

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.32+546.33+546.681+548.736.4

ИЗУЧЕНИЕ ДИАГРАММЫ РАСТВОРИМОСТИ СИСТЕМ
 $Ga_2O_3-Na_2O-H_2O$ и $Ga_2O_3-K_2O-H_2O$ ПРИ 90°

С. В. ГЕВОРКЯН, Д. Г. АСЛАНЯН и С. Т. КОСТАНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР

Поступило 16 IX 1970 г.

Изучены изотермы растворимости тройных систем $Ga_2O_3-Na_2O-H_2O$ и $Ga_2O_3-K_2O-H_2O$ при 90° . Показано, что характер изменения кривых растворимости для обеих систем один и тот же. Кривые состоят из двух частей, сходящихся в остром максимуме. Максимумы растворимости для обеих систем соответствуют одной и той же концентрации щелочей (15%) и составляют 55–60% Ga_2O_3 . Минимальная растворимость окиси галлия в концентрированных растворах щелочей составляет для 46% K_2O 11,2% Ga_2O_3 , а для той же концентрации Na_2O —6,28% Ga_2O_3 . Последнее подтверждает то предположение, что калий—галлатные растворы обладают значительно меньшей вязкостью, чем натрий—галлатные той же концентрации.

Рис. 2, библи. ссылок 4.

Ранее одним из нас совместно с Гурович была исследована диаграмма растворимости системы $Ga_2O_3-N_2O-H_2O$ при 18 и 60° [1].

Позже, изучением растворимости гидроокиси галлия в растворах едкого натра и едкого кали занимались другие авторы [2], причем их данные полностью подтвердили нашу предыдущую работу как по максимальной величине растворимости галлия в едком натре, так и по составу выпадающих в системе донных фаз. Кроме того, этими авторами была исследована растворимость гидроокиси галлия в растворах едкого кали различной концентрации при 25° . Максимум растворимости обнаружен при 8,2 н КОН и составляет 790 г/л Ga_2O_3 . Левее максимума донной фазой является гидрат окиси галлия, а твердой фазой за максимумом—тетрагидроксигаллат калия.

Для выяснения физико-химического поведения галлия в щелочных растворах натрия и калия при высоких температурах нами исследованы системы $Ga_2O_3-Na_2O-H_2O$ и $Ga_2O_3-K_2O-H_2O$ при 90° .

Методика экспериментов и анализы производились так же, как и в предыдущей работе [1].

Изотерма системы $Ga_2O_3-Na_2O-H_2O$

На рисунке 1 кривая ABCD представляет собой равновесную изотерму растворимости системы $Ga_2O_3-Na_2O-H_2O$ при 90° .

Попытки получить точки вблизи максимума на левой ветви кривой оказались безрезультатными, так как получались клейкие смеси, в которых невозможно было отделить жидкую фазу от твердой. Максимальная растворимость при 90° , полученная нами экспериментально при содержании в растворе 12,5% Na_2O , равна 36,8% Ga_2O_3 . Максимальная растворимость по кривой (экстраполяцией) равна 66% Ga_2O_3 при 12% Na_2O .

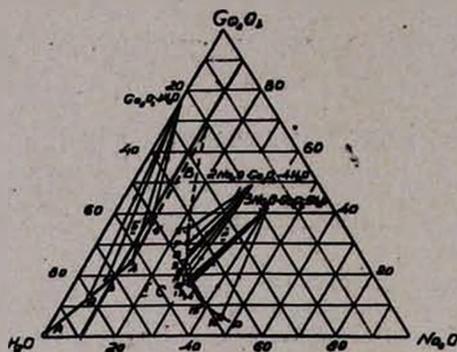


Рис. 1. Изотерма растворимости системы $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{—Na}_2\text{O—H}_2\text{O}$ при 90° .

При повышении концентрации едкого натра в растворе выше 20% содержание Ga_2O_3 уменьшается, достигая 6,35% при содержании 46% Na_2O .

В донной фазе в равновесии с растворами правой ветви кривой находятся два гидрогаллата натрия. В интервале концентраций от 20 до 30% Na_2O гидрогаллат натрия $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Ga}_2\text{O}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ —бесцветные прозрачные кристаллы, хорошо растворимые в воде, обладающие большой гигроскопичностью и расплывающиеся на воздухе с образованием аморфной гидроокиси галлия. Кристаллы имеют форму длинных палочек и обладают двойным лучепреломлением. Коэффициенты преломления, определенные нами по обеим осям иммерсионным методом, равны $K_1=1,7274$ и $K_2=1,6555$. В интервале от 30 до 46% Na_2O в донной фазе в равновесии с растворами правой ветви кривой находится гидрогаллат натрия состава $3\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Ga}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ —бесцветные прозрачные кристаллы ромбической формы, хорошо растворимые в воде, обладающие большой гигроскопичностью и расплывающиеся на воздухе с образованием гидроокиси галлия. Коэффициент преломления кристаллов, определенный по обеим осям, равен $K=1,5055$.

Изотерма растворимости системы $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O—H}_2\text{O}$ при 90°

На рисунке 2 кривая $A'B'C'$ представляет собой равновесную изотерму растворимости системы $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O—H}_2\text{O}$ при 90° . Равновесная кривая состоит из двух, сходящихся в остром максимуме ветвей: $A'B'$ —растворимости окиси галлия или кривая галлатных растворов,

находящихся в равновесии с окисью галлия — Ga_2O_3 ; $B'C'$ — растворимости гидрогаллата калия — $K_2O \cdot Ga_2O_3 \cdot 4H_2O$.

Максимум на кривой растворимости получен экстраполяцией левой и правой ветвей кривой и равен $\sim 60\%$ $[Ga_2O_3]$ при содержании 15% K_2O .

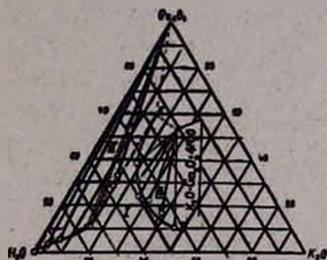


Рис. 2. Изотерма растворимости системы $Ga_2O_3-K_2O-H_2O$ при 90° .

При повышении содержания KOH в растворе от 0 до 15% растворимость Ga_2O_3 в фильтрате увеличивается, достигая 60% , а при дальнейшем увеличении K_2O содержание Ga_2O_3 уменьшается до 11% при концентрации $45,8\%$ K_2O .

В равновесии с растворами левой ветви кривой находится безводная кристаллическая Ga_2O_3 , а правой — гидрогаллат калия — $K_2O \cdot Ga_2O_3 \cdot 4H_2O$.

Кристаллы гидрогаллата калия — прозрачные бесцветные ромбы, обладающие двулучепреломлением. Коэффициент преломления кристаллов гидрогаллата калия, определенный по обоим осям иммерсионным способом, равен 1,53. Кристаллы хорошо растворимы в воде и обладают большой гигроскопичностью, расплываясь на воздухе, образуют Ga_2O_3 .

90°-ՈՒՄ $Ga_2O_3-Na_2O-H_2O$ և $Ga_2O_3-K_2O-H_2O$ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ
 ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ԴԻԱԳՐԱՄՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ս. Վ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Դ. Գ. ԱՍԼԱՆՅԱՆ և Ս. Տ. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Առաջներում մենք ուսումնասիրել ենք $18-60^\circ$ -ում $Ga_2O_3-Na_2O-H_2O$ համակարգի լուծելիության դիագրամը:

Այկալիական լուծույթներում բարձր ջերմաստիճանում զալիումի ֆիզիկա-բիմիական վարքը պարզելու նպատակով ներկա աշխատանքում մենք ուսումնասիրել ենք $Ga_2O_3-Na_2O-H_2O$ և $Ga_2O_3-K_2O-H_2O$ համակարգերը 90° -ում և ստացել ենք այդ սիստեմների լուծելիության իզոթերմերը: Նշված ջերմաստիճանում լուծելիության կորերի փոփոխման բնույթը միևնույնն է:

Կորեքը կազմված են երկու ճյուղերից, որոնք հատվում են մաքսիմումում: Իզոթերմերի ձախ ճյուղերի հետ հավասարակշռության մեջ են գտնվում գալիումի հիդրօքսիդը նատրիումական սիստեմում և անշուր բյուրեղային Ga_2O_3 կալիումական սիստեմում: Այլ ճյուղերի լուծելիքների հետ հավասարակշռության մեջ են գտնվում նատրիումի կամ կալիումի շրոմ լուծելի հիդրոգալատները — $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ և $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Երկու համակարգերի առավելագույն լուծելիությունը համապատասխանում է հիմքի միևնույն խտությանը (15%) և կազմում է 55—60% Ga_2O_3 :

Չալիումի հիդրօքսիդի նվազագույն լուծելիությունը խիտ ալկալիային լուծույթներում 90° -ում 46%-անոց K_2O պարունակող լուծույթի համար կազմում է 11,2% Ga_2O_3 , իսկ նույն խտություն ունեցող նատրիումական լուծույթի համար՝ 6,28% Ga_2O_3 : Այդ տվյալները հաստատում են այն ենթադրությունը, որ կալիումի գալատի լուծելիքները զգալիորեն պակաս մածուցիկություն ունեն, քան նույն խտությամբ նատրիումի գալատային լուծույթները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. В. Геворкян, Н. А. Гурович, Изв. АН Арм. ССР, 10, 6 (1957).
2. Б. Н. Иванов-Эмин, Л. А. Нисельсон, Н. И. Гвоздева, ЖНХ, 7, 5 (1962).
3. В. Я. Аносов, С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, Изд. АН СССР, Москва-Ленинград, 1947.
4. Р. Пришибл, Комплексоны в химическом анализе, Изд. ИЛ, Москва, 1960.