

С. В. Геворкян и Н. А. Гурович

Изучение диаграммы растворимости системы $\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$

Растворимость гидроокиси галлия в щелочных растворах в настоящее время изучена недостаточно. Фрике и Бленке [1] исследовали растворимость свежесажженной гидроокиси галлия при комнатной температуре в растворах едкого натра различных концентраций. Максимальная растворимость по их данным была равна 9,02 г Ga_2O_3 на 100 мл 10,34 н. раствора едкого натра. Состав осадков, находящихся в равновесии с растворами, не был изучен; эти данные были получены в неравновесных условиях. Авторы показали, что при растворении гидроокиси галлия в щелочи получаются галлатные растворы. Рядом авторов [1, 2, 3,], путем изучения изменения скорости омыления этилацетата, изменения электропроводности галлатных растворов, а также изучения повышения точки кипения и понижения точки замерзания этих растворов по сравнению с растворами едкого натра, была доказана солеобразная природа полученных галлатных растворов.

Для выяснения физико-химического поведения галлия в щелочных растворах нами исследована диаграмма равновесия тройной системы $\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ при 18 и 60°C.

Методика экспериментов

В результате предварительных опытов нами было установлено, что процесс растворения гидроокиси галлия в растворах едкого натра, при перемешивании гидроокиси галлия с раствором, протекает крайне медленно, и равновесие может быть достигнуто лишь в течение очень длительного времени. Поэтому мы охлаждали до заданной температуры растворы, предварительно насыщенные гидроокисью галлия при более высокой температуре. Равновесие считалось установленным, если разница в содержании Ga_2O_3 в растворе в двух пробах, отобранных с интервалом в одну неделю, не превышала 0,05%.

Отфильтрованная жидкая и отжатая от раствора твердая фазы анализировались на содержание Ga_2O_3 % (вес) и Na_2O % (вес). При построении изотермы 60° отделение жидкой фазы от твердой производилось горячим фильтрованием. Определение Ga_2O_3 производилось комплексометрическим титрованием подкисленного соляной кислотой щелочного раствора галлата натрия. Определение Na_2O производилось титрованием раствора соляной кислотой в присутствии фенолфталеина.

Результаты исследований

Изотерма 18°C. В таблице 1 приведены составы равновесных растворов и соответствующих им донных фаз при 18°. На рисунке 1

Таблица 1

Растворимость системы $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{—Na}_2\text{O—H}_2\text{O}$ при 18°C.
(Время установления равновесия — 2 месяца)

Состав равновесного раствора в %			Состав твердого остатка в %			Формула	Показатель преломления осадка	Примечание
Na_2O	Ga_2O_3	H_2O	Na_2O	Ga_2O_3	H_2O			
0,00	0,00	100,00	—	77,60	22,40	$\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	—	Осадок нерастворим в воде
0,43	0,74	98,83	0,35	50,20	49,45	.	—	.
2,41	2,84	94,75	2,00	30,00	68,00	.	—	.
4,00	5,67	90,33	2,80	41,80	55,40	.	—	.
4,81	6,28	88,91	—	—	—	.	—	.
7,37	7,35	85,28	4,00	42,30	53,70	.	—	.
9,00	12,05	78,95	—	—	—	.	—	.
9,50	13,88	76,62	4,15	52,70	43,15	.	—	.
11,05	14,03	74,92	—	—	—	.	—	.
12,15	15,42	72,43	—	—	—	.	—	.
11,60	17,20	71,20	6,80	44,20	49,00	.	—	.
14,20	22,00	63,60	11,80	32,30	55,90	.	—	.
15,30	26,70	58,00	8,40	50,50	41,10	.	—	.
20,00	28,00	52,00	22,00	28,20	49,80	$4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	N=1,506	Осадок растворим в воде
22,30	24,40	53,30	24,00	24,55	51,45	.	.	.
24,00	19,00	57,00	27,00	21,70	51,30	.	.	.
25,80	17,30	56,90	32,40	22,50	45,10	.	.	.
27,00	15,00	58,00	—	—	—	.	.	.
29,20	13,30	57,50	32,30	22,70	45,00	.	.	.

кривая ABC представляет собой изотерму системы $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{—Na}_2\text{O—H}_2\text{O}$ при температуре 18°; AB—ветвь растворимости гидроокиси галлия или

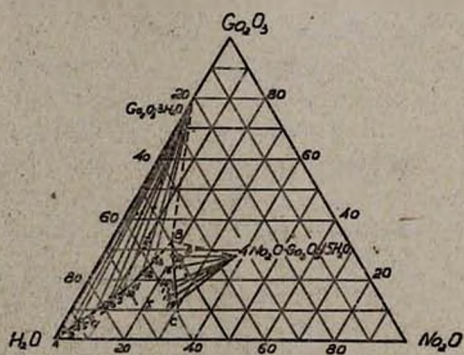
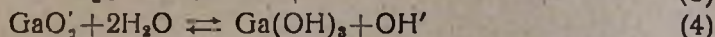
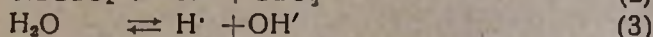
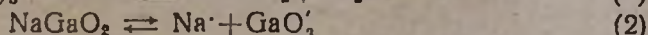
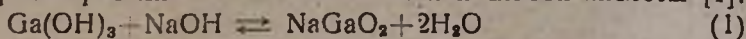


Рис. 1. Изотерма растворимости системы $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{—Na}_2\text{O—H}_2\text{O}$ при 18°.

кривая состава галлатных растворов, находящихся в равновесии с гидроокисью галлия; BC—ветвь растворимости галлата натрия. Область I, ниже изотермы ABC, представляет собой область ненасыщенных галлатных растворов по отношению к гидроокиси галлия и галлатам натрия; область II выше кривой AB—область пересыщенных галлатных растворов по отношению к гидроокиси галлия; область III выше кривой BC—область пересыщенных галлатных растворов по отношению к галлатам натрия. Равновесная кривая состоит из двух частей, сходящихся в остром максимуме.

Максимум кривой получен в результате экстраполяции левой и правой ветвей кривой. Из кривой видно, что с повышением концентрации едкого натра в растворе растворимость гидроокиси галлия возрастает, причем увеличение концентрации гидроокиси галлия в растворе с повышением концентрации щелочи идет сначала почти прямолинейно до содержания едкого натра 10—12% Na_2O , а затем кривая поднимается вверх более резко. При дальнейшем повышении концентрации едкого натра в растворе свыше 20% Na_2O кривая резко поворачивает вниз, и растворимость начинает уменьшаться. Такой ход кривой можно объяснить следующим образом: в результате растворения гидроокиси галлия в растворе едкого натра получается галлатный раствор, т. е. раствор соли сильного основания и слабой кислоты [1].



В растворе галлата натрия, в результате диссоциации галлата и воды, находятся ионы Na^+ , GaO_2^- , H^+ и OH^- . При взаимодействии ионов GaO_2^- с водой (4) образуется гидроокись галлия. Образовавшаяся дисперсная гидроокись галлия вновь растворяется в щелочи, образуя галлат натрия. Процесс этот будет продолжаться до тех пор, пока не установится равновесие между диссоциированными ионами GaO_2^- и недиссоциированной гидроокисью галлия. По мере повышения концентрации ионов Na^+ в растворе степень диссоциации галлата натрия понижается. Вследствие этого концентрация ионов GaO_2^- в растворе уменьшается. При этом уменьшается и количество гидроокиси галлия, образующейся в результате реакции (4), вследствие чего содержание Ga_2O_3 в растворе повышается и кривая идет вверх. При дальнейшем повышении концентрации ионов Na^+ степень диссоциации продолжает уменьшаться, увеличивается количество недиссоциированных молекул галлата, что повышает степень насыщения раствора галлатом натрия, и часть его выпадает в донную фазу, т. е. происходит высаливание галлата натрия. Максимальная растворимость, полученная нами экспериментально при комнатной температуре, равна 28% Ga_2O_3 при концентрации едкого натра, равной 20,0% Na_2O . В донной фазе в равновесии с растворами левой ветви кривой находилась гидроокись галлия $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Состав донных фаз был определен графическим способом по методу остатков Шрейнемакенса [4] и подтвержден химическим анализом осадка после промывания его в абсолютном алкоголе.

При повышении концентрации едкого натра в растворе свыше 20% Na_2O концентрация окиси галлия в растворе уменьшается.

В донной фазе в равновесии с растворами правой ветви находится гидрогаллат натрия— $4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ —бесцветные прозрачные кристаллы, хорошо растворимые в воде; он обладает очень большой гигроскопичностью и расплывается на воздухе, образуя в результате гидролитического разложения гидроокись галлия. Кристаллы гидрогал-

лата имеют форму длинных тонких палочек, очень отчетливо видимых под микроскопом. Коэффициент преломления кристаллов, определенный нами иммерсионным методом, равен $K=1,506$.

Изотерма 60°C. В таблице 2 приведены составы равновесных растворов и соответствующих им донных фаз при 60°. На рисунке 2 кри-

Таблица 2

Растворимость системы $Ga_2O_3-Na_2O-H_2O$ при 60°
(Время установления равновесия 1 месяц)

Состав равновесного раствора в %			Состав твердого остатка в %			Формула донной фазы	Показатель преломления кристаллов	Примечание
Na_2O	Ga_2O_3	H_2O	Na_2O	Ga_2O_3	H_2O			
0,00	0,00	100,00	0,00	77,60	22,40	$Ga_2O_3 \cdot 3H_2O$	.	Нерастворим в воде
5,50	10,40	84,10	3,80	32,80	63,40	.	.	.
8,86	13,43	77,71	7,00	27,00	66,00	.	.	.
9,80	16,45	73,75	5,00	61,70	33,30	.	.	.
12,23	19,20	68,57	—	—	—	.	.	.
12,63	20,10	67,27	8,30	41,50	50,20	.	.	.
13,25	21,80	64,95	10,50	41,50	48,00	.	.	.
13,00	26,00	61,00	—	—	—	.	.	.
13,05	28,00	58,95	7,50	51,00	41,50	.	.	.
13,01	39,10	47,89	11,50	45,00	43,50	.	.	.
20,00	37,30	42,70	24,50	38,90	36,60	$2Na_2O \cdot Ga_2O_3 \cdot 7H_2O$	$N_1=1,7274$ $N_2=1,6555$	Растворим в воде
21,50	35,00	43,50	23,80	36,00	40,20	.	.	.
21,70	29,50	48,80	—	—	—	.	.	.
25,30	24,70	50,00	26,00	38,00	36,00	.	.	.
27,40	20,30	52,30	27,00	23,00	50,00	.	.	.
29,50	18,10	52,40	25,30	22,00	52,70	$3Na_2O \cdot Ga_2O_3 \cdot 13H_2O$	$N=1,5055$	.
32,70	14,30	53,00	—	—	—	.	.	.
37,50	7,40	55,10	35,00	20,00	45,00	.	.	.
40,30	3,36	56,40	36,50	17,00	46,50	.	.	.

вая ABCD представляет собой изотерму растворимости при 60°. Кривая имеет такой же ход, как и изотерма при 18°. АВ—ветвь раство-

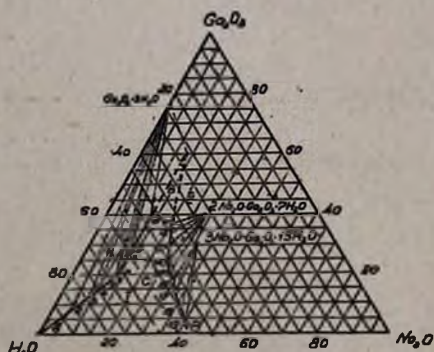


Рис. 2. Изотерма растворимости системы $Ga_2O_3-Na_2O-H_2O$ при 60°

римости гидроокиси галлия или кривая состава галлатных растворов, находящихся в равновесии с гидроокисью галлия, ВС—ветвь растворимости гидрогаллата натрия $2Na_2O \cdot Ga_2O_3 \cdot 7H_2O$, CD—ветвь растворимости гидрогаллата натрия $3Na_2O \cdot Ga_2O_3 \cdot 13H_2O$.

Область I, ниже изотермы ABCD, представляет собой область ненасыщенных галлатных растворов по отношению к гидроокиси галлия и к галлатам натрия; область II,

выше кривой АВ,—область пересыщенных галлатных растворов по отношению к гидроокиси галлия; область III, выше кривых ВС и СД—область пересыщенных галлатных растворов по отношению к галлатам натрия,

Равновесная кривая состоит из двух частей, сходящихся в остром максимуме. Максимум кривой получен в результате экстраполяции правой и левой ветвей кривой. Максимальная растворимость при 60° , полученная нами экспериментально, была равна $39,1\%$ Ga_2O_3 при содержании едкого натра в растворе 13% Na_2O .

В донной фазе, в равновесии с растворами левой ветви кривой, находилась гидроокись галлия $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. При дальнейшем повышении концентрации едкого натра в растворе свыше 20% Na_2O концентрация окиси галлия в растворе уменьшается, доходя до величины $3,3\%$ Ga_2O_3 при содержании едкого натра в растворе $40,3\%$ Na_2O . В донной фазе в равновесии с растворами правой ветви кривой находятся два галлата. В интервале концентраций от 20 до 30% Na_2O в равновесии с растворами правой ветви кривой находится гидрогаллат натрия состава $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —бесцветные прозрачные кристаллы, хорошо растворимые в воде; обладает очень большой гигроскопичностью и расплывается на воздухе, образуя в результате гидролитического разложения галлата гидроокись галлия. Кристаллы $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ имеют форму длинных палочек и обладают двойным лучепреломлением. Коэффициенты преломления, определенные нами иммерсионным методом, равны: $K_1=1,7274$ и $K=1,6555$. На фигуре 3 приведена микрофотография кристаллов. В интервале концентраций от 30% до 40% Na_2O в растворе в донной фазе нами был обнаружен гидрогаллат состава $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ —кристаллы, имеющие форму ромбов. Они также очень хорошо растворимы в воде, также обладают очень большой гигроскопичностью и расплываются на воздухе, образуя в результате гидролитического разложения гидро-



Фиг. 3. Микрофотография гидрогаллата натрия $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$



Фиг. 4. Микрофотография гидрогаллата натрия $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$

галлата гидроокись галлия. Коэффициент преломления этого галлата равен $K=1,5055$. На фигуре 4 приведена микрофотография кристаллов гидрогаллата натрия $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$.

В ы в о д ы

1. Изучены изотермы растворимости тройной системы Ga_2O_3 — Na_2O — H_2O при 18 и 60°.

2. Характер изменения кривых растворимости для обеих исследованных температур один и тот же. Кривые состоят из двух частей, сходящихся в остром максимуме.

3. В равновесии с растворами левых ветвей изотерм находится гидроокись галлия, а в равновесии с растворами правых ветвей изотерм—растворимые гидрогаллаты того или иного состава.

4. Величина максимальной растворимости гидроокиси галлия при 18° втрое превышает данные Фрике и Бленке.

5. С повышением температуры растворимость гидроокиси галлия и галлатов в растворах едкого натра повышается. Изотерма при 60° располагается выше изотермы при 18°.

Институт металлургии им. А. А. Байбакова

АН СССР

Химический институт АН АССР

Поступило 12 IX 1957

Ս. Վ. Գեվորգյան և Ն. Ա. Գուրովիչ

Ca_2O_3 — Na_2O — H_2O ՍԻՍՏԵՄԻ ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՏՐԱՄԱԳՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա մ փ ք ն լ ի մ

Ավելիական լուծույթներում գալիումի հիդրօքսիդի լուծելիությունը ներկայումս անբավարար է ուսումնասիրված: Գրականության մեջ կան Ֆրիկեի և Բլենկեի տվյալները նատրիումի հիդրօքսիդի լուծելիությունում գալիումի թարմ նստեցրած հիդրօքսիդի առավելագույն լուծելիության մասին, որը նրանց տվյալներով կազմում է 9,02 գ Ca_2O_3 ՝ նատրիումի հիդրօքսիդի 100 մլ 10,34 ն. լուծույթում: Լուծույթների հետ հավասարակշռության մեջ գտնվող նստվածքների բաղադրությունը հիշյալ հեղինակները չեն ուսումնասիրել: Բացի դրանից, նրանց տվյալներն ստացվել էին հավասարակշռության բացակայության պայմաններում:

Ավելիական լուծույթներում գալիումի ֆիզիկո-քիմիական վարքը պարզելու, նատրիումի հիդրօքսիդի տարբեր խտության լուծույթներում գալիումի հիդրօքսիդի լուծելիության մեծությունը որոշելու և նատրիումի գալլատի հալեցած լուծույթների հետ հավասարակշռության մեջ գտնվող պինդ ֆազերի բաղադրությունը որոշելու նպատակով մենք ուսումնասիրել ենք Ca_2O_3 — Na_2O — H_2O սիստեմը 18 և 60°-ում և ստացել այդ սիստեմի լուծելիության իզոթերմը: Նշված ջերմաստիճաններում լուծելիության կորերի փոփոխվելու բնույթը

թը միեւնույնն է: Կորերը կազմված են երկու ճյուղերից, որոնք միանում են սուր մաքսիմումում:

Նատրիումի հիդրօքսիդի մեջ գալլիումի հիդրօքսիդի լուծելիությունը նատրիումի հիդրօքսիդի լուծելիությանն աճելու հետ սկզբում ավելանում է, հասնելով առավելագույնի, իսկ հետո սկսում է նվազել: 18°-ում գալլիումի հիդրօքսիդի առավելագույն լուծելիության մեր ստացած մեծությունը հրեք անգամ գերազանցում է Ֆրիկեի և Բլենկեի տվյալներին:

Իզոթերմի ձախ ճյուղերի լուծույթների հետ 18 և 60°-ում հալասարակչություն մեջ է գտնվում գալլիումի հիդրօքսիդը $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, աջ ճյուղերի լուծույթների հետ 18°-ում նատրիումի հիդրօքսիդի լուծույթի հալասարակչությունը ինտերվալում հալասարակչության մեջ է գտնվում $4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ բաղադրությամբ ջրում լուծելի նատրիումի հիդրօքսիդում:

Իզոթերմի աջ ճյուղերի լուծույթների հետ 60°-ում հալասարակչության մեջ են գտնվում $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ և $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ բաղադրություններն ունեցող նատրիումի լուծելի հիդրօքսիդները:

Մենք պարզել ենք, որ ջերմաստիճանի բարձրանալու հետ նատրիումի հիդրօքսիդի լուծույթներում գալլիումի հիդրօքսիդի լուծելիությունը բարձրանում է: 60°-ում իզոթերմը դասավորվում է 18°-ի իզոթերմից բարձր:

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Fricke, W. Blencke, Z. anorg. Chem., 143, 183 (1925).
2. R. Fricke, K. Meyring Z. anorg. Chem., 176, 329 (1928).
3. Б. И. Иванов-Эмин, Я. И. Рабовик, ЖОХ, 14, 781 (1944).
4. В. Я. Аносов, С. А. Погосин, Основные начала физико-химического анализа, АН СССР, Москва-Ленинград, 1947 г., стр. 678.