ПОЛИТЕРМА РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ Na_2SO_4 - $CuSO_4$ - H_2O

Бабасодиков Ш,
Докторант, Ташкентский химико-технологический институт
Юнусова М,
Докторант, Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан
Кучаров Б.Х,
д.т.н., доцент, Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан
Эркаев А.У,
д.т.н., профессор, Ташкентский химико-технологический институт
Закиров Б.С,
д.т.н, профессор, Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан.

Аннотация: В данной статьи приведены данные по растворимости сложной водно-солевой системы на основе сульфатов натрия и меди в водной среде. На основании политерм боковых бинарных систем и внутренних разрезов построена политермическая диаграмма растворимости системы Na_2SO_4 - $CuSO_4$ - H_2O при температурах, равных от –4,10 до 40ºС, на которой разграничены поля кристаллизации льда, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, Na_2SO_4, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ нового соединения состава $Na_2SO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 2H_2O$. Соединение выделено в индивидуальном состоянии и идентифицировано методами химического и физико-химического анализов.

Ключевые слова: Система, бинарная система, тройная система компонент, сульфат меди, сульфат натрия, вода, кристаллизация, растворимость, микроэлемент.

Abstract: This article presents data on the solubility of the complex water-salt system based on sodium and copper sulfates in aqueous media. Based on the polytherms of the lateral binary systems and internal cross-sections, a polythermal solubility diagram of the Na_2SO_4 - $CuSO_4$ - H_2O system at temperatures from -4.10 to 40°C was constructed, on which the crystallization fields of the ice, $Na_2SO_4 \cdot 10H2O$, Na_2SO_4, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ of a new compound with the composition Na2SO4·CuSO4·2H2O were delineated. The compound was isolated in an individual state and identified by chemical and physicochemical analysis methods.

Keywords: System, binary system, triple system component, copper sulfate, sodium sulfate, water, crystallization, solubility, microelement.

Annotatsiya: Ushbu maqolada natriy va mis sulfatlari asosidagi murakkab suv-tuz tizimining suvli muhitda eruvchanligi to‘g‘risidagi ma’lumotlar keltirilgan. Yon

ISSN 3030-3907

binar tizimlar va ichki kesimlar politermalariga asoslanib, -4,10°C dan 40°C gacha bo‘lgan haroratlarda Na_2SO_4 - $CuSO_4$ - H_2O tizimining eruvchanlik politermik diagrammasi tuzildi. Bu diagrammada muz, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, Na_2SO_4, $CuSO4 \cdot 5H_2O$ va yangi aniqlangan $Na_2SO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 2H_2O$ tarkibli birikmaning kristallanish maydonlari ajratib ko‘rsatildi. Yangi birikma alohida holda ajratib olinib, kimyoviy va fizik-kimyoviy tahlil usullari yordamida identifikatsiya qilindi.
Kalit so‘zlar: Tizim, binar tizim, uch komponentli tizim, mis sulfat, natriy sulfat, suv, kristallanish, eruvchanlik, mikroelement.

Введение.

Обеспечение устойчивого и полноценного питания растущего населения является одной из ключевых задач сельского хозяйства и науки. Существенную роль в этом играет содержание микроэлементов в почвах и растениях. Дефицит микроэлементов представляет собой глобальную проблему, отрицательно влияющую как на урожайность сельскохозяйственных культур, так и на их пищевую ценность [1, 2].

Среди микроэлементов особое значение имеет медь (Cu). Она входит в состав ферментов, участвующих в фотосинтезе, дыхании и антиоксидантной защите растений [3]. Дефицит меди приводит к снижению активности ферментативных процессов, накоплению растворимых углеводов и аминокислот, а также повышенной восприимчивости растений к грибковым и бактериальным заболеваниям [4, 5]. В агрохимии медь широко используется в виде сульфата меди ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), который применяется как источник микроэлемента и как фунгицид [6].

Другим важным компонентом является сульфат натрия (Na_2SO_4), который встречается в природных водах, входит в состав солевых отложений и сопутствует многим технологическим процессам, связанным с производством удобрений и микроудобрений [7]. При совместном присутствии сульфата меди и сульфата натрия, возможно, образование двойных солей, обладающих новыми физико-химическими свойствами. Изучение растворимости таких систем необходимо как для понимания их фазовых равновесий, так и для разработки новых агрохимических композиций [8, 9].

Настоящая работа является продолжением наших исследований фазовых равновесий в многокомпонентных системах, содержащих сульфат меди. Ранее была изучена система $C_{10}H_{12}N_2O_8Na_4$–$CuSO_4$–H_2O, в которой установлено образование хелатного соединения Cu-EDTA, а кристаллизация сульфата натрия не наблюдалась вследствие его высокой растворимости [10]. В связи с этим особый интерес представляет исследование системы Na_2SO_4–$CuSO_4$–H_2O, позволяющей выявить условия образования двойных сульфатов

ISSN 3030-3907

и определить их устойчивость и данная система является составной частью сложной взаимной системы $C_{10}H_{12}N_2O_8Na_4 + CuSO_4 \rightarrow C_{10}H_{12}CuN_2Na_2O_8 + Na_2SO_4$ обосновывающий процесс получения хелатных мед содержащих комплексных удобрений.

Материалы и методы. Изучение фазовых равновесий в физико-химических системах проводили с использованием визуально-политермического метода растворимости [11].

Сущность метода заключается в фиксации температуры образования первых кристаллов при медленном охлаждении раствора и температуры их полного растворения при нагревании, сопровождаемом непрерывным перемешиванием. Такой подход позволяет установить границы кристаллизации и построить политермические кривые растворимости.

Экспериментальные исследования выполняли с применением прибора для определения растворимости. В качестве вспомогательных элементов использовали герметизирующую пробку, стеклянную мешалку и термометр с ценой деления 0,1 °C. Для обеспечения равномерного охлаждения пробирку с исследуемым раствором помещали во внешнюю защитную пробирку (муфту), находящуюся в охлаждающей смеси. Нагрев осуществляли через теплопередачу от внешнего источника, а для глубокого охлаждения применяли сосуды Дьюара с жидким азотом.

Для идентификации твёрдых фаз применяли комплекс физических и физико-химических методов анализа, а в частности:

Сканирующую электронную микроскопию с энергодисперсионной спектроскопией (СЭМ-ЭДС) использовали для изучения морфологии образцов и определения их элементного состава. ИК-спектроскопия позволила установить характерные колебания функциональных групп и подтвердить структуру соединений. Рентгенофлуоресцентный анализ (XRF) применяли для уточнения качественного и количественного содержания элементов.

Результаты и обсуждение. Для выяснения поведения сульфата натрия и сульфата меди при их совместном присутствии нами исследована растворимость в системе сульфат натрия – сульфат меди - вода. Бинарные системы Na_2SO_4 - H_2O и $CuSO_4$ - H_2O входящая в состав данной тройной системы, изучена рядом авторов [12, 13], полученные наши данные хорошо согласуются.

Для тройной системы Na_2SO_4 - $CuSO_4$ - H_2O исследовано шесть внутренних разрезов. Из них I-III проведены со стороны сульфат меди-вода к вершине сульфата натрия, а IV- VI – со стороны сульфат натрия – вода к вершине сульфата меди. На основании политерм боковых бинарных систем

ISSN 3030-3907

и внутренних разрезов построена политермическая диаграмма растворимости системы Na_2SO_4 - $CuSO_4$ - H_2O при температурах, равных от –4,10 до 40ºС, на которой разграничены поля кристаллизации льда, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, Na_2SO_4, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ нового соединения состава $Na_2SO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 2H_2O$ (Рис. 1).

Указанные поля сходятся в трех тройных нонвариантных точках совместного существования трех различных твердых фаз. Для этих точек определены составы равновесного раствора и соответствующие им температуры кристаллизации (Таблица). На политермической диаграмме состояния нанесены изотермические кривые растворимости при температурах, равных: 0; 10; 20; 30; 40^0С.

Для уточнения координат узловых нонвариантных точек системы построены ее проекции на соответствующие водные стороны концентрационного треугольника.

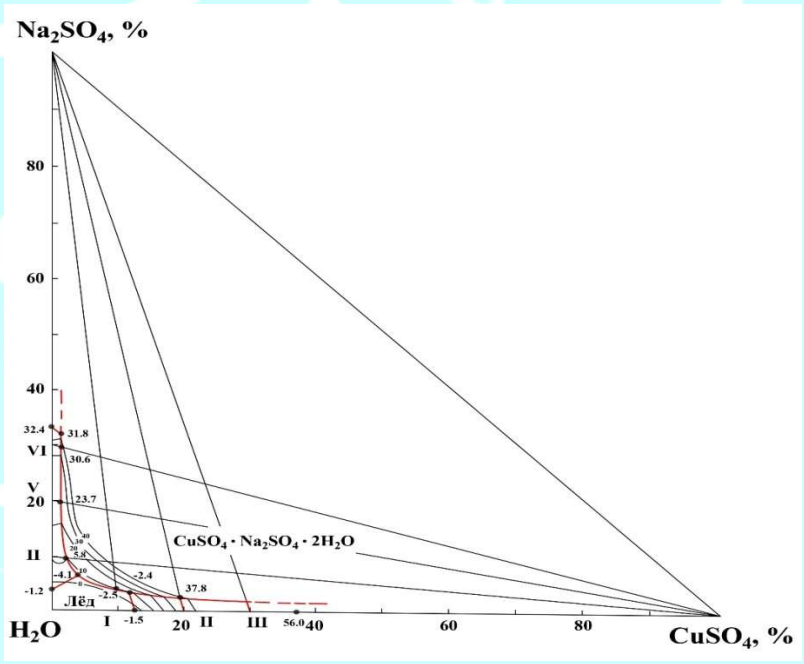


Рис. 1. Политермическая диаграмма растворимости системы Na_2SO_4 - $CuSO_4$ - H_2O.

Из результатов исследования системы Na_2SO_4 - $CuSO_4$ - H_2O видно, что в ней в качестве новой фазы происходит образование соединения состава $Na_2SO_4 \bullet CuSO_4 \cdot 2H_2O$. Минимальная концентрация сульфата меди, вызывающая образование в системе соединения – 1,2%, а сульфата натрия – 2,4%.

Наибольший объем на диаграмме занимает поле кристаллизации образованного нового соединения, что указывает на малую растворимость относительно других компонентов системы, а поле кристаллизации остальных компонентов системы незначительное.

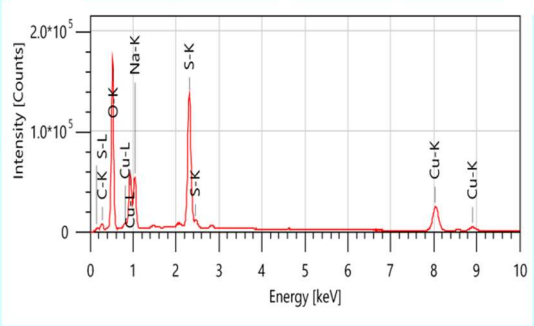
ISSN 3030-3907

Соединение выделено в индивидуальном состоянии и идентифицировано методами химического и физико-химического анализов. Химический анализ дал следующие результаты: найдено,%: Cu – 19,62; Na_2 – 13,92; SO_4 – 59,3. Для Na_2SO_4•$CuSO_4$•$2H_2O$ вычислено, в %: Cu – 19,88; Na_2 – 14,38; SO_4 – 60,1.

Таблица 1

Двойные и тройные узловые точки системы Na_2SO_4 - $CuSO_4$ - H_2O

Состав жидкой фракции			Темп. Крист., °C	Твердая фаза
Na_2SO_4	$CuSO_4$	H_2O		
-	12,3	87,7	-1,5	Лёд + $CuSO_4·5H_2O$
3,2	11,6	85,2	-2,4	Лёд + $CuSO_4·5H_2O$ + $Na_2SO_4·CuSO_4·2H_2O$
2,4	19,4	78,2	37,8	$CuSO_4·5H_2O$ + $Na_2SO_4·CuSO_4·2H_2O$
4,0	-	96,0	-1,2	Лёд + Na_2SO_4
6,1	3,9	90,0	-4,1	Лёд + Na_2SO_4 + $Na_2SO_4·CuSO_4·2H_2O$
33,2	-	66,8	32,4	Na_2SO_4
32,0	1,6	66,4	31,8	Na_2SO_4 + $Na_2SO_4·CuSO_4·2H_2O$
29,7	1,4	68,9	30,6	Na_2SO_4 + $Na_2SO_4·CuSO_4·2H_2O$
19,8	1,2	79,0	23,7	Na_2SO_4 + $Na_2SO_4·CuSO_4·2H_2O$
9,5	2,5	88,0	5,8	Na_2SO_4 + $Na_2SO_4·CuSO_4·2H_2O$
-	36,9	63,1	56,0	$CuSO_4·5H_2O$



Element	Line	Mass%	Atom%
C	K	7.45±0.04	13.26±0.06
O	K	44.59±0.07	59.63±0.09
Na	K	9.89±0.03	9.21±0.03
S	K	15.36±0.03	10.25±0.02
Cu	K	22.71±0.07	7.65±0.02
Total		100.00	100.00
Spc_004			Fitting ratio 0.0207

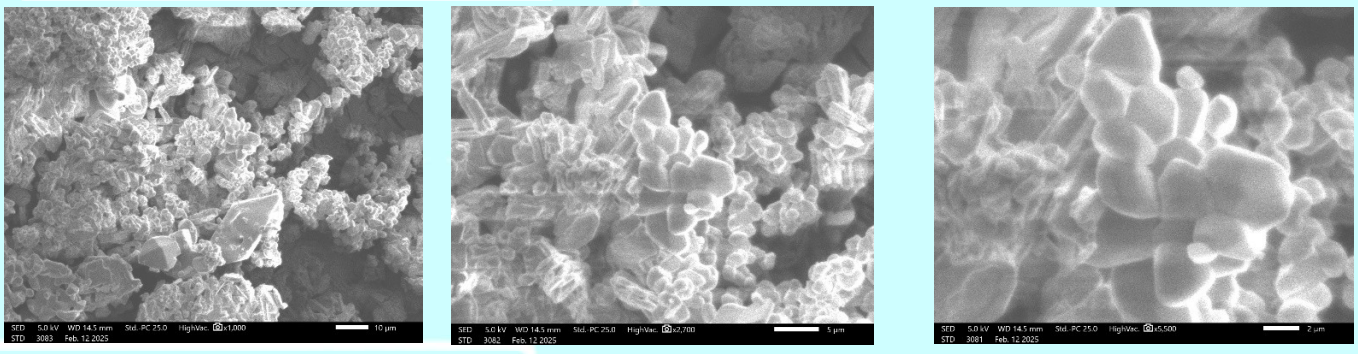


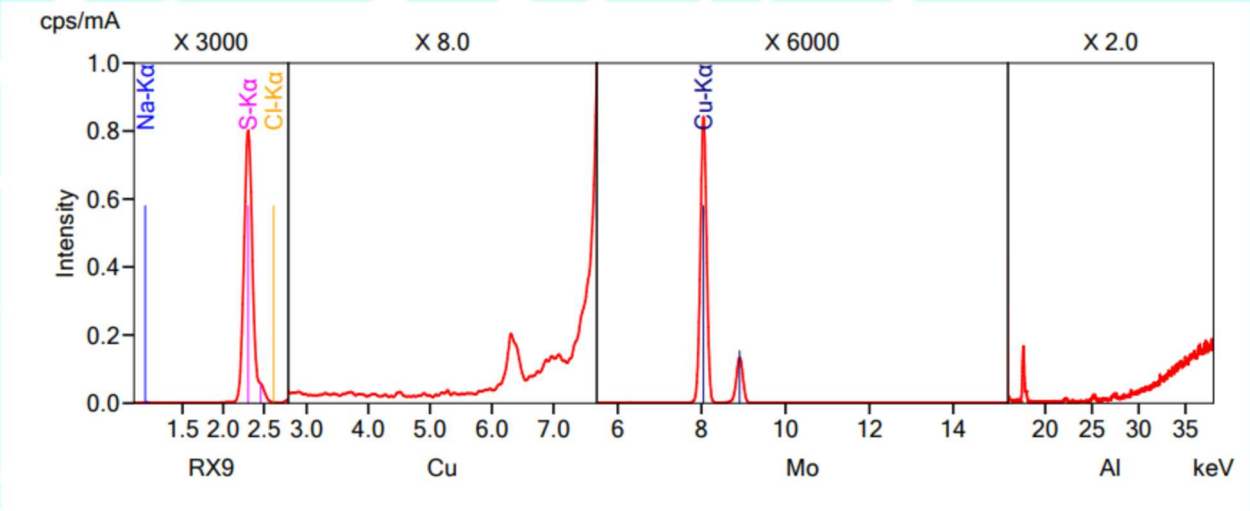
Рис. 2. СЭМ-ЭДС анализ $Na_2SO_4·CuSO_4·2H_2O$

По результатам ЭДС установлено, что образец состоит преимущественно из меди, серы, натрия и кислорода, что соответствует предполагаемой стехиометрии соединения $Na_2SO_4·CuSO_4·2H_2O$. Массовые

ISSN 3030-3907

доли элементов составляют: Cu – 22,7%, S – 15,4%, Na – 9,9% и O – 44,6%. Наличие углерода (7,5%) связано, по-видимому, с подложкой и остаточными органическими примесями. Полученное соотношение элементов подтверждает образование двойного сульфата меди и натрия, а не механической смеси исходных солей.

Морфологические исследования (Рис. 3) показали, что образованная новая фаза кристаллизуется в виде хорошо оформленных таблитчатых и призматических кристаллов размером от нескольких до десятков микрометров. Кристаллы характеризуются относительно ровной поверхностью, склонностью к агрегации и образованию плотных конгломератов.



No.	Component	Result	Unit	Stat. Err.	LLD	LLQ
1	Cl	0.002	mass%	0.0001	<0.0001	0.0002
2	Na	12.66	mass%	0.0200	0.0453	0.136
3	S	17.66	mass%	0.0010	0.0006	0.0018
4	Cu	17.50	mass%	0.0025	<0.0001	0.0002

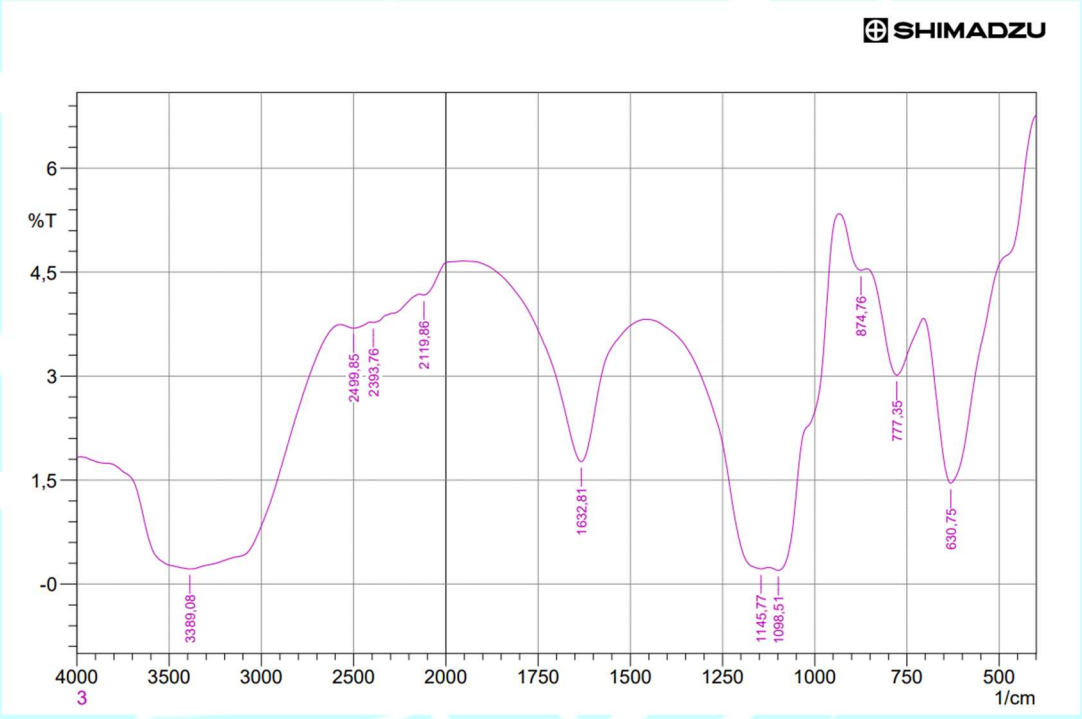
Рис. 3. Рентгенофлуоресцентный анализ $Na_2SO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 2H_2O$

Для подтверждения элементного состава новой кристаллической фазы проведён рентгенофлуоресцентный анализ (XRF). Установлено, что образец содержит меди – 17,5%, серу – 17,7% и натрий – 12,7%. Соотношение элементов соответствует предполагаемой формуле $Na_2SO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 2H_2O$. Следовое содержание хлора (0,002) связано с примесями и не оказывает влияния на фазовый состав. Полученные данные согласуются с результатами СЭМ-ЭДС и подтверждают образование двойной соли меди и натрия.

ИК-спектр исследованного соединения (Рис. 4) характеризуется широкой полосой в области 3389 $см^{-1}$ и пиком при 1633 $см^{-1}$, которые соответствуют валентным и деформационным колебаниям молекул воды. В области 1145–630 $см^{-1}$ наблюдается интенсивные полосы, относящиеся к

ISSN 3030-3907

валентным и деформационным колебаниям сульфат-ионов SO_4^{2-}. Наличие как сульфатных групп, так и кристаллизационной воды подтверждает формирование двойной соли сульфата меди и натрия состава $Na_2SO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 2H_2O$.



No.	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	630,75	1,4576	3,0793	704,05	399,28	449,6817	55,6965
2	777,35	3,0144	1,1564	858,36	705,01	221,4292	9,9023
3	874,76	4,5272	0,1871	933,59	859,32	97,8618	0,8212
4	1098,51	0,1992	0,7406	1124,55	934,55	360,0903	10,319
5	1145,77	0,2202	0,2399	1455,35	1125,51	594,4275	6,3104
6	1632,81	1,7663	2,3524	1953,01	1456,32	727,3311	44,8129
7	2119,86	4,17	0,0684	2142,04	1953,97	254,8012	0,5504
8	2393,76	3,7727	0,0339	2411,12	2143,01	376,4233	0,9913
9	2499,85	3,6913	0,0692	2572,19	2412,09	228,7947	0,7276
10	3389,08	0,2187	2,2337	3836,58	2573,15	2627,062	615,3567

Рис. 4. ИК-спектроскопия $Na_2SO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 2H_2O$

Заключение. Таким образом, визуально-политермическим методом изучена растворимость компонентов в системе Na_2SO_4 - $CuSO_4$ - H_2O. Установлено, что в ней в качестве новой фазы происходит образование соединения состава $Na_2SO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 2H_2O$, минимальная концентрация сульфата меди, вызывающая образование в системе соединения – 1,2%, а сульфата натрия – 2,4%. Соединение выделено в кристаллическом виде и идентифицировано методами химического и физико-химического анализов. Из результатов физико-химического анализа установлено, что все три независимых метода взаимно согласуются и подтверждают образование самостоятельной кристаллической фазы $Na_2SO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 2H_2O$. Полученные результаты гармонируют с данными политермической диаграммы растворимости (наличие собственного поля кристаллизации и тройных точек) и дополняют общую картину фазовых равновесий в системе Na_2SO_4–$CuSO_4$–H_2O.

ISSN 3030-3907

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Марковский Л.Я., Третьяков Ю.Д. Химия и технология микроудобрений. – М.: Химия, 1981. – 312 с.
2. Marschner H. Mineral Nutrition of Higher Plants. – 3rd ed. – London: Academic Press, 2012. – 651 p.
3. Hänsch R., Mendel R.R. Physiological functions of mineral micronutrients (Cu, Zn, Fe, Mn, Mo, B, Cl) // Current Opinion in Plant Biology. – 2009. – Vol. 12. – P. 259–266.
4. Broadley M.R., White P.J., Hammond J.P., Zelko I., Lux A. Function of nutrients: micronutrients // Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants. – 3rd ed. – London: Academic Press, 2012. – P. 191–248.
5. Alloway B.J. Copper in Soils and Plants. – London: Academic Press, 1990. – 380 p.
6. FAO/WHO. Copper as an Essential Nutrient. Report of the Joint FAO/WHO Expert Consultation. – Geneva: FAO/WHO, 2004. – 48 p.
7. Linke W.F. Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds. – 4th ed. – Washington: American Chemical Society, 1965. – 1587 p.
8. Ушаков С.Н. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах. – М.: Наука, 1978. – 276 с.
9. Myerson A.S. Handbook of Industrial Crystallization. – 2nd ed. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 2002. – 736 p.
10. Бабасодиков Ш., Юнусова М., Кучаров Б.Х., Эркаев А.У., Закиров Б.С. Растворимость в системе $C_{10}H_{12}N_2O_8Na_4$–$CuSO_4$–H_2O // Узбекский химический журнал. – 2024. – №5. – С. 57–62.
11. Трунин А. С., Петрова Д. Г. Визуально-политермический метод. – Куйбышев: Куйбышевский политехнический институт, 1977. – 94 с.
12. Steiger M., Asmussen S. Crystallization of sodium sulfate phases in porous materials: The phase diagram Na_2SO_4–H_2O and the generation of stress // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 2008. — Vol. 72, № 17. — P. 4291-4306. — DOI: 10.1016/j.gca.2008.05.053
13. Höffler F., Steiger M. Thermodynamic properties of $CuSO_4$(aq) from 268 K to 377 K and phase equilibria in the $CuSO_4$–H_2O system // *Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly*. — 2018. — Vol. 149, № 2. — P. 369-379. — DOI: 10.1007/s00706-017-2068-8

ISSN 3030-3907