

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ
 $\text{Na}_2\text{TeO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ ПРИ 20°C

Г. Г. БАБАЯН, Э. Е. КАПАНЦЯН, М. Г. АРУТЮНЯН и З. А. АКОПЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 VII 1972

Методом растворимости изучена система $\text{Na}_2\text{TeO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 20°C. Установлено, что в изучаемой системе образуются пять химических соединений, индивидуальность которых доказана методами химического, термографического, кристаллооптического, рентгенографического и ИК спектроскопического анализов.

Рис. 5, библи. ссылок 8.

В литературе имеется мало данных о состоянии Te (IV) в сернокислых растворах. Наряду с другими растворителями (азотная и соляная кислота) для растворения теллурсодержащих минералов или шламов пользуются и серной кислотой [1]. Поэтому вопрос изучения состояния теллура в сернокислых растворах представляет теоретический и практический интерес.

Имеется ряд работ, посвященных изучению взаимодействия теллурида натрия с азотной кислотой [2], этиловым спиртом [3] и карбонатом натрия [4], однако отсутствуют данные о взаимодействии теллурида натрия с серной кислотой. С этой целью нами методом растворимости изучена система $\text{Na}_2\text{TeO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$.

Исследование диаграммы растворимости велось методом установления равновесия в термостате при постоянной температуре в 20°. В качестве исходных реактивов служили теллуригидрат натрия марки «ч.д.а.» и конц. серная кислота ($d=1,83$).

После установления равновесия (12—14 дней) осадок отделялся от фильтрата и производились их анализы. Полученные данные представлены на треугольнике Гиппса-Розембома, а состав твердой фазы определялся методом остатков Шрейнемакера [5].

Теллуригидрат-ион определялся йодометрически [6], а сульфат-ион—весовым методом при помощи хлористого бария [7].

Изотерма растворимости системы $\text{Na}_2\text{TeO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 20° (рис. 1) содержит пять полей кристаллизации, первые четыре из которых соответствуют химическому соединению с составом компонентов (%): I— Na_2TeO_3 —33, H_2SO_4 —64, H_2O —3 или $4\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{TeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; II— H_2SO_4 —55, Na_2TeO_3 —33, H_2O —12 или $4\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{TeO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; III— H_2SO_4 —50, Na_2TeO_3 —40, H_2O —10 или $3\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{TeO}_3$.

$\cdot 3\text{H}_2\text{O}$; IV — H_2SO_4 — 9, Na_2TeO_3 — 73, H_2O — 18 или $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{TeO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; V — отвечает выделению теллурита натрия с пятью молекулами воды.

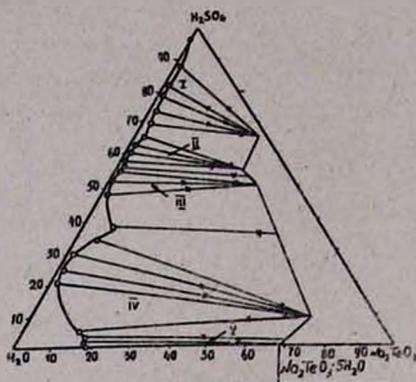


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы Na_2TeO_3 — H_2SO_4 — H_2O при 20°C .

Составы твердых фаз были подвергнуты термографическому, кристаллооптическому и рентгенографическому исследованиям; сняты также их ИК спектры.

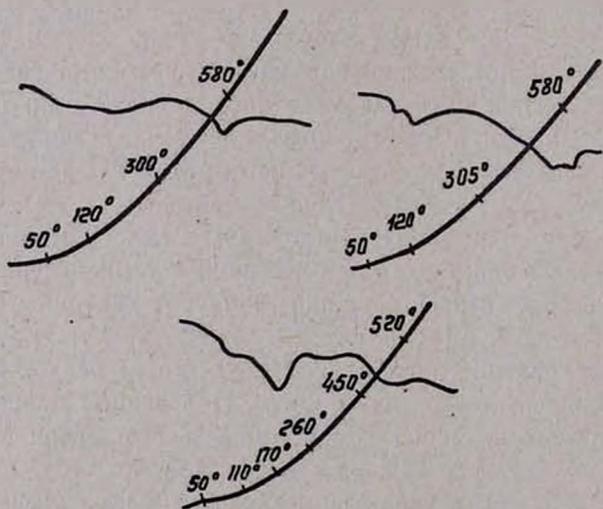


Рис. 2. Термограммы химических соединений: а — $4\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{TeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; б — $4\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{TeO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; в — $3\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{TeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Термограмма химического соединения $4\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{TeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ содержит четыре термических эффекта, из которых первый (50°) отвечает плавлению кристаллогидрата, второй (120°) — началу обезвоживания осадка, третий (300°) связан модификационным переходом, а четвертый (580°) отвечает разложению вещества (рис. 2а).

Термограмма химического соединения $4\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{TeO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ содержит четыре эффекта: 50 и 120° отвечают плавлению и обезвоживанию осадка, 305° , вероятно, связан модификационным превращением, при 580° вещество плавится с разложением (рис. 2б).

Термограмма соединения $3\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{TeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ имеет шесть эффектов: 50 , 110 и 170° отвечают плавлению и обезвоживанию вещества, 260 и 450° , вероятно, связаны модификационными превращениями, при 520° вещество плавится с разложением (рис. 2в).

Термограмма соединения $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{TeO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ имеет пять эффектов: 100 , 140 и 230° отвечают обезвоживанию осадка, 370° связан модификационным превращением, а 480° отвечает плавлению вещества (рис. 3а).

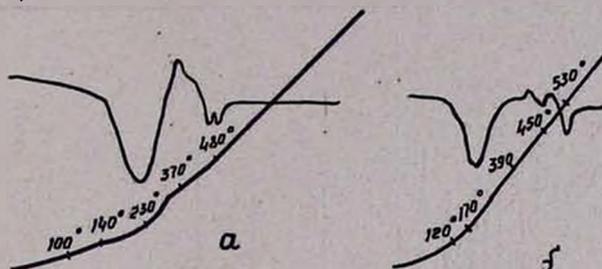


Рис. 3. Термограммы химических соединений: а — $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{TeO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; б — $\text{Na}_2\text{TeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Термограмма соединения $\text{Na}_2\text{TeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ имеет пять эффектов: 120 и 170° отвечают обезвоживанию осадка, 390 и 450° , вероятно, связаны модификационными превращениями, при 530° вещество плавится (рис. 3б).

Кристаллооптическим анализом из разных полей кристаллизации были получены показатели преломления осадков $4\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{TeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $N_g = 1,606$, $N_p = 1,596$; $4\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{TeO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $N_g = 1,620$, $N_p = 1,615$; $3\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{TeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $N_{cp} = 1,588$; $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{TeO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ $N > 1,78$; $\text{Na}_2\text{TeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $N > 1,8$. Рентгенографический анализ проводился с целью показать структурные различия твердых фаз из разных полей кристаллизации. По рассчитанным значениям межплоскостных расстояний и интенсивностей построена штрих-диаграмма (рис. 4), наглядно показывающая это различие.

Твердые фазы подвергались исследованию в инфракрасной области спектра с использованием вазелинового масла для приготовления пасты образцов. На основании полученных спектров (рис. 5) можно предположить образование нижеприведенных функциональных групп. $703\text{—}800\text{ см}^{-1}$ соответствуют деформационным колебаниям Te—O -связи, 930 , 980 , 1100 см^{-1} — S—O -связи, 1200 см^{-1} — OH -группы, связанной с серой.

Вместо присущих —S—O -связи колебаний 933 и 967 см^{-1} наблюдается некоторое смещение полос поглощения, что указывает на наличие связи S—O—S или Te—O—S [8].

Таким образом, данные проведенных анализов однозначно показывают индивидуальность полученных химических соединений.

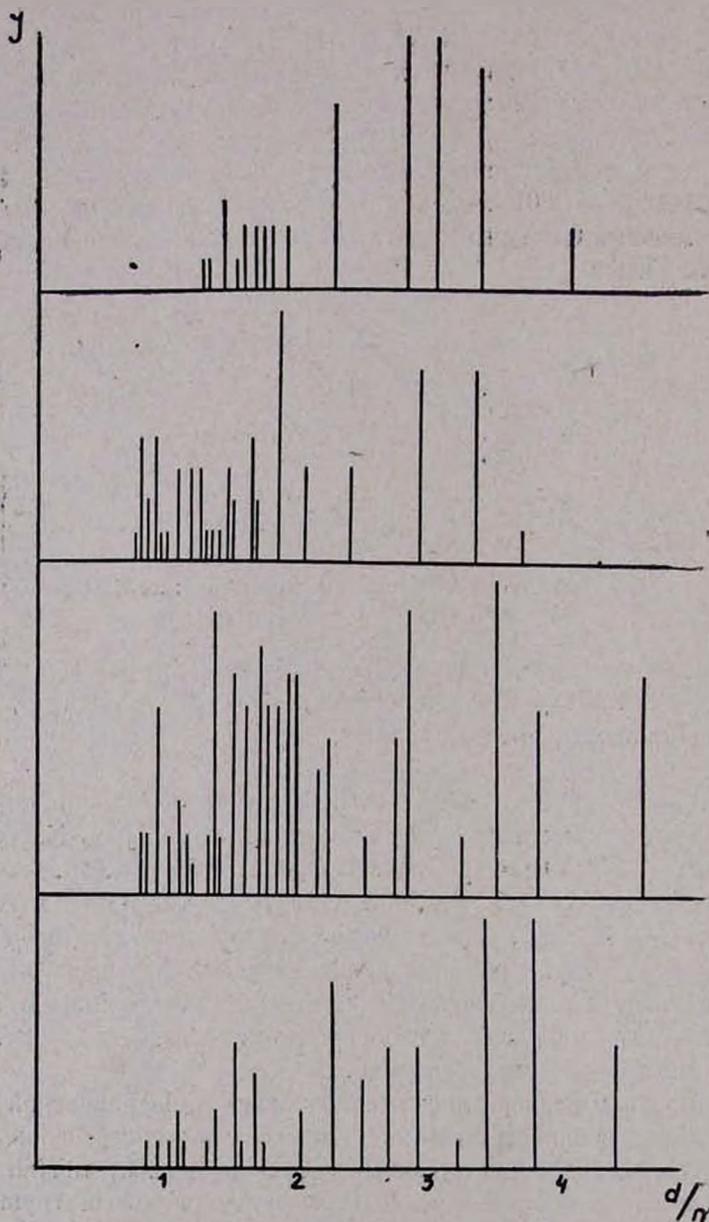


Рис. 4. Штрих-диаграммы рентгенограмм полученных химических соединений для полей I—IV.

Из литературных данных известно, что теллуриды склонны к образованию комплексных соединений с ионами SO_4^{2-} [9]. Исходя из этого, а также из данных ИК спектров можно предположить, что полученные

соединения, вероятно, — кислые соли гетерополикислот, формулу и структуру которых можно выразить следующим образом:

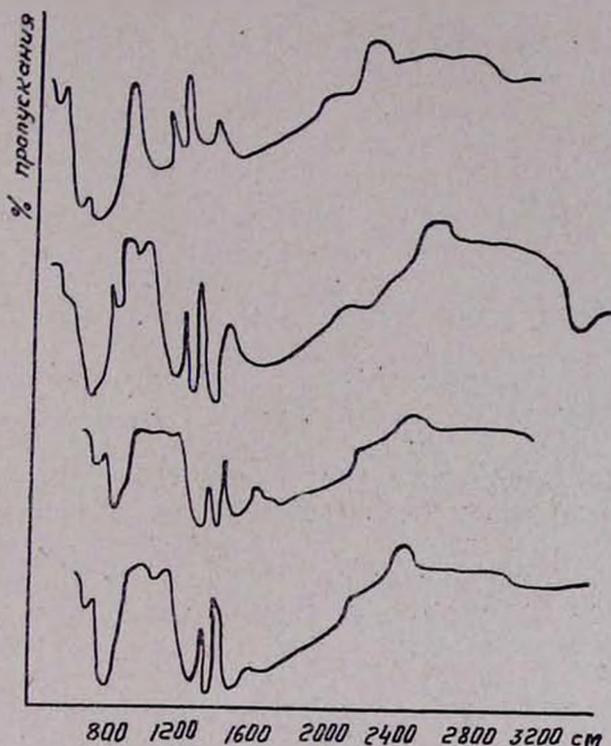
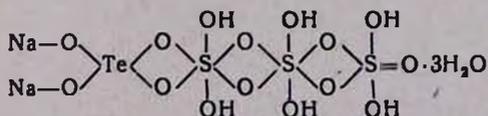
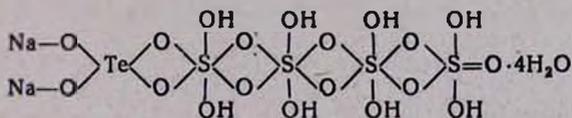
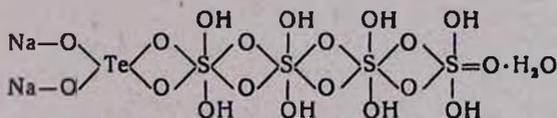
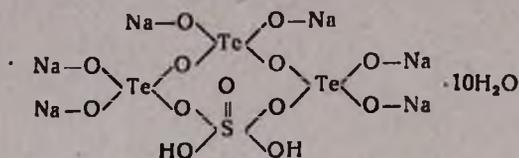
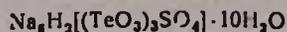
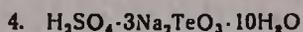


Рис. 5. ИК спектры полученных химических соединений.





20°C-ՈՒՄ $Na_2TeO_3-H_2SO_4-H_2O$ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ԼՈՒՄԵԼԻՌՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Է. Ե. ԿԱՓԱՆՑՅԱՆ, Մ. Գ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Զ. Ա. ՀԱԿՈՔՅԱՆ

Լուծելիության մեթոդով 20°-ում ուսումնասիրված է $Na_2TeO_3-H_2SO_4-H_2O$ համակարգը: Հաստատված է, որ ուսումնասիրվող համակարգում առաջանում է 5 քիմիական միացություն, որոնց համապատասխանում են հետևյալ բաղադրությունները՝ $4H_2SO_4 \cdot Na_2TeO_3 \cdot H_2O$; $4H_2SO_4 \cdot Na_2TeO_3 \cdot 4H_2O$; $3H_2SO_4 \cdot Na_2TeO_3 \cdot 3H_2O$; $H_2SO_4 \cdot 3Na_2TeO_3 \cdot 10H_2O$; $Na_2TeO_3 \cdot 5H_2O$:

Ստացված նյութերի ինքնությունը հաստատված է քիմիական, թերմոգրաֆիկ, բյուրեղսուպտիկական և իկ սպեկտրալին անալիզներով:

THE SOLUBILITY OF $Na_2TeO_3-H_2SO_4-H_2O$ SYSTEM AT 20°C

H. G. BABAYAN, E. Ye. KAPANTSIAN, M. G. HAROUTYUNIAN and Z. A. HAKOPIAN

The system $Na_2TeO_3-H_2SO_4-H_2O$ at 20°C has been studied. It is established that five chemical compounds are formed which are identified by chemical, termographical, crystalloptical and spectrascopical analyses.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Кудряцев, Химия и технология селена и теллура (1961).
2. О. И. Воробьева, Е. А. Лавут, ЖНХ, 2, 1154 (1957).
3. Е. А. Лавут, О. И. Воробьева, ЖНХ, 5, 1831 (1960).
4. Д. К. Купев, Н. Vassilev. Доклад Болг. АН, 21, 3, 233 (1968).
5. В. Я. Аносов, С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, Изд. АН СССР, М—Л, 1947.
6. М. И. Шубин, Зав. лаб. 8, 677 (1934).
7. А. К. Бабко, И. В. Пятницкий, Количественный анализ, М., Изд. Высшая школа, М., 1962, стр. 157.
8. К. Накамото, Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. Изд. Мир, М., 1966.
9. Д. Болц, Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов, Изд. ИЛ, 1963, стр. 364.