

Г. Г. Уразов и Р. С. Мхитарян

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

Сообщение II. Область кристаллизации или высаливания аммиакатов

Предыдущее сообщение [1] было посвящено изучению взаимодействия между аммиаком и солями цинка в водно-аммиачных растворах в области обменной реакции, т. е. в области, где образуются гидроокисные осадки (гидроксиаммиакаты).

Растворимость галогенидов, сульфата и нитрата цинка в водно-аммиачных растворах в области кристаллизации или высаливания аммиакатов представляет предмет данного исследования.

Область кристаллизации или высаливания аммиакатов изучалась как тройная система, составленная из солей цинка, аммиака и воды при 0° и при 25°. В этой области аммиак выступает в подавляющем большинстве случаев как высаливающий агент аммиакатов.

В ряде систем после завершения обменной реакции при данной температуре дальнейшее прибавление аммиака не сразу производит высаливание аммиакатов, а в результате высокой растворимости образовавшегося нового аммиачного соединения имеется какой-то промежуток концентрации аммиака в жидкой фазе, в котором система состоит из гомогенной жидкой фазы и осадок не выпадает. В таблице 1 приведены значения концентрации аммиака в момент завершения обменной реакции и начала кристаллизации аммиакатов.

Результаты изучения растворимости галогенидов, сульфата и нитрата цинка в водно-аммиачных растворах в области кристаллизации аммиакатов приводятся ниже.

В области кристаллизации аммиакатов системы  $ZnCl_2 - NH_3 - H_2O$  при 0° кристаллизуются два соединения с валовым составом:  $ZnCl_2 \cdot 2,2NH_3 \cdot 0,5H_2O$  или  $5ZnCl_2 \cdot 11NH_3 \cdot 2,5H_2O$  и  $ZnCl_2 \cdot 5,75NH_3 \cdot 0,75H_2O$  или  $4ZnCl_2 \cdot 23NH_3 \cdot 3H_2O$  (см. рис. 1). При 25° в системе  $ZnCl_2 - NH_3 - H_2O$  кристаллизуются также два соединения:  $ZnCl_2 \cdot 2,2NH_3 \cdot 0,5H_2O$  или  $5ZnCl_2 \cdot 11NH_3 \cdot 2,5H_2O$  и  $ZnCl_2 \cdot 5,34NH_3 \cdot 0,35H_2O$  или  $3ZnCl_2 \cdot 16NH_3 \cdot H_2O$  (рис. 2).

Кристаллизация  $ZnCl_2 \cdot 2,2NH_3 \cdot 0,5H_2O$  как при 0°, так и при 25° начинается при содержании аммиака 10%\* и заканчивается при 24,64% аммиака в равновесном растворе.

\* Здесь и далее имеются ввиду весовые проценты.

ИЗОТЕРМА РАСТВОРИМОСТИ СИСТЕМЫ  
 $ZnCl_2-NH_3-H_2O$  ПРИ  $0^\circ$

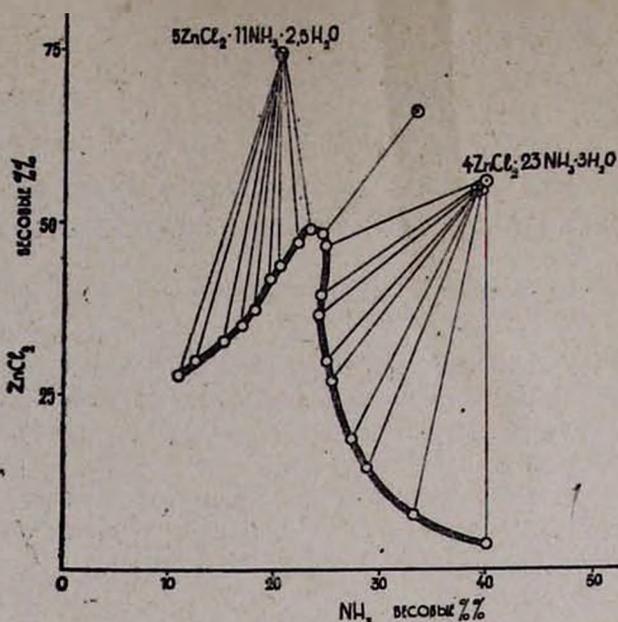


Рис. 1.

ИЗОТЕРМА РАСТВОРИМОСТИ СИСТЕМЫ  
 $ZnCl_2-NH_3-H_2O$  ПРИ  $23^\circ$

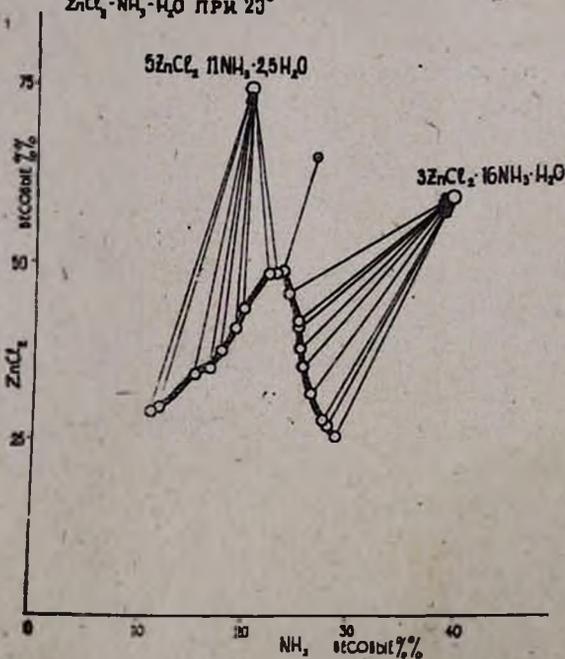


Рис. 2.

Растворимость хлористого цинка (вернее  $ZnCl_2 \cdot 2,2NH_3 \cdot 0,5H_2O$ ) в водно-аммиачных растворах в области выпадения  $ZnCl_2 \cdot 2,2NH_3 \cdot 0,5H_2O$  не зависит от температуры; поэтому значение растворимости хлористого цинка при  $25^\circ$  полностью совпадает со значением при  $0^\circ$ . Точке совместной кристаллизации  $5ZnCl_2 \cdot 11NH_3 \cdot 2,5H_2O$  и  $4ZnCl_2 \cdot 23NH_3 \cdot 3H_2O$

Таблица 1

Значения концентрации аммиака в момент завершения обменной реакции и в начале кристаллизации аммиаатов

| Системы                | Концентрация $NH_3$ в жидкой фазе       |                                      |
|------------------------|---|--------------------------------------|
|                        | в момент завершения обменной реакции, % | в начале кристаллизации аммиаатов, % |
| $ZnCl_2-NH_3-H_2O$     | 9,04                                    | 11,07                                |
| $ZnBr_2-NH_3-H_2O$     | 11,60                                   | 14,05                                |
| $ZnI_2-NH_3-H_2O$      | 2,85                                    | 3,03                                 |
| $Zn(NO_3)_2-NH_3-H_2O$ | 18,77                                   | 19,09                                |
| $ZnSO_4-NH_3-H_2O$     | 13,96                                   | 19,50                                |

при  $0^\circ$ ,  $5ZnCl_2 \cdot 11NH_3 \cdot 2,5H_2O$  и  $3ZnCl_2 \cdot 16NH_3 \cdot H_2O$  при  $25^\circ$  на диаграммах соответствует раствор состава  $NH_3-24,64\%$ ,  $ZnCl_2-48,38\%$  и  $H_2O-26,98\%$ .

В области кристаллизации аммиаатов в системе  $ZnBr_2-NH_3-H_2O$  при  $0^\circ$  кристаллизуются два соединения: безводный тетраминоцианбромид  $ZnBr_2 \cdot 4NH_3$  и  $ZnBr_2 \cdot 5,25NH_3 \cdot 0,5H_2O$  или  $4ZnBr_2 \cdot 21NH_3 \cdot 2H_2O$  (рис. 3). Область существования безводного тетраминоцианбромиды при  $0^\circ$  начинается при 11,3 и кончается при 13,80% содержания аммиака в жидкой фазе. Таким образом, область существования тетрамина небольшая и, вероятно, она расширяется при более низких температурах в сторону низкого содержания аммиака в системе. Точке совместной кристаллизации  $ZnBr_2 \cdot 4NH_3$  и  $ZnBr_2 \cdot 5,25NH_3 \cdot 0,5H_2O$  на диаграмме отвечает раствор состава  $ZnBr_2-32,88$ ,  $NH_3-13,80$  и  $H_2O-53,32\%$ .

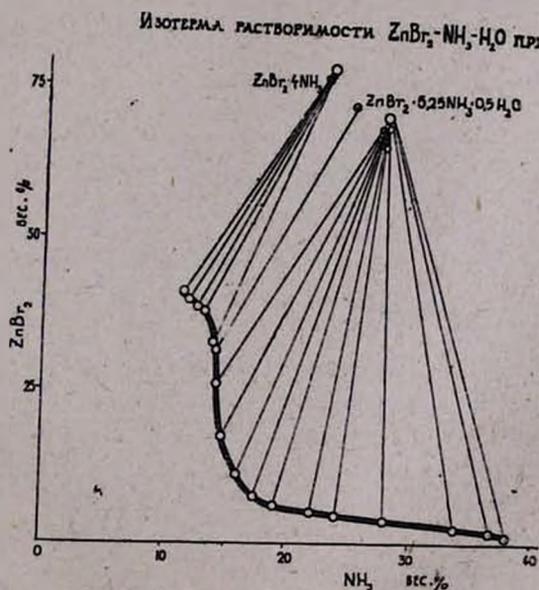


Рис. 3.

Кристаллизация соединения  $ZnBr_2 \cdot 5,25NH_3 \cdot 0,5H_2O$  начинается сразу после точки совместной кристаллизации с тетрамином и кончается при возможном насыщении раствора аммиаком при  $0^\circ$ , когда содержание  $ZnBr_2$  составляет всего лишь 1,3%. Таким образом, не применяя других высаливающих средств, можно практически полностью высолить весь  $ZnBr_2$ , находящийся в растворах.

В системе  $ZnBr_2-NH_3-H_2O$  при  $25^\circ$  кристаллизуется одно соединение: безводный  $ZnBr_2 \cdot 5,5NH_3$  или  $2ZnBr_2 \cdot 11NH_3$ . Началу кристал-

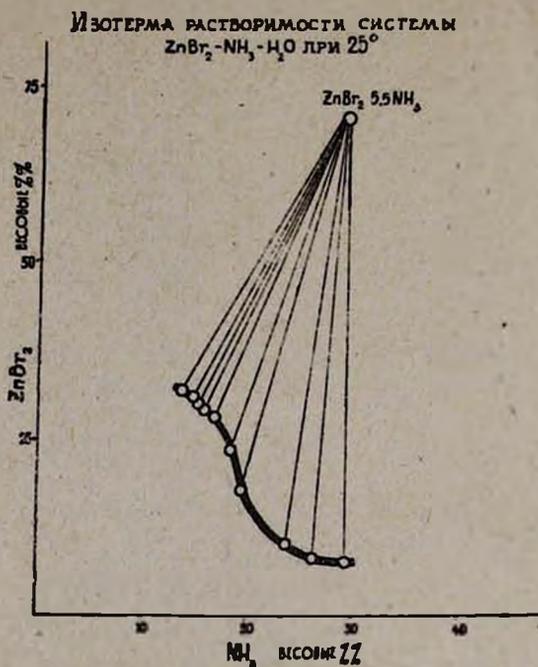


Рис. 4.

лизации  $ZnBr_2 \cdot 5,5NH_3$  на диаграмме отвечает раствор состава:  $ZnBr_2-31,68$ ,  $NH_3-14,05$  и  $H_2O-54,27\%$  (рис. 4). В системе  $ZnBr_2-NH_3-H_2O$ , в противоположность системе  $ZnCl_2-NH_3-H_2O$ , снижение температуры способствует кристаллизации соединений с меньшим содержанием аммиака.

В системе  $ZnI_2-NH_3-H_2O$  при  $0^\circ$  образуются два соединения:  $ZnI_2 \cdot 4NH_3 \cdot 1,5H_2O$  и  $ZnI_2 \cdot 5NH_3 \cdot H_2O$ . Область кристаллизации  $ZnI_2 \cdot 4NH_3 \cdot 1,5H_2O$  начинается при 2,27% и кончается при 11% содержания аммиака

в растворе. Точке совместной кристаллизации  $ZnI_2 \cdot 4NH_3 \cdot 1,5H_2O$  (рис. 5) и  $ZnI_2 \cdot 5NH_3 \cdot H_2O$  на диаграмме отвечает раствор состава  $ZnI_2-4,25$ ,  $NH_3-11,07$  и  $H_2O-84,68\%$ . В области кристаллизации  $ZnI_2 \cdot 4NH_3 \cdot 1,5H_2O$  растворимость  $ZnI_2$  увеличивается с увеличением концентрации аммиака в жидкой фазе. Кристаллизация  $ZnI_2 \cdot 5NH_3 \cdot H_2O$  при  $0^\circ$  начинается при 11% содержания аммиака в жидкой фазе и кончается при полном насыщении раствора аммиаком при  $0^\circ$ .

В системе  $ZnI_2-NH_3-H_2O$  при  $25^\circ$  также кристаллизуются два соединения: моноаквотетраминодициодид  $ZnI_2 \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$  и  $ZnI_2 \cdot 5NH_3 \cdot 0,5H_2O$ . Кристаллизация  $ZnI_2 \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$  при  $25^\circ$  начинается при 2,8% содержания аммиака в растворе и совпадает с конечной точкой области обменной реакции (рис. 6).

Точке совместной кристаллизации  $ZnI_2 \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$  и  $ZnI_2 \cdot 5NH_3 \cdot 0,5H_2O$  на диаграмме отвечает раствор состава:  $ZnI_2-13,7$ ,  $NH_3-10,50$  и  $H_2O-75,80\%$ .

ИЗОТЕРМА РАСТВОРИМОСТИ  
СИСТЕМЫ  $Zn(NO_3)_2-NH_3-H_2O$  ПРИ  $0^\circ$   
 $Zn(NO_3)_2 \cdot 4NH_3 \cdot 0,5H_2O$

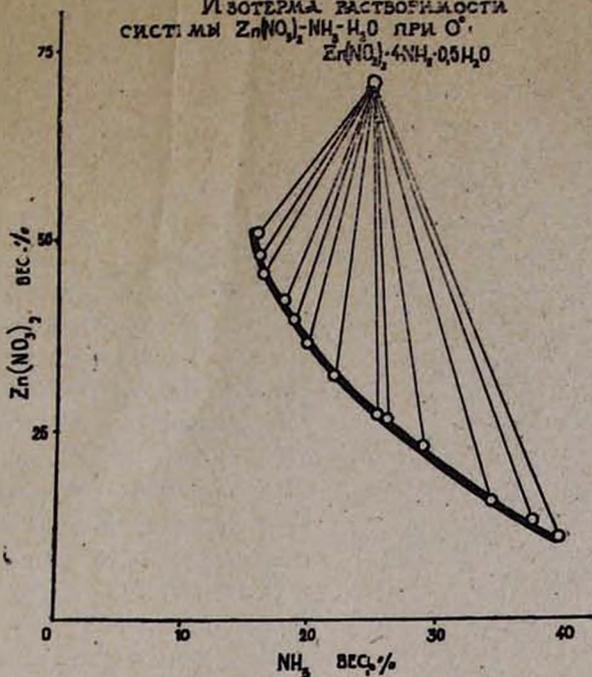


Рис. 5.

ИЗОТЕРМА РАСТВОРИМОСТИ СИСТЕМЫ  
 $Zn(NO_3)_2-NH_3-H_2O$  ПРИ  $25^\circ$

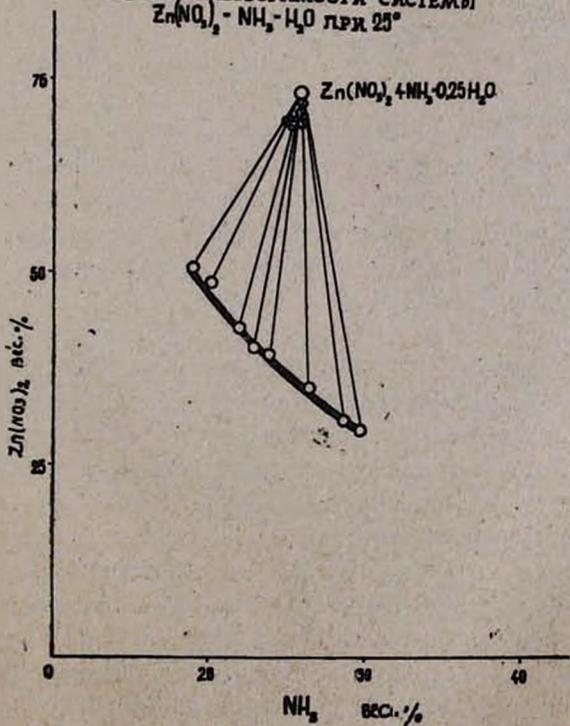


Рис. 6.

В литературе аммиачные соединения, содержащие кристаллизационную воду, для  $ZnI_2$  не описаны. Это, по всей вероятности, связано с тем, что синтез аммиачных соединений  $ZnI_2$  проведен в средах, не содержащих воду.

В системе  $Zn(NO_3)_2-NH_3-H_2O$  при  $0^\circ$  образуется одно соединение:  $Zn(NO_3)_2 \cdot 4NH_3 \cdot 0,5H_2O$ . Началу кристаллизации  $Zn(NO_3)_2 \cdot 4NH_3 \cdot 0,5H_2O$  отвечает раствор состава  $NH_3-15,80$ ,  $Zn(NO_3)_2-51,14$  и  $H_2O-33,06\%$ . Скорость высаливания  $Zn(NO_3)_2 \cdot 4NH_3 \cdot 0,5H_2O$  небольшая.

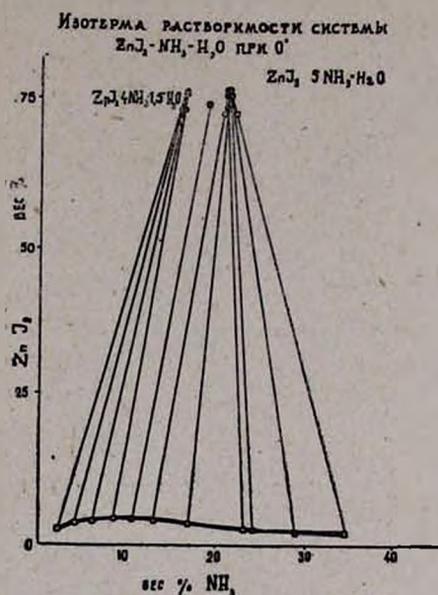


Рис. 7.

Снижение растворимости идет почти равномерно и составляет около  $2^\circ$  на каждый процент прибавленного аммиака. При концентрации  $39,5\%$  аммиака в жидкой фазе имеется  $11,4\%$   $Zn(NO_3)_2$ . Полное высаливание  $Zn(NO_3)_2$  в виде аммиачных соединений произойдет, вероятно, при более низких температурах (рис. 7).

В системе  $Zn(NO_3)_2-NH_3-H_2O$  при  $25^\circ$  образуется также одно соединение:  $Zn(NO_3)_2 \cdot 4NH_3 \cdot 0,25H_2O$ . Началу кристаллизации или, вернее, высаливания отвечает раствор состава  $NH_3-19,10$ ,  $Zn(NO_3)_2-50,00$  и  $H_2O-30,90\%$ . Скорость высаливания (снижение растворимости  $Zn(NO_3)_2$  в зависимости от концентрации аммиака в растворе)

также составляет  $2^\circ$  на каждый процент прибавляемого аммиака.

Температурный коэффициент снижения растворимости  $Zn(NO_3)_2$  составляет около  $0,5^\circ$  на градус при малых концентрациях аммиака в растворе ( $18-24\%$ ), при больших же концентрациях уменьшается до  $0,25^\circ$  на 1 градус (рис. 8).

Система  $ZnSO_4-NH_3-H_2O$  в области кристаллизации аммиакатов при  $0^\circ$  и при  $18^\circ$  изучена английскими учеными Эплбейем и Уиндриджем [2]. Мы проверили несколько составов; наши данные совпали с данными указанных авторов; поэтому мы не изучили растворимости  $ZnSO_4$  в водно-аммиачных растворах в области кристаллизации аммиакатов при  $0^\circ$  и нашли целесообразным изучить изотерму растворимости указанной системы при  $25^\circ$ .

В системе  $ZnSO_4-NH_3-H_2O$ , в отличие от всех систем подобного типа, выше определенной температуры имеет место расщепление. Жидкая фаза состоит из двух слоев: в верхнем слое концентрируется аммиак, а в нижнем слое—сульфат цинка. Расщепление имеет место не во всем интервале концентрации аммиака в растворе. Оно начинается по данным вышеуказанных авторов при  $18^\circ$  при концентрации  $22,75\%$  ам-

аммиака в растворе и кончается при 23,32%. С повышением температуры область расщепления расширяется. Например при 25°, по нашим данным, расщепление начинается при 21,7% и кончается при 24,04% концентрации аммиака в растворе (рис. 9).

В системе  $ZnSO_4-NH_3-H_2O$  при 0° и 18° кристаллизуется смесь тетра- и пентаминоцинка сульфата, содержащая довольно большие количества воды, а при 25° —  $ZnSO_4 \cdot 4NH_3 \cdot 2H_2O$ . При 0° с помощью аммиака можно высолить практически весь сульфат цинка, имеющийся в водных растворах.

Вышеперечисленные аммиачные соединения галогенидов цинка обнаружены впервые. Также впервые установлено с достоверностью существование основных аммиачных соединений.

#### Термографические исследования

Ранее указывалось [1], что многие ученые, как например, Курилов [3], Ефраим [4], Бильдт [5, 6] и другие, занимались вопросами термической устойчивости аммиакатов, применяя метод измерения давления аммиака над твердыми аммиакатами при разных температурах. Этими учеными, а также и другими, выведены различные закономерности термической устойчивости аммиакатов, как исходных, так и промежуточных, полученных в результате термического разложения высших аммиакатов.

Методом термографии можно более точно определить какие соединения образуются в результате термического разложения и температурные границы их существования. Кроме этого, можно с большей достоверностью определить температуру удаления воды.

В результате проведенных работ установлено, что при термическом разложении аммиакатов хлорида цинка фиксируется существование ди- и тетраминоцинка хлоридов кроме тех, которые существуют при комнатной температуре. Диаминоцинка хлорид разлагается выше 245° и его разложение не сопровождается термическими эффектами. При термическом разложении аммиакатов бромиды цинка имеют весь ряд аммиакатов — пента-, тетра-, три- и диамминобромиды цинка.

ИЗОТЕРМА РАСТВОРИМОСТИ СИСТЕМЫ  
 $ZnSO_4-NH_3-H_2O$  ПРИ 25°

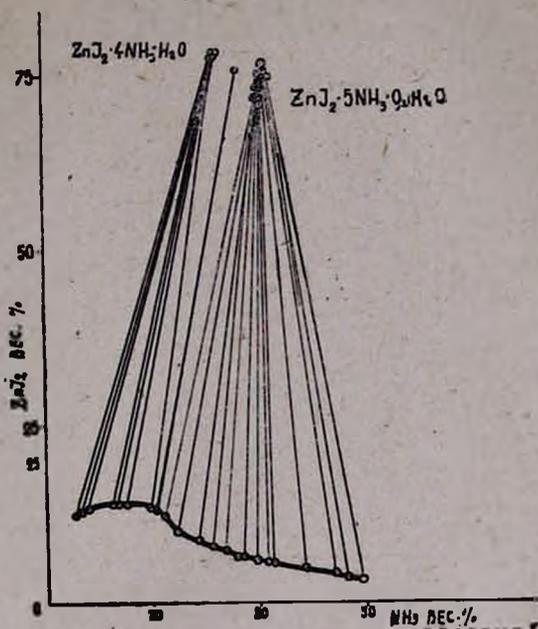
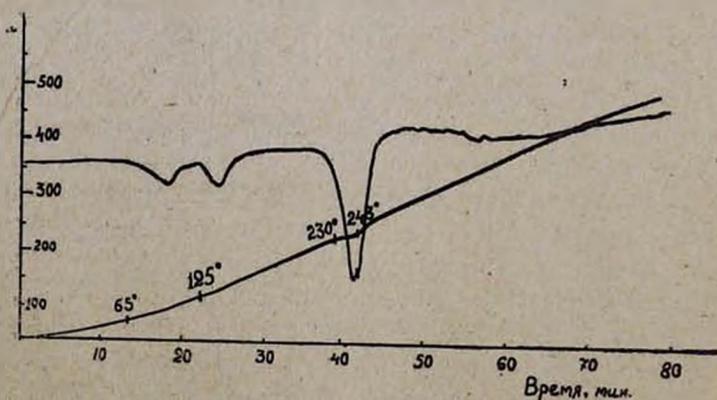
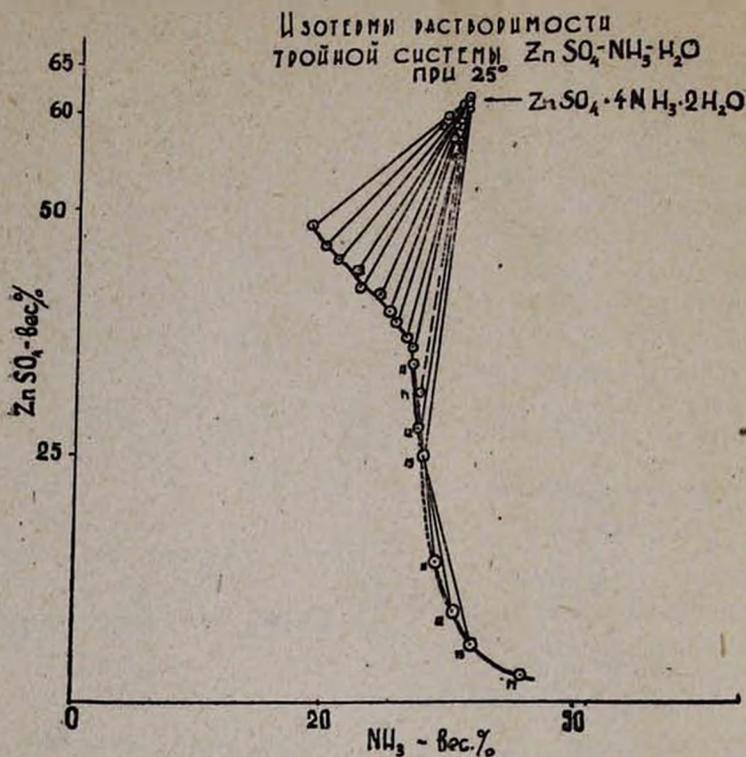


Рис. 8.

Разложение диаминоцинкбромида, начинающееся при  $250^\circ$  и выше, не сопровождается термическими эффектами.

При термическом разложении аммиакатов иодида цинка фиксируется существование пента-, тетра- и триаминов. Разложение триаминоцинкиодида также не сопровождается термическими эффектами. Таким образом, нельзя точно установить температуру существования



моноаминов хлорида и бромида цинка и ди- и моноаминов иодида цинка. Устойчивость аммиакатов галогенидов увеличивается от хлорида к иодиду, как это было установлено ранее Куриловым, Ефραίмом и др.

Во всех случаях вода выделяется раньше аммиака в низших аммиакатах и одновременно с аммиаком—в высших.

При термическом разложении сульфата имеем тетра-, ди- и моноамины сульфата цинка; такая же последовательность наблюдается у нитрата цинка. Кривые нагревания аммиакатов галогенидов, сульфата и нитрата цинка приведены на рисунках 10—19.

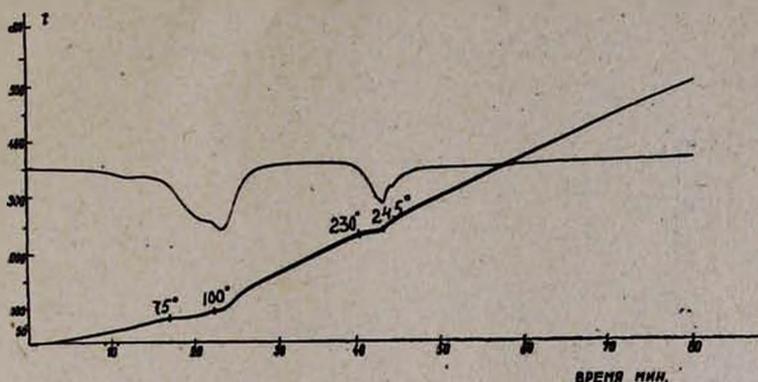


Рис. 11. Кривая нагревания  $ZnCl_2 \cdot 5,75NH_3 \cdot 0,75H_2O$

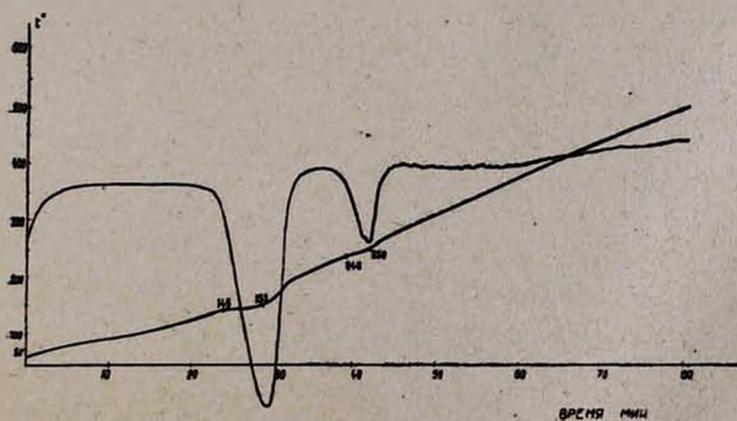


Рис. 12. Кривая нагревания  $ZnBr_2 \cdot 4NH_3$

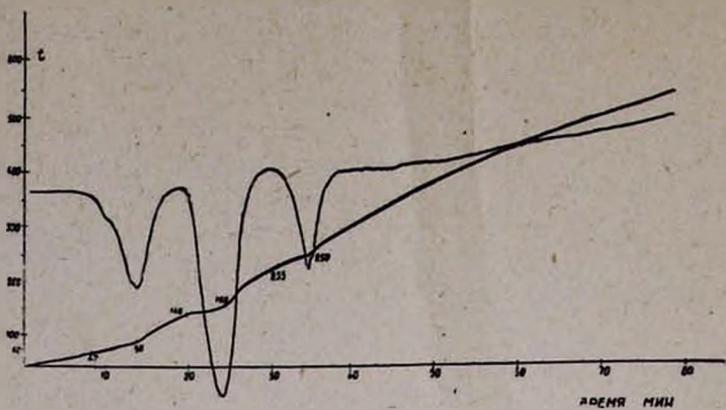


Рис. 13. Кривая нагревания  $ZnBr_2 \cdot 5,25NH_3 \cdot 0,5H_2O$

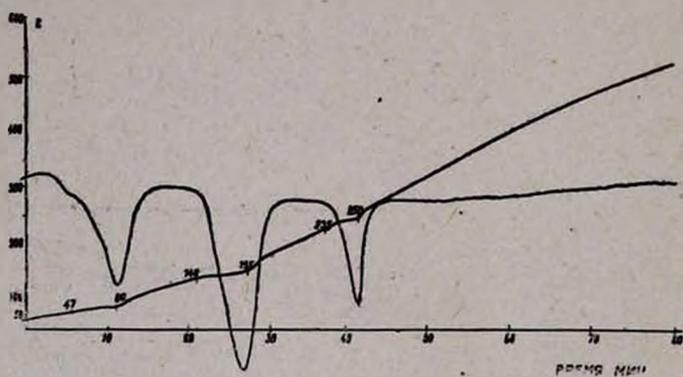


Рис. 14. Кривая нагревания  $ZnBr_2 \cdot 5,5NH_3$

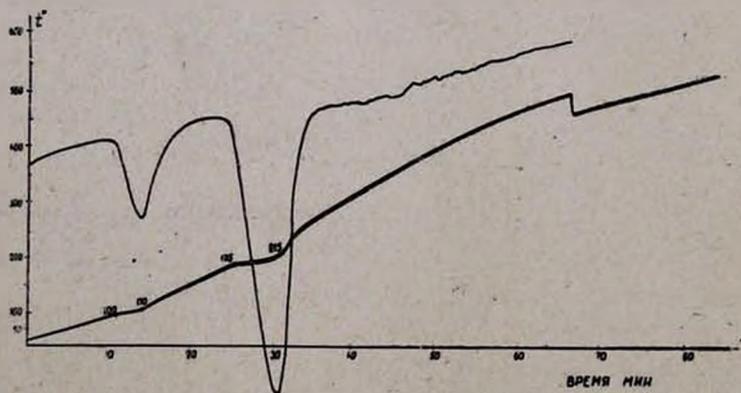


Рис. 15. Кривая нагревания  $ZnI_2 \cdot 4NH_3 \cdot 1,5H_2O$

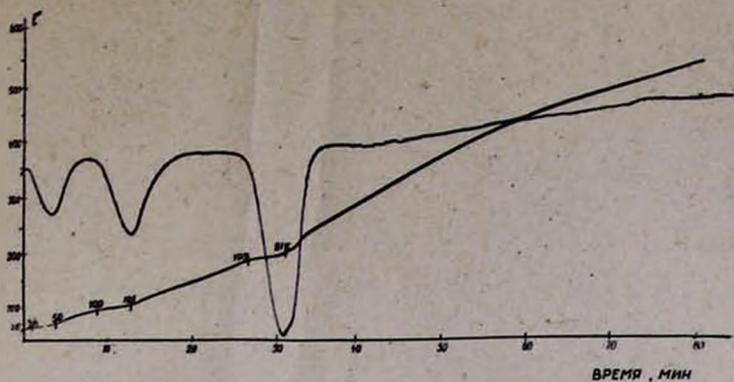


Рис. 16. Кривая нагревания  $ZnI_2 \cdot 5NH_3 \cdot H_2O$

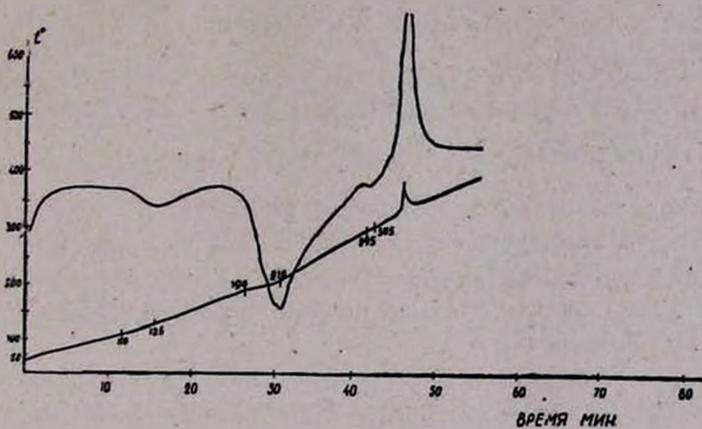


Рис. 17. Кривая нагревания  $Zn(NO_3)_2 \cdot 4NH_3 \cdot 0.5H_2O$

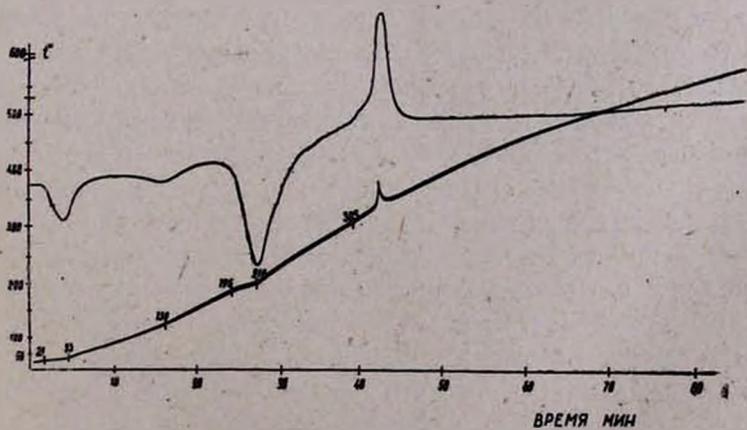
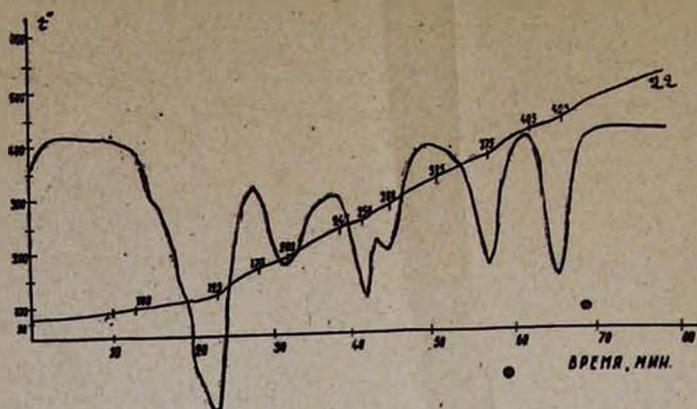


Рис. 18. Кривая нагревания  $Zn(NO_3)_2 \cdot 4NH_3 \cdot 0.5H_2O$

Рис. 19. Кривая нагревания  $ZnSO_4 \cdot 4.3NH_3 \cdot 2H_2O$ 

### Выводы

1. В области кристаллизации или высаливания аммиаатов систем  $ZnX_2-NH_3-H_2O$  отсутствует процесс обмена. Эта область изучалась при  $0^\circ$  и  $25^\circ$  как тройная система, где  $X=Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-$  и  $\frac{SO_4^{2-}}{2}$ .

2. В системах  $ZnCl_2-NH_3-H_2O$  и  $ZnI_2-NH_3-H_2O$  в области кристаллизации аммиаатов образующиеся низшие аммиааты хорошо растворимы в водно-аммиачных растворах. Растворимость  $5ZnCl_2 \cdot 11NH_3 \cdot 2,5H_2O$  прямо пропорциональна концентрации аммиака и не зависит от температуры.

3. Уменьшение растворимости солей цинка или скорости высаливания аммиаатов в вышеуказанных системах в зависимости от концентрации аммиака происходит неравномерно. Относительное ускорение процесса высаливания аммиаката с увеличением концентрации аммиака уменьшается. В системах  $ZnX_2-NH_3-H_2O$  в области кристаллизации аммиаатов при  $0^\circ$  и при полном насыщении растворов аммиаком в виде аммиаатов можно практически полностью высолить галогениды и сульфаты цинка, находящиеся в растворах.

4. Термическое разложение аммиаатов происходит ступенчато, причем фиксируется существование следующих аммиаатов: для хлористого и бромистого цинка—тетра- и диамины, для иодистого цинка—тетра- и триамины, а для сернокислого цинка— весь ряд аммиаатов от тетрамина до моноамина. Аммиааты азотнокислого цинка составляют исключение; они плавятся без разложения, а затем полностью разлагаются с разложением нитрата цинка.

5. По устойчивости аммиааты галогенидов цинка образуют нормальные ряды, в которых устойчивость увеличивается от хлора к иоду. Аммиааты азотнокислого цинка устойчивее аммиаатов сернокислого цинка.

6. При изотермическом (20—22°) разложении аммиакатов солей цинка над серной кислотой (96%), а также на воздухе, аммиакаты хлористого цинка разлагаются до безводного диамина. Аммиакаты бромистого цинка разлагаются до безводного тетрамина, а аммиакаты сернокислого цинка—до безводного тетрамина. Скорость разложения аммиакатов сернокислого и азотнокислого цинка над серной кислотой больше, чем на воздухе. У галогенидов наблюдается обратное явление.

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 ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՑՆԵՐՈՒՄ ՑԻՆԿԻ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԻ, ՍՈՒԼՖԱՏԻ ԵՎ ՆԻՏՐԱՏԻ ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Հ ա դ ո ղ ու մ II

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Նախորդ աշխատանքում մենք ուսումնասիրել ենք ամոնիակի և ցինկի աղերի ռեակցիան ջրային լուծույթներում՝ փոխանակային ռեակցիայի մարզում: Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրված է ցինկի հալոգենիդների, սուլֆատի և նիտրատի լուծելիությունն ամոնիակի ջրային լուծույթներում և ամիակատների բյուրեղացման մարզը 0° և 25°-ում:  $ZnX_2-NH_3-H_2O$  սխտեմի ամիակատների առաջացման մարզում բացակայում է փոխանակման պրոցեսը: Եւ մարզն ուսումնասիրվել է որպես երկուսն էլ սխտեմ, կազմված ցինկի աղից, ամոնիակից և ջրից:

Ուսումնասիրված բոլոր ամիակատները, բացի ցինկի սուլֆատի ամիակատներից, անջատված են առաջին անգամ:

Ջերմաստիճանի իջեցումը նպաստում է ցինկի աղերի լուծելիության նվազմանը և ամոնիակով ավելի հարուստ միացությունների ստացմանը, բացառությամբ  $ZnBr_2-NH_3-H_2O$  սխտեմի, որի դեպքում ջերմաստիճանի իջեցումը նպաստում է ավելի աղքատ ամոնիակային միացությունների առաջացմանը:

$ZnCl_2-NH_3-H_2O$  և  $ZnI_2-NH_3-H_2O$  սխտեմներում սկզբից գոյանում են ցածր կարգի ամիակատներ, որոնք լավ լուծվում են ամոնիակի ջրային լուծույթներում: Պարզված է, որ  $ZnCl_2 \cdot 2,2NH_3 \cdot 0,5H_2O$ -ի լուծելիությունն ուղիղ համեմատական է ամոնիակի կոնցենտրացիային և կախված չէ ջերմաստիճանից: 0°-ում լուծույթն ամոնիակով հագեցնելու դեպքում ցինկի հալոգենիդները և սուլֆատը հնարավոր է անջատել ամիակատների ձևով:

Ուսումնասիրված է ամիակատների թերմիկ քայքայումը: Կին տեղի է ունենում աստիճանական կարգով: Թերմոգրաֆիան ֆիքսում է հետևյալ ամիա-

կատնեբրի գոյութիւնը. ցինկի քլորիդի և բրոմիդի համար՝ տետրա- և դիամիններ, ցինկի լողիդի համար՝ տետրա- և արիամիններ, իսկ ցինկի սուլֆատի դեպքում ստացվում է ամիակատների մի ամբողջ շարք՝ անտրամիակատից մինչև մոնոամինը:

Ցինկի նիտրատի ամիակատները բացառութիւնն են կազմում. նրանք հալվում են առանց քայքայման, որից հետո լրիվ քայքայվում են. քայքայվում է նուրիսկ ցինկի նիտրատը: Ցինկի հալոգենիդների ամիակատների կալունութիւնը քլորիդից — իոդիդ՝ աճում է: Ցինկի նիտրատի ամիակատներն ավելի կալուն են, քան ցինկի սուլֆատի ամիակատները. արդ նկատվում է նաև հիդրօքսիդի ամիակատների դեպքում:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Г. Уразов и Р. С. Мхитарян, Изв. АН АрмССР, серия хим. наук, 10, 3 (1957).
2. M. P. Applby, M. E. D. Windridge, J. Chem. Soc., 1932, 1603.
3. В. Б. Курлов, К учению об аммиакатах. Екатеринослав, 1905.
4. F. Ephraim, Z. anorg. Chem., 45, 1932 (1905); 59, 67 (1908); 65, 59 (1910).
5. W. Biltz, C. Messerknecht, Z. anorg. allg. Chem., 129, 161 (1923).
6. W. Biltz, Z. anorg. allg. Chem., 130, 93 (1923); Z. anorg. Chem., 195, 63 (1931).