

Г. Г. Уразов, А. К. Киракосян и В. Д. Галстян

О взаимодействии сернокислой меди с аммиаком в водной среде

Изучению реакции между аммиаком и сернокислой медью посвящено большое количество работ, но систематического исследования растворимости CuSO_4 в водно-аммиачных растворах во всем интервале концентраций аммиака не имеется.

Данные по растворимости сернокислой меди и сульфатов ряда цветных металлов (цинк, кадмий и др.) в водно-аммиачных растворах необходимы для создания рационального технологического процесса выщелачивания указанных металлов из окисленной массы сульфидных руд.

Как известно, из водно-аммиачных растворов пока выделено только соединение $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а пропусканием аммиака над безводным CuSO_4 получено $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$.

Изучением свойств указанных двух соединений занимался ряд исследователей.

Буза [1] синтезировал $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ и определил его состав методом термической диссоциации. Он нашел, что переход пентамина в тетрамин совершается при 141° , а этот последний при температуре выше 150° переходит в диамин. Выше 350° аммиак из состава пентамина полностью удаляется.

Канн [2] нашел, что переход $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ в диамин совершается при 149° , но дальнейшие исследования Горна [3], Ефрайма [4] и других не подтвердили этого (по Ефрайму переход $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ в диамин происходит при 168° . Определение температуры этого перехода производилось измерением давления аммиака над твердым аммиакатом).

Горн [3] синтезировал $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ и определил их термическую устойчивость, изучив также выветривание аммиака из $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ над концентрированной серной кислотой. По утверждению Горна за 192 часа из $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ удаляется 1,1, а в течение 2064 часов—1,42 молекулы аммиака. Изотермическим выпариванием 0,1 м аммиачного раствора CuSO_4 над серной кислотой Горн выделил основной сульфат меди, содержащий аммиак.

Предводителей и Витт [5] определили скорость соединения газообразного аммиака с безводной сернокислой медью и нашли, что конечным продуктом их взаимодействия является $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$.

Даусон и Мак Крей [6] определили коэффициент распределения сернокислой меди между несмешивающимися жидкостями, (вода-хло-

реформ) и определяли состав аммиакатов; они утверждают, что в растворе образуется соединение $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$.

Довольно оригинальным методом количество аммиака, связанного с сернокислой медью, определил Матола [7]. Как известно, иодид серебра в воде не растворяется, но хорошо растворяется в аммиачных растворах, причем прямо пропорционально концентрации аммиака. Если внести в аммиачный раствор сернокислой меди в некотором избытке иодид серебра и определить количество серебра в равновесном растворе, то можно узнать сколько молекул аммиака участвует в комплексообразовании. Таким способом автор нашел, что сернокислая медь в водно-аммиачных растворах может присоединить от 1,9 до 3,5 молекул аммиака.

Бхаттачария и Дей [8] на основе данных электропроводности аммиачных растворов сернокислой меди заключили, что в водных растворах образуются аммиакаты, содержащие 2, 4, 5 и 6 молекул аммиака.

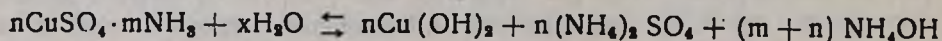
Из приведенного краткого обзора видно, что все исследования по изучению взаимодействия между аммиаком и сернокислой медью относятся к синтезу аммиакатов и к обнаружению комплексных аммиакатов в растворах.

Экспериментальная часть

Изучение взаимодействия аммиака с сернокислой медью в водной среде проводилось нами методом изотермической растворимости, описанным ранее [9—13].

Область кристаллизации основных солей

При низких содержаниях аммиака в жидких фазах аммиакаты сернокислой меди полностью или частично гидролизуются. Суммарный процесс гидролиза аммиакатов сернокислой меди можно схематически выразить уравнением:



В дальнейшем как в жидкой, так и в твердой фазах происходит ряд сложных процессов, в результате которых кристаллизуются основные сульфаты меди.

Обычно реакцию между аммиаком и солями ряда двухвалентных металлов выражают уравнением $\text{MeX}_2 + 2\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{Me}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{X}$.

Необходимо указать, что возможность протекания такой реакции с сернокислой медью сильно ограничена; возможность осуществления ее по этому уравнению лежит в области разбавленных растворов (10^{-5} — 10^{-6} моль/л).

Область кристаллизации основных солей меди при 25° завершается в системе, содержащей 8,42 вес. % аммиака, 22,45 вес. % сернокислой меди и 2,48 вес. % сернокислого аммония в равновесной

жидкой фазе. Содержание сернокислой меди в равновесных жидких фазах прямо пропорционально концентрации аммиака в растворе, а коэффициент пропорциональности равен 2,66. Экспериментальные данные по растворимости сернокислой меди в водно-аммиачных растворах при 25° помещены в таблице 1 и на рисунке 1.

Из приведенных данных следует, что осадок основных солей из растворов сернокислой меди можно выделить аммиаком при отношениях $\text{NH}_3/\text{CuSO}_4$, не превышающих 2.

При рассмотрении данных, относящихся к составу жидких фаз видно, что по мере увеличения концентрации аммиака в растворе содержание сернокислого аммония в нем уменьшается. Для определения закономерности уменьшения обмена между аммиаком и сернокислой медью мы воспользовались зависимостью молекулярного отношения $\text{CuSO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ от концентрации аммиака в равновесной жидкой фазе. На рисунке 2 представлена зависимость $\text{CuSO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ от концентрации NH_3 в жидкой фазе, а цифровые данные помещены в

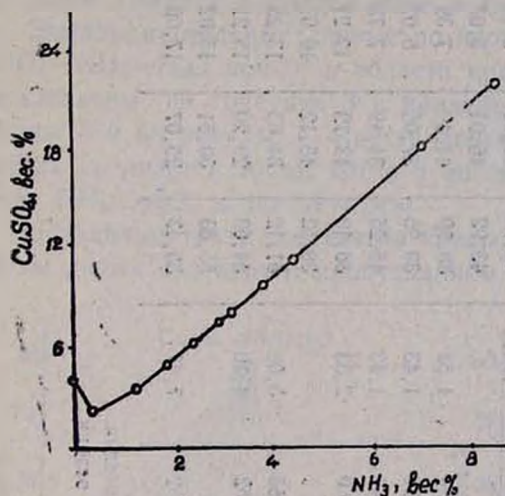


Рис. 1.

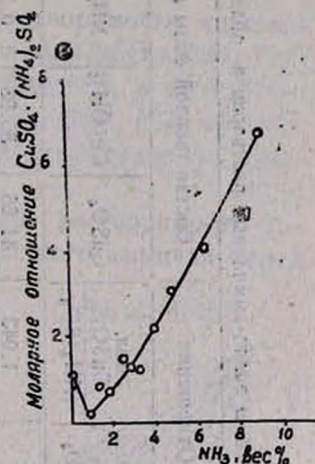


Рис. 2.

таблице 1, из которых видно, что уменьшение обмена между сернокислой медью и аммиаком в водной среде до концентрации 3,43% NH_3 в жидкой фазе происходит прямо пропорционально содержанию NH_3 в равновесном растворе. Прибавление аммиака выше указанной концентрации способствует резкому уменьшению обмена.

Молекулярное отношение $\text{NH}_3/\text{CuSO}_4$ в равновесном растворе во всем интервале концентраций аммиака в жидкой фазе имеет постоянное значение, равное в среднем 3,5. Постоянство $\text{NH}_3/\text{CuSO}_4$ указывает на то, что в области кристаллизации основных солей в жидкой фазе образуется соединение состава $\text{CuSO}_4 \cdot 3,5\text{NH}_3$, что согласуется с данными Матола [7]. Обычно принято считать, что сернокислая медь в водно-аммиачных растворах присоединяет четыре молекулы

Таблица 1

Растворимость сернокислой меди в водно-аммиачных растворах в области кристаллизации основных солей при 25°

Состав жидкой фазы в вес. %				Отношение		Состав твердой фазы в вес. %				Валовой состав
CuSO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	NH ₃	H ₂ O	мол. NH ₃ CuSO ₄	мол. CuSO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄	CuSO ₄	Cu(OH) ₂	NH ₃	H ₂ O	
4,21	3,34	—	92,45	—	1,043	41,66	55,93	0,66	1,85	CuSO ₄ ·2,2 Cu(OH) ₂ ·0,12 NH ₃ ·0,39 H ₂ O
2,40	9,09	0,86	87,65	3,40	0,22	39,53	59,20	1,27	—	CuSO ₄ ·2,45 Cu(OH) ₂ ·0,29 NH ₃
3,21	2,67	1,22	92,90	3,58	0,99	43,18	40,46	5,24	11,12	CuSO ₄ ·1,53 Cu(OH) ₂ ·1,14 NH ₃ ·2,30 H ₂ O
5,56	5,32	1,89	87,23	3,26	0,86	42,58	43,03	6,12	8,27	CuSO ₄ ·1,65 Cu(OH) ₂ ·1,35 NH ₃ ·1,72 H ₂ O
						43,92	45,01	5,07	6,00*	CuSH ₄ ·1,63 Cu(OH) ₂ ·1,08 NH ₃ ·0,77 H ₂ O
6,25	3,14	2,36	88,25	3,54	1,52	38,99	44,49	7,39	9,19	CuSO ₄ ·1,8 Cu(OH) ₂ ·1,79 NH ₃ ·2,11 H ₂ O
7,86	4,55	2,95	84,64	3,60	1,43	39,96	37,05	6,07	22,99*	CuSO ₄ ·1,51 Cu(OH) ₂ ·1,42 NH ₃ ·xH ₂ O
8,71	5,04	3,12	83,13	3,49	1,43	45,25	34,49	7,75	20,26*	CuSO ₄ ·1,24 Cu(OH) ₂ ·1,6 NH ₃ ·xH ₂ O
10,34	3,66	3,89	82,11	3,60	2,33	36,19	43,72	12,21	7,88	CuSO ₄ ·2,06 Cu(OH) ₂ ·3,17 NH ₃ ·1,94 H ₂ O
						38,52	45,12	10,01	2,89**	CuSO ₄ ·1,91 Cu(OH) ₂ ·2,43 NH ₃ ·0,66 H ₂ O
11,87	3,05	4,48	80,60	3,65	3,08	51,12	34,63	13,25	0,92	CuSO ₄ ·1,14 Cu(OH) ₂ ·2,43 NH ₃ ·0,1 H ₂ O
18,23	3,65	6,95	71,27	3,52	4,10	54,03	29,20	15,21	1,56	CuSO ₄ ·0,88 Cu(OH) ₂ ·2,64 NH ₃ ·0,25 H ₂ O
						55,33	30,51	13,02	0,39*	CuSO ₄ ·0,90 Cu(OH) ₂ ·2,20 NH ₃ ·0,007 H ₂ O
22,45	2,48	8,42	66,65	3,52	7,47	55,43	25,07	17,00	2,50	CuSO ₄ ·0,74 Cu(OH) ₂ ·2,88 NH ₃ ·0,4 H ₂ O

* Анализировались мокрые отжатые осадки.

** Анализировались промытые сухие осадки.

аммиака. Образование $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ происходит в довольно разбавленных растворах.

В данной работе жидкие фазы всегда находились в равновесии с твердыми фазами, следовательно они были насыщенными в отношении доиной фазы.

Область кристаллизации аммиаката

В области кристаллизации аммиаката в системе $\text{CuSO}_4\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 0 и 25° кристаллизуется одно соединение—моноваленттетрааминмедьсульфат. Его кристаллизация при 0° начинается тогда, когда в жидкой фазе имеется 4,68 вес. % аммиака и 11,32 вес. % сернокислой меди. При 25° оно начинает кристаллизоваться при наличии в жидкой фазе 9,66 вес. % аммиака и 18,30 вес. % сернокислой меди. Из этих данных следует, что при снижении температуры на 25° начало кристаллизации $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ смещается в сторону низких концентраций аммиака в жидкой фазе в два с лишним раза.

Экспериментальные данные по изотерме растворимости системы $\text{CuSO}_4\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 0° в области кристаллизации $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ представлены на рисунке 3 и приведены в таблице 2, а при 25°—в таблице 3 и на рисунке 4. Кристаллизация $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ во всех случаях начинается тогда, когда в жидкой фазе молекулярное отношение $\text{NH}_3/\text{CuSO}_4$ выше четырех.

Начальные точки состава на кривых изотерм растворимости получены двумя способами: пропусканием газообразного аммиака через

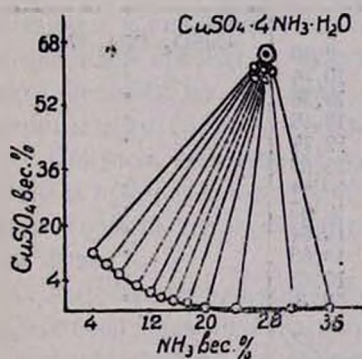


Рис. 3.

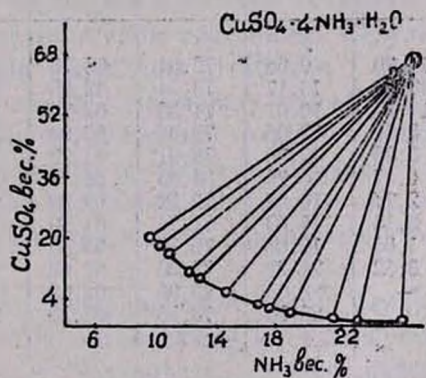


Рис. 4.

растворы сернокислой меди до появления первых кристаллов и растворением $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в воде при данных температурах. Кривые изотерм растворимости сернокислой меди в водно-аммиачных растворах (вернее $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) при 0 и 25° имеют одинаковый вид.

Увеличение концентрации аммиака в жидкой фазе производит высаливание сернокислой меди в виде $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; высаливание последнего соединения происходит равномерно, но не пропорциональ-

Таблица 2

Изотерма растворимости системы $\text{CuSO}_4\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 0°
в области кристаллизации аммиаката

Состав жидкой фазы в вес. %			Состав твердой фазы в вес. %			Твердая фаза
CuSO_4	NH_3	H_2O	CuSO_4	NH_3	H_2O	
11,32	4,68	84,00	63,28	26,18	10,54	$\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
8,17	6,35	85,48	62,42	25,66	11,92	"
6,27	7,98	85,75	62,02	26,19	11,79	"
3,20	10,53	86,27	63,48	25,25	11,27	"
2,08	12,70	85,22	62,76	26,45	10,79	"
1,69	13,23	85,08	63,82	26,68	9,50	"
1,63	14,90	83,47	63,21	26,97	9,82	"
0,93	16,57	82,50	60,11	26,11	13,78	"
0,14	19,15	80,71	62,04	26,10	11,86	"
следы	23,80	76,20	63,70	27,30	9,00	"
—	31,80	68,20	64,46	27,35	7,19	"
—	36,05	63,95	63,05	28,00	7,95	"

Таблица 3

Изотерма растворимости системы $\text{CuSO}_4\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 25°
в области кристаллизации аммиаката

Состав жидкой фазы в вес. %			Состав твердой фазы в вес. %			Твердая фаза
CuSO_4	NH_3	H_2O	CuSO_4	NH_3	H_2O	
18,30	9,66	72,04	63,78	26,82	9,40	$\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
16,49	10,17	73,34	62,65	26,61	10,74	"
14,77	10,67	74,56	62,96	26,74	10,30	"
8,87	12,05	79,08	62,94	26,60	10,46	"
8,33	12,76	78,91	61,22	25,99	12,79	"
4,17	14,78	81,05	58,11	25,32	16,57	"
2,77	16,51	80,72	62,80	26,36	10,84	"
2,13	16,63	81,24	61,50	26,45	12,05	"
1,65	18,65	79,70	63,35	26,14	10,51	"
0,52	21,22	78,26	62,62	26,73	10,65	"
—	23,05	76,95	62,62	26,95	10,43	"
—	26,25	73,75	63,25	27,05	9,70	"

но концентрации аммиака в жидкой фазе. Полное высаливание сернокислой меди из ее растворов в виде $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 0 и 25° завершается при атмосферном давлении при содержании в жидкой фазе около 23 вес. % аммиака.

В вышеуказанных условиях растворимость сернокислого цинка [13] составляет при 0° около 5 вес. % и при 25° —около 36 вес. %, а сернокислого кадмия [9] при 25° —15 вес. %.

Из приведенных данных следует, что используя разницы в растворимостях аммиакатов сульфатов меди, цинка и кадмия в водно-аммиачных растворах, можно отделить медь от цинка и кадмия.

О твердых фазах

Основные соли. Все основные соли, кристаллизующиеся в системе $\text{CuSO}_4\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$, почти без исключения содержат аммиак и имеют переменный состав, как это наблюдалось и с другими солями [10—14].

Общий состав аммиакосодержащих основных солей сернокислой меди можно выразить формулой $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot s\text{NH}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где коэффициенты n , s и x имеют различные значения. Составы твердых (сухих) остатков приведены в таблице 1.

Содержание аммиака в твердых фазах увеличивается с его концентрацией в соответствующих равновесных жидких фазах. Последняя зависимость является качественной, но не строго количественной закономерностью.

Для точного определения составов аммиакосодержащих основных солей и удобства дальнейших исследований их свойств было целесообразно иметь дело с воздушно-сухими остатками. Отжатые осадки содержали от 8 до 10% маточного раствора; следовательно в состав сухих остатков из маточного раствора могли переходить в виде примесей от 0,1 до 2,0 вес. % посторонних веществ.

Для более точного определения составов сухих остатков некоторые из них (отжатых осадков) промывались этиловым спиртом декантацией и анализировались в воздушно-сухом состоянии. Результаты анализов промытых сухих осадков приведены в таблице 1 и отмечены звездочками. Из этих данных видно, что между промытыми и непромытыми спиртом соответствующими осадками различие небольшое. Спиртом вымывается часть маточного раствора и аммиака. Поэтому в пределах некоторой допустимой ошибки результаты исследования свойств твердых остатков можно отнести к равновесным твердым фазам.

Аммиакосодержащие основные соли сернокислой меди являются мелкодисперсными осадками и, поэтому, оптическими методами невозможно определить их однородность и установить кристаллическую форму. В зависимости от содержания аммиака в солях они равномерно меняют свой цвет от светло-зеленого до темно-синего, но этот внешний признак не может являться достоверным доказательством однородности указанных осадков.

Для определения однородности выделенных осадков нами применялись методы термического и рентгено-фазового анализов. Результаты термического, а также кристаллооптического анализа не указывают на однородность этих осадков в силу их неопределенности в данном случае. Методика исследования термического поведения основных со-

лей сернокислой меди, а также кристаллооптических измерений описана нами ранее [12]. Снимались термограммы ряда осадков с разными химическими составами, из которых, ввиду их аналогичности, приводится только одна (рис. 5).

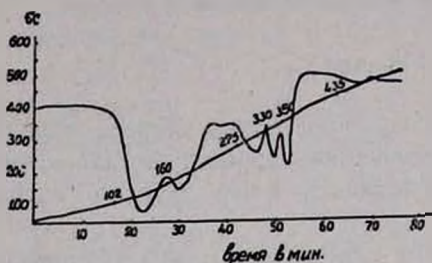
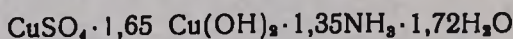


Рис. 5.

Полученные термограммы в основном совпадают между собой; первые два и последние два эндотермические эффекта одинаковы и имеют место при одинаковых температурах.

Химическим анализом расшифрована термограмма вещества:



Результаты расшифровки термических эффектов химическим анализом помещены в таблице 4.

Таблица 4

Результаты расшифровки термических эффектов на термограмме вещества $\text{CuSO}_4 \cdot 1,65 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot 1,35 \text{ NH}_3 \cdot 1,72 \text{ H}_2\text{O}$ химическим анализом

Т. нагрева	Время нагревания в мин.	Потери веса в %	Состав остатка в вес. %				Валовой состав остатка
			CuSO_4	Cu(OH)_2 (CuO)	NH_3	H_2O	
			42,58	43,03	6,12	8,27	$\text{CuSO}_4 \cdot 1,65 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot 1,35 \text{ NH}_3 \cdot 1,12 \text{ H}_2\text{O}$
102	22	4,10	44,44	44,80	6,39	4,36	$\text{CuSO}_4 \cdot 1,65 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot 1,35 \text{ NH}_3 \cdot 0,26 \text{ H}_2\text{O}$
160	30	8,89	46,46	46,85	6,68	—	$\text{CuSO}_4 \cdot 1,65 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot 1,35 \text{ NH}_3$
275	46	18,34	51,84	42,62	5,52	—	$\text{CuSO}_4 \cdot 1,65 \text{ CuO} \cdot \text{NH}_3$
330	50	22,32	54,84	45,11	—	—	$\text{CuSO}_4 \cdot 1,65 \text{ CuO}$
350	53	29,34	Разложение основной соли				

Из полученных данных видно, что существует аммиаксодержащая основная соль окисной формы и что удаление аммиака начинается одновременно с переходом основной соли из гидроокисной формы в окисную.

При 330° аммиак полностью удаляется из состава основной соли (из состава $\text{CuSO}_4 \cdot 4 \text{ NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ аммиак удаляется при 355°).

При первых двух эффектах удаляется кристаллизационная вода; это показывает, что отдельные ее молекулы связаны с основной солью разной силой.

Переход из гидроокисной формы в окисную совершается при 275°, тогда как переход $\text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в CuO совершается при 220°.

Это показывает, что в исследуемом веществе свободного $\text{Cu}(\text{OH})_2$ не существует.

В таблице 5 даны показатели преломления аммиаксодержащих основных солей сернокислой меди и для сравнения приведены таковые для исходных веществ.

Таблица 5

Показатели преломления сернокислой меди аммиаксодержащих основных солей

Вещество	Показатели преломления		
	Np	Nm	Ng
$\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,702	—	1,708
$\text{CuSO}_4 \cdot 2,41 \text{ Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2,28 \text{ NH}_3 \cdot 0,48 \text{ H}_2\text{O}$	1,570	—	1,635
$\text{CuSO}_4 \cdot 1,51 \text{ Cu}(\text{OH})_2 \cdot 1,42 \text{ NH}_3 \cdot 5,1 \text{ H}_2\text{O}$	1,570	—	1,635
$\text{CuSO}_4 \cdot 2,45 \text{ Cu}(\text{OH})_2 \cdot 0,29 \text{ NH}_3$	1,702	—	1,714
$\text{CuSO}_4 \cdot 2,2 \text{ Cu}(\text{OH})_2 \cdot 0,21 \text{ NH}_3 \cdot 0,39 \text{ H}_2\text{O}$			
$\text{CuSO}_4 \cdot 4 \text{ NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,510	1,534	1,547
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$	1,513	1,537	1,543

По приведенным данным кристаллическая форма аммиаксодержащих основных солей отличается от таковых исходных веществ и, несмотря на различные химические составы, некоторые из основных солей имеют одинаковые показатели преломления.

В качестве третьего метода для определения однородности аммиаксодержащих основных солей сернокислой меди использован метод рентгено-фазового анализа.

Рентгено-фазовый анализ заключался в снятии дебайегрaмм веществ, указанных в таблице 5, на железном излучении, без фильтра вторых излучений.

На рис. 6 представлены результаты расчетов всех дифракционных линий на дебайегрaммах без отсева линий в координатах интенсивность— $\sin^2\theta$. Приведенный график показывает, что все взятые аммиаксодержащие основные соли сернокислой меди имеют одинаковую дифракционную картину, причем отличную от исходных веществ, например, $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{ Cu}(\text{OH})_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$, а также от $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 4 \text{ NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Совокупность приведенных данных, полученных различными методами, позволяет допустить, что аммиаксодержащие основные соли сернокислой меди являются однородными веществами, а не механическими смесями из различных веществ и по этим данным их можно считать образованиями переменного состава.

Близость в свойствах аммиаксодержащих основных солей и постоянство их кристаллической решетки, несмотря на их различные

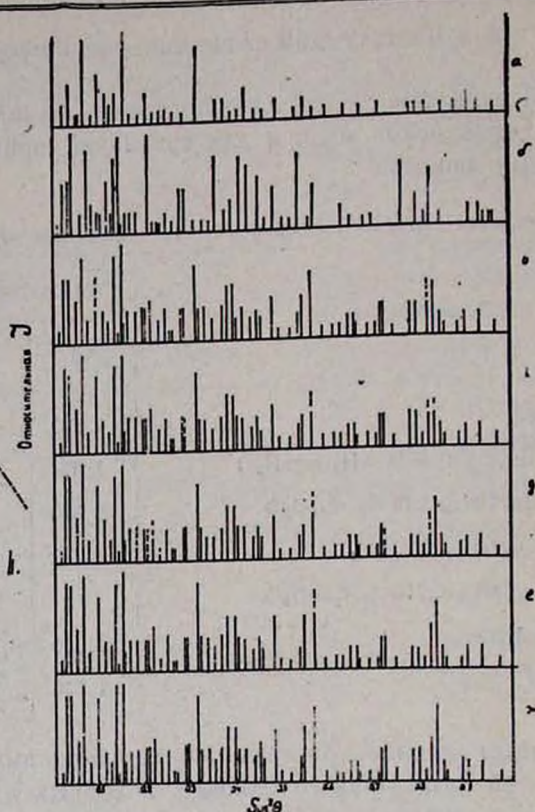


Рис. 6 а) $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; б) $2\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; в) $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2,28\text{NH}_3 \cdot 0,48\text{H}_2\text{O}$; г) $\text{CuSO}_4 \cdot 1,14 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 1,42 \text{NH}_3 \cdot 5,1\text{H}_2\text{O}$; д) $\text{CuSO}_4 \cdot 1,53 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 1,14\text{NH}_3 \cdot 2,3\text{H}_2\text{O}$; е) $\text{CuSO}_4 \cdot 2,45 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 0,29\text{NH}_3$; ж) $\text{CuSO}_4 \cdot 2,2 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 0,12\text{NH}_3 \cdot 0,39\text{H}_2\text{O}$.

химические составы, вероятно, связана с изоморфным замещением между собой групп, входящих в состав этих веществ. В данном случае могут изоморфно замещаться NH_3 и OH , а также NH_3 и H_2O .

А м м и а к а т ы

Моноаквотетраминомедьсульфат является хорошо кристаллизующимся веществом, плохо растворяется в концентрированных водно-аммиачных растворах и очень легко высаливается спиртом.

Из свойств $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ изучались его термическая устойчивость и выветриваемость на воздухе и над серной кислотой. Для определения термической устойчивости его, в отличие от других исследователей, мы пользовались записью кривой нагревания на саморегистрирующем пирометре Курнакова. Для сравнения нами приводится термограмма $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 7).

Процесс термического разложения $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, как пример ступенчатой диссоциации, приводится почти во всех учебниках физической и общей химии. На термограмме $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ имеется пять эн-

дотермических эффектов, отвечающих ступенчатому удалению пяти молекул воды. Полная дегидратация происходит при 232° .

Термическое разложение $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ также происходит ступенчато. На термограмме $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 8) имеется пять эндотермических эффектов, отвечающих удалению одной молекулы воды и четырех молекул аммиака, по одной молекуле при каждом эффекте. В таблице 6 помещены данные по расшифровке термических эффектов на термограмме $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ химическим анализом.

Из приведенных данных видно, что кристаллизационная вода удаляется полностью при 100° . Переход безводного $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ в $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ совершается при 150° , в $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ — при 182° . При $298\text{--}300^\circ$ $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ переходит в $\text{CuSO}_4 \cdot \text{NH}_3$, а аммиак полностью удаляется при 355° .

Полученные нами результаты по температурам перехода высших аммиакатов в низшие отличаются от литературных; например, даже по данными Ефреима (наиболее до-

стоверным) переход $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ в $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ совершается при 168° , а в нашей работе температура перехода $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ в диамин равна 182° . В литературе мы не находим упоминания о существова-

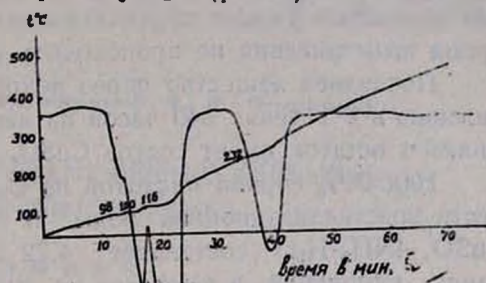


Рис. 7.

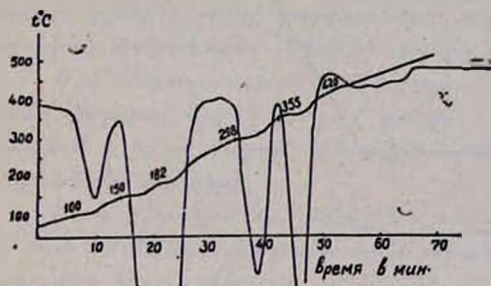


Рис. 8.

Таблица 6

Результаты расшифровки термических эффектов химическим анализом

Т. нагрева в $^\circ\text{C}$	Время нагрева	Потери веса в %	Состав в вес. %			Валовой состав остатка
			CuSO_4	NH_3	H_2O	
20	—	—	64,98	27,68	7,32	$\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
100	0	7,21	70,12	29,88	—	$\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$
150	13	11,10	75,78	24,32	—	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$
182	21	21,75	82,44	17,56	—	$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3$
298	34	28,15	90,37	9,63	—	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{NH}_3$
355	42	35,00	100	—	—	CuSO_4

нии $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$. Оказывается, что разложение $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ происходит через стадию образования $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$.

Определение скорости выветривания $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на воздухе и над 96% серной кислотой показало, что из него на воздухе за час полностью уходит кристаллизационная вода, после чего долгое время выветривания не происходит; остатком является $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$.

Последнее вещество через некоторое время подвергается выветриванию и в течение 540 часов из него удаляется одна молекула аммиака и остаток имеет состав $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$.

Над 96% серной кислотой из $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ удаляется только часть кристаллизационной воды. В течение 1,5 часов потеря веса $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ составляет 4,72 вес. %, после чего почти никаких изменений в веществе не происходит. Остаток имеет состав $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$; результаты по определению выветриваемости $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ представлены на рисунке 9.

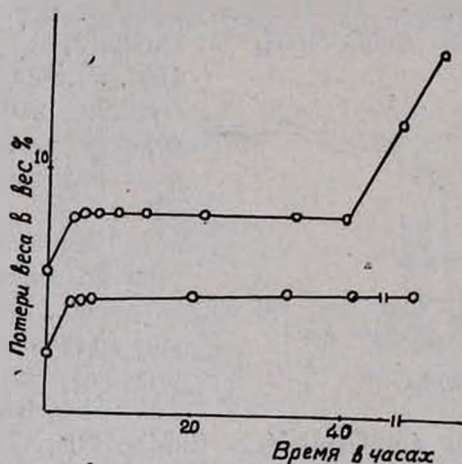


Рис. 9.

Таким образом, сернокислая медь по нашим данным образует следующие аммиакаты: $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$; $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$; $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3$; $\text{CuSO}_4 \cdot \text{NH}_3$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$. Из них новыми являются $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$.

В ы в о д ы

1. Определена растворимость сернокислой меди в водно-аммиачных растворах при 0 и 25°; показано, что при содержании сернокислой меди до 8,42 вес. % в жидкой фазе при 25° в системе кристаллизуются аммиакосодержащие основные соли состава $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{SNH}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

2. В системе $\text{CuSO}_4 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется одно соединение $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, которое не растворяется в водно-аммиачных растворах, содержащих более 23 вес. % аммиака.

3. Изучены термические, кристаллооптические и другие свойства продуктов взаимодействия между аммиаком и сернокислой медью в водной среде.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР

Поступило 17 V 1958

Գ. Գ. Ուրազով, Ս. Կ. Կիրակոսյան, Վ. Դ. Գալստյան

ՊՂՆՁԻ ՍՈՒԼՖԱՏԻ ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՍՈՆԻԱԿԻ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՔՆԵՐՈՒՄ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ջրում ամոնիակի հնարավոր կոնցենտրացիաների սահմաններում և տարբեր ջերմաստիճաններում պղնձի սուլֆատի լուծելիությունը սխեմատիկ ուսումնասիրությունն մինչև այժմ չի կատարված. այնինչ այդ աշխատանքը հնարավորություն կտա մի շարք երկարժեք մետաղների (պղնձի, կադմիումի, նիկելի, ցինկի և այլն) սուլֆատներն անջատել իրարից ամիակատների կամ ամոնիակ պարունակող հիմնային աղերի ձևով:

Մեր հետազոտությունները ցույց են տվել, որ $\text{CuSO}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ սխեմային կախված հեղուկ ֆազում գտնվող ամոնիակի կոնցենտրացիայից, բաժանվում է երկու մարզի՝ հիմնային աղերի բյուրեղացման և ամիակատների անջատման մարզերի:

Ցույց է տրված որ հիմնային մարզում պղնձի սուլֆատի լուծելիությունը 25° -ում ամոնիակի ջրային լուծույթներում ուղիղ համեմատական է հալասարակշռված հեղուկ ֆազում ամոնիակի կոնցենտրացիային: Հիմնային մարզում հեղուկ ֆազը հալասարակշռության մեջ է գտնվում հիմնային աղերի հետ, որոնք իրենց բաղադրության մեջ պարունակում են ամոնիակ և ունեն հետևյալ ընդհանուր բաղադրությունը՝ $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot s\text{NH}_3 \cdot 5.1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$: Այս հիմնային աղերը հանդիսանում են փոփոխական բաղադրության ֆազեր:

Պղնձի սուլֆատի ամոնիակատի բյուրեղացման մարզն ուսումնասիրված է 0 և 25° աստիճաններում: Այդ մարզում բացակայում է փոխանակման ռեակցիան: Այդ մարզն ուսումնասիրվել է որպես եռփուլային սխեմա՝ կազմված պղնձի սուլֆատից, ամոնիակից և ջրից: Այդտեղ բյուրեղանում է միայն մեկ ամիակատ՝ $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ բաղադրությամբ:

Ամոնիակատի բյուրեղացման սկզբի և փոխանակման ռեակցիայի վերջանալու միջև գոյություն ունի մի միջանկյալ մարզ, որտեղ բարձր լուծելիության պատճառով պինդ ֆազ չի բյուրեղանում. այդ մարզում սխեմային կազմված է միայն հեղուկ ֆազից:

Ամոնիակատի բյուրեղացման մարզում պղնձի լուծելիությունը փոքրանում է ինչպես ջերմաստիճանն իջեցնելու, այնպես էլ հեղուկ ֆազում ամոնիակի կոնցենտրացիան մեծացնելու հետ:

Այդ եղանակով ամոնիակի օգնությամբ կարելի է լուծույթներից ամբողջությամբ արտաբերել պղնձի սուլֆատը:

Ուսումնասիրված են հիմնային աղերի թերմիկ, բյուրեղ-օպտիկական,

սինթեզին-ֆազային հատկությունները: Ամոնիակատի թերմիկ ուսումնասիրությունը ցույց է տալիս, որ այն քայքայվում է աստիճանական ձևով, մինչև CuSO_4 -ը: Նրա համեմատական կալունությունը ցույց տալու նպատակով ուսումնասիրված է նաև ամոնիակատի հողմահարումը ինչպես օդում, այնպես էլ խիտ ծծմբական թթվի ներկայությամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Bouzat, Ann. Chem. Phys. 29, 7, 356 (1903).
2. R. Kape, Ann. Chim. Phys. 72, 265 (1839).
3. D. W. Horn, Am. Chem. J. 32, 253 (1904); 38, 476 (1907).
4. F. Ephraim, Ber. 52, 940 (1919).
5. A. Predvoditslew, A. Wilt, Z. phys. Chem. 132, 47 (1928).
6. H. M. Dawson, McCras, J. Chem. Soc. 79, 496, 1072 (1901).
7. A. Mottola, Chimica (Milan), 4, 422 (1949).
8. A. K. Bhattacharya, A. K. Dey, Current Sci (India). 14, 69 (1945).
9. Գ. Գ. Սրազով, Ա. Կ. Կիրակոսյան, Изв. СФХА 22, 255 (1953).
10. Գ. Գ. Սրազով, Ա. Կ. Կիրակոսյան, Մ. Ն. Լյաշենկո, Изв. СФХА 27, 315 (1956).
11. Գ. Գ. Սրազով, Ա. Կ. Կիրակոսյան, ДАН СССР, 106, 289 (1956).
12. Գ. Գ. Սրազով, Ա. Կ. Կիրակոսյան, Յ. Ը. Դալսթյան, ЖНХ, 2, 1094, 1105 (1957).
13. Գ. Գ. Սրազով, Ր. Շ. Մխիտարյան, Изв. АН АрмССР, СХН 10, 3 (1957).
14. Գ. Գ. Սրազով, Ա. Կ. Կիրակոսյան, Ր. Շ. Մխիտարյան, ДАН СССР, 114, (1957).