

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н. С. КУРНАКОВА

на правах рукописи

Б. Иманакунов

Исследование растворимости и твердых
фаз в четверной системе из сульфатов
никеля, натрия, алюминия и воды
в интервале 25—65°С

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научные руководители:
академик АН Киргизской ССР,
доктор химических наук, профессор
И. Г. Дружинин, доктор химических
наук *В. Г. Кузнецов*.

Москва 1960

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии наук СССР просит Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого совета или прислать свои отзывы.

О дне и времени защиты за 10 дней будет опубликовано в газете «Вечерняя Москва».

Защита предполагается в...

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Отделения химических наук АН СССР.

Дата рассылки автореферата.

Ученый секретарь ИОНХ

канд. хим. наук

М. А. Глушкова

Исследование гетерогенных равновесий и твердых фаз выполнялось в Институте химии АН Киргизской ССР.

Рентгенографическое изучение твердых фаз проводилось в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР,

Введение

Исследование систем, образованных солями, металлами, окислами и другими компонентами в науке и технике получило широкое признание. Изучение гетерогенных равновесий дает научную основу для понимания физико-химических процессов, связанных с образованием стабильных, метастабильных растворов, выделением чистых металлов, сплавов, солей, двойных соединений, а также фаз переменного состава. Полученные теоретические материалы по многим системам нашли достойное применение в практике.

По соляным системам в настоящее время накоплен богатый материал. Однако, имеются еще важные системы, которые нуждаются в дополнительном освещении. В качестве примера можно назвать систему из сульфатов никеля, натрия и алюминия.

Изучение этой системы помимо научного значения, связанного с характеристикой, различных гидратных форм и двойных солей— $\text{NiSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ интересно также и в практическом отношении при переработке заводских растворов и природных рассолов, содержащих эти соли. Поэтому для исследования была выбрана четверная система из сульфатов никеля, натрия, алюминия и воды: при $25-65^\circ$.

Выбор этой системы обусловлен еще и тем, что за последние годы на территории Киргизской ССР были найдены природные алюмосульфатные источники с большим содержанием в рассолах сульфата алюминия.

В этих рассолах также содержатся в небольших количествах сульфатные соли никеля, натрия, марганца, меди и ряда других редких элементов. Принимая во внимание, что со-

держение сульфатов алюминия, никеля и натрия в этих рас-
солях является преобладающим, их можно рассматривать как
водную четверную систему из сульфатов никеля, натрия и
алюминия.

В настоящей работе описывается материал по изучению
трех тройных и одной четверной системам:

- 1) $\text{NiSO}_4\text{---Na}_2\text{SO}_4\text{---H}_2\text{O}$
- 2) $\text{NiSO}_4\text{---Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{---H}_2\text{O}$
- 3) $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{---Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{---H}_2\text{O}$
- 4) $\text{NiSO}_4\text{---Na}_2\text{SO}_4\text{---Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{---H}_2\text{O}$

Система $\text{NiSO}_4\text{---Na}_2\text{SO}_4\text{---H}_2\text{O}$ изучалась Коппелем, Ветз-
лем, А и Г Бенратами. Эти исследователи ставили целью уста-
новить область образования двойной соли между этими ком-
понентами и изучали лишь составы эвтонических растворов.

Система $\text{NiSO}_4\text{---Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{---H}_2\text{O}$ исследовалась при 30°
Кавеном и Митчелем. Ими установлено, что в системе кри-
сталлизуются исходные компоненты; двойных солей и твердых
растворов не образуется. Смит эту систему изучил при 25° ,
пытаясь выяснить как влияют сульфатные соли никеля, меди,
железа на гидратную форму сульфата алюминия. Он пришел
к выводу, в отличие от Кавена и Митчеля, что сульфат алю-
миния выделяется в виде семнадцативодного гидрата, а не бо-
семнадцативодной соли.

Система $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{---Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{---H}_2\text{O}$ была объектом мн-гих
исследований. В ней отмечено образование двойной соли ти-
па квасцов. Однако, относительно состава и температурных
пределов образования алюмонатриевых квасцов до настояще-
го времени нет единого мнения. Так например, Аструку и Мус-
серон установили, что температурные пределы образования
алюмонатриевых квасцов лежат в интервале температур от
 11 до 39° . Выше 39° , по мнению этих авторов, существуют
только механические смеси составляющих компонентов.

Доббинс и Аддлестон утверждают, что алюмонатриевые
квасцы существуют в пределах температур 11° — 42°C . Позднее
изучение этой системы Доббинс и Томас повторили в присут-
ствии 10% серной кислоты. Они установили, что при 25° и 40°
образуются квасцы с 14 молекулами, а при 50° с шестью мо-
лекулами воды.

Четверная система $\text{NiSO}_4\text{---Na}_2\text{SO}_4\text{---Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{---H}_2\text{O}$ в ли-
тературе совершенно не освещена.

Методика исследования

Изучение тройных и четверной систем производилось изо-
термическим методом растворимости. Для создания изотерми-
ческих условий мы использовали водный термостат с ртутным

терморегулятором, в котором поддерживалась температура с точностью $\pm 0,05^\circ$. Для суждения об установившемся равновесии проводился контроль жидкой фазы химическим анализом. Равновесие считалось установленным, когда последние два, три анализа давали сходящиеся результаты. Твердая фаза контролировалась под микроскопом.

Отбор жидких и твердых фаз производился отсасыванием через стеклянный фильтр № 3, окруженный водяной рубашкой с целью поддержания температуры равной температуре термостата.

Химические анализы при определении состава жидкой и твердой фаз производились на ионы никеля, алюминия и сульфата.

Никель определялся весовым методом по А. А. Чугаеву осаждением его однопроцентным спиртовым раствором диметилглиоксина. Алюминий определялся в виде Al_2O_3 . Сульфат устанавливался весовым методом в виде $BaSO_4$.

Образующиеся твердые фазы как исходных компонентов, так и двойных соединений изучались методами физико-химического анализа. Для них были определены удельные веса, молекулярные объемы, получены кривые нагревания, проведены рентгенографические и кристаллооптические исследования.

Удельный вес твердых фаз исследовался пикнометрически в спирте, ацетоне, четыреххлористом углероде, бензole.

Кривые нагревания солей были сняты дифференциальным методом на регистрирующем пиromетре Н. С. Курнакова.

Показатели преломления кристаллов определялись иммерсионным методом.

Фазовый рентгеновский анализ проводился методом порошка на медном излучении с никелевым фильтром.

Тройные системы

Система $NiSO_4-Na_2SO_4-H_2O$ изучалась при 25° , 40° , 60° и 65° .

Изотермы характеризуются наличием трех ветвей, отвечающих кристаллизации исходных компонентов и двойного соединения из сульфатов никеля и натрия.

Лучи, связывающие составы растворов и твердых остатков сходятся в полюсах кристаллизации компонентов и никелевого астраханита.

Следует отметить, что на всех изученных изотермах при добавлении к насыщенному раствору сульфата натрия сернокислой соли никеля (в количестве до 5%) наблюдается увеличение растворимости сульфата натрия и кривая растворимости несколько изогнута вверх от оси абсцисс.

Данное явление, вероятно, объясняется образованием лег-

корастворимого комплекса, природу которого установить пока не удалось.

На основании полученных результатов исследований и литературных данных нами была построена политерма системы NiSO_4 — Na_2SO_4 — H_2O (рис. 1).

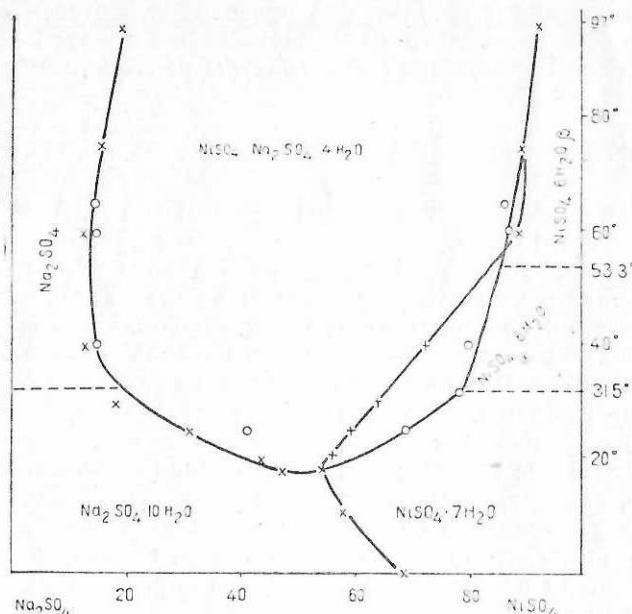


Рис. 1. Политерма растворимости системы
 NiSO_4 — Na_2SO_4 — H_2O при 0° — 97°

X—данные Коппеля, Ветзеля и А. Бенрата,
 О—наши данные.

Политерма состоит из шести полей: первое поле отвечает кристаллизации мирабилита. Выше $32,4^\circ$, относительно узкой полосой, располагается поле кристаллизации тенардита. Третье поле, простирающееся до $31,5^\circ$ соответствует выделению в твердую фазу семиводного сульфата никеля. Выше этой температуры лежит четвертое поле α -модификации шестиводного сульфата никеля, которое доходит до $53,3^\circ$. Выше $53,3^\circ$ располагается пятое поле, отвечающее кристаллизации β -модификации шестиводного сульфата никеля.

Шестое поле отвечает образованию в донной фазе двойного соединения из сульфатов никеля и натрия. Это поле с повышением температуры расширяется, что указывает на понижение растворимости двойной соли—никелевого астраханита.

Полученные нами данные, при низких температурах, осо-

бенно по составам эвтонических растворов, резко отличаются от имеющихся литературных сведений. Это расхождение, видимо, обусловлено тем, что предыдущие исследователи изучали часть изотерм и не всегда достигали устойчивого равновесия, на что в свое время указывал А. Бенрат.

Рентгенофазовый анализ показал, что донные осадки системы-мирабилит, семиводный сульфат никеля и α -модификации шестиводного сульфата никеля находятся в чистом состоянии и их состав хорошо совпадает с результатами химического анализа.

Из известных модификаций безводного сульфата натрия в системе из сульфата никеля и натрия выше 32,4°C кристаллизуется низкотемпературная модификация в форме тенардита.

Характерную рентгенограмму для β -модификации шестиводного сульфата никеля получить нам не удалось. Это, вероятно, объясняется тем, что β -фаза неустойчивая и при растирании в мелкий порошок превращается в α -модификацию, которая, видимо, при нагревании до 70° в атмосфере воздуха обратно в β -форму не переходит. К этому выводу также пришел Хаммел.

Рентгенограммы порошка никелевого астраханита в литературе отсутствуют. Имеется лишь указание Джильо, что он должен быть изоструктурен магниевому астраханиту. Сопоставление рентгенограмм по интенсивности линий и межплоскостным расстояниям никелевого астраханита с синтетическим магниевым астраханитом позволило установить их изоструктурность.

Препарат синтетического магниевого астраханита нам любезно был представлен И. С. Рассонской.

Система $\text{NiSO}_4\text{—Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{—H}_2\text{O}$ нами изучалась при 25, 40, 60 и 65°. Изотермы системы при всех этих температурах имеют две ветви с одной эвтонической точкой. Эти кривые отвечают кристаллизации исходных компонентов. Первая ветвь отвечает выделению в донную фазу, восемнадцативодного сульфата алюминия, а вторая—семиводного сульфата никеля при 25°, α -модификаций шестиводного сульфата никеля при 40° и β -модификации шестиводного сульфата никеля при 60 и 65°C.

На основании полученных данных была построена полигорида от 0° до 65° (рис. 2).

Полигорида диаграммы представлена четырьмя полями. Первое поле отвечает кристаллизации восемнадцативодного сульфата алюминия, второе поле — выделению в твердую

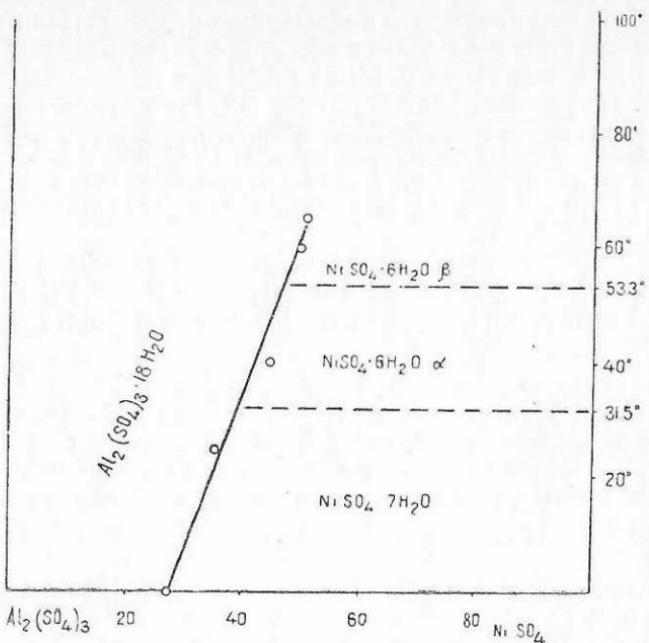


Рис. 2. Политерма растворимости системы
NiSO₄ — Al₂(SO₄)₃ — H₂O при 0°—65°.

фазу — семиводного сульфата никеля. Третье и четвертое поля относятся к выделению шестиводного сульфата никеля, соответственно α - β -модификации.

Следует отметить, что содержание сульфата алюминия в эвтонических растворах, при всех изученных нами температурах остается почти одинаковыми, тогда как содержание сульфата никеля с повышением температуры увеличивается.

Рентгенограммы порошка показывают, что сульфат алюминия при этих температурах выделяется из раствора в виде восемнадцативодного гидрата. Его состав хорошо совпадает с результатами химического анализа. Как видно из данных изотерм растворимости и рентгенофазового анализа при взаимодействии сульфатов никеля и алюминия в водной среде ни твердых растворов, ни двойных соединений не образуется.

Для системы Na₂SO₄—Al₂(SO₄)₃—H₂O изучались составы эвтонических растворов изотерм при 25—65° с целью установления области кристаллизации алюмонатриевых квасцов.

Алюмонаатриевые квасцы, образующиеся в системе, подвергались химическому и рентгенофазовому анализу.

Найденный нами состав квасцов с теоретическими данными не всегда согласуется. Такое расхождение, вероятно, объясняется присутствием в твердой фазе маточного раствора, который очень трудно отделяется при фильтрации от чистой соли; не исключена также возможность образования в системе твердых растворов между алюмонаатриевыми квасцами и сульфатом натрия.

Сопоставление рентгенограмм квасцов по значениям межплоскостных расстояний и относительной интенсивности линий показало, что несмотря на разную гидратность и переменное отношение сульфата натрия к сульфату алюминия, образующихся при разных температурах, в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$ выделяются фазы со структурой натриевых квасцов (кубическая примитивная решетка).

С целью выяснения влияния переменного состава на период ячейки нами были рассчитаны периоды кубической ячейки для квасцов — $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3:\text{H}_2\text{O}=1:1:19$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3:\text{H}_2\text{O}=1,5:1:26,7$.

Найденный параметр кубической решетки квасцов оказался равным $a=12,192 \text{ \AA}$, что совпадает с данными Липсона.

Таким образом, отклонение отношения $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ от 1:1 до 1,5:1, а также колебания в содержании воды в пределах от 19 до 26,7 молекул не влияют на изменение периода кубической решетки квасцов.

Четверная система при 25—65°

Исследование отдельных изотерм данной четверной системы нами выполнялось методом ионвариантных точек, подробно разработанного С. З. Макаровым, Г. С. Седельниковым и др.

Изотермы растворимости четверной системы при всех изученных температурах состоят из пяти полей.

Самое большое поле отвечает кристаллизации в твердой фазе алюмонаатриевых квасцов, что указывает на относительно низкую растворимость их по сравнению с остальными солями системы.

Поле кристаллизации двойной соли никелевого астраханита с повышением температуры резко увеличивается. Соответственно уменьшаются поля кристаллизации мирабилита и семиводного сульфата никеля. Третье поле соответствует выделению семиводного сульфата никеля и соответственно α и β -модификации шестиводного сульфата никеля. Четвертое поле отвечает выделению в твердую фазу мирабилита или тенардита в зависимости от температуры. Сульфат алюминия узкой полосой занимает пятое поле.

В целях наиболее наглядной характеристики данных по всем четырем изотермам произведено сопоставление на химической диаграмме изменения пределов кристаллизации отдельных твердых фаз в зависимости от температуры и получено пять кривых.

Первая кривая относится к кристаллизации квасцов. Вторая кривая отвечает выделению никелевого астраханита и имеет более крутой подъем, который обусловлен резким понижением растворимости двойной соли с повышением температуры.

Следующие две кривые характеризуются резким падением вниз, указывая на увеличение растворимости сульфатов никеля и натрия.

Кривая восемнадцативодного сульфата алюминия показывает непрерывное нарастание растворимости соли с повышением температуры.

По данным, изученных нами изотерм тройных систем и четверной системы была построена полигормическая диаграмма четверной системы в виде треугольной призмы (рис. 3).

Объемы, отвечающие кристаллизации исходных компонентов, с повышением температуры уменьшаются. Предельные же концентрации растворов, из которых кристаллизуются алюминатные квасцы и никелевый астраханит, заметно увеличиваются, указывая на относительное понижение растворимости этих двойных солей.

Рентгенограммы порошка никелевого астраханита дают такие же результаты, как и образцы, выделенные в системе $\text{NiSO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$.

Никелевый астраханит — $\text{NiSO}_4\cdot\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в физико-химическом отношении не изучен.

В литературе имеется лишь указание о химическом составе и гидратности никелевого астраханита. Поэтому, нами, была поставлена задача исследовать никелевый астраханит рентгенографическим, термографическим, кристаллооптическим методами, а также провести изучение удельного веса.

Удельный вес кристаллов изучался пикнометрически в спирте, ацетоне, бензоле и четыреххлористом углероде и оказался в среднем равным 2,467. Расчитаны удельные и молекулярные объемы, которые равняются: удельный объем — 0,4053; молекулярный объем — 149,49.

При кристаллооптических исследованиях было найдено, что двойная соль из сульфатов никеля и натрия ($\text{NiSO}_4\cdot\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) характеризуется следующими показателями преломления: $\text{Ng}=1,527$; $\text{Nm}=1,512$; $\text{Nr}=1,486$. Кривые нагревания никелевого астраханита, полученные на пирометре

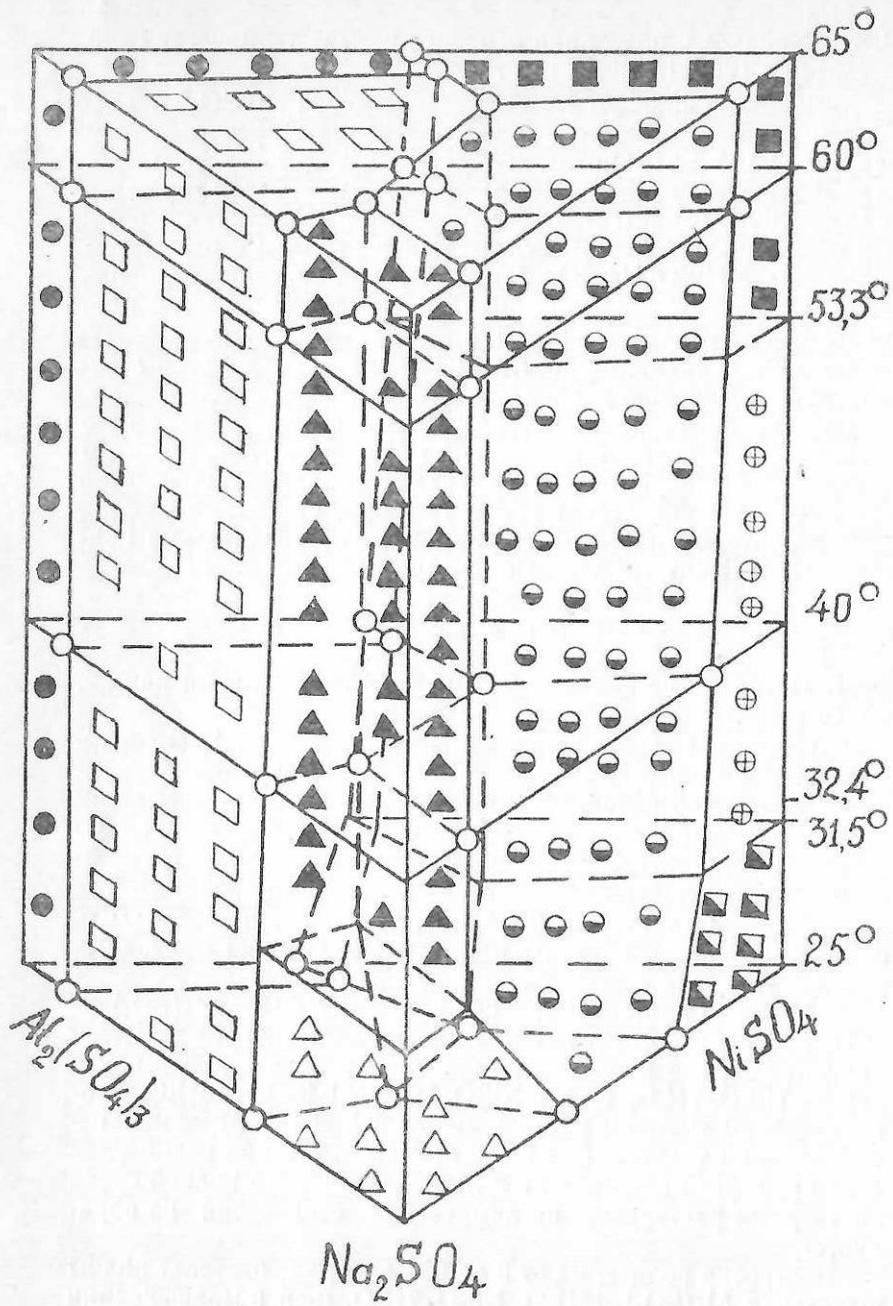


Рис. 3. Полимеры растворимости системы

$\text{NiSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$ при $25^\circ - 65^\circ$

\bullet - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; \square - $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; \triangle - $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;
 \blacktriangle - Na_2SO_4 ; \circ - $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; \blacksquare - $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; \oplus - $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
 \blacklozenge - $\beta - \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Н. С. Курнакова, позволили отметить четыре термических эффекта: при 168, 215, 495 и 692°.

Химические анализы на содержание ионов $\text{Ni}^{+}\text{SO}_4^{2-}$ и H_2O в препаратах никелевого астраханита после нагрева при температурах 168 и 215° позволяют утверждать, что при температуре 168° двойная соль теряет две молекулы воды превращаясь в двухводный гидрат. Второй эффект при 215° связан с потерей оставшихся двух молекул воды и переходом в безводную соль состава $\text{NiSO}_4\text{Na}_2\text{SO}_4$. Температурная остановка при 495, видимо, связана с полиморфным превращением безводной соли $\text{NiSO}_4\text{Na}_2\text{SO}_4$.

Четвертый эндотермический эффект лежит при 692° и соответствует плавлению двойной соли.

Сопоставление данных термического анализа никелевого астраханита с хорошо изученным магниевым астраханитом показало их полную аналогию. Такая аналогия магниевого астраханита с никелевым при нагревании связана, вероятно, с изоструктурностью этих соединений, что убедительно подтверждается рентгенофазовым методом.

Выводы

1. Изучены три тройные и одна четверная система при 25, 40, 60 и 65°.

2. Изотермы тройной системы $\text{NiSO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ характеризуются наличием трех ветвей, крайние из которых отвечают выделению исходных компонентов. Средние ветви изотерм отвечают кристаллизации в твердой фазе никелевого астраханита. Рентгенофазовым методом порошка установлена изоструктурность никелевого с магниевым астраханитом.

Построена политерма (0—97°C), позволяющая определить концентрационные пределы как кристаллизации исходных компонентов, так и выделения никелевого астраханита.

3. Изучены изотермы тройной системы $\text{NiSO}_4\text{--Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{--H}_2\text{O}$. Установлено, что при указанных температурах кристаллизуются только исходные компоненты в виде гидратных солей — $\text{NiSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, α - и $\beta\text{-NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Изотермическим методом растворимости и рентгенофазовым исследованием твердых фаз было показано, что при взаимодействии сульфата алюминия с сульфатом никеля в водной среде ни твердых растворов, ни химических соединений не образуется.

Построена политерма от 0 до 65°, которая отвечает полям выделения $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, α - и β -модификации $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

4. Рентгенограммы алюмонаатриевых квасцов, выделенных при 25, 40, 60° показали, что в системе Na_2SO_4 — $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ — H_2O образуется фаза с кристаллической структурой натриевых квасцов (кубическая примитивная решетка).

5. Четверная система NiSO_4 — Na_2SO_4 — $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ — H_2O изучена впервые.

Результаты исследований показывают, что в системе в температурном интервале от 25 до 65° выделяются из равновесных растворов исходные компоненты, а также двойные соли (квасцы и никелевый астраханит).

Построена полтерма четверной системы и определены границы полтермических объемов кристаллизации твердых фаз. С повышением температуры область кристаллизации никелевого астраханита увеличивается.

Установлено выделение из растворов в четверной системе никелевого астраханита как конгруэнтно растворимой двойной соли.

6. Найдено, что никелевый астраханит имеет следующие константы:

а) удельный вес 2,467;

б) кристаллы относятся к моноклинной сингонии и характеризуются следующими показателями преломления:

$N_p = 1,486$; $N_m = 1,512$; $N_g = 1,527$.

Термографические исследования позволили показать, что никелевый астраханит имеет четыре типичных термических эффекта, связанных:

а) с потерей первых двух молекул воды при 168°;

б) переходом в безводную соль при 215°;

в) полиморфным превращением при 495° и

г) плавлением безводной соли ($\text{NiSO}_4\text{Na}_2\text{SO}_4$) при 692°.

Основное содержание работы изложено в статьях

1. Б. Иманакунов. Химическое взаимодействие сульфата никеля с солями одно- и трехвалентных металлов. Научная юбилейная сессия, посвященная 40 летию Великой Октябрьской революции. Фрунзе, 1958.

2. Б. Иманакунов. Изотерма растворимости систем из сульфатов никеля, натрия и сульфатов никеля, алюминия при 25°C. Труды молодых научных работников Академии наук Кирг. ССР, 69—79, 1958.

3. И. Г. Дружинин, В. Г. Кузинцов, Б. Иманакунов. Полтерма системы из сульфатов никеля, алюминия, натрия и воды при 25—65° и твердые фазы. Известия Академии наук Кирг. ССР, серия естественных и технических наук (неорганическая химия), том 2, вып. 3, 25—49, 1960.

Сдано в набор 27/IV 1960 г. Подписано в печать 5/V 1960 г. Формат
бумаги 60×92¹/₁₆. Объем 1 п. л.

Д—05227

Тираж 200 экз.

Зак. 1130/3

Фрунзе, тип. АН Кирг. ССР