

С. В. Геворкян, Н. А. Гурович

О взаимодействии галлата натрия с серной кислотой

Гидроокись галлия является почти идеальным амфотерным соединением, в силу чего может образовать ряд кислых и основных солей. Фрике и Мейринг [1] титрованием хлорида галлия едким натром обнаружили образование моно-, ди- и тригаллатов натрия. Нами также были получены эти растворы и выделены в донную фазу различные твердые галлаты [2].

На образование основных солей хлоридов и сульфатов указывают Иванов-Эмви, Рабовик [3], Тананаев с Баусовой [4]. Резник [5] было произведено потенциометрическое титрование раствора галлата натрия серной кислотой и установлено, что выпадение галлия в осадок происходит при рН от 9,8 до 4,1.

Хотя данные, полученные этими авторами, представляют значительный интерес, но они не являются точными, так как в случае потенциометрического титрования к концу его объемы растворов сильно изменялись, что несколько искажало полученные данные. Кроме того, этими авторами не были определены составы основных сульфатов галлия.

Таким образом, из литературы известно, что взаимодействие хлоридов и сульфатов галлия с едким натром приводит к образованию основных солей (растворимых и нерастворимых).

Для выяснения механизма разложения галлатных растворов и состава образующихся при этом соединений нами проведено изучение взаимодействия галлата натрия с серной кислотой методами физико-химического анализа: растворимости, измерения рН растворов, электропроводности и определения кажущегося объема осадков.

Экспериментальная часть

В качестве исходных продуктов служили разбавленные растворы галлата натрия и серная кислота.

Применяемый раствор галлата приготавливался из насыщенного при 18°C раствора состава: 20% Na_2O , 28% Ga_2O_3 и 52% H_2O [2] — разбавлением водой и содержал 0,9372 г/л Ga_2O_3 и 2,22 г/л Na_2O .

Раствор серной кислоты был приготовлен из фиксаля.

При проведении опытов бралось постоянное количество (50 мл) исходного раствора галлата натрия, к которому всегда добавлялось 30,8 мл 0,1 н. H_2SO_4 для нейтрализации свободной щелочи, а также перевода тригаллата в моногаллат натрия, и возрастающее от опыта к опыту количество серной кислоты, смесь разбавлялась до 100 мл де-

стиллированной водой, перемешивалась в термостате при 18° в течение двух часов, и после фильтрования в растворе определялось количество галлия и серной кислоты. Состав осадка определялся по разнице между данными анализа на галлий и серную кислоту в исходном растворе и фильтрате. Кроме того, в фильтрате производилось измерение pH и удельной электропроводности.

Метод растворимости

На рисунке 1 и в таблице 1 (графы 1—8) приведены данные, полученные для реакции взаимодействия между раствором галлата натрия и серной кислотой методом растворимости.

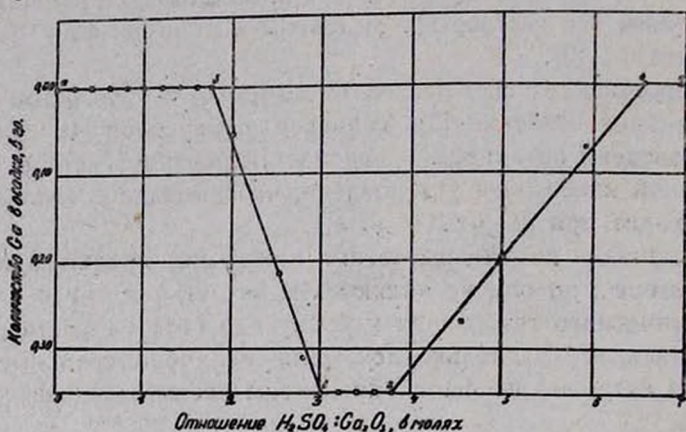
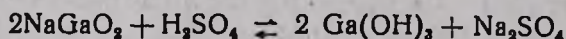


Рис. 1. Изменение растворимости галлия в зависимости от отношения $H_2SO_4 : Ga_2O_3$ в исходном растворе.

На рисунке 1, на участке кривой „а—б“ при отношении $H_2SO_4 : Ga_2O_3$ в исходном растворе до 1,76, где имели место нейтрализация свободной щелочи и перевод в моногаллат, раствор оставался все время прозрачным, образования труднорастворимых соединений не происходило—первая муть появилась лишь в точке „б“, то есть при соотношении $H_2SO_4 : Ga_2O_3 = 1,76$. В точке „б“ кривая изменяет свое направление, что указывает на начало образования нового соединения—гидроокиси галлия:



Количество осадка гидроокиси галлия на участке кривой „б—в“ (при отношении $H_2SO_4 : Ga_2O_3 =$ от 1,76 до 3,0) постепенно возрастает; в точке „в“ весь галлий выпадает в осадок в виде гидроокиси галлия. Это видно из того, что на участке „б—в“ количество серной кислоты в исходном и конечном растворе оставалось постоянным. Кроме того, в точке „в“ весь галлий находится в осадке, а серной кислоты в осадке совершенно нет. Следовательно, в осадке находится только

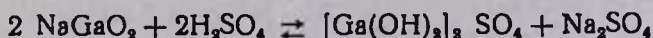
Таблица 1

Отношение $H_2SO_4:Ga_2O_3$ в исход- ном растворе в молях	Количество H_2SO_4 в г в раст.				Количество галлия в г			pH	Удельная электропро- водность раствора $\times 10^3$	Примечание
	перасходованное на разложение галлата	в исходном рас- творе	в конечном рас- творе	в осадке	в исходном рас- творе	в конечном рас- творе	в осадке			
0,0	1,0	0,049	0,049	—	0,3486	0,3486	—	12,10	3,32	осадка нет
0,2	2,0	0,098	0,098	—	0,3486	0,3486	—	12,10	3,30	.
0,4	3,0	0,147	0,147	—	0,3486	0,3486	—	12,05	3,31	.
0,6	4,0	0,196	0,196	—	0,3486	0,3486	—	12,05	3,30	.
0,8	5,0	0,245	0,245	—	0,3486	0,3486	—	12,00	3,30	.
1,0	6,0	0,294	0,294	—	0,3486	0,3486	—	11,95	3,30	.
1,2	7,0	0,343	0,343	—	0,3486	0,3486	—	11,85	3,30	.
1,4	8,0	0,392	0,392	—	0,3486	0,3486	—	11,70	3,27	.
1,6	9,0	0,441	0,441	—	0,3486	0,3486	—	11,55	3,33	.
1,8	10,0	0,490	0,490	—	0,3486	0,3486	—	11,42	3,30	.
2,0	11,0	0,539	0,539	—	0,3486	0,3486	—	11,20	3,31	.
2,53	12,0	0,588	0,588	—	0,3486	0,3486	—	10,89	3,31	.
2,81	13,0	0,637	0,637	—	0,3486	0,3486	—	10,40	3,33	следы мутн
3,0	14,0	0,686	0,686	—	0,3486	0,3400	0,0086	9,70	3,28	$Ga(OH)_3$
3,2	15,0	0,735	0,735	—	0,3486	0,2930	0,0556	6,75	3,30	обильный осадок
3,4	17,65	0,855	0,855	—	0,3486	0,1325	0,2161	6,60	3,30	$Ga(OH)_3$
3,6	19,05	0,935	—	—	0,3486	0,0383	0,3103	6,60	3,30	.
4,54	20,0	0,980	—	—	0,3486	—	0,3486	6,45	3,30	$Ga(OH)_3$ + основ-
5,9	21,0	1,029	0,969	0,060	0,3436	—	—	4,75	3,40	ная соль
6,54	22,0	—	—	—	0,3486	—	—	4,50	3,46	.
6,93	23,0	—	—	—	0,3486	—	—	4,40	3,45	.
7,0	24,0	1,176	0,896	0,280	0,3486	—	—	4,10	3,46	основная соль
7,5	27,7	—	—	—	0,3486	0,0803	0,2683	3,40	3,82	начинается раство-
8,0	34,5	—	—	—	0,3486	0,2766	0,0720	2,6	3,86	рение осадка
8,5	37,7	1,835	1,835	—	0,3486	0,3486	—	2,5	4,24	осадок растворил-
9,0	39,65	1,943	1,943	—	0,3486	—	—	2,45	4,48	ся

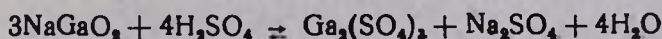
* Точки отвечают процессу нейтрализации щелочи и переводу тригаллата натрия серной кислотой в моногаллат.

$Ga(OH)_3$, на образование которого затрачивается приблизительно 1 моль H_2SO_4 .

Отрезок кривой „в—г“ (при отношении $H_2SO_4:Ga_2O_3$ от 3,0 до 3,8) отвечает образованию нерастворимой основной соли $[Ga(OH)_3]_2SO_4$:



При дальнейшем изменении отношения $H_2SO_4:Ga_2O_3$ от 3,8 до 6,54 происходит растворение основной соли с образованием сульфата галлия $Ga_2(SO_4)_3$:



Количество галлия в осадке (участок кривой „г—д“) начинает уменьшаться, а в точке „д“ весь галлий снова переходит в раствор.

Измерение концентрации водородных ионов (потенциометрия) производилось водородным электродом. На рисунке 2 и в таблице 1 (графа 9) приведены данные, полученные для реакции по методу измерения рН растворов. Из рисунка 2 и таблицы 1 видно, что с повышением отношения $H_2SO_4 : Ga_2O_3$ в исходной смеси рН раствора падает.

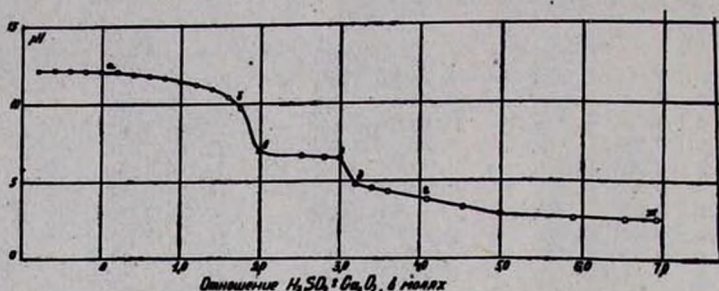


Рис. 2. Изменение рН растворов галлия в зависимости от отношения $H_2SO_4 : Ga_2O_3$ в исходном растворе.

В интервале отношений $H_2SO_4 : Ga_2O_3$ от 0 до 1,76 (отрезок кривой „а—б“) рН раствора почти не изменяется. В точке „б“ появляется первая муть гидроокиси галлия. При дальнейшем изменении отношения компонентов исходной смеси от 1,76 до 2,0 имеет место падение значения рН, — на кривой потенциометрического титрования имеется перегиб, указывающий на начало образования нового соединения — гидроокиси галлия.

На участке кривой „в—г“, характеризующемся отношением $H_2SO_4 : Ga_2O_3$ от 2,0 до 3,0, рН раствора остается постоянным. Площадка кривой „в—г“ отвечает образованию гидроокиси галлия. В точке „г“ весь галлий находится в осадке в виде гидроокиси. При отношении $H_2SO_4 : Ga_2O_3$ от 3,0 до 3,2 на кривой наблюдается скачок рН, что указывает на начало образования нерастворимой основной соли.

На участке кривой (при отношении $H_2SO_4 : Ga_2O_3$ от 3,2 до 3,8), по-видимому, происходит образование нерастворимой основной соли, а при отношении $H_2SO_4 : Ga_2O_3$ (от 3,8 до 6,54) растворимого сульфата галлия и рН раствора падает. Перегиба, указывающего на начала образования $Ga_2(SO_4)_3$, на кривой не имеется.

Измерение электропроводности растворов производилось компенсационным методом. На рисунке 3 и в таблице 1 (графа 10) приведены данные по взаимодействию галлата натрия с серной кислотой методом измерения электропроводности. Из кривой видно, что при отношении $H_2SO_4 : Ga_2O_3$ в исходной смеси от 0,2 до 3,0 (отрезок кривой „а—б“) электропроводность раствора не изменяется. При этом имеет место образование гидроокиси галлия. Начиная с отношения $H_2SO_4 : Ga_2O_3$ в исходной смеси, равного 3,0 (точка „б“ на кривой),

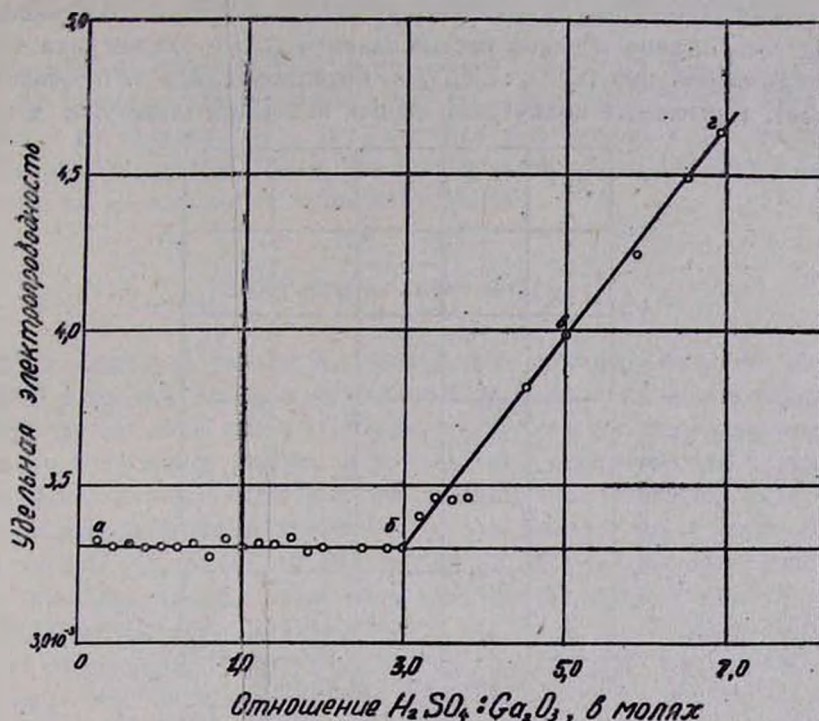


Рис. 3. Измерение удельной электропроводности растворов галлия в зависимости от отношения $H_2SO_4 : Ga_2O_3$ в исходном растворе.

электропроводность раствора увеличивается. На участке кривой „б—в“ (отношение $H_2SO_4 : Ga_2O_3$ от 3,0 до 6,0) вероятно происходит образование нерастворимой основной соли, а затем растворение осадка основной соли с образованием растворимого сульфата. При этом электропроводность раствора растет. Перегиб на кривой электропроводности указывает на начало образования нерастворимой основной соли.

Измерение кажущегося объема осадков. При изменении соотношения между компонентами в исходном растворе, в случае, когда образуются малорастворимые соединения, изменяется количество образующегося осадка, вследствие чего будет изменяться и объем осадка, что можно наблюдать визуально.

Методика работы заключалась в следующем: в градуированные цилиндры вводился исходный раствор галлата натрия в количестве 12,5 мл, 7,7 мл 0,1 н. H_2SO_4 и все возрастающее от опыта к опыту количество 0,1 н. H_2SO_4 ; содержимое цилиндров доводилось дистиллированной водой до 25 мл. После приготовления смесей производилось их перемешивание в течение 20 минут, после чего цилиндры ставились в штатив и производился отсчет объема осадков через 2, 24 и 72 часа. Данные опытов приведены на рисунке 4 и в таблице 2. Из этой таблицы видно, что с течением времени происходит уплотнение осад-

Известия XIII, 6—26

ка и кажущийся объем осадка уменьшается. Однако это изменение кажущегося объема осадков весьма незначительно. Из рисунка 4 видно, что до отношения $H_2SO_4 : Ga_2O_3$ в исходной смеси 1,76 осадок не выпадает. Измеримые количества осадка выпадают лишь при соотно-

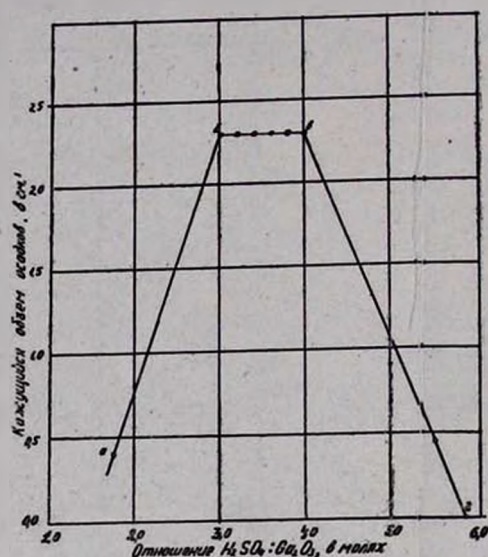


Рис. 4. Измерение кажущегося объема осадков в зависимости от отношения $H_2SO_4 : Ga_2O_3$ в исходном растворе.

шениях исходных компонентов больших, чем 1,76. На участке кривой „а—б“ (при отношении от 1,76 до 3,0) образуется гидроокись галлия.

Таблица 2

Изменение кажущегося объема осадков в зависимости от отношения $H_2SO_4 : Ga_2O_3$ в исходной смеси

Отношение $H_2SO_4 : Ga_2O_3$ в исходной смеси в молях	Кажущийся объем осадков в мл			Примечание
	через 2 ч.	через 24 ч.	через 72 ч.	
1,0	0,0	0,0	0,0	осадка нет
1,76	0,4	0,40	0,40	муть $Ga(OH)_3$
2,0	0,8	0,75	0,75	"
2,3	1,2	0,90	0,90	"
2,8	2,0	1,50	1,50	"
3,0	2,3	1,90	1,90	$Ga(OH)_3$ + основная соль
3,2	2,3	1,90	1,85	"
3,4	2,3	1,90	1,85	"
3,6	2,3	1,90	1,85	"
3,8	2,3	1,85	1,85	"
4,0	2,3	1,85	1,85	основная соль
4,54	1,8	1,35	1,35	"
5,0	0,9	0,7	0,7	"
5,5	0,45	0,40	0,4	раствор мутный
5,9	—	—	—	раствор прозрачен

Объем последней растет, достигая в точке „б“ максимального значения.

На участке кривой „б—в“ (при отношении $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{Ga}_2\text{O}_3$ от 3,0 до 4,0) идет образование нерастворимой основной соли. В этом интервале осадок состоит из смеси двух донных фаз—гидроокиси галлия и нерастворимой основной соли. На участке кривой „в—г“ имеет место образование растворимого сульфата галлия.

Обсуждение результатов

В результате изучения взаимодействия раствора галлата натрия с серной кислотой методом растворимости можно сделать заключение, что разложение галлата натрия идет через последовательное образование гидроокиси галлия, нерастворимой основной соли и среднего сульфата галлия. При изучении реакции при помощи потенциометрического титрования выявлено, что на участке „в—г“ (рис. 2, при отношении $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{Ga}_2\text{O}_3$ от 2,0 до 3,0) рН раствора остается постоянным. Площадка кривой „в—г“ отвечает образованию гидроокиси галлия. Ионы водорода, вносимые серной кислотой, полностью расходуются на образование гидроокиси галлия, вследствие чего концентрация водородных ионов в растворе не изменяется и рН раствора остается постоянным. Когда заканчивается этот процесс, то даже небольшой избыток серной кислоты значительно изменяет рН раствора. Перегиб „г—д“-кривой указывает на начало образования нового соединения—нерастворимой основной соли— $[\text{Ga}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$. На участке кривой „д—е“ (при отношении $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{Ga}_2\text{O}_3$ от 3,0 до 4) происходит переход гидроокиси в нерастворимую основную соль. Здесь имеет место взаимодействие ионов OH^- гидроокиси с ионами H^+ , вводимыми серной кислотой, и поэтому общая концентрация ионов водорода в растворе почти постоянна, вследствие чего рН раствора изменяется очень медленно. В точке „е“ (отношение $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{Ga}_2\text{O}_3 = 3,84$) вся гидроокись переходит в основную соль.

При дальнейшем изменении отношения $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{Ga}_2\text{O}_3$ происходит, видимо, растворение основной соли и образование среднего сульфата галлия. При этом рН раствора не меняется, так как происходит взаимодействие OH^- -ионов (из основной соли) с ионами H^+ , вносимыми серной кислотой. Переход основной соли в средний сульфат не характеризуется перегибом на кривой.

Итак; из кривой потенциометрического титрования можно сделать вывод, что разложение галлата натрия серной кислотой идет ступенчато, через образование гидроокиси галлия и нерастворимой основной соли. Образование растворимого среднего сульфата на кривой рН не находит отражения.

При рассмотрении реакции методом измерения удельной электропроводности растворов видно, что при отношении $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{Ga}_2\text{O}_3$ до 3,0 (отрезок „а—б“ рис. 3) электропроводность раствора остается постоянной. Это имеет место, по-видимому, из-за того, что первые порции добавляемой кислоты не могут заметным образом изменить электропроводности раствора на фоне большого количества ионов, находящихся в растворе.

На участке „б—в“ (отношение $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{Ga}_2\text{O}_3$ от 3,0 до 7,0) вероятно происходит образование нерастворимой основной соли и сульфата галлия, и электропроводность растет за счет увеличения общего количества ионов в растворе при образовании растворимого среднего сульфата галлия. Кривая кажущего объема осадков (рис. 4) характеризуется перегибами, отвечающими переходу гидроокиси галлия в нерастворимую основную соль и растворимый средний сульфат галлия.

В ы в о д ы

1. Изучено взаимодействие раствора галлата натрия с серной кислотой методами растворимости, измерения рН растворов, удельной электропроводности и кажущегося объема осадков.

2. Показано, что разложение галлата натрия серной кислотой идет через последовательное образование гидроокиси галлия, нерастворимой основной соли и растворимого среднего сульфата галлия.

3. Образование гидроокиси галлия находит отражение на кривых растворимости, потенциометрического титрования и измерения кажущегося объема осадков.

4. Образование нерастворимой основной соли находит отражение на кривых растворимости, потенциометрического титрования, удельной электропроводности и измерения кажущегося объема осадков.

5. Образование растворимого среднего сульфата галлия фиксируется на кривых растворимости и измерения кажущегося объема осадков.

6. При разложении галлата натрия выделение галлия в осадок происходит в интервале рН 9,7—3,4, что хорошо согласуется с литературными данными.

Галлий практически полностью осаждается из растворов при рН 6,45—4,1. Осадок состоит из смеси гидроокиси галлия и нерастворимой основной соли.

Институт химии
Совнархоза АрмССР

Поступило 1 IX 1960

Օ. Վ. Գեվորգյան և Վ. Ս. Գուրովիչ

ԾՄՄԲԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ՀԵՏ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ԳԱԼԼԱՏԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ
ՄԱՍԻՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Գալլատների լուծույթների քալքայման մեխանիզմը և ալդ դեպքում առաջացող միացությունների բաղադրությունը որոշելու համար (լուծելիությունը, լուծույթների pH-ի չափումը, էլեկտրահաղորդականության և նստվածքների թվացող ծավալների որոշումը) ուսումնասիրել ենք H_2SO_4 -ի հետ Na-ի գալլատի փոխազդեցությունը ֆիզիկա-քիմիական անալիզի մեթոդներով:

Ապացուցված է, որ Na-ի գալլատի քալքայումն H_2SO_4 -ով ընթանում է գալլիումի հիդրօքսիդի անլուծելի հիմնային աղի և գալլիումի թթվային սուլֆատի հաջորդաբար առաջացումով: Գալլիումի հիդրօքսիդի առաջացումն արտացոլվում է լուծելիության, պոտենցիոմետրիկ տիտրման և նստվածքների թվացող ծավալների չափման կորերով: Անլուծելի հիմնային աղերի առաջացումն արտացոլվում է լուծելիության կորերի, պոտենցիոմետրիկ տիտրման, անսակարար էլեկտրահաղորդականության և նստվածքների թվացող ծավալների չափման կորերով:

Գալլիումի լուծելի թթվային սուլֆատի առաջացումը գրանցվում է լուծելիության և նստվածքների թվացող ծավալների կորերի վրա: Na-ի գալլատի քալքայման ժամանակ գալլիումի անջատումը նստվածքում տեղի է ունենում $pH = 9,7 - 3,4$ սահմանում, որը լավ համընկնում է գրականության տվյալների հետ:

Գալլիումը լուծույթներից գործնականորեն լրիվ նստում է, երբ $pH = 6,45 - 4,1$: Նստվածքը բաղկացած է լինում գալլիումի հիդրօքսիդի և հիմնային անլուծելի աղի՝ $[Ga(OH)_2]_2SO_4$ խառնուրդից:

Գալլիումի հիդրօքսիդի, անլուծելի հիմնային աղի և գալլիումի լուծվող թթու սուլֆատի առաջացումը տեղի է ունենում ոչ թե $H_2SO_4:Ga_2O_3$ համարժեք հարաբերության դեպքում, այլ H_2SO_4 -ի ավելցուկի ժամանակ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Fricke, Meyring, Z. anorg. all. Ch. 176, 325 (1928).
2. С. В. Геворкян, Н. А. Гурович, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ 8, 10 (1957).
3. Б. И. Иванов-Эмин, Я. И. Рабовик, ЖОХ 18, 1061 (1947).
4. И. В. Тананаев, Н. В. Баусова, Химия редких элементов 2. ИОНХ, Москва, 1955.
5. П. А. Резник Кандидатская диссертация, Москва, 1953.