

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.8+541.123.3+546.33

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАГРАММ РАСТВОРИМОСТИ СИСТЕМ
 $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—NaClO}_4\text{—H}_2\text{O}$ ПРИ 20°

Г. Г. БАБАЯН и Г. М. ДАРБИНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 I 1971

Изучена растворимость в системах $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—NaClO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 20° и установлено, что в данных системах кристаллизуются следующие твердые фазы: $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и твердые растворы, образованные между кристаллогидратами фосфата и тетрабората натрия, а также фосфата и перхлората натрия.

Составы твердых фаз подтверждены термографическими, кристаллооптическими и рентгенографическими исследованиями.

Рис. 6, табл. 2, библиограф. ссылок 3.

Ранее нами были исследованы системы, содержащие силикаты, фосфаты, бораты натрия [1—3]. В данной работе проведено исследование диаграмм растворимости систем: $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—NaClO}_4\text{—H}_2\text{O}$, являющихся частью четверных систем $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—NaClO}_4\text{—H}_2\text{O}$.

В качестве исходных продуктов были использованы фосфат натрия марки «ч. д. а.», тетраборат натрия марки «х. ч.» и перхлорат натрия марки «ч». Равновесие устанавливалось в течение 5—7 дней. Некоторые контрольные растворы для проверки оставлялись в термостате в течение 15 дней.

После установления равновесия фильтрат отделялся от осадка и проводился анализ осадка и фильтрата.

Фосфат-ион определялся в виде PO_4^{3-} — осаждением в кислой среде молибдатом аммония, борат-ион — в виде $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ — объемным методом, а ClO_4^- — весовым методом. Состав твердой фазы устанавливался методом остатков Шрейнемакерса.

Изотерма растворимости системы $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ при 20° имеет три ветви кристаллизации (табл. 1, рис. 1): 1 — двенадцативодного фосфата натрия, ограниченного содержанием Na_3PO_4 10,95—25,8 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0—3,6 вес. %; 2 — твердых растворов с Na_3PO_4 5,34—10,2 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 2,92—3,77 вес. %; 3 — десятиводного тетрабората натрия, с содержанием Na_3PO_4 0—5,09 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 3,9—5,0 вес. %.

Таблица 1

Данные по растворимости в системе $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{--Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--H}_2\text{O}$ при 20°

Состав фильтрата, вес. %		Состав осадка, вес. %		Влажность, %	Твердая фаза
Na_3PO_4	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Na_3PO_4	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$		
2,46	4,80	0,80	50,00	49,20	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
3,10	4,30	1,30	48,00	50,70	.
3,09	4,49	1,20	45,60	53,20	.
4,27	4,50	1,40	46,80	51,80	.
5,09	3,90	1,55	48,80	49,60	твердые растворы
5,34	3,77	8,43	42,30	49,30	.
5,83	3,57	11,20	31,80	57,00	.
6,28	3,37	12,40	30,67	57,00	.
7,39	3,40	17,10	30,65	52,30	.
7,82	3,39	17,20	21,58	61,30	.
8,18	3,21	18,43	19,40	62,30	.
8,81	3,30	27,50	20,05	52,50	.
9,34	3,15	26,60	18,40	55,00	.
10,00	3,17	26,30	15,30	58,40	.
11,75	3,24	30,20	14,07	56,00	.
10,95	2,92	33,60	1,68	64,80	.
11,68	2,60	33,30	1,34	63,40	.
15,20	2,30	28,30	0,96	71,00	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
16,75	2,70	32,60	0,82	67,00	.
16,80	1,84	33,75	0,41	66,00	.

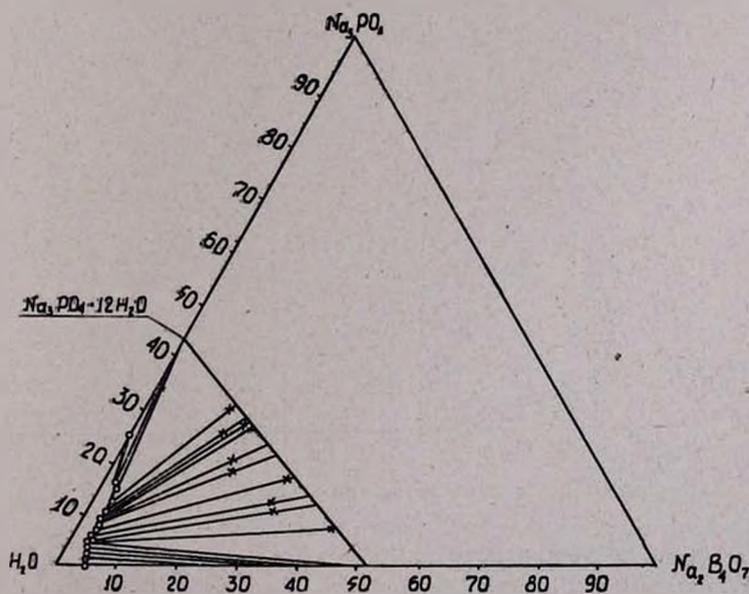
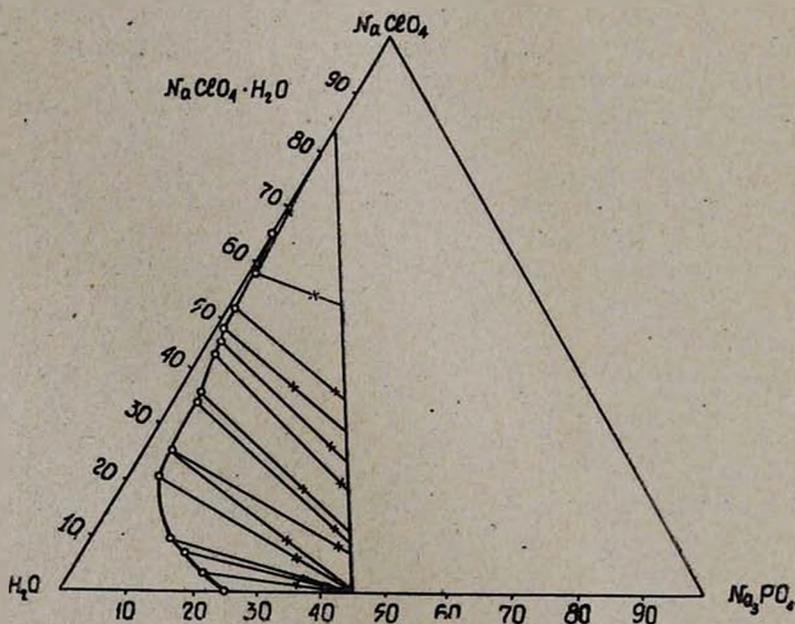


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{--Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--H}_2\text{O}$ при 20° .

Таблица 2

Данные по растворимости в системе $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—NaClO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 20°

Состав фильтрата, вес. %		Состав осадка, вес. %		Влаж- ность, %	Твердая фаза
NaClO_4	Na_3PO_4	NaClO_4	Na_3PO_4		
58,40	0,39	68,00	0,10	31,90	$\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
52,80	0,40	32,50	27,70	39,80	твердые растворы
47,70	0,47	31,60	20,80	47,60	—
41,60	2,14	22,50	32,07	45,43	—
41,35	1,80	14,50	35,60	49,90	—
35,87	2,54	10,00	35,82	54,28	—
34,70	2,90	8,50	38,40	53,10	—
26,00	3,20	6,80	33,26	60,00	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
21,80	4,80	21,50	21,10	57,40	—
9,80	12,46	2,40	36,10	61,50	—
4,48	18,42	1,90	41,85	56,35	—
8,20	14,46	1,82	40,40	57,80	—
1,60	23,90	1,50	42,10	54,40	—

Рис. 2. Диаграмма растворимости системы $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—NaClO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 20° .

Изотерма растворимости системы $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—NaClO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 20° (табл. 2, рис. 2) имеет три ветви кристаллизации: 1 — Двенадцативодного фосфата натрия с содержанием Na_3PO_4 3,2—25,8 и NaClO_4 0—

—26,04 вес. %; 2— твердых растворов с Na_3PO_4 0,39—4,8 и NaClO_4 34,7—52,8 вес. %; 3— одноводного перхлората натрия с Na_3PO_4 до 0,39 и NaClO_4 68,4—66 вес. %.

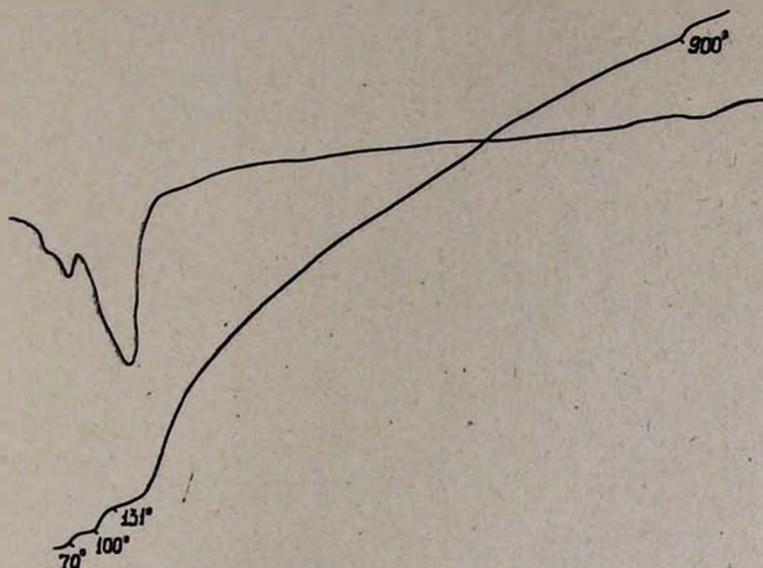


Рис. 3. Термограмма осадка из области твердого раствора, образованного между $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Проведены термографические и рентгенографические исследования твердых фаз. Полученные данные хорошо совпадают с литературными сведениями в части фосфатов, боратов и перхлоратов натрия. Термограммы твердых растворов отличаются от термограмм исходных компонентов. Термограмма осадка из области твердого раствора между $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3) содержит четыре эндотермических эффекта при 70, 100, 131 и 900°. Первый отвечает плавлению кристаллогидрата, второй и третий—обезвоживанию, четвертый—плавлению безводного продукта.

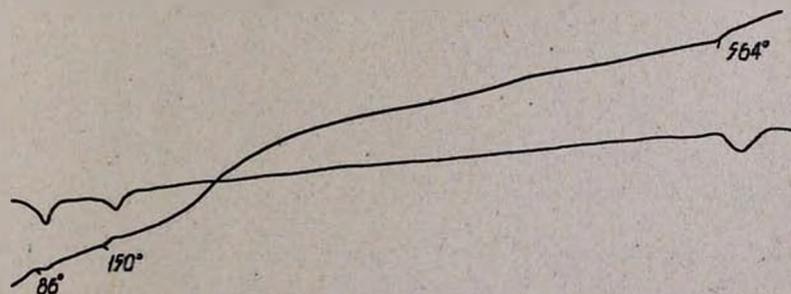


Рис. 4. Термограмма осадка из области твердого раствора, образованного между $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Термограмма осадка из области твердого раствора, образованного между одноводным перхлоратом натрия и двенадцативодным тринатрий-

фосфатом (рис. 4), содержит три эндоэффекта при 86, 150 и 564°, отвечающих плавлению, обезвоживанию твердого раствора и плавлению безводного твердого раствора.

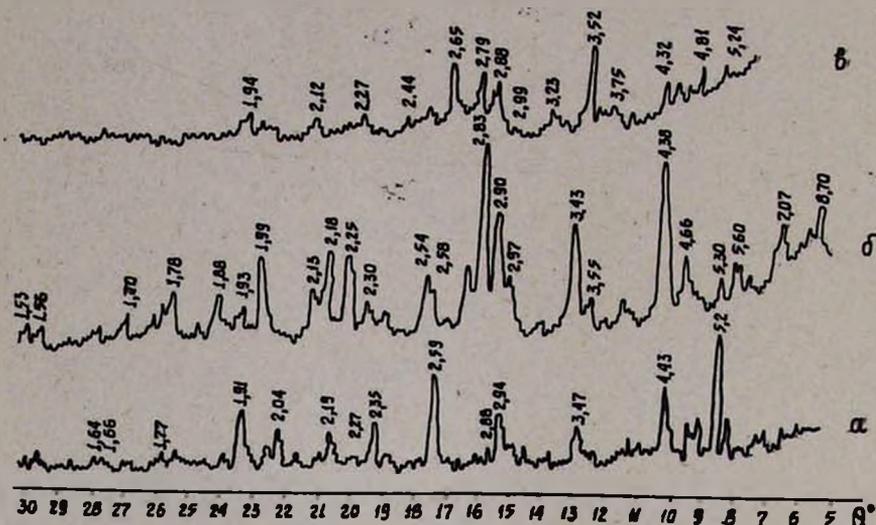


Рис. 5. Дифрактограммы осадков из полей кристаллизации $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и твердого раствора.

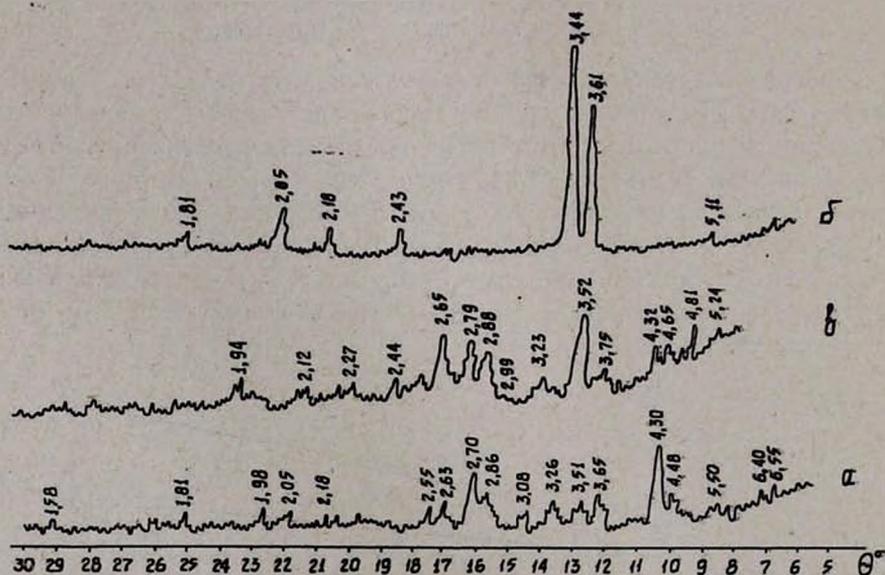


Рис. 6. Дифрактограммы осадков из полей кристаллизации $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и твердого раствора.

Сравнение дифрактограмм осадков из полей кристаллизации $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 5, 6) с дифрактограммами полученных твердых растворов выявляет близость дифрактограмм твердых растворов (рис. 5а, 6а) с двенадцативодным три-

натрийфосфатом (рис. 5в, 6в) это безусловно говорит о том, что полученные твердые растворы основаны на $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Были определены показатели преломления осадков из области кристаллизации $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $N_g = 1,459$, $N_p = 1,456$; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ $N_g = 1,470$, $N_p = 1,467$ и $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $N_g = 1,435$, а также твердых растворов между $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ $N_p = 1,457$ и $N_g = 1,460$ и твердого раствора между $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, показатель преломления которого равен $N_p = 1,463$ и $N_g = 1,474$.

20°C-ՈՒՄ Na_3PO_4 — $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ — H_2O և Na_3PO_4 — NaClO_4 — H_2O
ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ԴԻԱԳՐԱՄՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Հ. Կ. ԲԱԲԱՅԱՆ և Հ. Մ. ԴԱՐԲԻՆԻԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է Na_3PO_4 — $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ — H_2O և Na_3PO_4 — NaClO_4 — H_2O համակարգերի լուծելիությունը 20°-ում: Պարզված է, որ սվյալ համակարգերում բյուրեղանում են $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ երեք պինդ ֆազերը և նատրիումի ֆոսֆատի և քառարորատի բյուրեղահիդրատների ինչպես նաև նատրիումի ֆոսֆատի և պերքլորատի միջև գոյացած պինդ լուծույթները:

Պինդ ֆազերի բաղադրությունները հաստատված են թերմոգրաֆիկական բյուրեղաօպտիկական և ռենտգենադրաֆիական հետազոտություններով:

SOLUBILITY DIAGRAMS OF Na_3PO_4 — $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ — H_2O
AND Na_3PO_4 — NaClO_4 — H_2O SYSTEMS AT 20°

H. G. BABAYAN and H. M. DARBINIAN

The solubility of Na_3PO_4 — $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ — H_2O and Na_3PO_4 — NaClO_4 — H_2O systems has been studied at 20°. It has been shown that solid phases of $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and solid solutions are formed.

The composition of solid phases has been confirmed by thermographic, crystallooptic methods and by X-ray analysis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Г. Бабалян, Э. А. Саямян, Г. М. Дарбинян, Арм. хим. ж., 22, 581 (1969).
2. Г. Г. Бабалян, Э. А. Саямян, Г. М. Дарбинян, Арм. хим. ж., 22, 986 (1970).
3. Г. М. Дарбинян, Технико-экономические вопросы развития промышленного производства, Арм. Респ. Совет НТО, Ереван, 1970, стр. 152.