

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ
 $\text{NaF—Na}_2\text{SiF}_6\text{—H}_2\text{O}$ ПРИ 25 И 40°C

С. С. КАРАХАНИЯН И С. А. САГАРУНИЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 X 1973

Изучена растворимость в системе $\text{NaF—Na}_2\text{SiF}_6\text{—H}_2\text{O}$ при 25 и 40°. Установлено, что в системе кристаллизуются твердые фазы NaF и Na_2SiF_6 .

Состав твердых фаз подтвержден термографическими и рентгенографическими исследованиями.

Рис. 4, табл. 2, библиографические ссылки 7.

При сернокислотной переработке фосфоритов на фторные удобрения и фосфорную кислоту во всех технологических стадиях в газовую фазу выделяются фтористые соединения в виде SiF_4 и HF [1, 2], соотношение и количество которых меняются с изменением концентрации жидкой фазы [3].

Совместное присутствие в отходящих газах при абсорбции и переработке абсорбционной жидкости, содержащей ионы натрия, SiF_4 и HF , приводит к образованию NaF и Na_2SiF_6 .

Целью настоящей работы является исследование растворимости в системе $\text{NaF—Na}_2\text{SiF}_6\text{—H}_2\text{O}$ для разработки условий отделения Na_2SiF_6 от NaF .

Экспериментальная часть

Исследование растворимости в системе $\text{NaF—Na}_2\text{SiF}_6\text{—H}_2\text{O}$ проводилось при 25 и 40° методом достижения равновесия в термостате.

Исходными веществами были фтористый и кремнефтористый натрий марки «х.ч.». Время установления равновесия, определенное путем систематического аналитического контроля жидкой фазы, составило 12 дней.

Осадок и фильтрат подвергались анализу на NaF и Na_2SiF_6 . NaF определялся ацидометрическим методом [4], Na_2SiF_6 —объемным [5].

Состав осадка устанавливался методом остатков Шрейнемакерса. На основании полученных данных построена диаграмма растворимости в системе $\text{NaF—Na}_2\text{SiF}_6\text{—H}_2\text{O}$ (рис. 1,2), из которой видно, что двойные соли и твердые растворы не образуются. Диаграмма проста и состоит из двух полей кристаллизации: поля фтористого натрия с содержанием NaF 4,15—4,2 мас. % при 25° и кремнефтористого натрия, 0,77—0,0575

мас. %. В эвтектической точке NaF 4,15, Na_2SiF_6 0,0575 мас. %. При 40° содержание NaF 4,298—4,35 мас. %, Na_2SiF_6 1,03—0,089 мас. %. В эвтектической точке NaF 4,298, Na_2SiF_6 0,089 мас. %.

С целью подтверждения составов твердых фаз были сняты термограммы и рентгенограммы из образцов соответствующих полей кристаллизации.

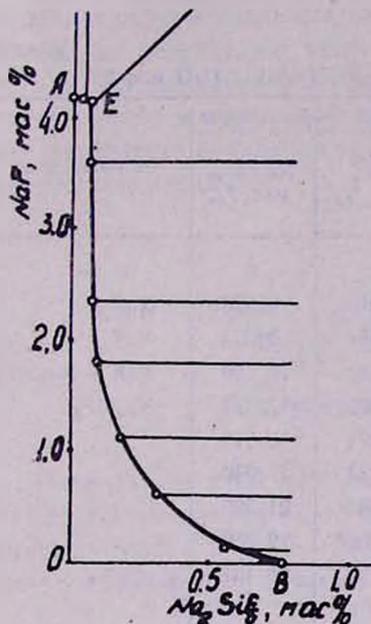


Рис. 1. Изотерма растворимости в системе $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{SiF}_6-\text{H}_2\text{O}$ при 25° .

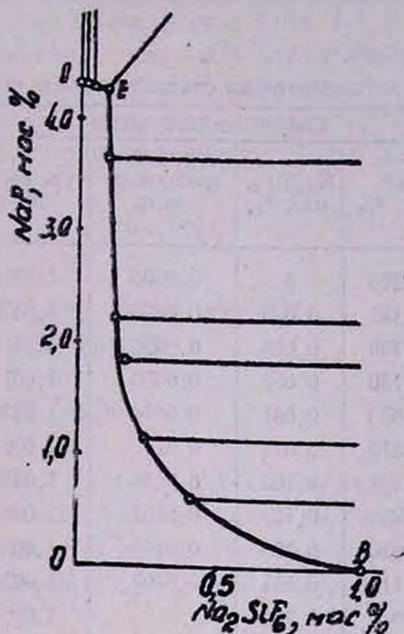


Рис. 2. Изотерма растворимости в системе $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{SiF}_6-\text{H}_2\text{O}$ при 40° .

Термограмма образца из области кристаллизации фтористого натрия имеет один основной эндотермический эффект при 995° (рис. 3), который соответствует температуре плавления фтористого натрия.

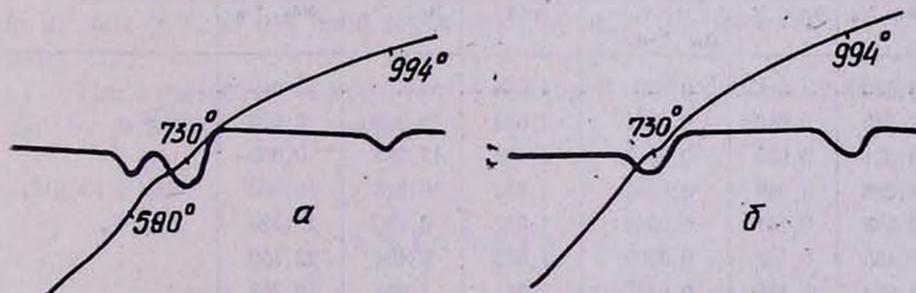


Рис. 3. Термограммы кремнефтористого (а) и фтористого (б) натрия, полученные из соответствующих полей кристаллизации.

Термограмма образца из области кристаллизации кремнефтористого натрия имеет три эндотермических эффекта при 590 , 730 и 995° .

Эндо-эффект при температуре 590° соответствует термической диссоциации Na_2SiF_6 по реакции $\text{Na}_2\text{SiF}_6 \rightarrow 2\text{NaF} + \text{SiF}_4$. Эта реакция хорошо изучена. Показано, что именно при указанной температуре происходит разложение [6].

Эндотермический эффект при температуре 730° объясняется полиморфным превращением образовавшегося NaF. Эффект при 995° объясняется плавлением фтористого натрия.

Таблица 1
Изотерма растворимости в системе $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{SiF}_6-\text{H}_2\text{O}$ при 25°

Состав жидкой фазы				Состав твердой фазы		Донная фаза
NaF, мас. %	Na_2SiF_6 , мас. %	Уд. электр. проводность, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	уд. вес., $\text{г}/\text{см}^3$	NaF, мас. %	Na_2SiF_6 , мас. %	
4,200	0	0,0320	1,037	0	0	—
4,181	0,023	0,0320	1,037	7,010	0,023	NaF
4,160	0,039	0,0320	1,037	9,981	0,033	NaF
4,150	0,057	0,0320	1,037	11,580	10,150	NaF + Na_2SiF_6
3,630	0,061	0,0310	1,031	3,629	17,015	Na_2SiF_6
2,470	0,078	0,0242	1,024	2,471	15,010	.
1,780	0,100	0,0196	1,017	1,784	17,200	.
1,230	0,195	0,0161	1,006	1,230	21,596	.
0,620	0,320	0,0120	1,005	0,600	22,250	.
0,119	0,551	0,0100	1,003	0,120	20,131	.
0	0,770	—	1,002	0	0	—

Таблица 2
Изотерма растворимости в системе $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{SiF}_6-\text{H}_2\text{O}$ при 40°

Состав жидкой фазы				Состав твердой фазы		Донная фаза
NaF, мас. %	Na_2SiF_6 , мас. %	уд. электр. проводность, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	уд. вес., $\text{г}/\text{см}^3$	NaF, мас. %	Na_2SiF_6 , мас. %	
4,350	0	0,0360	1,034	0	0	—
4,340	0,050	0,0360	1,034	15,340	0,020	NaF
4,321	0,060	0,0360	1,034	17,335	0,060	.
4,298	0,089	0,0360	1,034	16,565	10,990	NaF + Na_2SiF_6
3,683	0,101	0,0348	1,031	3,680	17,323	Na_2SiF_6
2,455	0,127	0,0300	1,022	2,454	22,156	.
1,852	0,182	0,0242	1,011	1,851	19,263	.
1,241	0,228	0,0212	1,007	1,240	16,324	.
0,608	0,406	0,0157	1,005	0,607	15,690	.
0	1,030	0,0108	1,003	0	0	.

Рентгенографическое исследование твердых фаз, полученных из соответствующих полей кристаллизации NaF и Na_2SiF_6 при температурах 25 и 40°, показало, что характерные линии межплоскостных расстояний образцов соответственно составляют 5,16, 4,24, 2,751, 2,312 и 3,311, 2,542, 2,312, 1,801, 1,664 Å. что хорошо совпадает с данными для NaF и Na_2SiF_6 , указанными в [7].

Для характеристики жидкой фазы были определены удельные электропроводности и удельные веса, которые приводятся в табл. 1 и 2. Из полученных результатов видно, что величины удельной электропроводности и удельного веса фильтратов системы при 25 и 40° постоянно растут и приобретают максимальное значение в эвтонической точке, что указывает на отсутствие явления образования промежуточных и других комплексных соединений.

$\text{NaF}-\text{Na}_2\text{SiF}_6-\text{H}_2\text{O}$ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ 25 ԵՎ 40°-ՈՒՄ
ԼՈՒՄՆԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄ

Ս. Ա. ԿԱՐԱԿԽԱՆԻԱՆ և Ս. Ա. ՍԱՀԱՐՈՒՆԻԱՆ

Հետազոտված է 25 և 40°-ում $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{SiF}_6-\text{H}_2\text{O}$ համակարգում լուծելիությունը: Հաստատված է, որ նրանում կան հետևյալ բյուրեղացման դաշտերը՝ NaF և Na_2SiF_6 : Պինդ ֆազերի բաղադրությունը հաստատված է թերմոգրաֆիկական և ակնուպենոգրաֆիկական հետազոտություններով:

SOLUBILITY STUDY IN THE SYSTEM $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{SiF}_6-\text{H}_2\text{O}$
AT 25 AND 40°C

S. S. KARAKHANIAN and S. A. SAHARUNIAN

The solubility of the system $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{SiF}_6-\text{H}_2\text{O}$ has been studied at 25 and 40°C. It has been found that the salts NaF and Na_2SiF_6 crystallize out.

The solid-phase compositions have been studied thermographically and by means of X-ray analysis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. Н. Архипова, В. М. Рамм, И. М. Мальцева, ЖВХО, № 4, 415 (1969).
2. М. Е. Позин, Технология минеральных солей, Изд. «Химия», Л., 1970, стр. 1135.
3. Э. Г. Смирнова, Н. Э. Никитина, В. В. Илларионов, Труды НИУИФ, вып. 220 (17) М., 1971.

4. *Е. К. Киселева*, Анализ фторсодержащих соединений, Изд. «Химия», М., 1966, стр. 64.
5. *Ф. Н. Кельман, Е. Б. Бруцкус, Р. Х. Ошеревич*, Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. Изд. «Химиз», М., 1963, стр. 238.
6. *С. И. Вольфович, М. Г. Габриелова*, Хим. пром, № 3, 72 (1951).
7. *Handb. Cumulative alphabetical and Grouped numerical index of x-ray diffraction data ASTM* Including the fifth set of cards 1953, p. 57, 70.