

А. С. КАРНАУХОВ и И. Г. ДРУЖИНИН

ДИАГРАММА РАСТВОРИМОСТИ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ  
 $\text{NaClO}_4 - \text{NH}_4\text{ClO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  ПРИ  $25^\circ$

(Представлено академиком И. И. Черняевым 9 IV 1952)

Хлорнокислые соли натрия и аммония изучены очень слабо. В физико-химическом отношении они изучались некоторыми исследователями как составные части тех или иных систем.

Двойная система хлорнокислый аммоний — вода изучалась А. В. Панфиловым и О. С. Федоровой<sup>(1)</sup>, А. Ф. Сагайдачным<sup>(2)</sup> и Ф. А. Фритом<sup>(3)</sup>. Ими установлено, что эта соль в интервале температур от  $2,7$  до  $75^\circ$  кристаллизуется в виде безводной соли ромбической сингонии. Растворимость ее нарастает постепенно от  $9,8$  до  $32,45\%$ . Кроме данных Фрита, имеются отдельные разрозненные указания по изучению этой системы другими исследователями (<sup>(4, 5)</sup> и др.). Согласно данным указанных исследователей, растворимость хлорнокислого аммония при  $25^\circ$  колеблется в пределах от  $19,89$  до  $20,02\%$ . Нами установлено, что растворимость этой соли при  $25^\circ$  равна  $19,68\%$ . Определение производилось в параллельных образцах по  $4-5$  раз, при этом колебания не превышали  $\pm 0,05\%$ .

По растворимости в ходе хлорнокислого натрия при  $25^\circ$  в литературе очень мало данных. Наиболее детальное исследование этой системы проведено Фритом. Фрит изучал растворимость хлорнокислого натрия при различных температурах от  $-32$  до  $75^\circ$ , но растворимость этой соли, в частности при  $25^\circ$ , им не определялась. Кроме того, несколько определений растворимости хлорнокислого натрия в воде при разных температурах были сделаны Корнеком и Дикели<sup>(6)</sup>. Ими установлено, что растворимость хлорнокислого натрия при  $25^\circ$  равна  $67,82\%$ . Наши неоднократные параллельные определения дают довольно сходные результаты. Растворимость хлорнокислого натрия, по нашим данным, при  $25^\circ$   $67,56\%$ .

Тройная система хлорнокислый натрий — аммоний — вода изучалась Фритом как составная часть взаимной системы с сернокислыми солями натрия и аммония. Исследование этой системы было произведено при температуре  $25^\circ$ . Фритом было для этой системы получено всего 5 точек; как показывает его диаграмма, в твердой фазе выделяется исключительно хлорнокислый аммоний, а ветвь хлорнокислого натрия совершенно отсутствует. Выделение двойного соединения и фаз переменного состава в твердую фазу Фритом не отмечается.

Исследование данной системы производилось нами изотермическим методом в водных растворах при температуре  $25^\circ$ . В целях получения надежных данных по растворимости химически чистые соли хлорнокислого натрия и хлорнокислого аммония тщательно очищались от посторонних примесей двухкратной перекристаллизацией. Анализ пригото-

ленных препаратов показал, что соли по чистоте отвечают 99,85% хлорнокислого аммония и 99,64% хлорнокислого натрия. Полученные соли подвергались тщательному измельчению и помещались в стеклянные реакционные сосуды с масляным затвором. Сосуды помещались в водный термостат с электрическим нагревом.

Заданная постоянная температура регулировалась толуоловым терморегулятором. Температура поддерживалась с точностью до  $\pm 0,1^\circ$ . Размешивание раствора в сосудах производилось стеклянной мешалкой, приводимой в движение электрическим мотором. При постоянном помешивании и постоянной температуре растворы в сосудах выдерживались до наступления устойчивого равновесия, т. е. до постоянного состава жидкой фазы, находящейся в равновесии с определенной твердой фазой. Время установления равновесия определялось аналитически до совпадения результатов химического анализа нескольких проб. При температуре  $25^\circ$  равновесие наступало через 20—25 час.

Для отбора пробы размешивание прекращалось, и смесь отстаивалась в течение 20—30 мин. Пробы для анализа твердой и жидкой фаз брались одновременно в количестве от 1 до 3 г через боковую трубку сосуда при помощи пипетки с насадкой, внутри которой помещен уплотненный фильтр. При взятии пробы жидкая фаза быстро отсасывалась водоструйным насосом в пипетку, а твердая фаза задерживалась фильтром в насадке. Насадка снималась, жидкая и твердая фазы раздельно помещались в стаканчики с притертыми пробками, охлаждались и взвешивались на аналитических весах. Отобранные таким образом навески образцов растворялись в мерных колбах на 100 мл, откуда уже брались

Таблица 1

Данные по растворимости тройной системы из перхлоратов натрия, аммония и воды при  $25^\circ$

Жидкая фаза в вес. %				Твердая фаза в вес. %				Состав истин. тверд. фазы в вес. %	
$\text{NH}_4\text{ClO}_4$	$\text{NaClO}_4$	сумма солей	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{ClO}_4$	$\text{NaClO}_4$	сумма солей	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{ClO}_4$	$\text{NaClO}_4$
19,68	—	19,68	80,32	84,10	—	84,10	15,90	100	—
19,07	1,62	20,69	79,31	81,63	0,37	82,00	18,00	100	—
18,34	3,00	21,34	78,66	82,00	0,50	82,50	17,50	100	—
18,64	4,57	23,21	76,79	76,63	11,71	88,34	11,66	87,50	12,50
16,00	7,57	23,57	76,43	73,28	11,56	84,84	15,16	87,50	12,50
15,09	8,96	24,05	75,95	75,00	11,88	86,88	13,12	87,50	12,50
14,15	10,05	24,20	75,80	73,00	11,93	84,93	15,07	87,50	12,50
13,27	12,73	26,00	74,00	74,31	12,92	87,23	12,77	87,50	12,50
12,17	14,06	26,23	73,77	73,60	13,33	86,93	13,07	87,50	12,50
10,31	18,59	28,90	71,10	70,60	14,00	84,60	15,40	87,50	12,50
7,64	27,20	34,84	65,16	70,00	16,25	86,25	13,75	87,50	12,50
6,28	33,72	40,00	60,00	70,20	15,50	85,70	14,30	87,50	12,50
5,00	42,00	47,00	53,00	63,20	21,00	84,20	15,80	87,50	12,50
4,04	44,96	49,00	51,00	67,12	20,88	88,00	12,00	87,50	12,50
3,68	51,05	54,73	45,27	60,43	25,07	85,50	14,50	87,50	12,50
3,55	56,74	60,29	39,71	56,00	30,58	86,58	13,42	82,40	17,60
2,66	61,63	64,29	35,71	56,60	32,38	88,98	11,02	79,50	20,50
2,64	61,49	64,13	35,87	51,76	35,81	90,57	9,43	73,40	26,60
2,51	61,42	63,93	36,07	51,55	37,40	88,95	11,05	72,00	28,00
2,01	64,57	66,58	33,42	36,90	54,30	91,20	8,80	49,00	51,00
1,98	65,85	67,83	32,17	22,86	62,01	84,87	15,13	41,50	58,50
1,88	66,45	68,33	31,57	8,35	75,03	83,38	16,62	15,50	84,50
1,88	66,97	68,85	31,15	4,01	78,90	82,91	17,09	7,00	93,00
1,53	67,21	68,74	31,26	0,36	82,20	82,56	17,46	—	87,19
1,07	67,49	68,58	31,42	0,20	82,70	82,90	17,10	—	87,19
—	67,58	67,58	32,42	—	80,90	80,90	19,10	—	—

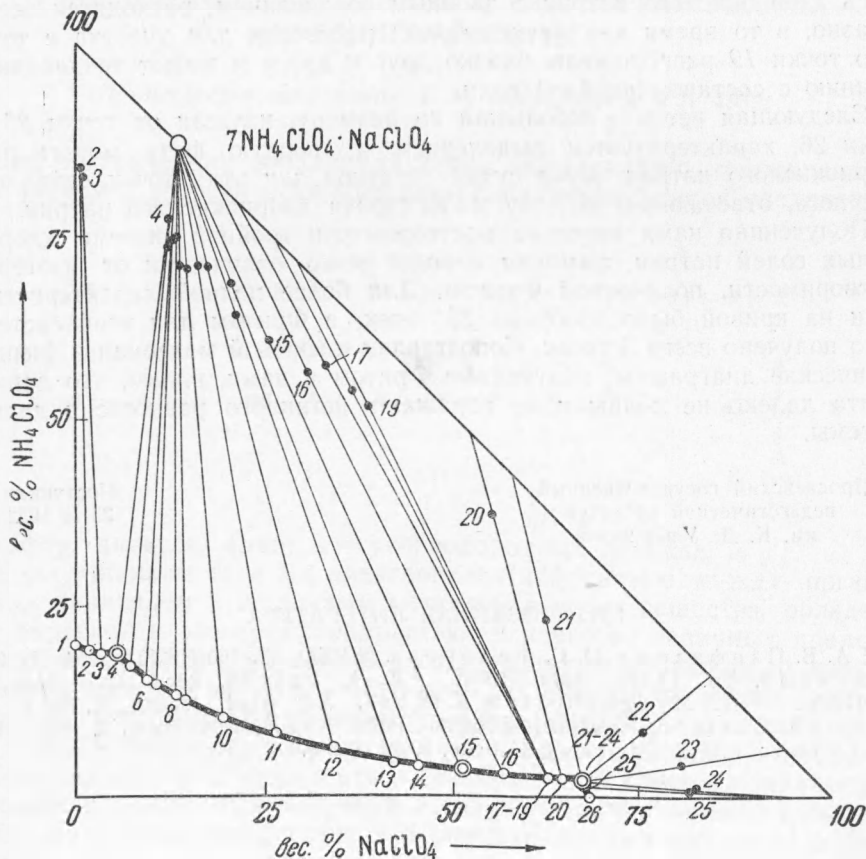
пробы для аналитических определений отдельных составных компонентов.

Аммоний определялся перегонкой аммиака из щелочного раствора в определенное количество 0,1 N раствора серной кислоты, избыток последней оттитровывался. Натрий определялся в виде тройной соли натрий цинк — уранил ацетата. Хлорный ион определялся весовым методом в виде хлорнокислого калия.

При проведении исследования к менее растворимой соли — хлорнокислому аммонiu — прибавлялась более растворимая соль — хлорнокислый натрий.

Результаты наших исследований представлены в табл. 1.

Для наглядного представления и характеристики процесса химического взаимодействия этих солей в водных растворах нами построена диаграмма в прямолинейных координатах (см. рис. 1).



остатки от точки 4 до 15, сливаются на линии истинной твердой фазы в точке, отвечающей составу вышеуказанной двойной соли. Лучи, идущие от точки 15 до 19, располагаются вблизи точек двойного соединения в сторону хлорнокислого натрия, что указывает на способность двойной соли изоморфно воспринимать хлорнокислый натрий.

Участок кривой растворимости от точки 19 до 23 соответствует выделению в твердую фазу как бы второй группы твердых растворов, образованных безводной солью хлорнокислого натрия с изоморфно включенным двойным соединением.

Концентрационные пределы жидких фаз, способных выделять твердые растворы двойного соединения с хлорнокислым натрием, значительно шире, чем пределы концентрации солей в растворах, обуславливающих кристаллизацию изоморфных смесей хлорнокислого натрия с увлекаемым двойным соединением. Лучи, характеризующие изоморфную смесь хлорнокислого натрия с двойным соединением, расходятся веерообразно, в то время как лучи твердых растворов для участка с точки 4 до точки 19 расположены близко друг к другу и имеют тенденцию к слиянию с составом двойной соли.

Следующая ветвь — небольшая по размеру, идущая от точки 23 до точки 26, характеризуется выделением в твердую фазу моногидрата хлорнокислого натрия. Лучи сухих остатков для этих точек сливаются в полюсе, отвечающем составу моногидрата хлорнокислого натрия.

Полученная нами изотерма растворимости тройной системы хлорнокислых солей натрия, аммония и воды резко отличается от изотермы растворимости, полученной Фритом. Для более полной характеристики нами на кривой было отобрано 25 точек, а Фритом для этой системы было получено всего 5 точек. Сопоставляя цифровой материал и физико-химические диаграммы, полученные Фритом и нами, видим, что данные Фрита далеко не полны и не отражают истинного равновесия данной системы.

Ярославский государственный  
педагогический институт  
им. К. Д. Ушинского

Поступило  
23 II 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. В. Панфилов и О. С. Федорова, ЖРХО, 65, 765 (1928). <sup>2</sup> А. Ф. Сагайдачный, Тр. ГИПХ, 19/л (1934). <sup>3</sup> F. A. Freeth, Rec. trav. chim., 43, 475 (1924). <sup>4</sup> A. Mazzuchelli e A. Rosa, Atti Acad. Lincei, [5], 30, 11, 270 (1921). <sup>5</sup> B. Carlson, Festschrift tillognad, Peter Kloson, Stockholm, 5, 262 (1910). <sup>6</sup> E. Cornec and J. Dickely, Caliche, 8, 99 (1926).