Вторая ветвь — от точки 9 до точки 13 — соответствует выделению нового химического соединения. Лучи, связывающие химический состав раствора и сухих остатков от точки 9 до точки 13, сливаются на линии истинной твердой фазы в точке, отвечающей составу двойной соли  $3\text{KNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ . Это соединение выделено и установлено впервые нами и существование его, кроме химического анализа, доказано методом прямолинейных лучей физико-химической диаграммы и оптическим анализом под микроскопом. Точка 13 является переходной; состав ее раствора:  $\text{KNO}_3$  20,00%,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  47,00%,  $\text{H}_2\text{O}$  33,00%.

Третья ветвь — от точки 13 до точки 18 — соответствует выделению твердых растворов, образованных двойной солью  $3\text{KNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ , изоморфно поглощенной азотнокислым аммонием. Количество азотнокислого аммония в этой группе твердых растворов колеблется от 49,53 до 62,00%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Ветвь растворимости, по которой выделяется первая группа твердых растворов, значительно больше, чем ветвь твердых растворов, образованных азотнокислым аммонием с двойным соединением  $3\text{KNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Таким образом, полученная нами изотерма растворимости тройной системы из азотнокислых солей калия, аммония и воды при 25° соответствует двойному соединению с двухсторонними твердыми растворами.

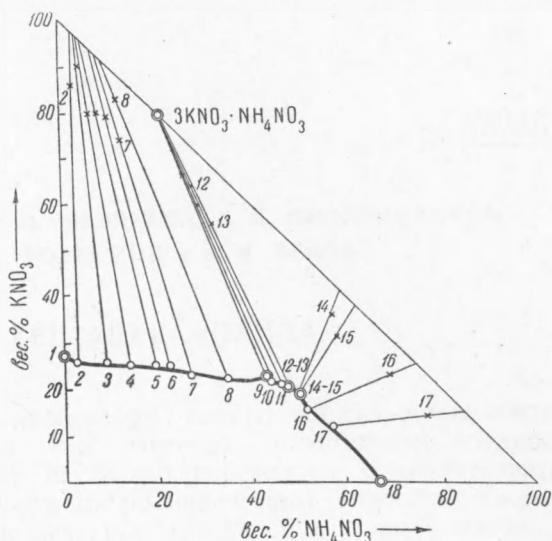


Рис. 1. Изотерма растворимости тройной системы  $\text{KNO}_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Ярославский государственный педагогический институт  
им. К. Д. Ушинского

Поступило  
4 I 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> F. A. Treeth, H. E. Gocksedge, Brit. 124, 13 (1916).
- <sup>2</sup> R. Kremann, A. Litek, Monatsh., 30, 341 (1909).
- <sup>3</sup> H. Hampel, Chem. Z., 43, 617 (1919).
- <sup>4</sup> A. L. Mehring, W. H. Ross, A. R. Merz, Ind. Eng. Chem., 21, 379 (1929).
- <sup>5</sup> W. A. Miller, Phil. Mag., 17, 38 (1840).
- <sup>6</sup> В. И. Вернадский, Bull. Soc. Imp. Moscou, No. 2, 292 (1897).
- <sup>7</sup> Frankenheim, Pogg. Ann., 20, 477 (1837).
- <sup>8</sup> G. Friedel, Lecons de cristallographie, professées à la Faculté des Sciences de Strasbourg, Paris, 1926, p. 579.
- <sup>9</sup> D. I. Hissink, Z. Phys. Chem., 32, 541 (1900).
- <sup>10</sup> E. Cohen, H. L. Bredée, ibid., A 140, 391 (1929).
- <sup>11</sup> E. Hering, These, Strasbourg, 28 (1926).
- <sup>12</sup> I. W. Nikolaiew, Z. anorg. Chem., 181, 249 (1924).
- <sup>13</sup> А. С. Карнаузов, ДАН, 81, № 4, 593 (1951).
- <sup>14</sup> K. Ando, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., Ser. A, 8, 283 (1925).
- <sup>15</sup> E. Jänecke, Z. angew. Chem., 41, 916 (1928).
- <sup>16</sup> С. И. Аронова, С. Н. Лунская, Калий, № 2, 24 (1923).
- <sup>17</sup> С. И. Аронова, С. Н. Лунская, Журн. хим. пром., 8, № 18, 23 (1931).
- <sup>18</sup> А. Г. Бергман, Н. А. Буткевич, Изв. АН СССР, сер. хим., 1, 203 (1938).
- <sup>19</sup> А. Г. Бергман, П. Ф. Бочкарев, там же, 3, 379 (1940).