

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н. С. КУРНАКОВА
АКАДЕМИИ НАУК СССР

В. М. ЕЛЕНЕВСКАЯ

**О твердых фазах, образующихся
при взаимодействии гидроокиси,
хлорида и сульфата натрия**

Автореферат диссертации, представленной на соискание
ученой степени кандидата химических наук

Москва — 1955 год

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н. С. КУРНАКОВА
АКАДЕМИИ НАУК СССР

В. М. ЕЛЕНЕВСКАЯ

О твердых фазах, образующихся
при взаимодействии гидроокиси,
хлорида и сульфата натрия

Автореферат диссертации, представленной на соискание
ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель — доктор химических наук
М. И. Равич.

Москва — 1955 год

Настоящая работа является одним из этапов проводимого в ИОНХ^е исследования по изучению фазовых равновесий в четвертой системе $\text{NaOH—NaCl—Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при высоких температурах и давлениях водяного пара. Это исследование дает материал для выяснения вопроса об образовании твердых солевых отложений в промышленных паровых котлах.

Условия существования кристаллических веществ и их водных растворов в присутствии водяного пара высокого давления выясняются изучением растворимости и упругости пара соответствующих водных систем в широком температурном интервале.

Но изучение равновесий в водных системах при высоких температурах, приближающихся к температурам плавления смесей безводных компонентов, нельзя проводить оторвано от изучения равновесий в соответствующих безводных системах.

Ликвидус безводных систем определяет конечные точки на изотермах растворимости и упругости водяного пара водных систем.

Подробное изучение ликвидуса и превращений в твердом состоянии выявляет существование новых фаз, образующихся при взаимодействии безводных компонентов, и указывает в каких областях и при каких температурах следует ожидать кристаллизацию этих фаз из водного раствора.

В представленной работе приводятся результаты изучения фазовых превращений в безводных системах $\text{NaOH—Na}_2\text{SO}_4$ и $\text{NaOH—NaCl—Na}_2\text{SO}_4$, а также результаты изучения твердых фаз, кристаллизующихся из водных растворов системы $\text{NaOH—Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 200 и 70°.

* * *

Для получения едкого натра с возможно меньшим содержанием соды готовился концентрированный водный раствор

(47—48%) NaOH, который в течение нескольких недель отстаивался в закрытых цилиндрах. Содержание соды в таких растворах не превышало 0,1%.

Для получения безводного едкого натра полученный раствор обезвоживался постепенным нагреванием до 500° с последующим выдерживанием при этой температуре в течение 5—6 часов. Обезвоживание и все последующие операции со сплавами, содержащими NaOH, проводились в токе высушенного и очищенного от CO₂ азота.

Изучение безводных систем NaOH—Na₂SO₄ и NaOH—NaCl—Na₂SO₄, в основном, проводилось термографическим методом. Существование обнаруженных при этом новых фаз подтверждалось методами химико-аналитическим и рентгеновским, а в некоторых случаях определением температур полного затвердевания сплавов и кристаллооптически.

Исследование водной системы NaOH—Na₂SO₄—H₂O проводилось в герметически закрывающихся стальных сосудах, позволяющих производить предварительный перепрев до полного растворения всего взятого сульфата натрия. Это давало возможность получать твердые фазы непосредственной кристаллизацией из водного раствора. Установление составов кристаллизующихся твердых фаз производилось методом остатка. Наличие новых твердых фаз подтверждалось кристаллооптическими определениями и микрофотографиями.

Фазовые превращения в двойной системе

NaOH—Na₂SO₄

Результаты исследования фазовых превращений в системе NaOH—Na₂SO₄ термографическим и визуально-политермическим методами изображены графически на фиг. 1.

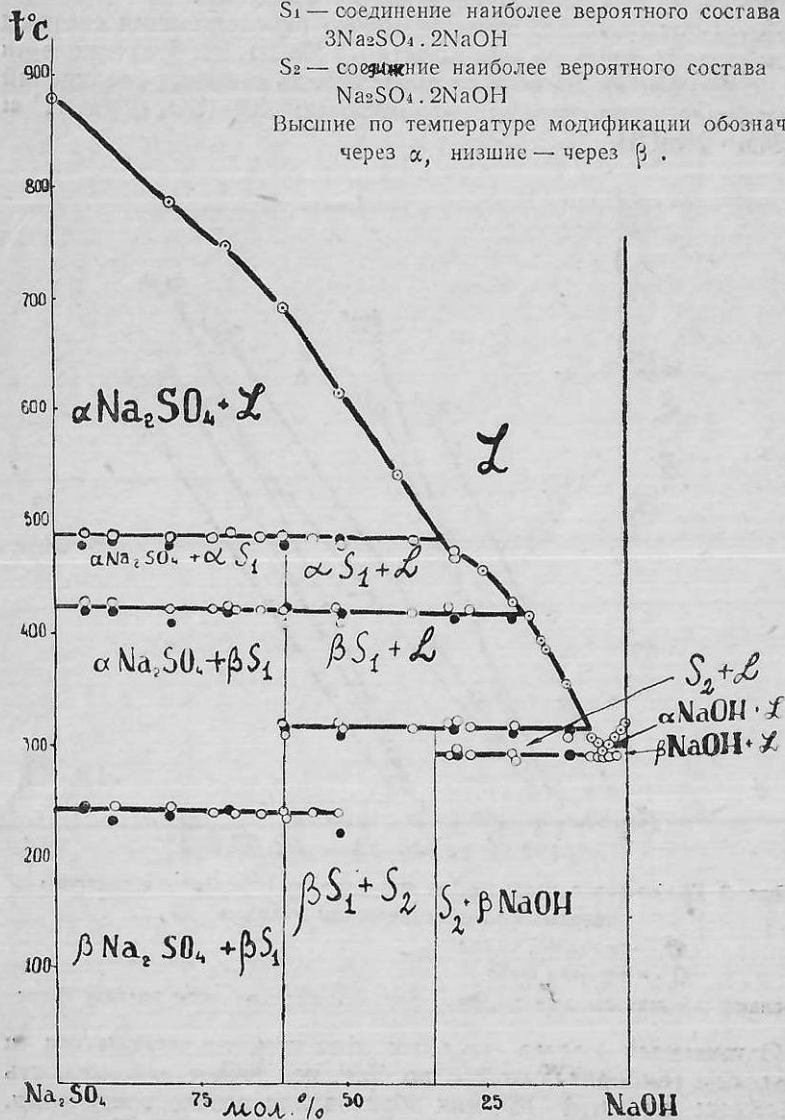
В результате взаимодействия сульфата и гидроокиси натрия в системе образуются фазы, трактуемые нами, как инконгруэнтно плавящиеся химические соединения.

Соединение, богатое сульфатом (S₁), существует в температурном интервале от 316° до 485° и при 416° претерпевает полиморфное превращение; другое соединение (S₂) существует ниже 316°. Составы этих соединений выражаются наиболее вероятными формулами. 3Na₂SO₄·2NaOH (S₁) и Na₂SO₄·2NaOH (S₂).

Результаты термографического исследования были подтверждены другими методами. Метод определения температур полного затвердевания сплавов, основанный на резком падении

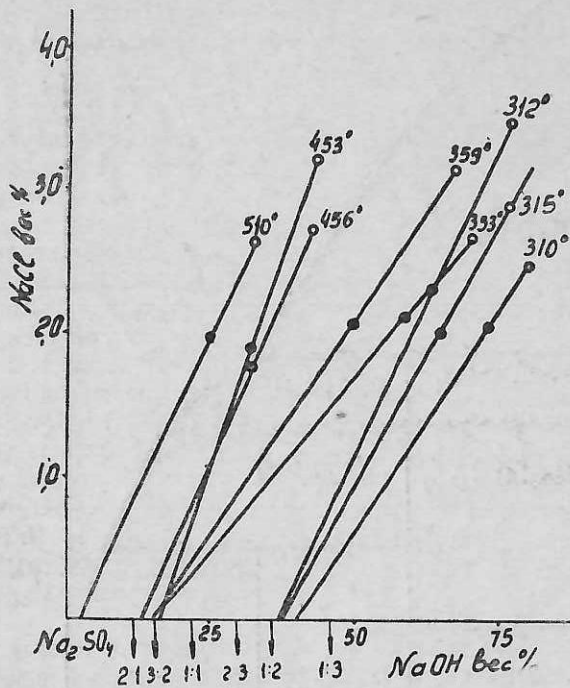
Фиг. 1 Диаграмма фазовых превращений в системе $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{SO}_4$

- — по кривым нагревания
 - — по кривым охлаждения
 - ⊙ — по визуально-политермическим определениям
 - S_1 — соединение наиболее вероятного состава $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NaOH}$
 - S_2 — соединение наиболее вероятного состава $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NaOH}$
- Высшие по температуре модификации обозначены через α , низшие — через β .



электропроводности, подтвердил образование упомянутых выше химических соединений, а также трактовку отмечающегося на термограммах эффекта 416°, как полиморфного превращения, но не образования нового соединения.

Результаты химико-аналитического исследования системы (с добавкой третьего компонента — NaCl), изображенные на фиг. 2, указывают на образование двух химических соединений с наиболее вероятными формулами: $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NaOH}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NaOH}$.



Фиг. 2 Графическое изображение результатов определения составов твердых фаз аналитическим методом

- — исходный сплав
- — жидкая фаза

Числами обозначены температуры, при которых отобраны жидкие фазы

Одинаковый состав твердых фаз кристаллизующихся в интервале температур от 353 до 456°, исключает возможность трактовки эффекта 416°, как образования нового соединения. Существование двух фаз различного состава, образован-

ных взаимодействием сульфата и гидроксиды натрия, подтверждено и рентгенографическим путем.

Решетки сплавов, отвечающих составам $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NaOH}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NaOH}$, отличаются от решеток сплавов Na_2SO_4 и NaOH .

На рентгенограммах сплавов, представляющих собой механические смеси сульфата натрия и S_1 , а также S_1 и S_2 , смещения линий не обнаруживается. Это указывает на то, что эти фазы не образуют твердых растворов значительной концентрации.

Растворимость и твердые фазы системы

$\text{NaOH}—\text{Na}_2\text{SO}_4—\text{H}_2\text{O}$ при 200 и 70°

Образование соединений, выявленных при изучении системы $\text{NaOH}—\text{Na}_2\text{SO}_4$, показало, что безводные сульфат и гидроксид натрия стабильно сосуществовать не могут.

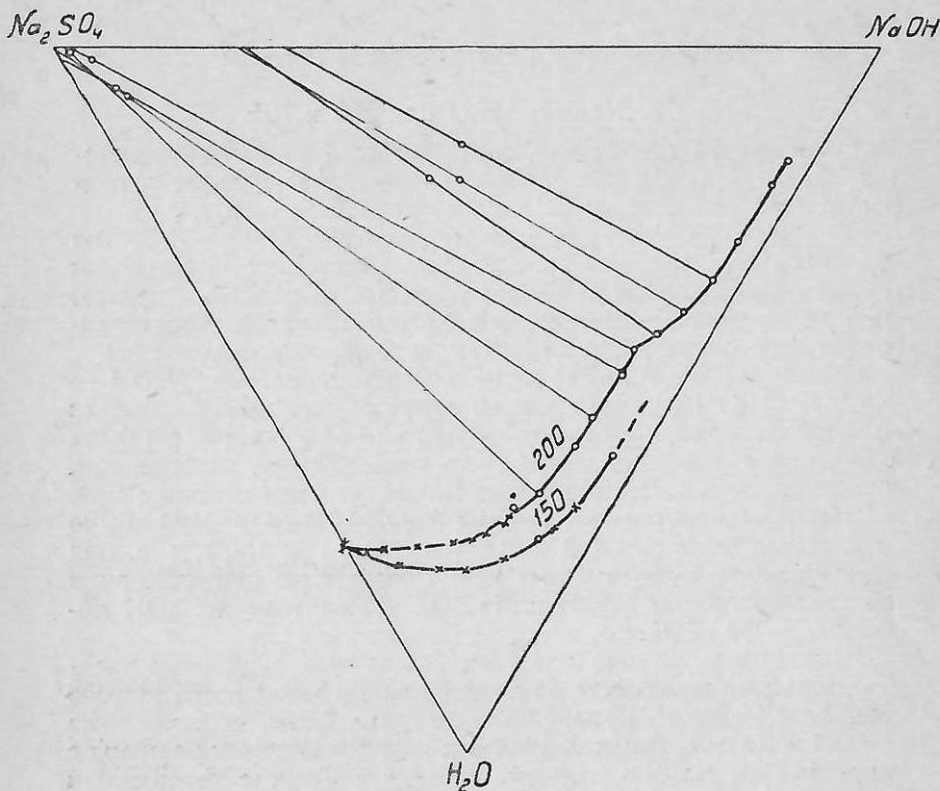
Очевидно, и в водной системе $\text{NaOH}—\text{Na}_2\text{SO}_4—\text{H}_2\text{O}$, по крайней мере, при температурах, превышающих температуры существования кристаллогидратов NaOH и Na_2SO_4 , прежде чем будет достигнута эвтоника, должна начаться кристаллизация фаз, образованных сульфатом и гидроксидом натрия.

Несмотря на то, что растворимость в системе $\text{NaOH}—\text{Na}_2\text{SO}_4—\text{H}_2\text{O}$ изучалась многими авторами, кристаллизация фаз, образованных взаимодействием NaOH и Na_2SO_4 , не была обнаружена, очевидно потому, что исследования, в основном, проводились при концентрациях NaOH , не превышающих 48%.

Исследование водной системы $\text{NaOH}—\text{Na}_2\text{SO}_4—\text{H}_2\text{O}$ было проведено нами при 200 и 70° (частично при 150°), т. е. при температурах более высоких, чем температуры существования кристаллогидратов NaOH и Na_2SO_4 . Концентрации NaOH доходили до 70—80%.

Выше было указано, что определения производились с предварительным перегревом до полного растворения всего взятого сульфата натрия. В противном случае, фазы, образованные NaOH и Na_2SO_4 , будут получаться взаимодействием раствора с кристаллами Na_2SO_4 , причем последние будут с поверхности обволакиваться образующейся новой фазой, останется непрореагировавший сульфат и будут получены неопределенные результаты. Поэтому, исследование системы $\text{Na}_2\text{SO}_4—\text{NaOH}—\text{H}_2\text{O}$ производилось в герметической стальной аппаратуре не только при 200°, но и при 70°. При 70° отделение жидкой фазы от кристаллов производилось центрифугированием.

На изотерме растворимости 200° (фиг. 3), хорошо виден излом, отвечающий переходу из поля кристаллизации Na_2SO_4 в поле кристаллизации другой фазы. Положение этого излома соответствует 52 вес. % NaOH и хорошо согласуется с результатами химического анализа остатков. Эти результаты также указывают на переход из поля кристаллизации Na_2SO_4 в поле кристаллизации какой-то другой фазы, образованной Na_2SO_4 и NaOH .

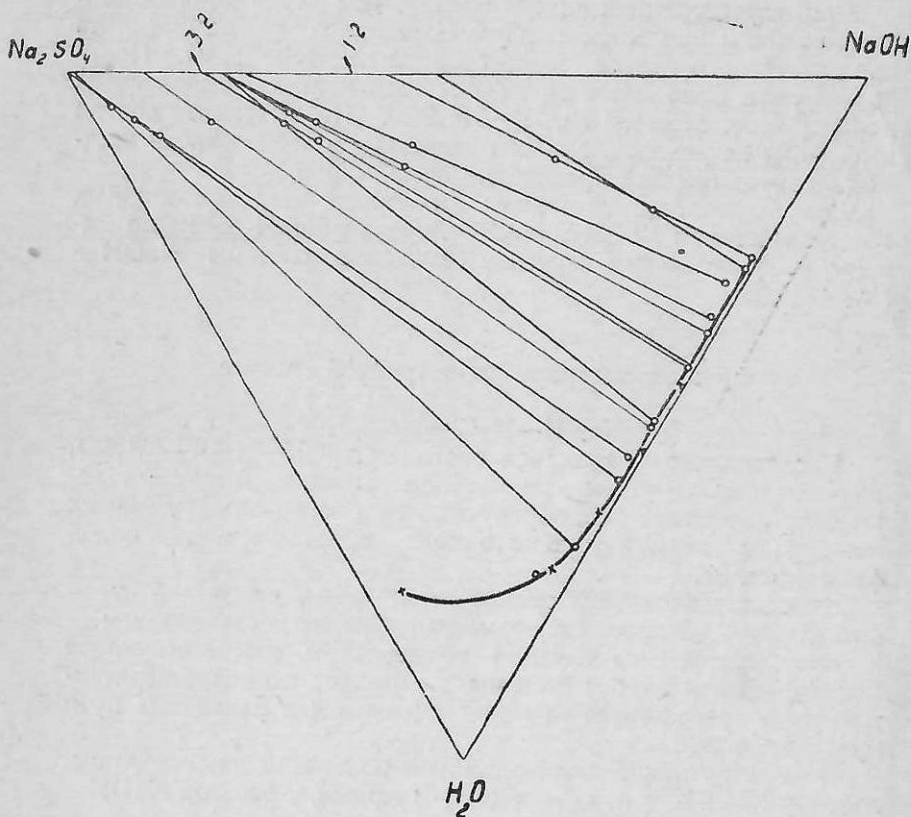


Фиг. 3 Изотермы растворимости 200 и 150° системы $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$

О — по нашим данным

X — по литературным данным.

Числа у изотерм — температуры в °С.



Фиг. 4 Изотерма растворимости 70° системы NaOH — Na₂SO₄ — H₂O
 O — по нашим данным
 X — по литературным данным.

Результаты изучения растворимости при 70° изображены на фиг. 4.

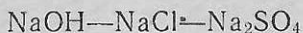
Как и на изотерме 200° видны два ясно выраженных пучка лучей; один направляется в угол сульфата натрия, другой — при концентрациях NaOH от 47,5 до 63,5%, на сторону Na₂SO₄—NaOH, указывая на кристаллизацию фазы, близкой по составу к 3Na₂SO₄ · 2NaOH.

Переход из поля кристаллизации Na₂SO₄ в поле кристаллизации этой фазы подтвержден определениями показателей преломления и микрофотографиями.

При концентрациях едкого натра выше 63,5% данные аналитического и кристаллооптического анализа указывают на кристаллизацию другой, более богатой щелочью фазы. Повидимому, эта фаза является вторым соединением, выявленным при изучении системы $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{SO}_4$. Но выяснить состав этой фазы не удалось, так как отделение в этой области жидкой фазы от твердой происходит очень плохо.

Кристаллизация из водных растворов фаз, образованных взаимодействием NaOH и Na_2SO_4 , подтверждает основные выводы, полученные при изучении безводной системы $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{SO}_4$.

Фазовые превращения в тройной системе



Исследование ликвидуса системы $\text{NaOH}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ визуально политермическим методом выявило, наряду с полями кристаллизации фаз, образующихся в пограничных двойных системах, наличие внутреннего поля кристаллизации новой фазы (фиг. 5).

Действительное образование этой фазы, названной γ — фазой, было установлено термографическим исследованием.

Это исследование выявило температуры, соответствующие инвариантным точкам системы, и указало, что после перитектического превращения при 448° имеются два различных пути кристаллизации.

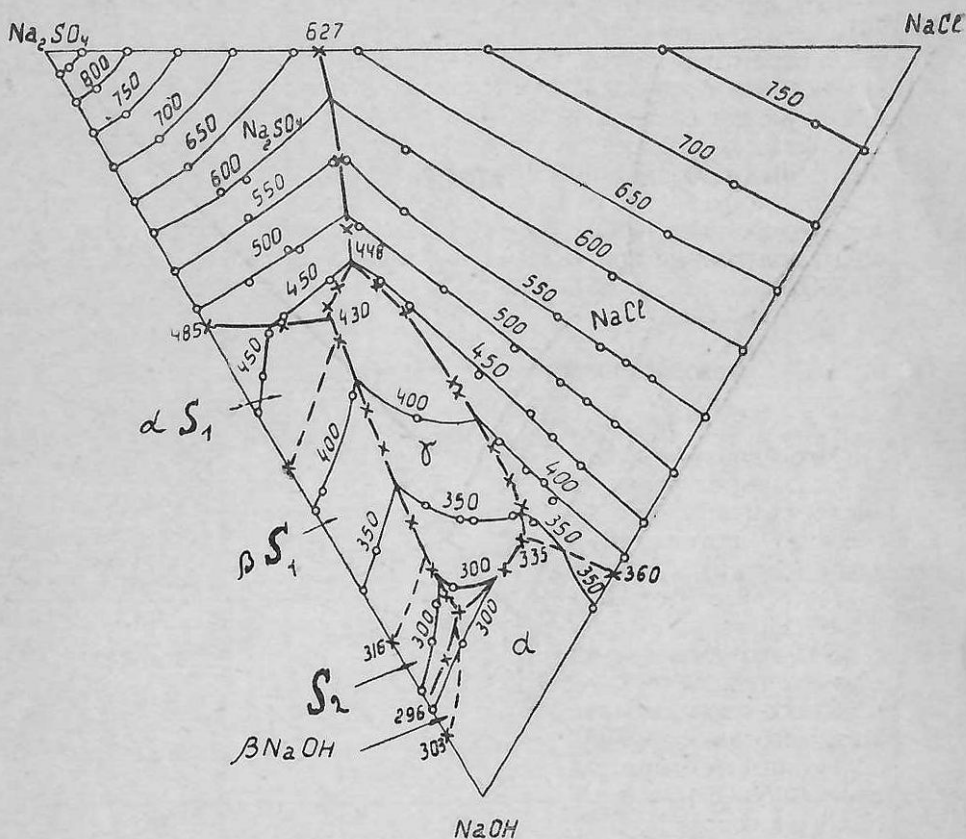
Первый путь кристаллизации идет по линии совместного выделения $\text{NaCl} + \gamma$ и $\gamma + \alpha$ (α — твердый раствор $\text{NaOH}-\text{NaCl}$, на основе NaOH).

Второй путь кристаллизации идет по линии совместного выделения $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \gamma$, затем $\gamma + S_1$ и $\gamma + S_2$.

Каждый из этих путей кристаллизации характеризуется своими инвариантными точками, соответствующими различным температурам, хорошо фиксирующимися на термограммах. Только существование внутреннего поля кристаллизации γ — фазы может объяснить наличие этих двух путей кристаллизации.

Верхний температурный предел существования γ — фазы — 448° .

Основываясь на температурах полного затвердевания сплавов, мы произвели частичную триангуляцию системы, результаты которой показали, что γ — фаза является тройной фазой, изобразительная точка состава которой лежит вне поля ее кри-



Фиг. 5 Ликвидус системы $\text{NaOH} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl}$.

X — } — границы полей кристаллизации
 X — }
 O — изотермы растворимости

Числа у изотерм и неинвариантных точек — температура в $^{\circ}\text{C}$.

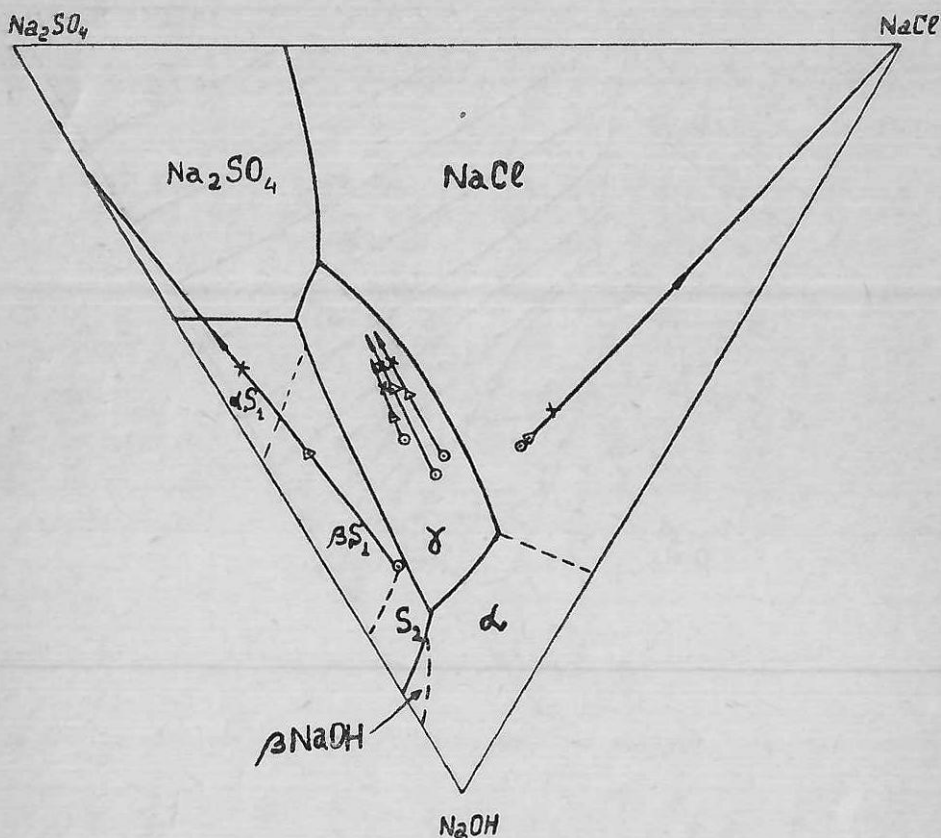
S_1 — соединение наиболее вероятного состава $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NaOH}$

S_2 — соединение наиболее вероятного состава $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NaOH}$

α — твердый раствор $\text{NaOH} - \text{NaCl}$ на основе NaOH

сталлизации (инконгруэнтное плавление).

Произведенная триангуляция указала также ориентировочный состав γ — фазы. Содержание Na_2SO_4 в γ — фазе явно преобладает над содержанием NaCl , количество NaOH не превышает 15—20 вес. %.



Фиг. 6 Графическое изображение результатов анализа жидких фаз и остатков в системе $\text{NaOH} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl}$

- — жидкие фазы
- ▲ — исходные сплавы
- X — остатки.

Применение аналитического метода (фиг. 6) также подтвердило образование γ -фазы и указало на то, что содержание в ней сульфата преобладает над содержанием хлорида.

Существование γ -фазы подтверждается и рентгенографически.

На рентгенограмме тройного сплава $\text{NaOH} + \text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$

имеются линии, не совпадающие с линиями рентгенограмм исходных компонентов и химических соединений, образующихся взаимодействием гидроокиси и сульфата натрия.

* * *

Проведенное исследование показало, что из водных растворов, содержащих хлорид, сульфат и гидроокись натрия, при высоких температурах должны кристаллизоваться не только исходные вещества, но и ряд твердых фаз, образованных взаимодействием хлорида, сульфата и гидрокиси натрия.

Это исследование указало на необходимость определения тех параметров водяного пара, при которых могут существовать описанные выше твердые фазы.

Выявление этих фаз и установление верхних температурных пределов их существования дало возможность провести полное исследование четверной системы $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$, имеющей непосредственное значение для практики.