

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.32+546.33+546.681+543.736.4

ИЗУЧЕНИЕ ДИАГРАММЫ РАСТВОРИМОСТИ СИСТЕМЫ
 $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O—H}_2\text{O}$ ПРИ 20—90°C

С. В. ГЕВОРКЯН, Д. Г. АСЛАНЯН и Л. А. ХАЧАТРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 III 1976

Изучена диаграмма растворимости системы $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O—H}_2\text{O}$ при 20—90°. Показано, что характер изменения кривых растворимости для всех температур один и тот же: в равновесии с растворами левых ветвей кривых находится безводная окись галлия Ga_2O_3 , правых—водорастворимые галлаты калия $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Максимум растворимости окиси галлия в растворах едкого кали составляет: ~52,5% Ga_2O_3 при содержании 15% K_2O (для 90°), ~38% Ga_2O_3 при ~20% K_2O (для 60°) и ~37% Ga_2O_3 при ~23% K_2O (для 20°).

С повышением содержания едкого кали в растворе вышеуказанных концентраций для всех температур растворимость гидрогаллатов падает. Повышение температуры от 20 до 90° понижает содержание воды в кристаллогидратах от 7 до 4 молей.

Рис. 2, библи. ссылок 5.

Ранее нами была исследована диаграмма растворимости системы $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{—Na}_2\text{O—H}_2\text{O}$ при 20—90° [1], а также исследована нами при 90° [3], а Ивановым-Эминым [2]—при 20° изотерма растворимости системы $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O—H}_2\text{O}$.

В настоящей работе исследованы еще две изотермы растворимости этой системы при 60 и 20°. Методики экспериментов и анализов описаны в [1,4,5].

Кривая на рис. 1 представляет собой равновесную изотерму растворимости системы $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O—H}_2\text{O}$ при 60°. Она состоит из двух, сходящихся в максимуме, ветвей: АВ—растворимости окиси галлия (кривая галлатных растворов, находящихся в равновесии с Ga_2O_3), ВС—растворимости гидрогаллата калия $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Максимум на кривой растворимости получен экстраполяцией левой и правой ветвей и равен ~38% Ga_2O_3 при содержании 20% K_2O . При повышении содержания окиси калия в растворе от 0 до 20% растворимость Ga_2O_3 в фильтрате увеличивается, достигая ~38%, а при дальнейшем повышении уменьшается до 12% при 43% K_2O .

В равновесии с растворами левой ветви кривой находится безводная кристаллическая Ga_2O_3 , а правой—гидрогаллат калия ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$).

$\cdot 5\text{H}_2\text{O}$). При содержании окиси калия выше 43% кривая попадает в область кристаллизации гидроокиси калия.

Кристаллы гидрогаллата калия—изотропные прозрачные, бесцветные ромбы с коэффициентом преломления 1,53, определенным иммерсионным способом. Они хорошо растворимы в воде, очень гигроскопичны, расплываясь на воздухе, образуют в результате гидролиза $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. На рис. 2 приведены для сравнения все три изотермы растворимости системы $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O—H}_2\text{O}$ при 20, 60 и 90°. Они имеют одинаковый ход кривых и состоят из двух ветвей, сходящихся в максимуме. Левые ветви изотерм, соответствующие растворимости окиси галлия в едком кали при 20, 60 и 90°, показывают, что с увеличением концентрации едкого кали растворимость окиси галлия растет, причем при увеличении концентрации щелочи до 12—13% K_2O почти линейно, а затем кривая при 13—20% K_2O поворачивает круто вверх и незначительному увеличению концентрации едкого кали в 0,5—1% отвечает повышение растворимости окиси галлия на 10—20%.

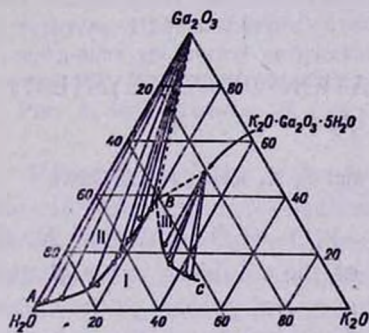


Рис. 1. Изотерма растворимости системы $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O—H}_2\text{O}$ при 60°.

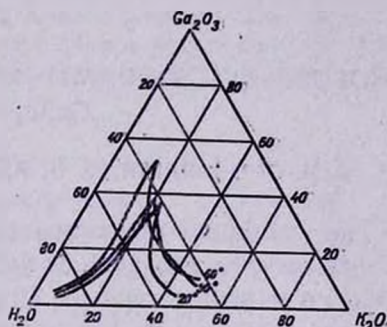


Рис. 2. Диаграмма растворимости системы $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O—H}_2\text{O}$ при 20—90°.

Правые ветви изотерм, изображающие растворимость водорастворимых гидрогаллатов калия, показывают, что растворимость гидрогаллатов уменьшается как с повышением концентрации едкого кали, так и с понижением температуры. При этом в кристаллогидратах имеет место изменение количества молей воды от 4 до 7—8.

Из рис. 2 видно, что с повышением температуры увеличиваются и высоты максимумов: для 20° максимум соответствует ~37% Ga_2O_3 (при ~23% K_2O), для 60°—~38% Ga_2O_3 (при ~20% K_2O) и для 90°—~52% Ga_2O_3 (при ~15% K_2O).

Из приведенного следует, что максимумы растворимости окиси галлия в растворах галлата калия с повышением температуры сдвигаются в область более низких по K_2O концентраций.

**Ga₂O₃-K₂O-H₂O ՍԻՍՏԵՄԻ ԼՈՒՅԵԼԻՈՒԹՅԱՆ
ԴԻԱԳՐԱՄԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ 20—90°**

Ս. Վ. ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ, Դ. Գ. ԱՍԼԱՆՅԱՆ, Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է Ga₂O₃-K₂O-H₂O սիստեմի լուծելիության դիագրամը 20—90°, Յուլյց է տրված, որ բոլոր ջերմաստիճանների համար լուծելիության կորերի փոփոխության բնույթը նույնն է, լուծելիության կորի ձախ մասի վրա գտնվող լուծույթները հավասարակշռության մեջ են անջուր բյուրեղական գալիումի օքսիդի Ga₂O₃, իսկ աջ մասի լուծույթները՝ շրոմ լուծելի կալիումի հիդրոգալատների K₂O·Ga₂O₃·nH₂O հետ, լուծույթներում կծու կալիումի պարունակությունը բարձրացնելիս ընկնում է հիդրոգալատների լուծելիությունը, իսկ K₂O-ի 40—45%-ից բարձր լինելու դեպքում տեղի է ունենում ոչ թե կալիումի գալատի, այլ կալիումի հիդրօքսիդի նստեցում:

Ջերմաստիճանի բարձրանալու դեպքում (20—90°) տեղի է ունենում կալիումի գալատի նստվածքում բյուրեղաչորի քանակի իջեցում 7-ից մինչև 4 մոլ:

**SOLUBILITY DIAGRAMM INVESTIGATION OF THE SYSTEM
Ga₂O₃-K₂O-H₂O**

S. V. GUEVORKIAN, D. G. ASLANIAN and L. A. KHACHATRIAN

The solubility diagramm of Ga₂O₃-K₂O-H₂O between 20 and 90°C has been investigated. The character of the solubility curve changes was shown to be the same for all temperatures. Anhydrous gallium oxide was in equilibrium with the solutions on the left side of the solubility curve, while water-soluble potassium gallates K₂O-Ga₂O₃-nH₂O were in equilibrium with those on the right side.

The hydrogallate solubility was reduced on increasing the potassium oxide content in these solutions. Above a 40—45% concentration of the latter potassium hydroxide separated out. In case of increasing the temperature from 20 up to 90°C the crystallhydrate content in the potassium gallate was reduced from 7 down to 4 moles.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. В. Геворкян, Н. А. Гурович, Изв. АН Арм. ССР, 10, 6 (1957), стр. 388.
2. Б. Н. Иванов-Эмин, Л. А. Нисельсон, Н. И. Гвоздева, ЖНХ, 7, 5 (1962).
3. С. В. Геворкян, Л. Г. Асланян, С. Т. Костанян, Арм. хим. ж., 25, 113 (1972).
4. В. Я. Аносов, С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, Изд. АН СССР, М., Л., 1947, стр. 678.
5. Р. Пришибл, Комплексоны в химическом анализе, ИЛ, М., 1960, стр. 311.