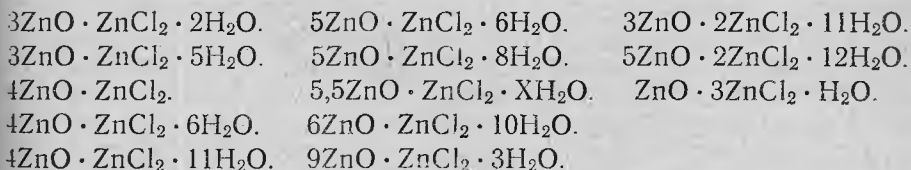


В. Ф. БОЙКО

## ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ОСНОВНЫХ ХЛОРИДОВ ЦИНКА

Литературные данные о химическом составе основных хлоридов цинка свидетельствуют о том, что этот вопрос являлся предметом многих исследований. Хлориды цинка имеют значительное практическое применение (получение пергамента, ситцепечатание, приготовление зубных цементов, паяние и др.), и при их изучении старались выяснить механизм этих процессов.

Однако большое разнообразие описанных в литературе соединений, представляющих собой основные хлориды цинка, указывает на то, что окончательного решения вопроса об их составе до настоящего времени не найдено. Для иллюстрации приведем некоторые данные о составе оксихлоридов, полученные Шиндлером, Кейном, Андре, Мейлом, Перро и другими исследователями, которые пользовались методами препаративной химии [1, 2]:



Более поздние исследования с помощью физико-химических методов анализа менее разнообразны. Так, Дрио [3], изучая кривые растворимости системы  $\text{ZnO}—\text{ZnCl}_2—\text{H}_2\text{O}$ , нашел только два оксихлорида состава:  $\text{ZnO} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  и  $4\text{ZnO} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Первое соединение получено путем растворения окиси цинка в хлоридах цинка высоких концентраций (выше 70%) при нагревании; второе — в менее концентрированных растворах. В последнем случае оксихлориды представляли собой аморфные тела.

Почти к тем же результатам пришел Фейткнехт [4], исследуя систему по методу Шрейнемакерса.

Он нашел два оксихлорида цинка состава  $\text{ZnO} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в растворах высоких концентраций и состава  $4\text{ZnO} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в разбавленных растворах.

Фридман [5] исследовал систему  $\text{ZnO}—\text{ZnCl}_2—\text{H}_2\text{O}$  тем же методом, что и Фейткнехт, но нашел только один оксихлорид цинка:  $\text{ZnO} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 1,6\text{H}_2\text{O}$ . Второй продукт, отвечающий составу  $3,4\text{ZnO} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 4,7\text{H}_2\text{O}$ , Фридман считает твердым раствором предельной концентрации.

Шукин [6], изучая процессы твердения зубных цементов, пришел к выводу, что продуктом твердения цемента Сюрсена является оксихлорид цинка, однако он не приводит его состава.

Уже из этого краткого обзора данных о составе оксихлоридов цин-

ка видно, насколько они разнообразны и противоречивы. Эту противоречивость результатов исследований можно объяснить тем, что изучаемые указанными авторами препараты представляли собой в большинстве случаев тонкодисперсные (аморфные) тела.

Как известно, тонкодисперсные твердые фазы обладают рядом специфических особенностей: большой сорбционной способностью при осаждении их из растворов, высокой степенью гидратации и др. При этом следует указать, что сорбционная способность тонкодисперсных фаз по отношению к компонентам, находящимся в системе, является величиной переменной. Она зависит от степени дисперсности и степени упорядоченности отдельных скоплений молекул. В свою очередь степень дисперсности и степень упорядоченности находятся в зависимости от способа получения препарата, концентрации исходных веществ, предварительной обработки, предшествующей анализу, возраста препарата, температуры опыта, давления и других факторов. От этих факторов зависит и степень гидратации.

Вследствие этих особенностей, присущих тонкодисперсным твердым фазам, определение химического состава последних сильно затрудняется. Задача во многих случаях не может быть правильно решена как методами химического анализа (препаративными), так и физико-химическими методами исследования. Объясняется это тем, что как один, так и другие методы не позволяют отдельно определить количество данного компонента системы, входящее в состав исследуемой твердой фазы стехиометрически, и количество того же компонента, связанного с твердой фазой сорбционными силами. То же самое можно сказать и о раздельном определении различных категорий воды: стехиометрически связанной, сорбированной, капиллярной, свободной и др.

Поскольку величина сорбции у тонкодисперсных твердых фаз переменная и зависит от многих факторов, то, естественно, при разных условиях опыта будут получаться разные данные о составе исследуемого препарата, что как раз и имело место у многих упомянутых выше авторов.

Не имея возможности преодолеть трудности, связанные с определением химического состава тонкодисперсных твердых фаз, многие исследователи пришли к выводу, что они представляют собой не индивидуальные химические соединения, а сложные смеси, состоящие из соединений разного состава.

Мы поставили задачу изучить вопрос об основных хлоридах цинка — продуктах гидролиза  $ZnCl_2$ , осаждающихся из растворов в тонкодисперсном состоянии, и если полученные продукты представляют собой индивидуальные химические соединения, то установить их состав.

Исследование проводилось по методу индифферентного компонента [7, 8], который позволяет дифференцированно определять содержание каждого компонента системы, входящее в состав соединения стехиометрически, и содержание этих же компонентов, адсорбированное на поверхности тонкодисперсных фаз.

Препарат № 1 был получен в результате растворения навески кристаллического  $ZnCl_2$  марки «чда» в таком количестве воды, чтобы получился 1%-ный раствор. Для получения препарата № 2 концентрированный раствор (75%) хлористого цинка плавленого фильтровался через стеклянную вату, а затем разбавлялся водой до получения 3%-ного раствора.

В процессе растворения в обоих случаях появлялся рыхлый хлопье-

Таблица 1

Данные анализа систем  $ZnO-ZnCl_2-H_2O$  — индифферентный компонент

№ опыта	Наименование систем	№ проб	Данные анализа, вес. %			Вычислено по данным анализа, вес. %			Величина предельной адсорбции, %	Возраст препарата, месяцы	Состав твердой фазы	
			жидкая фаза индиф. компонент, %	твердая фаза		ZnO	ZnCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O				
				индиф. компонент, %	ZnO							ZnCl <sub>2</sub>
1	$ZnO-ZnCl_2-H_2O-BaCl_2$	1	26,48	14,88	27,61	11,97	58,82	24,58	16,60	3,5	4	$4ZnO \cdot ZnCl_2 \cdot 5H_2O$
		2	22,31	13,22	27,42	11,50						
		3	18,58	11,34	27,19	11,34						
		4	12,84	8,10	28,84	12,11						
2	$ZnO-ZnCl_2-H_2O-NaCl$	1	23,82	11,44	32,26	13,65	58,98	24,71	16,24	1,2	6	$4ZnO \cdot ZnCl_2 \cdot 5H_2O$
		2	18,21	8,88	30,84	12,80						
		3	12,98	6,42	33,12	14,01						
		4	8,06	4,50	31,68	13,13						
3	$ZnO-ZnCl_2-H_2O-BaCl_2$	1	26,56	14,22	33,42	11,17	68,10	22,80	9,10	2,5	22	$5ZnO \cdot ZnCl_2 \cdot 3H_2O$
		2	22,27	10,50	38,78	13,02						
		3	18,63	9,29	38,17	13,08						
		4	12,91	6,80	38,26	12,85						

видный осадок, медленно оседающий на дно сосуда. Спустя двое суток после осветления раствора уплотнившиеся осадки отделялись фильтрованием через фарфоровую воронку при разрежении, затем для более полного удаления маточного раствора отжимались прессованием.

После этого препараты промывались растворами веществ, которые были взяты в качестве индифферентных компонентов: препарат № 1 10%-ным раствором  $\text{BaCl}_2$ , а препарат № 2 10%-ным раствором  $\text{NaCl}$ . Промывание производилось декантацией на протяжении двух месяцев.

В первую неделю промывная жидкость сменялась через каждые два часа, а в последующее время — два раза в сутки. Все операции по получению препаратов, обработка, а также последующие анализы выполнялись при комнатной температуре — 20—22°C.

Отмытые препараты помещались в предварительно приготовленные растворы индифферентных компонентов разных концентраций: препарат № 1 в растворы  $\text{BaCl}_2$ , а препарат № 2 в растворы  $\text{NaCl}$ . Приготовленные пробы выдерживались до установления сорбционного равновесия, после чего подвергались анализу. Препарат № 1 выдерживался два месяца, а препарат № 2 — четыре месяца.

Для анализа из каждой пробы брались одновременно навески жидкой фазы и навески остатка, т. е. твердой фазы вместе с пропитывающей ее и приставшей к ней частью жидкой фазы. В жидких фазах определялось содержание индифферентного компонента (в системе  $\text{ZnO—ZnCl}_2\text{—H}_2\text{O—BaCl}_2$  — содержание  $\text{BaCl}_2$ , а в системе  $\text{ZnO—ZnCl}_2\text{—H}_2\text{O—NaCl}$  — содержание  $\text{NaCl}$ ).

Кроме того, в жидкой фазе определялось содержание  $\text{ZnO}$ . Однако количество его оказалось столь незначительным (0,06—0,08%), что в данном случае его можно не принимать во внимание. В твердых фазах определялось содержание  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , а также индифферентных компонентов, соответственно  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{NaCl}$ . Определение бария производилось весовым методом — осаждением его в виде  $\text{BaSO}_4$ . Содержание хлора определялось в виде  $\text{AgCl}$ , а содержание цинка — в виде цинкаммонийфосфата, а также в виде окиси цинка. При расчете данных анализа найденное количество  $\text{BaSO}_4$  пересчитывалось на  $\text{BaCl}_2$ , избыток хлора рассчитывался на  $\text{ZnCl}_2$ , а избыток цинка — на  $\text{ZnO}$ . Хлористый натрий в системе  $\text{ZnO—ZnCl}_2\text{—H}_2\text{O—NaCl}$  определялся в растворе после отделения цинка в виде  $\text{ZnS}$  путем выпаривания и дальнейшего его просушивания. Данные анализов приведены в табл. 1.

По данным анализа строились диаграммы «состав—состояние—концентрация», представляющие собой ортогональные проекции на горизонтальную и вертикальную плоскость пространственной фигуры — прямоугольного тетраэдра [8]. На диаграмме системы  $\text{ZnO—ZnCl}_2\text{—H}_2\text{O—BaCl}_2$  на верхнюю часть ее (плоскость  $OXY$ , рис. 1) наносились точки, отвечающие процентному содержанию индифферентного компонента —  $\text{BaCl}_2$  в жидкой фазе, и точки, выражающие процентное содержание  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{ZnO}$  в твердой фазе. Через точки состава жидких и твердых фаз проводились прямые до пересечения их между собой (точка  $E_1$ ). Пересечение прямых состава «остатков» в одной точке свидетельствует о том, что в исследуемой системе достигнута величина практически предельной адсорбции индифферентного компонента —  $\text{BaCl}_2$ . Эта величина достигает 3,5% и показывает, что степень дисперсности исследуемого препарата высокая. Одна общая точка пересечения прямых состава остатков (точка  $E_1$ ) отвечает тому случаю, когда в системе твердой фа-

зой является индивидуальное соединение определенного состава. На нижнюю часть диаграммы (плоскость  $OXZ$ ) наносились точки, соответствующие процентному содержанию  $ZnO$  и  $ZnCl_2$  в твердой фазе (содержание  $ZnO$  и  $ZnCl_2$  в жидкой фазе практически равно нулю). Из точки  $O$  — начала координат, через точки состава «остатков» проводилась прямая до пересечения ее в точке  $E_2$  с прямой, проведенной пунктиром из точки  $E_1$  параллельно оси ординат. Координаты точек  $E_1$  и  $E_2$  отвечают содержанию  $ZnO$ ,  $ZnCl_2$  и  $BaCl_2$  в исследуемой твердой фазе.

Для нахождения истинного состава твердой фазы из точки  $U$ , отвечающей 100% индифферентного компонента, через точку  $E_1$  проводят прямую до пересечения ее с осью абсцисс в точке  $M$ . Из точки  $M$  опускают перпендикуляр до пересечения его с прямой, проведенной из начала координат через точку  $E_2$ , в точке  $E$ . Координаты точки  $E$  и выражают истинное содержание двух компонентов ( $ZnO$  и  $ZnCl_2$ ) в исследуемой твердой фазе. Содержание третьего компонента воды находят по разности, вычитая из 100% сумму процентного содержания двух найденных компонентов. Кроме графического способа, состав твердой фазы можно вычислить путем расчета по данным анализа [8]. Найденный графическим способом и вычисленный путем аналитического расчета состав твердой фазы в системе  $ZnO-ZnCl_2-H_2O-BaCl_2$  отвечает химической формуле  $4ZnO \cdot ZnCl_2 \cdot 5H_2O$ .

В системе  $ZnO-ZnCl_2-H_2O-NaCl$  твердая фаза (препарат № 2) оказалась того же состава. Диаграмма «состав — состояние — концентрация» по внешнему виду анало-

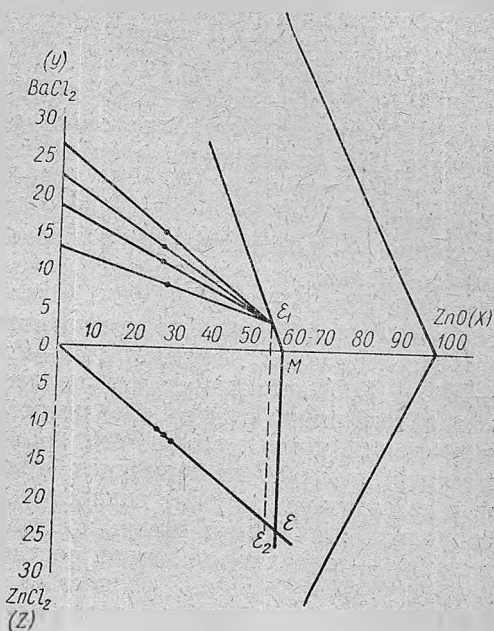


Рис. 1. Состав твердой фазы в системе  $ZnO - ZnCl_2 - H_2O - BaCl_2$ .

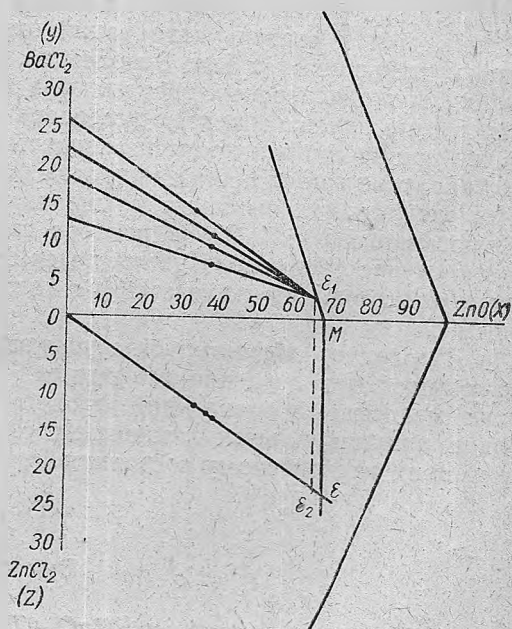


Рис. 2. Состав твердой фазы в системе.

гична приведенной для системы  $ZnO-ZnCl_2-H_2O-BaCl_2$  и отличается только значением координат фигуративных точек. Величина практически предельной адсорбции индифферентного компонента  $NaCl$  меньше, чем  $BaCl_2$ . Она составляет 1,2%. Состав твердой фазы отвечает формуле  $4ZnO \cdot ZnCl_2 \cdot 5H_2O$ .

Система  $ZnO-ZnCl_2-H_2O-BaCl_2$ , где твердой фазой был препарат № 1, исследовалась повторно через полтора года после первого анализа. Все аналитические определения производились теми же методами, что и при первом опыте. Данные анализа приведены в табл. 1. По данным анализа была построена диаграмма (рис. 2) «состав — состояние — концентрация» и проведен аналитический расчет. Состав твердой фазы в исследованной системе уже был другой: он отвечал формуле  $5ZnO \cdot ZnCl_2 \cdot 3H_2O$ . Величина практически предельной адсорбции индифферентного компонента  $BaCl_2$  оказалась равной 2,47%.

Исследование систем  $ZnO-ZnCl_2-H_2O-BaCl_2$  и  $ZnO-ZnCl_2-H_2O-NaCl$  показывает, что твердая фаза в них состоит из окиси цинка, хлористого цинка и воды. Сходимость данных анализа препаратов (№ 1 и 2) разной концентрации (1% и 3%), разного возраста (4 месяца и 6 месяцев) при разных веществах, примененных в качестве индифферентных компонентов, служит доказательством, что исследованные продукты гидролиза хлористого цинка представляют собой индивидуальное соединение — оксихлорид цинка, состав которого можно выразить формулой  $4ZnO \cdot ZnCl_2 \cdot 5H_2O$ . Существование оксихлорида такого состава подтверждается и другими исследователями [4].

Повторный анализ препарата № 1 в системе  $ZnO-ZnCl_2-H_2O-BaCl_2$ , произведенный через восемнадцать месяцев, после первого анализа, показывает, что оксихлорид цинка медленно подвергается процессу «старения». При этом уменьшается степень дисперсности твердой фазы, которая характеризуется изменением величины практически предельной адсорбции индифферентного компонента  $BaCl_2$  с 3,5% до 2,47%. Изменяется и степень гидратации оксихлорида: количество гидратной воды уменьшается с 5 до 3 молей на 1 моль  $ZnCl_2$ . Уменьшение гидратации тонкодисперсных твердых фаз в процессе старения наблюдалось нами и на других объектах исследования [9, 10]. Отщепление гидратной воды при этом происходит не непрерывно, а скачкообразно, аналогично дегидратации коллоидных гидратов окислов [11, 12]. Кроме того, старение оксихлорида вызывает также изменение его химического состава. Отношение  $ZnO : ZnCl_2$  за полтора года изменилось от 4 : 1 до 5 : 1. В этом случае оксихлорид цинка ведет себя аналогично ранее исследованным оксихлоридам железа [13], а также другим тонкодисперсным твердым фазам [14].

Последнее обстоятельство указывает на то, что изменения, наблюдающиеся при старении тонкодисперсных фаз, можно рассматривать, как медленно протекающий процесс последовательного образования ряда индивидуальных химических соединений на пути движения этих фаз к их равновесному состоянию.

### Выводы

1. Исследованы системы  $ZnO-ZnCl_2-H_2O-BaCl_2$  и  $ZnO-ZnCl_2-H_2O-NaCl$  с тонкодисперсными твердыми фазами — продуктами гид-

ролиза  $ZnCl_2$  разной концентрации и разного возраста препарата (4,6 и 22 месяцев).

2. Установлен химический состав продуктов гидролиза хлористого цинка; он может быть выражен формулами:  $4 ZnO \cdot ZnCl_2 \cdot 5 H_2O$  и  $5 ZnO \cdot ZnCl_2 \cdot 3 H_2O$ .

3. Установлено, что процесс старения оксихлорида цинка сопровождается не только его дегидратацией, но также изменением химического состава.

4. На примере данного исследования показано, как при помощи метода индифферентного компонента преодолеваются трудности при решении вопроса о химическом составе тонкодисперсных твердых фаз в многокомпонентных системах.

#### Литература

- [1] Gmelin. Handbuch der anorg. Chem., 4, 7, Heidelberg, 1911. [2] J. W. Mellor. Comprehensive Treatise on Inorg. and Theoret. Chem., 4, London, 1946, 170. [3] M. Driot. Compt. rend., 150, 22 (1910). [4] W. Feiknecht. Helv., 21, 3, 46 (1933). Г. Б. Фридман. ЖОХ, 9, 1958 (1939). [6] А. А. Шукин. Укр. хим. ж., 4, 2, 52 (1929). [7] П. Т. Данильченко. Изв. Крымск. пед. ин-та, 12, 5 (1947). [8] В. Ф. Бойко. ЖФХ, 32, 1, 34 (1958). [9] В. Ф. Бойко. ЖФХ, 32, 2, 270 (1958). [10] В. Ф. Бойко. В сб.: Химия боратов. Рига, 1953, 105. [11] П. Т. Данильченко. Изв. Крымск. пед. ин-та, 13, 13 (1949). [12] Е. И. Колесникова. Изв. Крымск. пед. ин-та, 14, 39 (1957). [13] В. Ф. Бойко. ЖОХ, 25, 1250 (1955). [14] В. Ф. Бойко. ЖНХ, 2, 422 (1957).