

ӘОЖ 544.015.3
МРНТИ 31.15.37

ҚҰРАМЫНДА ТЕМІР (III) ЖӘНЕ ЦИРКОНИЙ (IV) СУЛЬФАТТАРЫ БАР ҮШТІК СУЛЫ ЖҮЙЕНІҢ 35°C-ДЕГІ ИЗОТЕРМИЯЛЫҚ ЕРІГІШТІГІН ЗЕРТТЕУ

СЕЙТБЕКОВА Г.А., НУРЛЫБАЕВА А.Н., ШОЛАҚ Ә., ҚАЛМАХАНОВА М.С.,
ҚАНТАРБАЕВА С.М., КУЛБАЕВА Д.А., ҚҰЛМАХАНБЕТОВА А.Ш.

М.Х. Дулати атындағы Тараз мемлекеттік университеті

Аңдатпа: Изотермиялық ерігіштік әдісімен « $Fe_2(SO_4)_3 - Zr(SO_4)_2 - H_2O$ » үштік жүйесі 35°C-де зерттелінді. Жүйе сулы ортада темір сульфаты мен цирконий сульфатының химиялық өзара әрекеттесуі нәтижесінде құрамдары $Fe_2(SO_4)_3 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 10H_2O$ және $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3Zr(SO_4)_2 \cdot 21H_2O$ жаңа қосылыстардың түзілуімен сипатталады.

Түйінді сөздер: үштік жүйе, изотермиялық ерігіштік, темір сульфаты, цирконий сульфаты

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РАСТВОРИМОСТИ ТРОЙНОЙ ВОДНОЙ СИСТЕМЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ СУЛЬФАТЫ ЖЕЛЕЗА (III) И ЦИРКОНИЯ (IV) ПРИ 35°C

Аннотация: Методом изотермической растворимости исследована тройная система « $Fe_2(SO_4)_3 - Zr(SO_4)_2 - H_2O$ » при 35°C. Система характеризуется химическим взаимодействием между сульфатом железа и сульфатом циркония в водной среде с образованием новых соединений составов $Fe_2(SO_4)_3 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 10H_2O$ и $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3Zr(SO_4)_2 \cdot 21H_2O$.

Ключевые слова: тройная система, изотермическая растворимость, сульфат железа, сульфат циркония, жидкая фаза

STUDY OF ISOTHERMAL SOLUBILITY AT 35°C OF A TERNARY AQUEOUS SYSTEM CONTAINING IRON (III) AND ZIRCONIUM (IV) SULFATES

Abstract: « $Fe_2(SO_4)_3 - Zr(SO_4)_2 - H_2O$ » system has been investigated by the method of isothermal solubility at 35°C. The system is characterized by chemical interaction of iron sulphate with zirconium sulphate in water solution by forming new compounds with structure $Fe_2(SO_4)_3 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 10H_2O$ and $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3Zr(SO_4)_2 \cdot 21H_2O$.

Key words: ternary system, isothermal solubility, ferrous sulfate, zirconium sulfate, liquid phase

Қазіргі кезеңде еліміздің экономикалық және әлеуметтік дамуының маңызды факторлары өндірісті кеңейту, жоғары ұтымды технологиялық үрдістерді пайдалану және халық тұтынатын тауарлардың сапасын жақсарту болып табылады.

Бүгінгі таңда өндірістен шығарылатын өнімдерге жоғары талаптар қойылады және

бұл кездейсоқ емес. Ел Президентінің алға қойған ауқымды міндеті – бәсекеге қабілетті мемлекеттердің қатарына кіру, осыған орай әрбір тауар өндірушіні өз өнімінің бәсекеге қабілеттілігі туралы ойлануға мәжбүр етеді. Былғары өнеркәсібі халықтың былғарыдан жасалған бұйымдарына деген сұранысын қанағаттандыруда үлкен рөл атқарады.

Былғары өндірісінің өзекті мәселелерінің бірі дәстүрлі тері шикізатын ұтымды пайдалану, сонымен қатар олардың жаңа түрлерін іздестіру болып табылады.

Әлемде өндірілетін былғары бұйымдарының 90%-дан астамы хромның (III) қосылыстарымен иленеді, өйткені қазіргі уақытта олар тек сапалы, жылуға төзімді былғары алуды қамтамасыз етеді. Дегенмен, дәстүрлі илеу кезінде жалпы хромның жоғалуы 50% құрайды, бұл оның ұтымсыз пайдаланылуына әкеліп соғады және қоршаған ортаға айтарлықтай зиян келтіреді.

Бұл мәселелер мен хром қоры тапшылығының артуы теріні илеудің баламалы нұсқаларын жасауды немесе былғары өндірісінің қолданыстағы технологиясын жетілдіруді қажет етеді.

Илеу былғары өндірісінің ең негізгі үрдісі, сондықтан илегіш заттардың ассортиментін кеңейту былғары сапасын жоғарылатудың негізгі факторларының бірі болып табылады.

Былғары технологиясын дамытудың негізгі бағыттарының бірі тапшы және улы хром қосылыстарын пайдалануды едәуір азайта отырып, қоршаған ортаны былғары өндірісінің хромқұрамды қалдықтарының зиянды әсерінен тиімді қорғауды қамтамасыз етуге мүмкіндік беретін цирконий (IV), титан (IV), алюминий (III) және темір (III) қосылыстарының негізінде алынған кешенді минералды илегіштерді қолдану болып табылады [1].

Д.И. Менделеевтің периодтық жүйесіндегі d-элементтерінің иондық радиустарын, зарядтарын, орталық иондарының поляризациялық қасиеттерін ескере отырып, темір (III) және цирконий (IV) тұздары негізіндегі көпкомпонентті сульфатты жүйеде кешентүзілуді зерттеуді қарастырған абзал.

Жұмыстың мақсаты: « $Fe_2(SO_4)_3 - Zr(SO_4)_2 - H_2O$ » жүйесінің 35°C-дегі изотермиялық ерігіштігін зерттеу, ерігіштік диаграммасы негізінде қосылыстардың кристалдану аймағын анықтау болып табылады.

Тәжірибелік бөлім

«Темір сульфаты-цирконий сульфаты-су» үштік жүйесіндегі ерігіштік 35°C температурада изотермиялық көлденең қима әдісімен анықталды [2]. Ерітінділерді термостаттау жылытқышы бар U 10 C термостат көмегімен жүзеге асырылды. Температураны ұстап тұру дәлдігі $\pm 0,2^\circ C$ болды.

$Fe_2(SO_4)_3 - Zr(SO_4)_2 - H_2O$ жүйесінде сұйық және қатты фазалар арасындағы тепе-теңдікті және қаныққан ерітінділердің құрамын анықтауда профессор Ф.В. Мерцлин ұсынған қию әдісі қолданылды [2]. Оның мәні зерттелінетін компоненттерден дайындалған сұйық фазалар тепе-теңдігі қоспалардың қандай да бір қасиетін берілген температурада анықтап және соның негізінде құрам-қасиет графигін тұрғызу болып табылады. Функционалды қисықта сынық нүктелері бойынша қаныққан ерітінділердің құрамы және шекті нода жатады. Сондықтан, қию әдісі тепе-теңдіктегі фазаның химиялық құрамын айқындауды талап етпейді. Сұйық фазалардың физикалық қасиетін анықтау ретінде сыну көрсеткіші алынды. Сыну көрсеткіші УРЛ рефрактометрінде 35°C-де ± 0.0002 дәлдікпен өлшенді.

Композицияны көрсету үшін үштік жүйелер әдетте концентрация деп аталатын теңқабырғалы үшбұрыш қолданылды [3]. О, В, С шындары $H_2O(O)$, $Fe_2(SO_4)_3(B)$ және $Zr(SO_4)_2(C)$ таза компоненттеріне сәйкес келеді. Үшбұрыштың әрбір жағы 100 тең бөлікке бөлінген. О - В, В - С және - С екілік жүйелерінің құрамы ОВ ($Fe_2(SO_4)_3 - H_2O$), ВС ($Fe_2(SO_4)_3 - Zr(SO_4)_2$) және ОС ($Zr(SO_4)_2 - H_2O$) қабырғаларындағы нүктелермен, ал үштік жүйелер ОВС тең қабырғалы үшбұрыштың ішіндегі F нүктелерімен бейнеленеді. Үшкомпонентті жүйе құрамын үшбұрышты диаграмма көмегімен анықтаудың Гиббс-Розебом әдісі қолданылды [3].

$Fe_2(SO_4)_3 - Zr(SO_4)_2 - H_2O$ жүйесінде қаныққан ерітінділердің және олармен тепе-теңдікте болатын қатты фазалардың құрамын анықтау үшін 14 қию бойынша заттар қоспасы дайындалды. Әр қиюдағы қаныққан ерітінділердің құрамы «сыну көрсеткіші -

құрам» графигіндегі сыну нүктелері бойынша анықталды. Бастапқы компоненттер ретінде маркалары «химиялық таза» $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ және дистилденген су пайдаланылды. Темір (III) сульфаты наонагидраты және цирконий (IV) сульфаты тетрагидраты құрамындағы кристаллогидраттар тұзсыз суға қайта есептелінді.

Алдымен темір (III) сульфаты (40,0 салмақтық %) мен цирконий (IV) сульфатының (41,5 салмақтық %) $35^\circ C$ -дегі судағы ерігіштігі анықталды.

Темір сульфаты және су қоспасына, құрамының өсуіне қарай цирконий сульфаты қосылып, 8 қию және цирконий сульфаты-су қоспасына темір сульфаты қосылған 7 қию

зерттелінді. Осылайша дайындалған қоспа 48 сағат бойы бөлме температурасында ұсталынды. Сонан кейін $35^\circ C$ -де 7-8 сағатқа термостатқа жайғастырылды. Термостаттағы температура контактылы термометрдің көмегімен $\pm 1^\circ C$ дәлдікке келтірілді. Қоспалар үздіксіз араластырылды және тепе-теңдік орнағаннан кейін сыну көрсеткішін анықтау үшін сұйық фазалардан сынама алынды. Үш рет сыну көрсеткіші өлшеніп, орташа мәні алынды. Жүйедегі тепе-теңдік 3 тәуліктен кейін орнықты. Жүйедегі тепе-теңдіктің орнағаны сұйық фазалардың сыну көрсеткішінің тұрақты болуынан байқалды (1-4 кестелер).

1 кесте – I қию. 5% темір (III) сульфатында цирконий (IV) сульфатының ерігендегі сыну көрсеткішінің мәндері

№	C, %	Үлгі өлшендісі, г $Zr(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$	n _{орташа}
1	5%	0,2095	1,3540
2	10%	0,4423	1,3620
3	15%	0,7024	1,3710
4	20%	0,9951	1,3790
5	25%	1,3268	1,3880
6	30%	1,7059	1,3960
7	35%	2,1434	1,4050
8	40%	2,6537	1,4020
9	45%	3,2568	1,4020
10	50%	3,9806	1,4020
11	55%	4,8652	1,4020
12	60%	5,9709	1,4020
13	65%	7,3926	1,4020

2 кесте – II қию. 10% темір (III) сульфатында цирконий (IV) сульфатының ерігендегі сыну көрсеткішінің мәндері

№	C, %	Үлгі өлшендісі, г $Zr(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$	n _{орташа}
1	5%	0,2203	1,3660
2	10%	0,4651	1,3745
3	15%	0,7387	1,3830
4	20%	1,0466	1,3920
5	25%	1,3955	1,4005
6	30%	1,7942	1,4095
7	35%	2,2542	1,4100
8	40%	2,7909	1,4100
9	45%	3,4253	1,4100
10	50%	4,1854	1,4100
11	55%	5,1168	1,4100
12	60%	6,2797	1,4100

3 кесте – I қию. 5% цирконий (IV) сульфатында темір (III) сульфатының ерігендегі сыну көрсеткішінің мәндері

№	C, %	Үлгі өлшендісі, г $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$n_{\text{орташа}}$
1	5%	0,2349	1,3540
2	10%	0,4963	1,3665
3	15%	0,7882	1,3780
4	20%	1,1166	1,3900
5	25%	1,4888	1,4020
6	30%	1,9142	1,4130
7	35%	2,4051	1,4130
8	40%	2,9777	1,4130
9	45%	3,6545	1,4130
10	50%	4,4666	1,4130
11	55%	5,4592	1,4130
12	60%	6,6999	1,4130

4 кесте – II қию. 10% цирконий (IV) сульфатында темір (III) сульфатының ерігендегі сыну көрсеткішінің мәндері

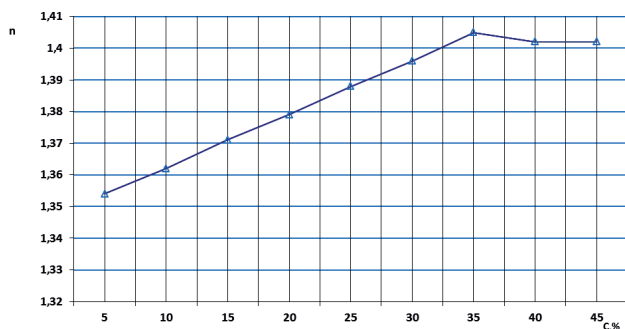
№	C, %	Үлгі өлшендісі, г $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$n_{\text{орташа}}$
1	5%	0,2437	1,3510
2	10%	0,5146	1,3650
3	15%	0,8172	1,3810
4	20%	1,1579	1,3950
5	25%	1,5439	1,4070
6	30%	1,9851	1,4185
7	35%	2,4941	1,4183
8	40%	3,0879	1,4183
9	45%	3,7897	1,4183
10	50%	4,6319	1,4185
11	55%	5,6612	1,4183
12	60%	6,9478	1,4183
13	65%	8,6021	1,4183

Зерттеу нәтижесінде алынған осы көрсеткіштердің өзгеруі көрнекті болуы үшін график түрінде 1-4 суреттерде келтірілген.

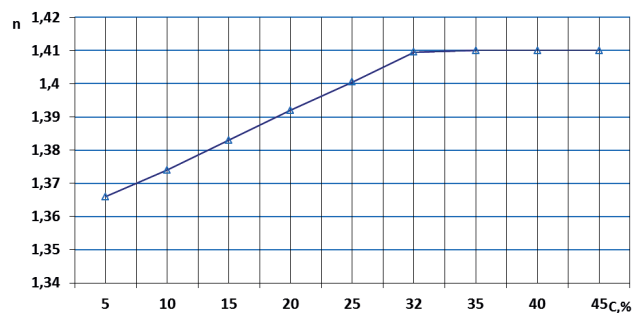
Осы «сыну көрсеткіші-құрам» функционалды қисығы құрылып, одан ноада жатқан қаныққан ерітінділердің құрамы мен нүктелері анықталып, Гиббс-Розебом диаграммасына салынды. Зерттелген жүйедегі алынған изотермиялық ерігіштіктің мәліметтері 5-суретте және 4-кестеде келтірілген.

Ерігіштік диаграммасындағы $\text{Ov}_1\text{E}_1\text{E}_2\text{E}_3\text{c}_1$ – аймағы темір және цирконий сульфаттарының қанықпаған сулы ерітінділерінен тұратын гомогенді жүйедегі тепе-теңдікті сипаттайды.

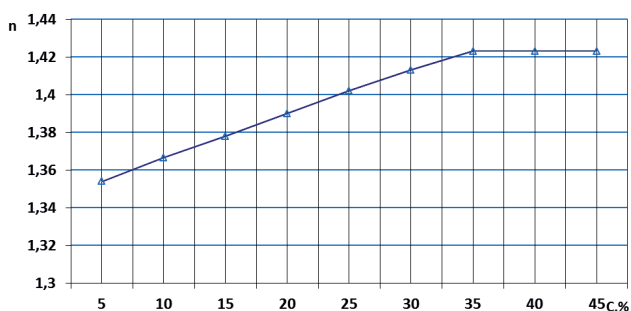
Тең қабырғалы үшбұрыштың ОВ қабырғасындағы v_1 нүктесі темір сульфатының (сусыз құрғақ тұзға есептегендегі) судағы ерігіштігін сипаттайды, яғни темір сульфатының 35°C-тағы судағы ерігіштігі 40,0%.



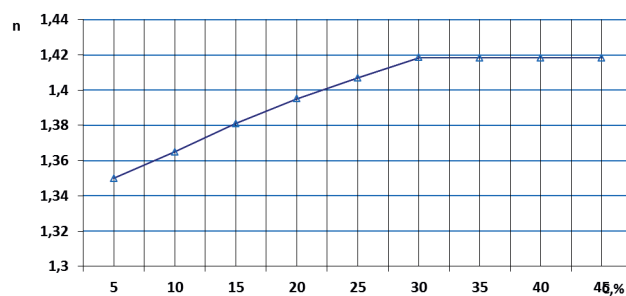
1 сурет – I қию. 5% темір (III) сульфатында цирконий (IV) сульфатының ерігендегі сыну көрсеткішінің ерітінді концентрациясына тәуелділік графигі



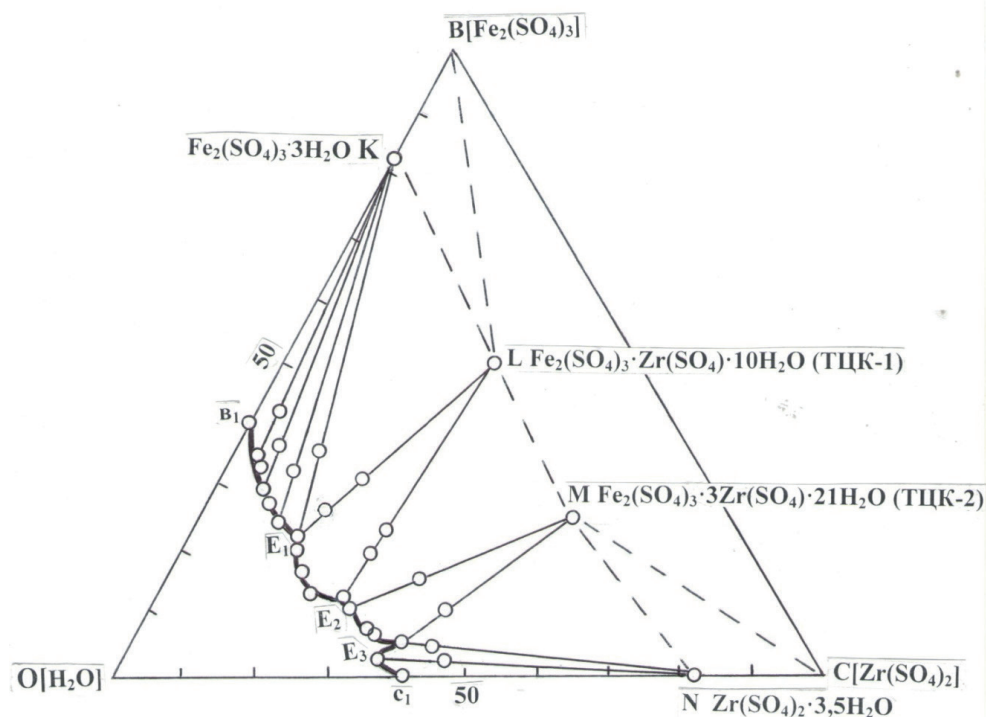
2 сурет – II қию. 10% темір (III) сульфатында цирконий (IV) сульфатының ерігендегі сыну көрсеткішінің ерітінді концентрациясына тәуелділік графигі



3 сурет – I қию. 5% цирконий (IV) сульфатында темір (III) сульфатының ерігендегі сыну көрсеткішінің ерітінді концентрациясына тәуелділік графигі



4 сурет – II қию. 10% цирконий (IV) сульфатында темір (III) сульфатының ерігендегі сыну көрсеткішінің ерітінді концентрациясына тәуелділік графигі



5 сурет – « $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Zr}(\text{SO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$ » жүйесінің ерігіштік диаграммасы, $t = 35^\circ\text{C}$

E_1 – нүктесі қаныққан темір сульфатының кристаллогидраты $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$ (L) мен $Fe_2(SO_4)_3 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 10H_2O$ (E_1) құрамындағы гетерополиядролы темірцирконий қосылысының қаныққан ерітінділерінің құрамын сипаттайды. E_2 – нүктесі $Fe_2(SO_4)_3 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 10H_2O$ (ТЦК-1) (E_1) және $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3Zr(SO_4)_2 \cdot 21H_2O$ (ТЦК-2) (E_1) құрамды екі гетерополиядролы

темірцирконий қосылыстарының кристалдарымен қаныққан ерітінділерінің құрамын айқындайды. Тең қабырғалы үшбұрыштың ОС қабырғасындағы c_1 нүктесі цирконий сульфатының судағы ерігіштігін (тұзсыз суға қайта есептелгендегі) сипаттайды, яғни цирконий сульфатының 35°C-дегі судағы ерігіштігі 41,5%.

5 кесте – $Fe_2(SO_4)_3 - Zr(SO_4)_2 - H_2O$ жүйесіндегі қаныққан ерітінділер мен қатты фазалар құрамы. $t=35^\circ C$

№	Қаныққан ерітіндінің құрамы, масс. %			Қатты фазалар құрамы
	$Fe_2(SO_4)_3$	$Zr(SO_4)_2$	H_2O	
1	40,0	0,0	60,0	$Fe_2(SO_4)_3$
2	35,0	4,0	61,0	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$
3	33,5	4,5	62,0	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$
4	29,0	7,0	64,0	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$
5	27,0	9,5	63,5	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$
6	24,5	11,5	64,0	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$
7	22,5	15,5	62,0	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O; Fe_2(SO_4)_3 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 10H_2O$
8	20,5	16,0	63,5	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 10H_2O$
9	16,0	19,0	65,0	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 10H_2O$
10	13,5	21,5	65,0	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 10H_2O$
11	12,0	26,5	61,5	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 10H_2O;$ $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3Zr(SO_4)_2 \cdot 21H_2O$
12	10,5	28,0	61,5	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3Zr(SO_4)_2 \cdot 21H_2O$
13	7,0	32,0	61,0	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3Zr(SO_4)_2 \cdot 21H_2O$
14	5,5	33,5	61,0	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3Zr(SO_4)_2 \cdot 21H_2O$
15	5,0	38,5	56,5	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3Zr(SO_4)_2 \cdot 21H_2O; Zr(SO_4)_2 \cdot 3,5H_2O$
16	2,5	38,6	58,9	$Zr(SO_4)_2 \cdot 3,5H_2O$
14	0	41,5	58,5	$Zr(SO_4)_2$

Зерттелініп отырған жүйенің ерігіштік изотермасы төрт тармақтан тұрады: v_1E_1 тармағы - темір сульфатының қаныққан ерітіндісінен түзілген $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$ кристаллогидратының кристалдану қисығы; E_1E_2 тармақ – құрамы $Fe_2(SO_4)_3 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 10H_2O$ (ТЦК-1) қосылысқа; E_2E_3 тармақ – екінші қосылыстың құрамы $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3Zr(SO_4)_2 \cdot 21H_2O$ (ТЦК-2) кристалдануына және E_2c_1 тармағы – $Zr(SO_4)_2 \cdot 3,5H_2O$ кристаллогидратының кристалдануына сәйкес келеді.

v_1E_1K -аймағы қаныққан ерітіндіден және темір сульфаты кристаллогидраты кристалдарынан тұратын гетерогенді жүйедегі тепе-теңдікті сипаттайды;

E_1LE_2 -аймағы қаныққан ерітіндімен және $Fe_2(SO_4)_3 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 10H_2O$ (ТЦК-1) құрамды кешенді қосылыстың кристалдары арасындағы тепе-теңдікке сәйкес келеді; E_2ME_3 -аймағы қаныққан ерітіндімен және $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3Zr(SO_4)_2 \cdot 21H_2O$ (ТЦК-2) құрамды кешенді қосылыстың кристалдары арасындағы тепе-теңдікке сәйкес келеді; E_3c_1N - аймағы қаныққан ерітіндімен және $Zr(SO_4)_2 \cdot 3,5H_2O$ кристаллогидратының арасындағы тепе-теңдікті сипаттайды.

Ерігіштік изотермасындағы KE_1L - аймағы екі фазаның кристалдануына сәйкес келеді: темір сульфатының кристаллогидраты және гетерополиядролы темірцирконий ке-

шені (ТЦК-1); LE_2M – аймағында гетерополиядролы ТЦК-1 және ТЦК-2 кешендері; ME_3N аймағында - гетерополиядролы темірцирконий кешені (ТЦК-2) және цирконий сульфаты кристаллогидраты кристалданады.

Жүргізілген зерттеудің нәтижесінде қарастырылып отырған жүйеде бастапқы компоненттердің өзара химиялық әрекеттесуінің нәтижесінде $Fe_2(SO_4)_3 \cdot Zr(SO_4) \cdot 10H_2O$ және $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3Zr(SO_4) \cdot 21H_2O$ құрамдағы гетерополиядролы темірцирконий кешенді қосылыстары түзілетінін көруге болады. Кестеден

құрамы 1:1:10 (темір сульфаты : цирконий сульфаты : су) қосылыстың концентрленген ерітінділерінің шегі мынадай компоненттердің: $Fe_2(SO_4)_3$ – 12,0%-дан 25,5%-ға дейін, $Zr(SO_4)_2$ - 15,5%-дан 26,5%-ға дейін; ал құрамы 1:3:21 (темір сульфаты : цирконий сульфаты : су) қосылысы $Fe_2(SO_4)_3$ – 5,0%-дан 12,0%-ға, $Zr(SO_4)_2$ - 26,5%-дан 38,5%-ға дейінгі ерітінділерден түзілетіндігі байқалды.

Олай болса, диаграммадан көрініп тұрғандай, түзілген екі қосылыста инконгруэнтті болып табылады.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

1. Сейтбекова Г.А., Нурлыбаева А.Н., Қожамқұлова А.С., Төлеген С.Б., Құлмаханбетова А.Ш. Былғары өндірісіндегі кешенді минералды илегіштердің күйін және қолданылуын талдау. "Innovative Processes Management in the Context of Education and Science Modernization": Materials of the II International Scientific-Practical Conference. In two volumes. Volume I – Munich, Germany: Regional Academy of Management, 2020. – 378 p. p.322.
2. Мерцлин Р.В., Никурашина Н.И., Дьякова Л.В. Приложение метода сечений к исследованию изотерм различных водно-солевых систем. // Физико-химическое исследование свойств простых и комплексных соединений РЗЭ и тройных систем с различным взаимодействием компонентов. Под. ред. Р.В. Мерцлина. - Саратов, 1968.-С. 35-37.
3. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. - М., Наука, 1976. - 502 с.