

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaClO}_4\text{—H}_2\text{O}$ ПРИ 0, 20 и 50°C

Г. Г. БАБАЯН, Э. А. САЯМЯН и Г. М. ДАРБИНЯН

Ереванский научно-исследовательский институт химии

Поступило 3 IV 1968

Изучена растворимость в системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaClO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 0, 20 и 50°. Установлено, что изотермы 0 и 20° характеризуются наличием трех полей кристаллизации, отвечающих выделению $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ твердых растворов между $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Изотерма при 50° также имеет три поля кристаллизации: поле шестиводного метасиликата натрия, поле одноводного перхлората натрия и поле твердых растворов, образованных между кристаллогидратами силиката и перхлората натрия. Состав полученных осадков подтвержден термограммами и рентгенограммами. Проведен кристаллооптический анализ осадков.

Рис. 5, библиографические ссылки 4.

В литературе имеются работы, посвященные исследованию систем, включающих в качестве одного из компонентов перхлорат натрия [1, 2]. Хлорнокислый натрий кристаллизуется в низкотемпературной ромбической модификации, имеющей температуру плавления, равную 482° [3]. Из водных растворов хлорнокислый натрий может быть получен в виде моногидрата и безводной соли [4]. Исследование системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaClO}_4\text{—H}_2\text{O}$ произведено нами впервые. Изучение указанной системы велось методом установления равновесия в термостате при постоянных температурах 0, 20 и 50°. В качестве исходных продуктов были использованы метасиликат натрия марки „ч. д. а.“ и хлорнокислый натрий марки „ч“. После установления равновесия, которое достигалось в течение 5—6 дней, фильтрат отделялся от осадка и производились анализы как осадка, так и фильтрата.

Кремнезем определялся осаждением соляной кислотой, хлор-ион—титрованием азотнокислым серебром по методу Мора, ClO_4^- —весовым методом по разнице. Осадки, помимо химического анализа, подвергались также кристаллооптическому, рентгенографическому и термографическому исследованиям. Состав осадка устанавливался методом остатков Срейнемакерса.

Изотерма 0°. Изотерма растворимости (рис. 1) при 0° имеет три ветви, отвечающие кристаллизации трех твердых фаз. Первая ветвь от 3,3 до 34,2%, NaClO_4 в фильтрате отвечает кристаллизации девятиводного метасиликата натрия; отрезок кривой от 37,8 до 47,8% NaClO_4 —выделению твердых растворов, образованных между кристаллогидратами девятиводного метасиликата натрия и одноводного

перхлората натрия; третья ветвь от 49,9 до 62,8% NaClO_4 — выделению одноводного перхлората натрия. Эвтоническому составу совместной кристаллизации метасиликата натрия с твердыми растворами, найденному экстраполяцией, отвечают: Na_2SiO_3 —8,5 и NaClO_4 —35,5%, а совместной кристаллизации твердого раствора с перхлоратом натрия — Na_2SiO_3 —10,5 и NaClO_4 —49,5%. Для подтверждения состава твердой фазы осадки из всех трех областей кристаллизации были подвергнуты рентгенографическому и термографическому анализам. Термограмма осадка состава Na_2SiO_3 —18,9, NaClO_4 —41,4% (рис. 2, кр. 1) из области твердых растворов имеет три эффекта, из которых первый эндозффект при 53° отвечает плавлению кристаллогидрата, второй при 112° — обезвоживанию и третий — экзотермический эффект при 535° отвечает, по-видимому, плавлению сухой соли. Для сравнения была снята термограмма осадка из области перхлората (рис. 2, кр. 2) и метасиликата натрия (рис. 2, кр. 3).

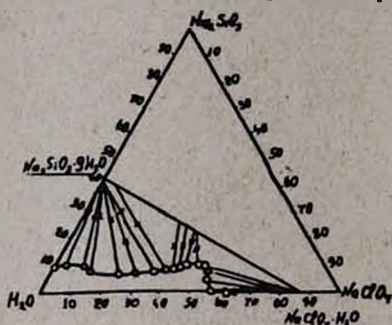


Рис. 1. Система Na_2SiO_3 — NaClO_4 — H_2O . Изотерма 0°.

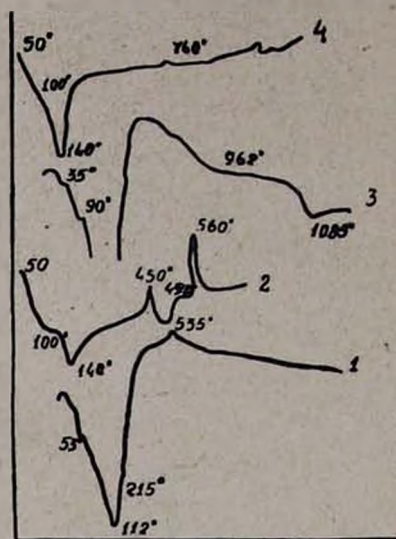


Рис. 2. Термограммы: 1 — осадка из области твердых растворов состава: Na_2SiO_3 — 18,9, NaClO_4 — 41,4%; 2 — перхлората $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 3 — метасиликата натрия $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; 4 — осадка из области твердого раствора состава: Na_2SiO_3 — 30,45, NaClO_4 — 17,6%.

Были сняты рентгенограммы осадков из областей твердых растворов и перхлората, подтвердившие данные химического анализа. На рисунке 3а дана рентгенограмма твердого раствора, снятая на железном излучении с 10-часовой экспозицией. Для сравнения дана рентгенограмма перхлората $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 3в). Показатели преломления осадка из области твердого раствора состава Na_2SiO_3 —17,66, NaClO_4 —39,76%. $N_{\text{ср.}} = 1,439$, для перхлората $N_{\text{ср.}} = 1,433$.

Изотерма 20°. Диаграмма растворимости при 20° (рис. 4) также состоит из трех полей кристаллизации. Первая ветвь от 4,76 до 47,4%

NaClO_4 в фильтрате отвечает кристаллизации девятиводного метасиликата натрия. Дальнейшее повышение концентрации перхлората приводит к выделению в осадок твердых растворов, образованных кристаллогидратами $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Начиная от 59,95

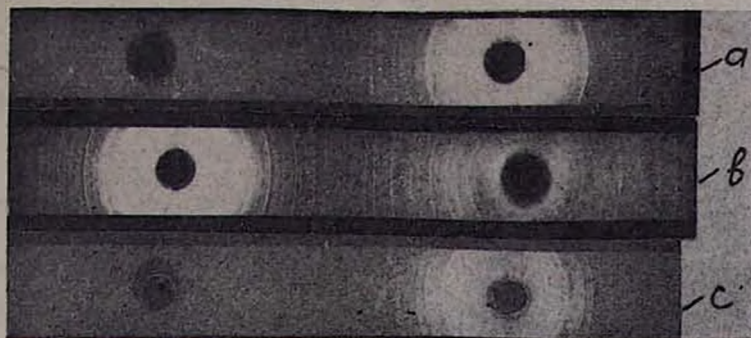


Рис. 3. Рентгенограммы: а — твердого раствора; б — перхлората $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; с — твердого раствора.

до 66% NaClO_4 , идет кристаллизация одноводного перхлората натрия. Осадки из всех областей кристаллизации, как и при 0° , были подвергнуты рентгенографическому и термографическому анализу. Ниже приведены рентгенограмма и термограмма осадка из области твердого раствора состава: Na_2SiO_3 — 30,45 и NaClO_4 — 17,6% (рис. 2, кр. 4 и 3с). Показатель преломления указанного осадка $N_{\text{ср.}} = 1,436$.

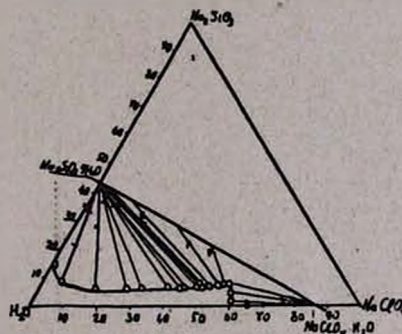


Рис. 4. Система Na_2SiO_3 — NaClO_4 — H_2O . Изотерма 20° .

Изотерма 50° . Как видно из диаграммы (рис. 5), изотерма при 50° , в отличие от изотерм при 0 и 20° , характеризуется наличием области кристаллизации шестиводного метасиликата натрия, также поля одноводного перхлората натрия и твердых растворов, образованных между кристаллогидратами силиката и перхлората натрия. Поле твердых растворов ограничивается содержанием 15,28—40,19% Na_2SiO_3 , 11,3—48,8% NaClO_4 ; поле кристаллизации одноводного перхлората натрия — содержанием 0,34—10,41% Na_2SiO_3 и 52,4—72,7% NaClO_4 . Растворимость $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 50° составляет 40,0%.

Значительную часть концентрационного треугольника занимает поле ненасыщенных растворов. Состав осадков определялся методом

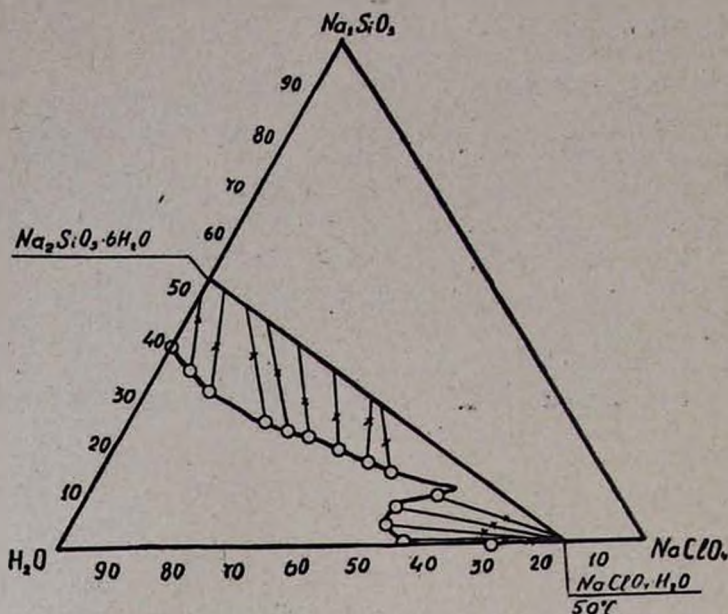


Рис. 5. Система Na_2SiO_3 — NaClO_4 — H_2O . Изотерма 50° .

остатков Срейнмакерса. Помимо этого, были сняты термограммы и кристаллооптические показатели осадков из обоих полей кристаллизации.

0, 20 и 50°C -ով Na_2SiO_3 — NaClO_4 — H_2O
սիստեմի ուսումնասիրություն

Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Է. Ա. ՍԱՅԱՄՅԱՆ և Հ. Մ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո մ

Ուսումնասիրված է Na_2SiO_3 — NaClO_4 — H_2O սիստեմի լուծելիությունը 0, 20 և 50°C -ում: Պարզված է, որ 0 և 20°C -ի իզոթերմները բնութագրվում են բյուրեղացման երեք դաշտերով, որոնք են՝ ինը ջրով նատրիումի մետասիլիկատի, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ բյուրեղացման դաշտ, պինդ լուծույթների բյուրեղացման դաշտ, հիմնված ինը ջրով նատրիումի մետասիլիկատի $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ և նատրիումի պերքլորատի $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ միջև և մեկ ջրով նատրիումի պերքլորատի բյուրեղացման դաշտ $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

50°C -ի իզոթերմը նույնպես ունի բյուրեղացման 3 դաշտ՝ վեց ջրով նատրիումի սիլիկատի բյուրեղացման դաշտ, մեկ ջրով պերքլորատի բյուրեղացման դաշտ և պինդ լուծույթների բյուրեղացման դաշտ, հիմնված նատրիումի սիլիկատի բյուրեղահիդրատների և նատրիումի պերքլորատի միջև:

Ստացված նստվածքների բաղադրությունը հաստատված է թերմագրամներով և ռենտգենագրամներով:

Կատարված է նստվածքների բյուրեղափայտիկական անալիզը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Шумахер, „Перхлораты, свойства, производство и применение“, Гос. хим. издат, 1963.
2. А. С. Карнаухов, Изв. сектора физ. химич. анализа АН СССР, т. XXV, 335 (1954).
3. D. Vorlander, E. Eaascht, Ber., 56, 1157 (1923).
4. E. Cornec, J. Dickely, Bul. Soc. chim. France (4) 41, 1017 (1927).