

**Г. Г. Уразов** и Р. С. Мхитарян

## Изучение взаимодействия галогенидов, сульфата и нитрата цинка в водно-аммиачных растворах

### Сообщение I.

Взаимодействию между аммиаком и солями цинка посвящено большое количество работ, но систематического изучения систем, состоящих из солей цинка, аммиака и воды, во всем интервале концентрации аммиака в растворе при различных температурах, не имеется.

Изучением взаимодействия между аммиаком и солями цинка и др. металлов начали заниматься еще в начале прошлого столетия. Большинство этих работ проводилось методом препаративной химии и относится к синтезу и определению термической устойчивости аммиакатов.

Синтезом и определением термического поведения аммиакатов солей цинка занимались Андре [1], Курилов [2], Ефраим [3], Бильтц [4] и многие другие. В этих работах не затрагивались процессы, происходящие при растворении солей цинка в водно-аммиачных растворах.

Работами Коновалова [5] и Давсона [6] положено начало обнаружению аммиакатов и определению их состава в водных растворах. Первый осуществлял измерение давления аммиака над водно-аммиачными растворами солей, а второй определял коэффициент распределения аммиака между несмешивающимися жидкостями (вода—хлороформ).

В работах Коновалова и Давсона, а также в последующих исследованиях по определению состава аммиачных соединений солей в растворах, например в работах Бьеррума [7], применялись очень разбавленные растворы, где избыток аммиака во много раз превышал концентрацию металл-ионов в растворе.

Все имеющиеся работы по изучению реакций между солями цинка и аммиаком в водной среде относятся только к выделению различными способами аммиакатов, а обширная область образования основных солей с участием аммиака, имеющая как теоретическое, так и практическое значение, не изучалась.

В технологии выделения металлов с помощью аммиака, а также в аналитической химии, аммиак применяется как осадитель, т. е. используются его основные свойства. В химической практике, а тем более в производстве, пока не исходят из свойств аммиака, как комплексообразующего адденда и высаливателя цветных металлов.

Систематическое изучение растворимости солей ряда двухвалентных металлов (цинк, кадмий, медь, никель и др.) в водных растворах

аммиака при разных температурах дало бы возможность наметить пути для интенсификации выщелачивания указанных металлов из руд и для применения аммиака, как средства очистки и разделения перечисленных металлов друг от друга в виде их аммиачных солей.

Одна из особенностей взаимодействия между аммиаком и солями цинка и ряда двухвалентных металлов (медь, кадмий и др.) в водной среде заключается в том, что оно происходит в две стадии. При низких концентрациях аммиака в растворе, при условии, если раствор насыщен в отношении данной соли или данной фазы, идет частичная обменная реакция по уравнению:  $ZnX_2 + 2NH_4OH \rightleftharpoons Zn(OH)_2 + 2NH_4X$ . Так как аммиак в водной среде в отношении солей цинка и других двухвалентных металлов выступает не только как слабое основание и осадитель гидроокисных осадков, но и является комплексообразующим аддендом, то, начиная с определенной концентрации аммиака в растворе, протекание обменной реакции прекращается или, вернее, начинается процесс комплексообразования. С этого момента в системах  $ZnX_2-NH_3-H_2O$  дальнейшее прибавление аммиака производит кристаллизацию или высаливание аммиакатов. Таким образом, в зависимости от концентрации аммиака в растворе, системы из солей цинка и других металлов, аммиака и воды делятся на две друг от друга отличающиеся области: на область обменной реакции или кристаллизации гидроокисных осадков (основные соли) с участием аммиака и на область кристаллизации или высаливания аммиакатов. В области кристаллизации аммиакатов, как указывалось выше, обменная реакция не имеет места; следовательно эту область можно рассматривать как тройную систему, составленную из солей цинка, аммиака и воды.

Изучение области кристаллизации гидроокисных осадков имеет целью определить зависимость растворимости солей цинка от концентрации аммиака в жидкой фазе, а также состав и природу кристаллизующихся основных солей.

Изучение области кристаллизации или высаливания аммиакатов преследовало цель определить состав кристаллизующихся и высаливающих аммиакатов, условия их существования в водноаммиачных растворах и изменение растворимости солей цинка в зависимости от концентрации аммиака и температуры.

### Экспериментальная часть

*Методика работы.* Изучение взаимодействия между аммиаком и солями цинка производилось методом изотермической растворимости. Изучены системы  $ZnX_2-NH_3-H_2O$  где  $X = Cl, Br, J^-, NO_3$  и  $SO_4^{2-}$  при  $0^\circ$  и  $25^\circ$ —область кристаллизации гидроокисных осадков. 2  
Твердые фазы исследовались методами термического, кристаллооптического и рентгенофазового анализа.

Для изучения растворимости вышеперечисленных солей в области кристаллизации гидроокисных осадков брали водные растворы аммиака

различной концентрации — до насыщенного при данной температуре — и растворяли в них соли цинка до выпадения гидроокисных осадков. В области кристаллизации аммиаатов брали растворы солей различной концентрации — до насыщенного при  $25^{\circ}$  — и пропускали газообразный аммиак до выпадения кристаллических осадков. В тех случаях, когда растворимость данной соли в водно-аммиачных растворах оказывалась выше, чем в воде, для компенсации высокой растворимости образованного аммиачного соединения брали насыщенные растворы данной соли с избытком кристаллов на дне (например при растворении  $ZnSO_4$  и  $Z(NO_3)_2$ ). Приготовленные смеси из области кристаллизации аммиаатов в закрытых сосудах выдерживали в термостате с частым перемешиванием в течение 6—8 часов, а смеси из области кристаллизации гидроокисных осадков — в течение 20—25 дней. Перемешивание смесей из области кристаллизации аммиаатов производили встряхиванием через каждые 15—20 минут в течение 4—6 часов, а из области кристаллизации гидроокисных осадков производили как механическим способом, так и встряхиванием.

Необходимо отметить, что в области кристаллизации гидроокисных осадков, в результате происходящей реакции между аммиаком и солями в системах, выпадают осадки, малорастворимые в данной среде, и в этом случае равновесие между твердой и жидкой фазами устанавливается довольно быстро; однако полученные осадки бывают очень мелкими, дисперсными; долгое выдерживание в термостате в основном преследовало цель укрупнения осадков. Специально поставленные опыты показали, что для установления равновесия между жидкой и твердой фазами в области кристаллизации гидроокисных осадков при периодическом встряхивании достаточно 18—20 дней, а при непрерывном размешивании — 12—14 дней. В области кристаллизации аммиаатов выпадение осадков связано с концентрацией аммиака и равновесие между жидкой и твердой фазой, по всей вероятности, достигается быстро, уже в момент насыщения растворов солей аммиаком. Несмотря на это, нами были поставлены опыты по определению времени установления равновесия между жидкой и твердой фазами. Эти определения показали, что равновесие устанавливается в течение одного-двух часов.

Пробы для анализов для каждого определения брали из отстоявшихся жидких фаз обеих областей системы с помощью пипетки в плоскодонные пробирки емкостью 3—5 мл. В тех случаях, когда концентрация аммиака превышала 10—15%, в жидкой фазе, пробы брали в заранее взвешенные пробирки с водой с таким расчетом, чтобы разбавление аммиачного раствора было не меньше трехкратного.

Пробы твердых фаз для анализов из области кристаллизации гидроокисных осадков брали после фильтрования на фильтр-воронке. Отфильтрованные осадки несколько раз отжимали между листами фильтровальной бумаги, после чего часть из них несколько раз промывалась абсолютным этиловым спиртом. После декантации спирта осадки высушивали на воздухе при комнатной температуре до воздуш-

но-сухого состояния и анализировали в таком виде. Оставшуюся часть отжатых твердых фаз также высушивали на воздухе до воздушно-сухого состояния и в таком виде анализировали. Высушивание гидрокисных осадков на воздухе преследовало цель более точного определения состава этих фаз (твердых осадков), а также обеспечивало удобство дальнейших исследований (термического, кристаллооптического и рентгенофазового анализов). Пробы твердых фаз для анализов из области кристаллизации аммиакатов получали очень быстрым фильтрованием через фильтр-воронку № 1. Вся процедура фильтрования и взятия пробы продолжалась не больше 1—2 минут.

Твердые фазы из области кристаллизации аммиакатов во всех случаях представляют собой очень быстро фильтрующиеся крупнокристаллические осадки. Отфильтрованные осадки без дальнейшего высушивания очень быстро помещались в мелкие пробирки объемом в 3—4 мл и закрывались резиновыми пробками. Такой прием работы дал возможность предельно уменьшить потери аммиака твердыми фазами во время взятия проб. Жидкие и твердые фазы обеих областей систем анализировались на содержание металл-иона и кислотного остатка известными методами. Аммиак и общий ОН как в твердых, так и в жидких фазах определялся прямым титрованием раствором серной кислоты. Проведенные сравнительные опыты по определению аммиака отгонкой и прямым титрованием показали, что при определении аммиака прямым титрованием присутствие цинка в тех солях, с которыми мы имели дело, не влияет на результаты анализов.

### 1. Область кристаллизации гидрокисных осадков

Область кристаллизации гидрокисных осадков при растворении большинства изучаемых солей цинка довольно большая и в ней происходят сложные процессы: обмен, комплексобразование, образование основных солей с участием аммиака и др.

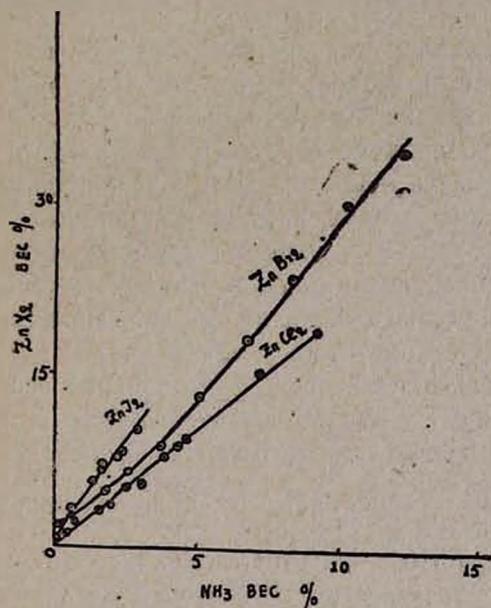
Все процессы, которые имеют место при растворении солей цинка в водно-аммиачных растворах, своим происхождением обязаны присутствию аммиака и зависят от его концентрации как в растворе, так и в твердой фазе. Это обстоятельство позволяет до некоторой степени раскрыть сущность процессов, рассматривая взаимную связь веществ в растворе и в твердой фазе как функцию концентрации аммиака. Мы не имели возможности рассмотреть все процессы, которые сопровождают растворение солей цинка в водно-аммиачных растворах. Рассмотрению подлежат те процессы, которые могут быть качественно или количественно охарактеризованы, исходя из концентрации составляющих систему компонентов. К таким процессам мы относим: а) зависимость содержания солей цинка от концентрации аммиака в жидкой фазе, б) изменение молекулярного отношения  $\text{NH}_3/\text{ZnX}_2$  в жидкой фа-

зе от концентрации аммиака, в) зависимость содержания аммиака в твердой фазе от его содержания в жидкой фазе.

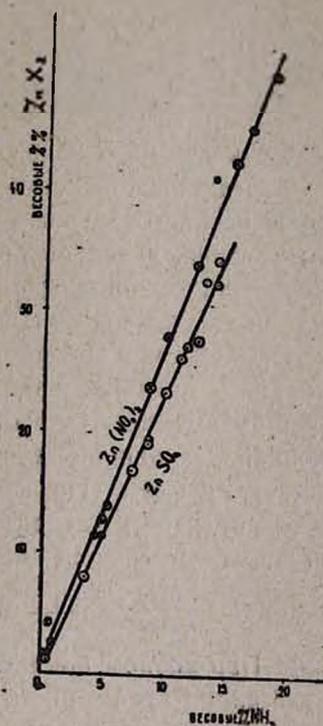
а) Зависимость содержания солей цинка от концентрации аммиака в жидкой фазе

В области кристаллизации гидроокисных осадков содержание солей цинка в жидкой фазе систем  $ZnX_2-NH_3-H_2O$  увеличивается с увеличением содержания аммиака. Увеличение содержания солей цинка в жидкой фазе прямо пропорционально концентрации аммиака. Зависимость изменения содержания солей цинка от концентрации аммиака в жидкой фазе представлена на фиг. 1 и 2.

Реакция обмена при растворении солей цинка завершается при различном содержании в жидкой фазе как аммиака,



Фиг. 1.



Фиг. 2.

так и указанных солей. В таблице 1 представлены концентрации, при которых завершается обменная реакция при  $25^\circ$ . Растворимость галогенидов цинка в момент завершения обменной реакции гораздо меньше, чем в чистой воде при той же температуре. Это объясняется образованием менее растворимых аммиакатов, которые очень быстро насыщают раствор. Растворимость сульфатов и нитратов цинка в момент завершения обменной реакции в весовых процентах также меньше, чем в чистой воде, но это различие незначительно.

## б) Изменение величины обмена между аммиаком и солями цинка

Выше указывалось, что при растворении солей цинка в водно-аммиачных растворах имеет место реакция обмена. Ее схематически можно выразить уравнением

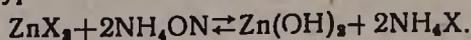


Таблица 1

Системы	Концентрация $\text{NH}_3$ в жидкой фазе	
	в момент завершения обмен. реакции, вес. %	в момент кристаллизации аммиаков, вес. %
$\text{ZnCl}_2 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$	9,04	11,07
$\text{ZnBr}_2 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$	11,60	14,05
$\text{ZnI}_2 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$	2,82	3,03
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$	18,77	19,09
$\text{ZnSO}_4 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$	13,96	19,50

Так как аммиак является сильным комплексобразующим аддендом, то эта реакция полностью не идет в сторону выпадения гидроксидов, вернее, основных солей, а одновременно имеет место реакция комплексобразования в водной среде по схеме:  $\text{ZnX}_2 + n\text{NH}_3 = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_n]\text{X}_2$ . С увеличением концентрации аммиака в жидкой фазе реакция образования комплексных аммиаков превалирует над реакцией обмена.

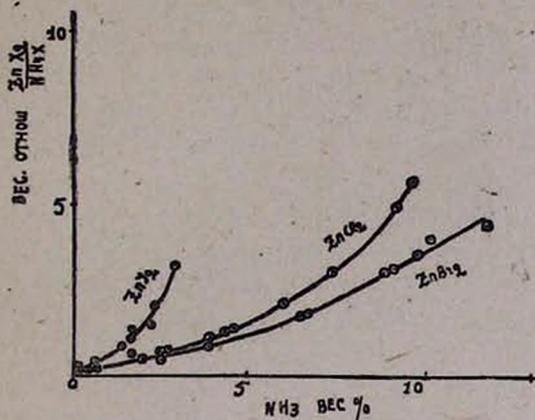
Одним из важных моментов, характеризующим поведение аммиака, по нашему мнению, является определение доли обменной реакции с возрастанием концентрации аммиака в жидкой фазе. Продуктом обменной реакции является  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , который входит в состав только твердой фазы. По изменению концентрации аммонийных солей можно судить о величине происходящей реакции обмена; для этой цели мы нашли целесообразным пользоваться весовым отношением  $\frac{\text{ZnX}_2}{\text{NH}_4\text{X}}$  в жидкой фазе в зависимости от концентрации аммиака. При полном обмене между гидроксидом аммония и солями цинка указанное отношение будет равняться нулю, а его увеличение показывает уменьшение обмена.

Кривая зависимости весового или молекулярного отношения  $\frac{\text{ZnX}_2}{\text{NH}_4\text{X}}$  от концентрации аммиака в жидкой фазе для системы  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$  имеет вид прямой, а для остальных систем — вид параболы. На фиг. 3 и 4 схематически представлены зависимости весового отношения  $\frac{\text{Zn}_2\text{X}}{\text{NH}_4\text{X}}$  от концентрации аммиака в жидкой фазе. При сравнении кривых зависимости весового отношения  $\text{ZnX}_2/\text{NH}_4\text{X}$  от концентрации аммиака в жидкой фазе видно, что уменьшение обмена между гидроксидом аммония и хлористым и бромистым цинком происходит медленнее, чем между аммиаком и нитратом, сульфатом и иодидом цинка. Это обстоятельство, по всей вероятности, является показателем

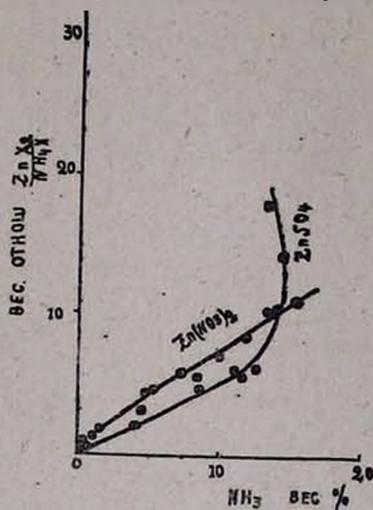
того, что аммиачные соединения хлористого и бромистого цинка в растворах подвержены гидролизу более, чем остальные аммиачные соединения цинка.

в) Изменение молекулярного отношения в жидкой фазе в зависимости от концентрации аммиака.

Нами уже указывалось, что изучение растворимости солей цинка проводилось методом изотермической растворимости, и жидкая фаза в системах  $ZnX_2-NH_3-H_2O$  находилась в равновесии с твердым осадком. Следовательно, мы всегда имели при данных условиях насыщенные ра-



Фиг. 3.



Фиг. 4.

створы в отношении данной фазы. При рассмотрении зависимости содержания  $ZnX_2$  в жидкой фазе от концентрации аммиака мы отметили, что содержание  $ZnX_2$  в жидкой фазе в большинстве случаев увеличивается прямо пропорционально концентрации аммиака. Это обстоятельство дает основание полагать, что молекулярное отношение  $\frac{NH_3}{ZnX_2}$  может указать на состав образующихся аммиачных соединений в

растворе. Это предположение основано на том допущении, что аммиак, находящийся в растворе в области кристаллизации гидроокисных осадков, не находится в свободном состоянии, т. е. в виде  $NH_4OH$ , а связан с металл-ионом.

Молекулярные отношения  $NH_3/ZnSO_4$ ,  $NH_3/Zn(NO_3)_2$  и  $NH_3/ZnBr_2$  при низких концентрациях аммиака в жидкой фазе имеют большее значение, чем при высоких концентрациях, но в основном они стремятся к постоянному значению—четырем.

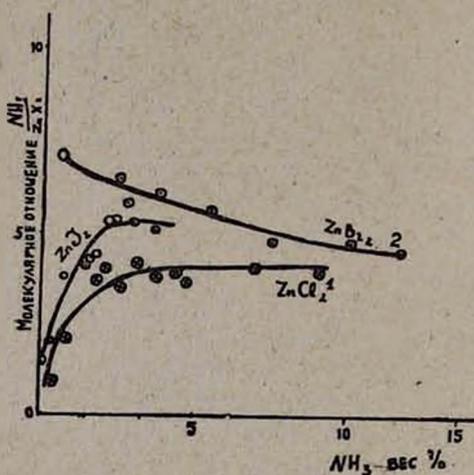
Довольно сложным путем изменяется молекулярное отношение  $NH_3/ZnCl_2$ ; сначала оно, при низких концентрациях аммиака в жидкой фазе, имеет переменное значение, при средних концентрациях — по-

стоянное, а далее стремится к четырем. Молекулярное отношение  $\text{NH}_3/\text{ZnX}_2$  на всем протяжении концентрации аммиака в жидкой фазе имеет переменное значение и возрастает с концентрацией аммиака. Таким образом, в жидкой фазе образуются аммиакаты постоянного состава—сульфат, нитрат и хлорид цинка, а бромид и иодид—переменного состава.

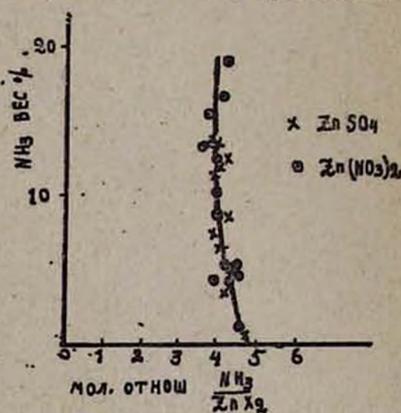
Кривая зависимости молекулярного отношения  $\frac{\text{NH}_3}{\text{ZnX}_2}$  от концентрации аммиака в жидкой фазе представлена на фиг. 5 и 6.

## II. О твердых фазах области кристаллизации гидроокисных осадков

При описании методики работы указывалось, что твердые осадки анализировались в воздушно-сухом состоянии. Часть из них анализировалась после промывки спиртом, а часть—без промывки.



Фиг. 5.



Фиг. 6.

Специально проведенные работы показали, что содержание маточника в твердых осадках после тщательного отжатия не превышает 10—12%. Исходя из суммы солей в жидких фазах можно полагать, что в сухих остатках, непромытых спиртом, могут присутствовать примеси из маточника от 0,1 до 3,5% и, в очень редких случаях, до 5%. По нашему мнению, указанные количества примесей не могут существенно повлиять на основные свойства выделенных веществ. Опыты показали, что в результате взаимодействия между аммиаком и солями цинка в водной среде в области кристаллизации гидроокисных осадков жидкие фазы никогда не находятся в равновесии с чистыми гидроокисями указанных металлов, но находятся в равновесии с основными солями, содержащими аммиак. Эти осадки имеют общий состав  $\text{ZnX}_2 \cdot n\text{Zn(OH)}_2 \cdot m\text{NH}_3 \cdot s\text{H}_2\text{O}$ , где коэффициенты  $n$ ,  $m$  и  $s$  могут иметь различные значения, как целые, так и дробные. Содержание аммиака в этих осадках возрастает от 0 до 18—20%, а содержание  $\text{Zn(OH)}_2$  уменьшается.

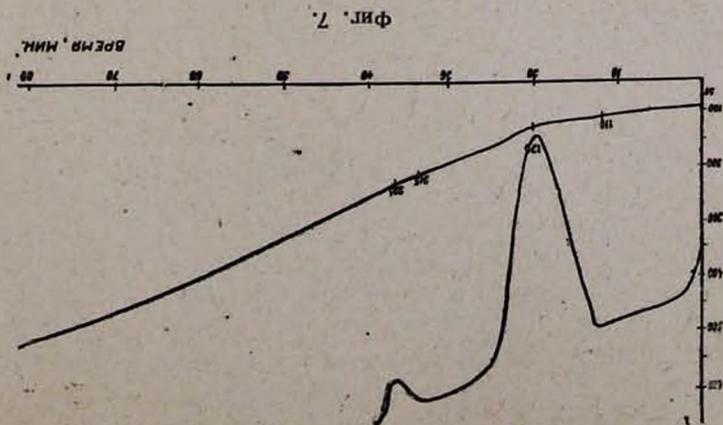
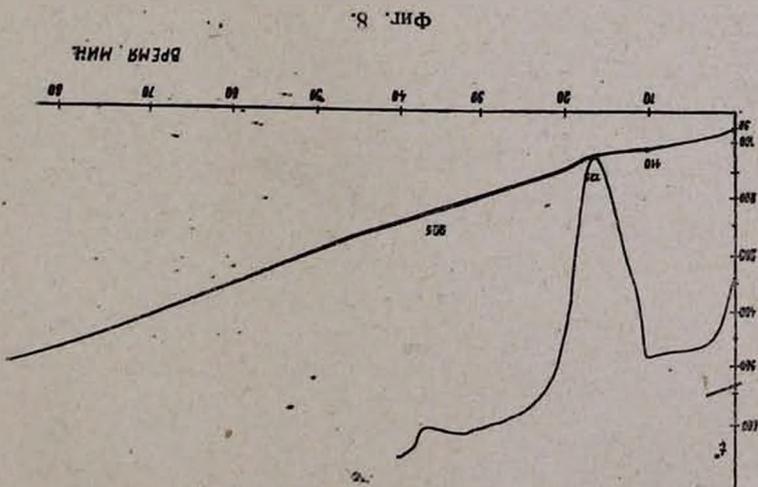
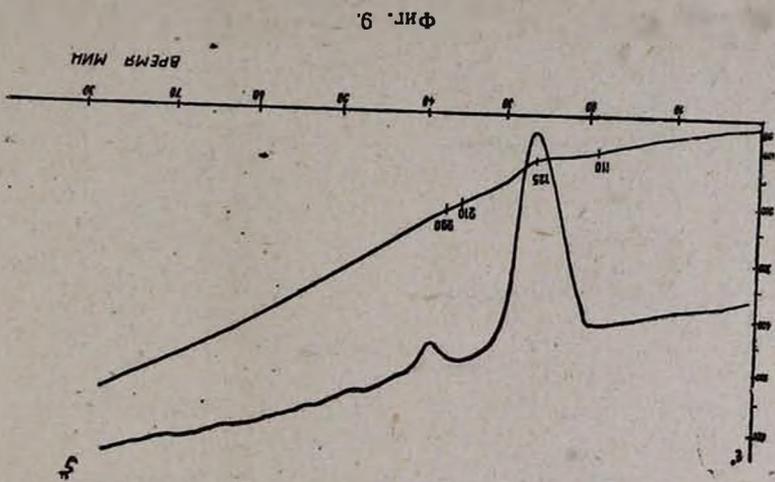
Образование основных солей с участием аммиака можно представить следующим образом: при внесении солей в водно-аммиачные растворы образуются основные соли, которые затем адсорбируют аммиак или аммиакат. Возможен и следующий путь образования основных солей с участием аммиака: сначала образуются низшие аммиакаты, которые при малых концентрациях аммиака в жидкой фазе гидролизуются, но гидролиз идет не до конца. В дальнейшем продукты гидролиза адсорбируют оставшуюся часть аммиаката и выпадают в виде сложных образований. По нашему мнению, с различными солями процесс образования основных солей идет по-разному. Возможен как первый путь образования основных солей, так и второй.

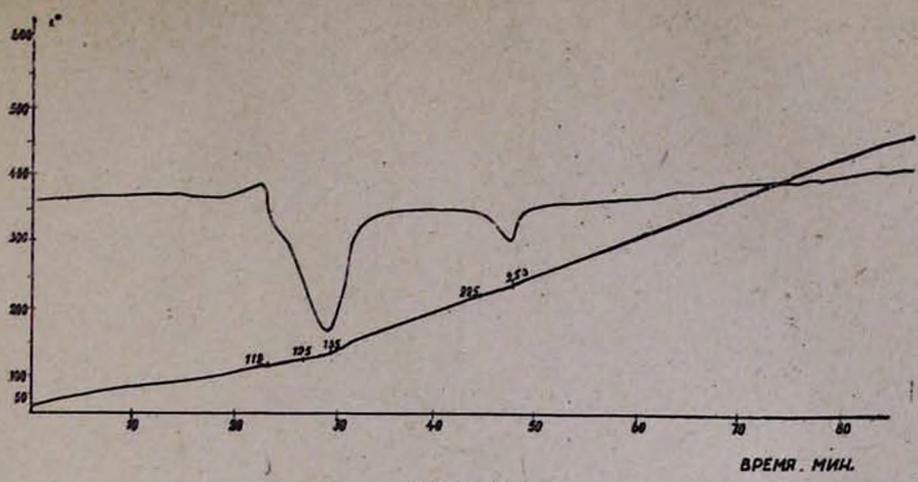
Содержание аммиака в твердых фазах увеличивается с концентрацией аммиака в жидких фазах, но прямой зависимости не существует.

По всей вероятности, в результате взаимодействия между солями цинка и аммиаком в водной среде в области кристаллизации гидрокисных осадков выпадающие осадки являются образованиями переменного состава. Это представляет определенные трудности установления однородности этих осадков. Кристаллооптические исследования в данном случае не могут однозначно констатировать однородность гидрокисных осадков, так как эти осадки мелкодисперсные и под микроскопом невозможно различить их кристаллическую форму и определить показатели преломления большинства из них. Для некоторых осадков из систем цинковых солей, аммиака и воды определить показатели преломления все же удалось. По этим определениям значения показателей преломления в большинстве случаев для осадков одной и той же системы, несмотря на их различный химический состав, оказались или очень близкими, или совершенно одинаковыми.

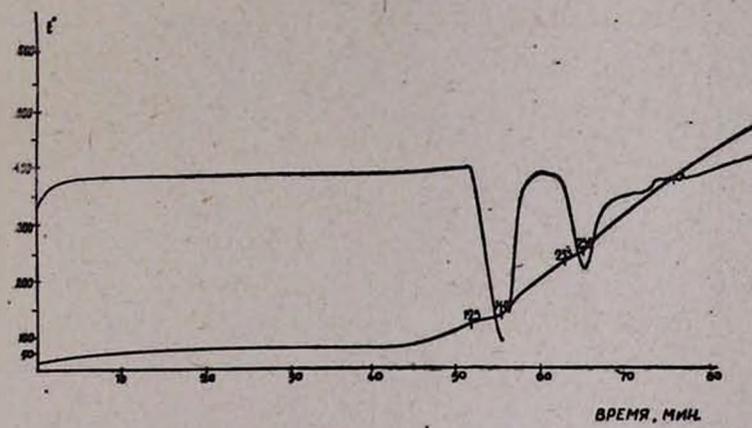
Для определения однородности гидрокисных осадков мы пользовались термографией. Сравнение термограммы исходных веществ и соответствующих гидрокисных осадков показало, что они сильно отличаются друг от друга. Кроме того, с помощью химических анализов образующихся при нагревании веществ расшифрованы процессы, происходящие при термических эффектах. Расшифровка этих процессов показала, что гидрокисные осадки при нагревании разлагаются сложным путем: продукты разложения отличаются от исходных веществ. Термограммы гидрокисных осадков данной системы в основном не отличаются друг от друга, а в некоторых случаях совершенно одинаковы (фиг. 7—17). Для снятия термограмм гидрокисных осадков были выбраны осадки, сильно отличающиеся своим химическим составом.

Для определения природы гидрокисных осадков мы пользовались также рентгенофазовым анализом. Рентгенофазовые исследования осадков систем, состоящих из солей цинка, аммиака и воды, показали, что кристаллическая решетка гидрокисных осадков в пределах данной системы не изменяется. Для осадков данной системы получают

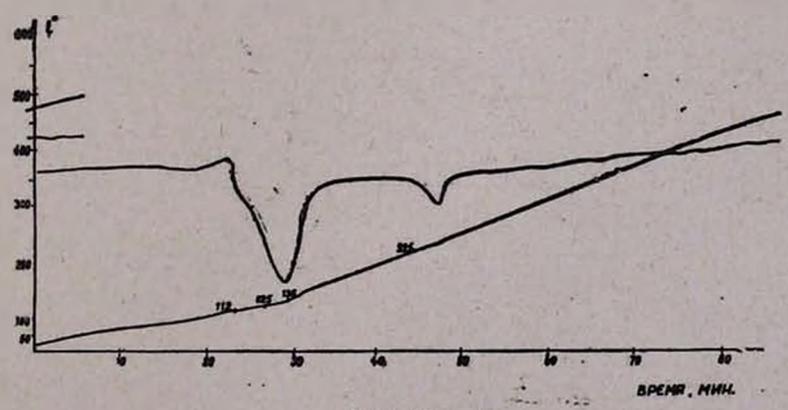




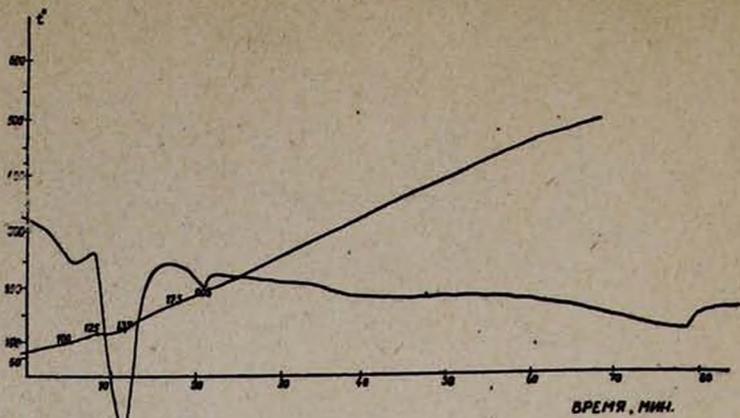
Фиг. 10.



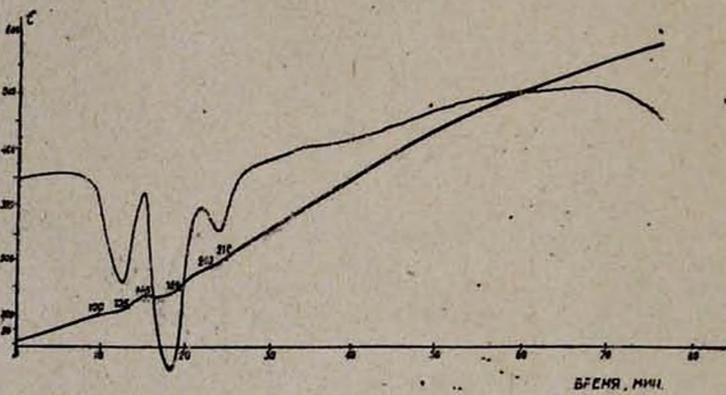
Фиг. 11



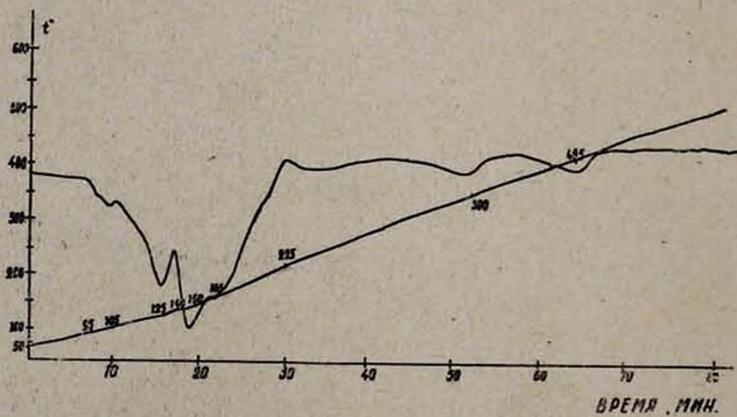
Фиг. 12.



Фиг. 13.

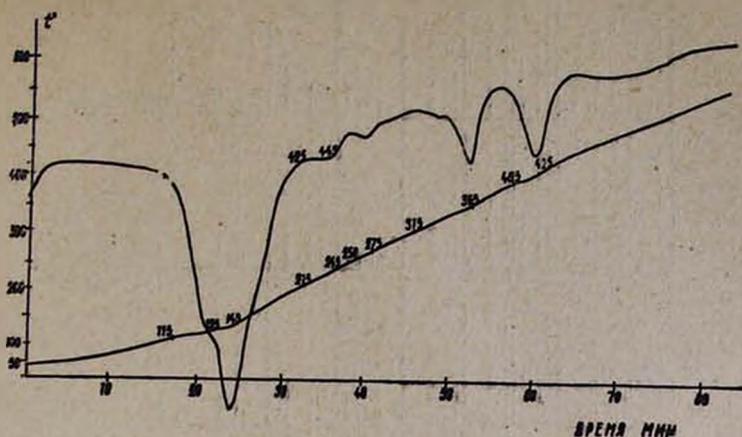


Фиг. 14.

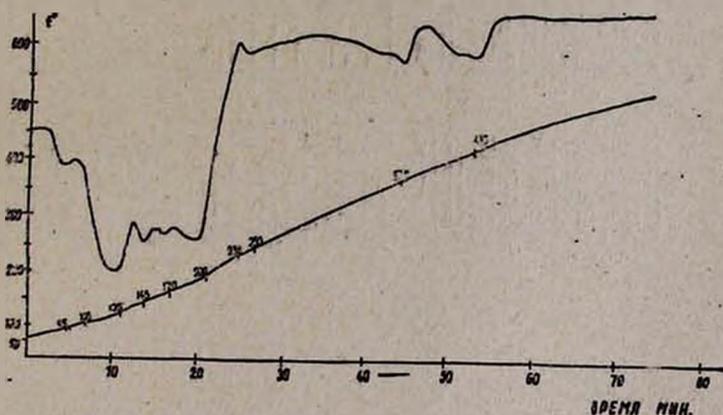


Фиг. 15.

совершенно одинаковые рентгенограммы, отличающиеся от рентгенограммы исходных веществ (фиг. 18—21).

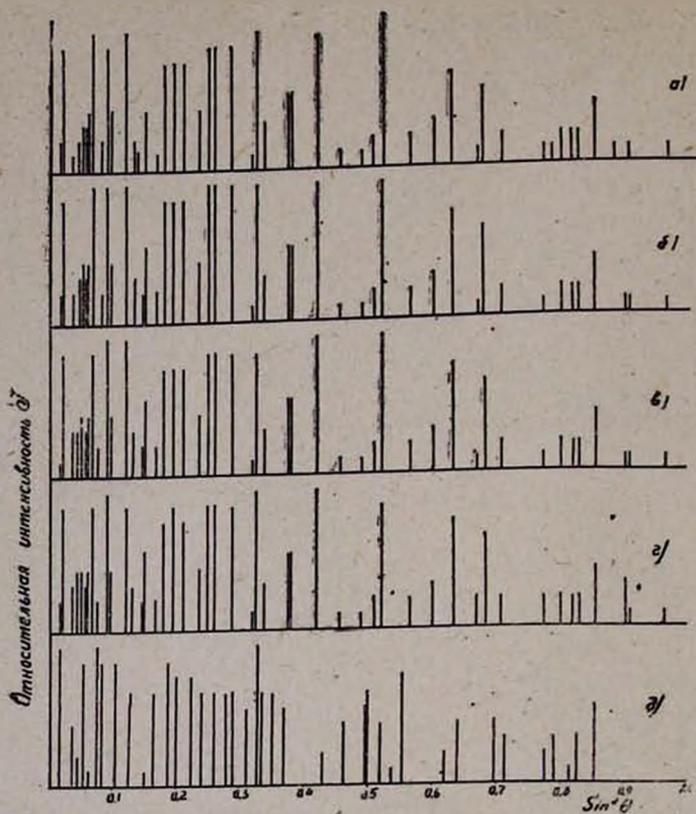


Фиг. 16.

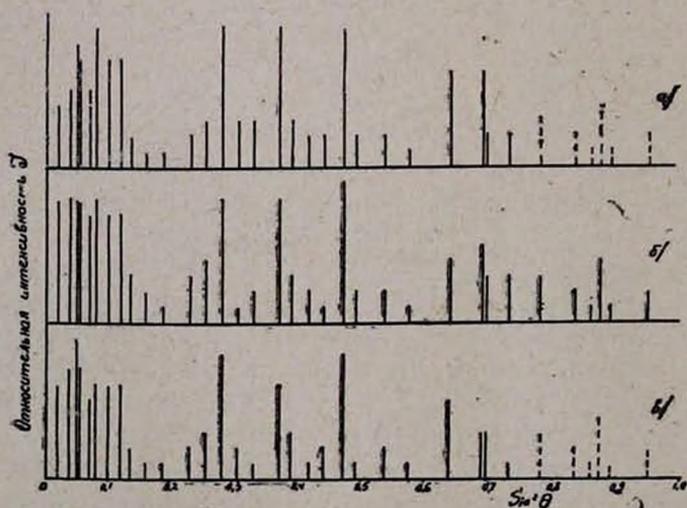


Фиг. 17.

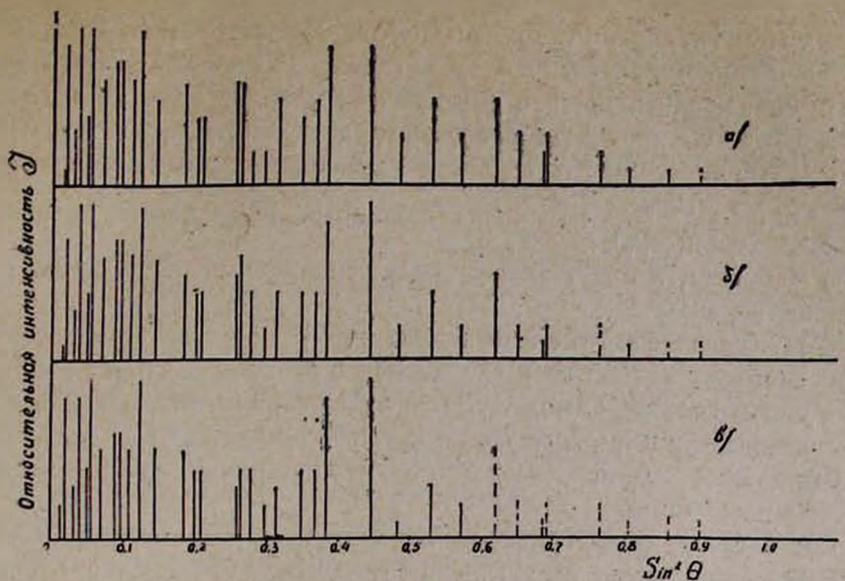
Совокупность данных по термическому, рентгенофазовому и, отчасти, кристаллооптическому анализу дает возможность полагать, что гидроокисные осадки цинка являются очень сходными однородными веществами. Несмотря на изменение химического состава указанных осадков в широком пределе, выходящее за пределы чувствительности этих методов, они проявляют одинаковые или схожие свойства. На основе вышесказанного можно допустить, что в системах из солей цинка аммиака и воды в области кристаллизации гидроокисных осадков образуются соединения переменного состава, обладающие одинаковой кристаллической решеткой. Постоянство кристаллической решетки в этих соединениях связано, вероятно, с тем, что какие-то составные части в них, скорее всего  $\text{OH}$  и  $\text{NH}_3$  и, отчасти, вода, могут изоморфно замещать друг друга, не приводя к изменению кристаллической решетки.



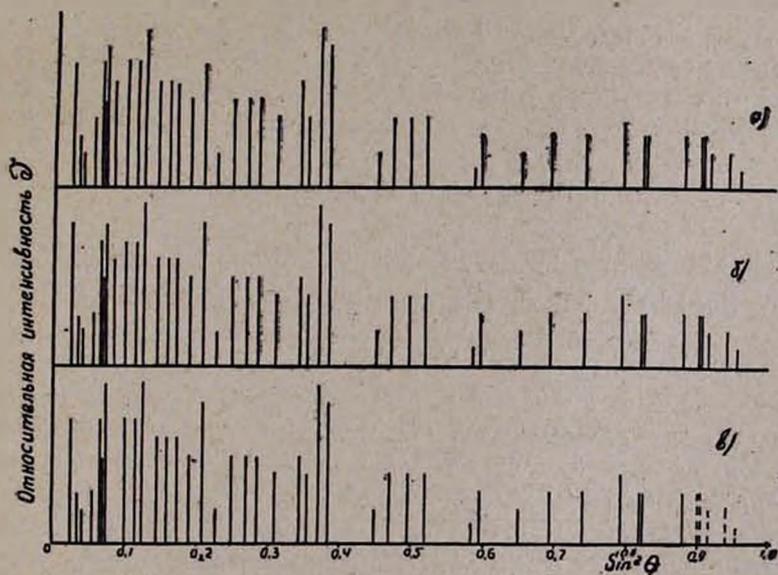
Фиг. 18.



Фиг. 19.



Фиг. 20.



Фиг. 21.

### Выводы

1. Растворимость галогенидов, сульфата и нитрата цинка в водно-аммиачных растворах в области обменной реакции прямо пропорциональна концентрации аммиака в равновесной жидкой фазе.
2. Обмен между гидроксидом аммония и солями цинка уменьшается с увеличением содержания аммиака в растворе, но это уменьшение у разных систем различно.

3. Молекулярное отношение  $\text{NH}_3/\text{ZnX}_2$  равновесной жидкой фазы в области обменной реакции для систем  $\text{ZnCl}_2-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ZnJ}_2-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$  увеличивается с увеличением концентрации аммиака в растворе и затем принимает постоянное значение. Для систем  $\text{ZnBr}_2-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$  имеет место обратное явление. Молекулярные отношения  $\frac{\text{NH}_3}{\text{ZnSO}_4}$  и  $\frac{\text{NH}_3}{\text{Zn(NO}_3)_2}$  при низких концентрациях аммиака имеют большую величину, а при высоких содержаниях аммиака в растворе постоянны и равны 4.

4. Жидкая фаза в области обменной реакции во всех изученных нами системах находится в равновесии с основными солями, имеющими в своем составе аммиак, т. е. с основными аммиакатами или гидроксаммиакатами общего состава:  $\text{ZnX}_2 \cdot n\text{Zn(OH)}_2 \cdot m\text{NH}_3 \cdot s\text{H}_2\text{O}$ , где коэффициенты  $n$ ,  $m$  и  $s$  имеют различные значения, как дробные, так и целночисленные.

5. Твердые фазы области кристаллизации гидроокисных осадков, по всей вероятности, являются образованиями переменного состава. Они существуют как таковые только в твердом состоянии, в гидроокисной форме.

Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова АН СССР  
Ереванский государственный университет  
им. В. М. Молотова

Поступило 22 XII 1956

#### Գ. Գ. Ուրազով և Ռ. Ս. Մխիթարյան

### ԱՄՈՆԻԱԿԻ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՔՆԵՐՈՒՄ ԾԻՆԿԻ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԻ, ՍՈՒԼՖԱՏԻ ԵՎ ՆԻՏՐԱՏԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ծինկի աղերի և ամոնիակի միջև տեղի ունեցող փոխադարձ ներգործության ուսումնասիրության ուղղությամբ կատարված են մեծ թվով աշխատանքներ, սակայն չեն ուսումնասիրված երկարժեք մետաղների աղերից, ամոնիակից և ջրից (տվյալ աշխատանքի դեպքում՝ ցինկի աղերից, ամոնիակից և ջրից) կազմված սիստեմները՝ ամոնիակի հնարավոր կոնցենտրացիաների սահմաններում և տարբեր ջերմաստիճաններում:

Մինչև հիմա կատարված աշխատանքների հիման վրա երկարժեք մետաղների աղերի և ամոնիակի միջև տեղի ունեցող ռեակցիաներն օգտագործվել են այդ մետաղները հանքերից ամիակատների ձևով անջատելու համար: Սակայն հետազոտողների տեսողության դաշտից դուրս է մնացել հիշյալ սիստեմների մի ամբողջ մարզ, որը կանվանելինք այնպիսի աղերի մարզ, որոնք իրենց բաղադրության մեջ պարունակում են ամոնիակ: Այդ մարզի ուսումնասիրությունն ունի թե՛ պրակտիկ, և թե՛ տեսական նշանակություն: Նա հնարավորություն կտա իրագործել մի շարք երկարժեք մետաղների աղերի անջատումը հանքերից (ցինկի, Վադմիումի, պղնձի, նիկելի և այլն) ամիակատների կամ հիդրօքսիամիակատների ձևով: Այդ

եղանակը կարող է մեծ նշանակություն ունենալ սուլֆիդային հանքերին ավտոկլավային եղանակով, բարձր ճնշման տակ, ամոնիակի առկայությամբ, սուլֆատների փոխարկելու գործում:

Մենք ուսումնասիրել ենք ցինկի հալոգենիդների, սուլֆատի և նիտրատի լուծելիությունն ամոնիակի ջրային լուծույթներում, փոխանակման մարզում,  $25^{\circ}$ -ում: Ցույց ենք տվել, որ հիշյալ աղերի լուծելիությունն ամոնիակի ջրային լուծույթներում  $25^{\circ}$ -ում ուղիղ համեմատական է ամոնիակի կոնցենտրացիային հավասարակշռված հեղուկ ֆազում: Ցույց ենք տվել, որ փոխանակման ռեակցիան ամոնիումի հիդրօքսիդի և ցինկի աղերի միջև նվազում է ամոնիակի կոնցենտրացիայի աճմանը զուգահեռ, սակայն այդ նվազումը տարբեր սիստեմների համար տարբեր է:

$ZnCl_2-NH_3-H_2O$  և  $ZnJ_2-NH_3-H_2O$  սիստեմների փոխանակման մարզում  $\frac{NH_3}{ZnX_2}$  մոլեկուլային հարաբերությունը հավասարակշռված հեղուկ ֆազում մեծանում է ամոնիակի կոնցենտրացիայի աճմանը զուգահեռ, որից հետո դառնում է հաստատուն մեծություն, իսկ  $ZnBr_2-NH_3-H_2O$  սիստեմի համար սեղի է ունենում հակառակ երևույթը:

$\frac{NH_3}{ZnSO_4}$  և  $\frac{NH_3}{Zn(NO_3)_2}$  մոլեկուլային հարաբերությունն ամոնիակի ցածր կոնցենտրացիայի դեպքում հաստատուն մեծություն է և հավասար է 4-ի, որով ապացուցվում է լուծույթում տետրամիկատի առաջացումը: Մեր ուսումնասիրած սիստեմներում հեղուկ ֆազը հավասարակշռության մեջ է գտնվում իրենց բաղադրության մեջ ամոնիակ պարունակող հիմնային աղերի հետ: Այդ աղերի ընդհանուր ֆորմուլան է՝  $ZnX_2 \cdot nZn(OH)_2 \cdot mNH_3 \cdot sH_2O$ :

Մեր ուսումնասիրած սիստեմների պինդ ֆազերն իրենցից ներկայացնում են փոփոխական բաղադրությամբ միացություններ՝ նրանք գոյություն ունեն որպես այդպիսին միայն պինդ վիճակում:

Հիդրօքսիամիակատների թերմիկ, ռենտգենաֆազային և բյուրեղօպտիկական ուսումնասիրությունները ցույց են տալիս, որ այդ միացությունները կարելի է դիտել որպես պինդ լուծույթներ:

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. Andre, C. r. 106, 854 (1888); 94, 903, 1524 (1882); 160, 639 (1885); Ann. Chim. phys. 3, 94 (1884); Bull. Soc. Chim., 39, 399 (1883); C. r., 100, 241 (1885).
2. B. B. Курилов, Mem. Acad. Petersburg (8), 1 (1895); „К учению об аммиакатах“. Екатеринбург, 1905.
3. F. Ephraim, Z. anorg. Chem., 57, 67 (1908); 65, 59 (1908); Ber., 45, 1322 (1912); 48, 639 (1915);
4. W. Biltz, C. Messerknecht, Z. anorg. allg. Chem., 129, 161 (1923); W. Biltz, Z. anorg. allg. Chem. 130, 93 (1923); Z. anorg. Chem., 195, 63 (1925).
5. Д. П. Коновалов, ЖРФХО 31, 910 (1899).
6. H. M. Davson, J. Chem. Soc., 77, 1239 (1905).
7. J. Bjer rum, Chem. Rev., 46, 2, 38 (1950).