

И. С. РАССОНСКАЯ

ТВЕРДЫЕ ФАЗЫ В СИСТЕМЕ ИЗ СУЛЬФАТА, ХРОМАТА И НИТРАТА НАТРИЯ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 2 III 1951)

При изучении диаграмм плавкости безводных солевых систем непосредственное определение состава кристаллизующихся фаз путем химического анализа обычно не производится. Во многих случаях состав выделяющихся из расплава твердых фаз не вызывает никаких сомнений. Но в некоторых случаях, для установления природы кристаллизующихся веществ, их исследование необходимо.

Рентгенографический и кристаллооптический анализы, применяемые для исследования кристаллических веществ, обычно не дают четких результатов для фаз, выделяющихся из солевых расплавов, вследствие наличия в исследуемых кристаллах затвердевшего маточника.

При изучении диаграммы ликвидус тройной системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{CrO}_4 - (\text{NaNO}_3)_2$ с достаточной четкостью были обнаружены три поля кристаллизации (1, 2 и 3 на рис. 1). Поле 1 явно отвечает кристаллизации натриевой селитры, а поля 2 и 3, повидимому, -- твердым растворам $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{CrO}_4$.

Для подтверждения было предпринято определение состава твердых фаз, соответствующих полям 2 и 3, путем их химического анализа. Эти определения должны были ответить на вопросы: входит ли селитра в состав этих твердых фаз и каково отличие твердых фаз, отвечающих полям 2 и 3.

Для ответа на первый вопрос в расплав вводилось небольшое количество хлористого натрия, который по исследованиям (1-3) не образует ни соединений, ни твердых растворов с компонентами изучаемой системы. По количеству Cl^- -иона, найденного анализом остатка и жидкой фазы, определялось количество прилипшей к кристаллам жидкости, вводилась соответствующая поправка и устанавливался состав твердых фаз.

Определение иона Cl^- производилось по микрометоду Прикладовицкого и Аполлонова (4). Этот метод был проверен в присутствии больших количеств сульфата и хромата натрия, причем хромат- и сульфат-ионы предварительно осаждались раствором $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (в отсутствие хромат-иона осаждение SO_4^{2-} излишне).

Приготовленные в определенных соотношениях смеси солей в количестве 40 г с добавкой примерно 2% NaCl сплавлялись в пробирке из тугоплавкого стекла. Затем пробирка с расплавом помещалась в нагретый воздушный термостат, сконструированный по образцу, предложенному Е. И. Ахумовым и Б. Б. Васильевым (5). Выключением части нагревательных секций температура в термостате медленно снижалась. В процессе охлаждения расплав перемешивался платиновой

мешалкой. При начале выпадения кристаллов дальнейшее охлаждение останавливалось и сплав выдерживался некоторое время при установленной температуре. Благодаря незначительному понижению температуры после начала выпадения кристаллов количество выпавшей твердой фазы было очень невелико по сравнению с жидким расплавом.

Пробы жидкой и твердой фаз отбирались так, как это делается при исследовании водных солевых равновесий.

Сульфат-ион определялся в виде $BaSO_4$ весовым путем, хромат-ион — иодометрически. Хлор-ион определялся по микрометоду Прикладовичского и Аполлонова в отдельной пробе после осаждения сульфат- и хромат-ионов.

По аналитически найденным количествам анионов рассчитывалось содержание Na_2SO_4 , Na_2CrO_4 , $NaCl$ и по разности определялось количество $NaNO_3$. По количеству $NaCl$ в остатке и в жидкой фазе устанавливался процент прилипшей к кристаллам жидкой фазы.

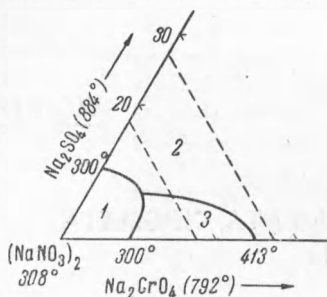


Рис. 1. Поля кристаллизации в системе $Na_2SO_4 - Na_2CrO_4 - (NaNO_3)_2$

Таблица 1

Жидкая фаза в вес. %				Остаток в вес. %				% прилипшей жидк. фазы	$NaNO_3$ в остатке вычисл.	Твердая фаза	
$NaNO_3$	Na_2SO_4	Na_2CrO_4	$NaCl$	$NaNO_3$	Na_2SO_4	Na_2CrO_4	$NaCl$			Na_2SO_4	Na_2CrO_4
80,2	17,7	0	2,1	53,1	45,5	0	1,4	66,0	53,0	100,0	0
73,6	8,1	16,6	1,7	61,5	12,2	24,8	1,5	83,9	61,7	33,5	66,5
72,9	5,0	20,1	2,1	59,2	7,0	32,1	1,7	80,9	59,0	15,0	85,0
77,0	11,3	9,6	2,1	30,2	45,0	24,0	0,8	37,0	29,0	66,6	33,4
74,9	0	23,1	2,0	32,1	0	67,0	0,9	41,9	31,4	0	100
84,4	1,9	12,7	2,0	63,9	3,6	30,9	1,6	76,2	64,2	10,3	89,7

Результаты определений для 6 сплавов с различными соотношениями Na_2SO_4 и Na_2CrO_4 приведены в табл. 1.

По количеству прилипшей жидкой фазы вычислялось содержание $NaNO_3$ в остатке. Практически одинаковое содержание $NaNO_3$ в остатке, найденное путем анализа и вычисленное по количеству приставшей жидкой фазы, свидетельствует о том, что $NaNO_3$ не входит в состав твердых фаз ни в виде соединения, ни в виде твердого раствора.

Полученные данные подтверждают также кристаллизацию из всех сплавов твердых растворов $Na_2SO_4 - Na_2CrO_4$.

Ввиду того что селитра в состав изучаемых твердых фаз не входит, мы сочли в дальнейшем возможным принять $NaNO_3$ за индифферентное вещество, по содержанию которого в остатке и в жидком расплаве можно определять количество приставшей к кристаллам твердой фазы и вычислять составы твердых фаз.

Исследовались сплавы, расположенные по изоконцентрате 73 мол. % $(NaNO_3)_2$, проходящей целиком в области поля 2, и сплавы, расположенные по изоконцентрате 83 мол. % $(NaNO_3)_2$, проходящей через поля 2 и 3 (рис. 1).

Результаты исследования представлены в табл. 2 (в мол. %). Процент приставшей к остатку жидкой фазы менялся от 34 до 80%. Для двух составов изоконцентраты 83 мол. % $(NaNO_3)_2$ (точки 18 и 19)

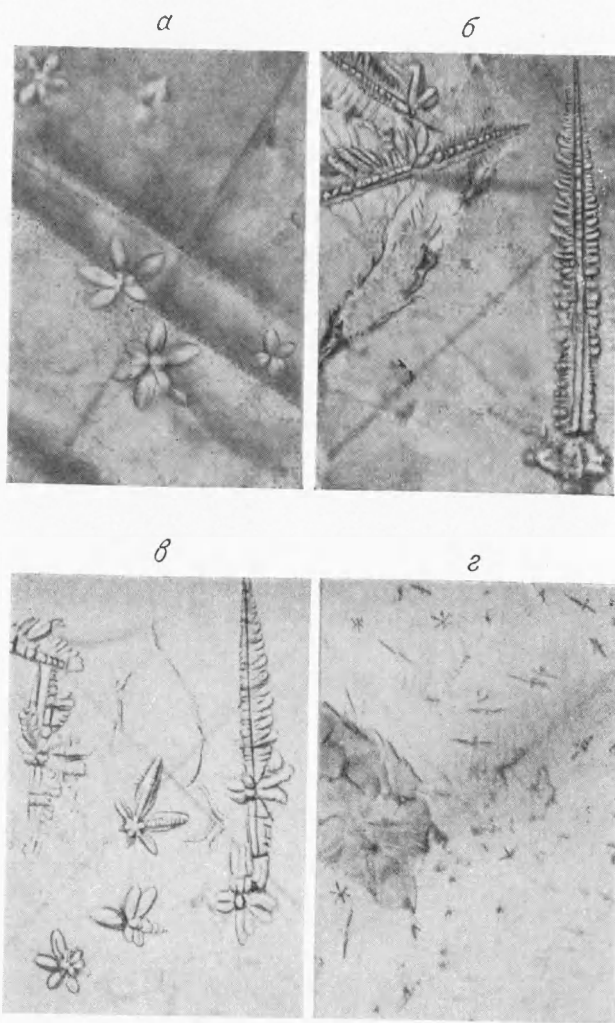


Рис. 3. Исходный сплав: *а* — 83 мол. % $(\text{NaNO}_3)_2$ + 10 мол. % Na_2SO_4 + 7 мол. % Na_2CrO_4 ; *б* — 83 мол. % $(\text{NaNO}_3)_2$ + 4 мол. % Na_2SO_4 + 13 мол. % Na_2CrO_4 ; *в, г* — 83 мол. % $(\text{NaNO}_3)_2$ + 7 мол. % Na_2SO_4 + 10 мол. % Na_2CrO_4 . Увеличение: *а* $\times 300$, *б* $\times 300$, *в* $\times 300$, *г* $\times 90$

наблюдалось повышение этого количества до 96 %, и отбор твердых фаз именно при этих составах представлял наибольшие трудности.

Таблица 2

№ п/п	Исходный сплав			Жидкая фаза			Твердая фаза		Т-ра при взятии пробы, °
	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄	Na ₂ CrO ₄	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄	Na ₂ CrO ₄	Na ₂ SO ₄	Na ₂ CrO ₄	
Изоконцентрата 73 мол. % (NaNO ₃) ₂									
1	73,0	22,0	5,0	75,4	19,3	5,3	90,3	9,7	430
2	73,0	22,0	5,0	76,6	18,0	5,4	89,2	10,8	425
3	73,0	22,0	5,0	73,7	20,1	6,2	88,6	11,4	425
4	73,0	17,0	10,0	72,1	16,9	11,0	76,1	23,9	413
5	73,0	17,0	10,0	76,5	13,5	10,0	69,6	30,4	411
6	73,0	13,5	13,5	74,5	12,2	13,3	54,9	45,1	405
7	73,0	13,5	13,5	70,8	14,4	14,8	54,5	45,5	405
8	73,0	10,0	17,0	72,9	9,5	17,6	35,3	64,7	395
9	73,0	10,0	17,0	73,1	9,6	17,3	36,5	63,5	400
10	72,6	9,0	18,4	72,0	9,0	19,0	31,4	68,6	405
11	73,0	8,0	19,0	72,2	8,4	19,4	28,4	71,6	407
12	73,0	6,0	21,0	74,5	6,0	19,5	18,3	81,7	405
13	73,0	6,0	21,0	73,3	6,0	20,7	17,3	82,7	405
14	73,0	6,0	21,0	72,9	6,0	21,1	17,4	82,6	405
Изоконцентрата 83 мол. % (NaNO ₃) ₂									
15	83,0	12,0	5,0	83,1	11,9	5,0	82,2	17,8	335
16	83,0	9,0	8,0	82,1	9,0	8,9	58,9	41,1	332
17	83,0	8,0	9,0	83,0	7,7	9,3	50,5	49,5	313
18	83,0	7,0	10,0	82,4	7,1	10,5	39,3	60,7	313
19	83,0	7,0	10,0	82,4	7,1	10,5	28,7	71,3	313
20	83,0	6,0	11,0	82,5	6,2	11,3	21,7	78,3	325
21	83,0	5,0	12,0	84,0	4,8	11,2	17,5	82,5	317
22	83,0	4,0	13,0	82,0	4,4	13,6	12,0	88,0	335
23	83,0	3,0	14,0	83,2	3,2	13,6	10,7	89,3	345

Из табл. 2 видно, что составы исходного сплава и жидкой фазы незначительно отличаются друг от друга; это свидетельствует о том, что твердой фазы выпадало очень мало, а это существенно важно при изучении равновесий с твердыми растворами и для графической обработки результатов.

По данным табл. 2 построены кривые распределения⁽⁶⁾, выражающие функциональную зависимость между содержаниями сульфата и хромата натрия в твердых и соответствующих им жидких фазах.

Кривая распределения (рис. 2) изокоцентрады 73 мол. % (NaNO₃)₂, проходящей только в одном поле, не имеет разрывов и отвечает кристаллизации α-твердых растворов.

Кривая распределения изокоцентрады 83 мол. % (NaNO₃)₂, проходящей через оба поля, состоит из двух ветвей. Первая ветвь этой кривой практически совпадает с кривой распределения изокоцентрады 73 мол. % и отвечает α-твердым растворам, вторая же ветвь отвечает кристаллизации β-твердых растворов, как это и соответствует диаграмме ликвидус. Отметим, что точки 18 и 19 отвечают разрыву, и как раз для них отбор твердой фазы был затруднителен, очевидно, вследствие совместной кристаллизации двух фаз.

Так как чистые сульфат натрия выше 241° и хромат натрия выше 413° существуют в виде изоморфных между собой гексагональных модификаций, а при более низких температурах — в виде изоморфных ромбических модификаций, то, очевидно, α-твердые растворы принад-

лежат к гексагональной, а β -твердые растворы — к ромбической модификации.

Кроме того, мы попытались получить микрофотографии выпадающих первых кристаллов. Препараты получались путем кристаллизации солевого расплава между предметным и покровным стеклами с последующим быстрым охлаждением до комнатной температуры. Впервые такие исследования для солевых расплавов были применены С. Ф. Жемчужным (7).

Приведенные микрофотографии (рис. 3) показывают, что характер первичных кристаллов сплавов, расположенных в полях, отвечающих кристаллизации α - и β -модификаций, различен. На снимке *а* (исходный сплав расположен в поле α -модификации) видны застывший сплав и скелетная форма роста гексагональных кристаллов α -твердых растворов в виде 6-лучевых звездочек.

На снимке *б* (исходный сплав расположен в поле β -модификации) на фоне застывшего сплава видны первичные кристаллы β -твердых растворов.

На снимках *в* и *г* (исходный сплав расположен почти на границе полей α - и β -модификаций) можно заметить и кристаллы α -твердых растворов гексагональной модификации и кристаллы β -твердых растворов.

Микроструктура подтверждает правильность выводов, полученных в результате химического анализа. Таким образом, определение состава твердых фаз, кристаллизующихся в системе сульфат — хромат — нитрат натрия, путем химического анализа и исследование микроструктуры сплавов приводит к заключению, что из сплавов, расположенных вне поля кристаллизации NaNO_3 , выделяются твердые растворы Na_2SO_4 — Na_2CrO_4 и обнаруженные при изучении ликвидуса два поля кристаллизации отвечают α - и β -модификациям этих твердых растворов.

Поступило
16 I 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Jänecke, Zs. phys. Chem., 80, 1 (1912). ² И. С. Рассонская и А. Г. Бергман, ДАН, 38, № 7 (1943). ³ E. P. Reiman, Journ. Chem. Soc. London, 121, 2473 (1922). ⁴ И. М. Коренман, Количественный микрохимический анализ, 1936. ⁵ Е. И. Ахумов и Б. Б. Васильев, ЖОХ, А 2, в. 3, 271 (1932). ⁶ С. К. Чирков, Тр. Уральск. фил. АН СССР, в. 5 (1935). ⁷ Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный, Изв. СПб политехн. ин-та, 19, 362 (1913).