

УДК 541.123.31:546.776.33:546.264.33:532.773

Л.В. АДАМЯН, З.Г. КАРОВ, Փ.Գ.ՔԱՅԱՆ

СИСТЕМА $Na_2MoO_4 - Na_2CO_3 - H_2O$ ПРИ $35^\circ C$

Методом изотермического насыщения изучена растворимость в системе $Na_2MoO_4 - Na_2CO_3 - H_2O$ при $35^\circ C$. Показано, что в этой системе эвтонического типа не образуются химические соединения и твердые растворы. Карбонат натрия обладает большим высаливающим действием. Твердыми фазами системы являются $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ и $Na_2CO_3 \cdot H_2O$

Определены плотность, динамическая вязкость и удельная электропроводность насыщенных растворов системы, рассчитаны молярный объем, кинематическая вязкость, ионная сила, эквивалентная и приведенная электропроводность растворов и кажущийся молярный объем суммы солей в этих растворах. Отклонение этих свойств от аддитивности показывает на взаиморазрыхляющее действие солевых компонентов на структуру их насыщенных водных растворов.

В последнее время все больше внимания привлекает к себе проблема регенерации соды из промышленных автоклавных растворов [1].

В связи с этим нами проводится исследование фазовых равновесий и физико-химических свойств насыщенных растворов в системе



в широком температурном интервале. Изучена растворимость в этой системе при $25^\circ C$ [2-4]. Результаты этих исследований показывают, что в системе не образуются новые химические соединения и твердые растворы.

В данной работе представлены результаты исследования системы при $35^\circ C$.

Экспериментальная часть. Для исследования системы брались в качестве исходных веществ дважды перекристаллизованные карбонат и молибдат натрия марки "хч" и дважды дистиллированная вода.

Растворимость в системе изучалась методом изотермического насыщения при $35 \pm 0,1^\circ C$ в стеклянных реакционных сосудах со стеклянными мешалками и масляным затвором, помещенных в водяной термостат. Температура регулировалась контактным термометром и электромагнитным реле. Равновесие в системе устанавливалось в зависимости от состава в течение 8-20 часов непрерывного перемешивания раствора с осадком.

Анализ жидкой фазы и "остатков" на MoO_4^{2-} проводился объемным редуктометрическим методом [5], на CO_3^{2-} - объемным методом - титрованием 0,1 н раствором H_2SO_4 [6] и косвенным гравиметрическим методом по потере массы (CO_2) сухого остатка от жидкой фазы или сплавлением смеси "остатка" с WO_3 с дальней-

шим прокаливанием при 700°C в течение одного часа. В некоторых точках определялся состав по CO_2 прямым гравиметрическим методом [7].

Состав твердых фаз определялся графическим методом Скрейнемакера.

Определение свойств (плотности, вязкости и электропроводности) насыщенных растворов системы проводилось по методике [4].

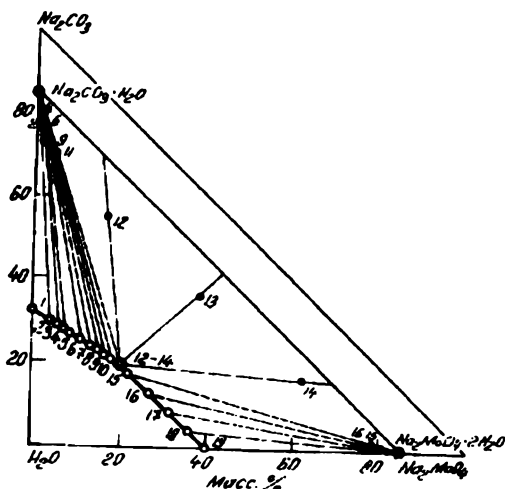
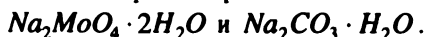


Рис. 1. Изотерма (35°C) растворимости в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Результаты исследования растворимости в системе представлены в табл. 1 и на рис. 1, на основании которых видно, что в этой системе не образуются твердые растворы и химические соединения. Твердыми фазами системы являются



Изотерма (35°C) растворимости в системе делится эвтонической точкой на две ветви, представляющие слабо отрицательные кривые, очень мало отклоняющиеся от прямых линий: $x = 40,07 - 1,0107 y$ и $y = 33,09 - 0,6649 x$, где x - масс.% Na_2MoO_4 и y - масс.% Na_2CO_3 .

В эвтонике насыщенный раствор содержит 19,66 масс.% Na_2CO_3 и 20,20 масс.% Na_2MoO_4 . Более близкое расположение эвтонической точки к Na_2CO_3 на изотерме растворимости системы указывает на значительно большее высаливающее действие карбоната натрия. Вероятно, это связано с тем, что при 35°C ионы CO_3^{2-} имеющие меньший радиус, чем радиус ионов MoO_4^{2-} , более гидратированы и прочнее связаны с молекулами воды ближайшего окружения, и поэтому они усиливают взаимодействие между ионами MoO_4^{2-} и Na^+ и, следовательно, уменьшают растворимость молибдата натрия. Но так как ионы MoO_4^{2-} также обладают положительной гидратацией и достаточно сильно взаимодействуют с молекулами воды ближайшего окружения, то при этом взаимное высаливающее действие солевых компонентов друг на друга в насыщенных растворах становится значительно более слабым. Этим можно, как нам кажется, объяснить положительное отклонение обеих ветвей изотермы растворимости системы от прямой, соединяющей фигуративные точки насыщенных растворов исходных солей.

Экспериментально определены плотность (ρ), динамическая вязкость (η) и удельная электропроводность (κ) насыщенных растворов системы. На основе экспериментальных данных, полученных при исследовании растворимости и указанных свойств растворов, рассчитаны мольный объем (V_3), ионная сила (J), кинематическая вязкость (γ), эквивалентная (λ) и приведенная ($\lambda\eta$) электропроводности растворов и кажущийся мольный объем суммы солей ($V_{\Sigma_{cs}}$) в этих растворах. Кроме того, для качественного определения характера взаимодействия компонентов в системе нами рассчитаны по правилу смещения аддитивные значения плотности (ρ_p), мольного объема (V_p) растворов и кажущегося мольного объема суммы солей ($V_{\Sigma_{cp}}$). При этом были использованы следующие соотношения величин:

$$V_{ic} = (V_3 - V_{H_2O} X_{H_2O}) / X_{ic}; V_p = \sum V_i X_i; \rho_p = M_{p-p} / V_p = \sum M_i x_i / \sum V_i X_i.$$

$$V_{\Sigma_{cp}} = (V_3 - V_{H_2O} X_{H_2O}) / \sum X_{ic}, \text{ где } M_{p-p} - \text{средняя молекулярная масса раствора,}$$

M_i, V_i, x_i и X_i - соответственно молекулярная масса, мольный объем, массовые и мольные доли компонентов.

Таблица 1

Растворимость в системе $Na_2MoO_4 - Na_2CO_3 - H_2O$ при $35^\circ C$

Номер точки	Состав жидкой фазы, масс.%		Состав "остатка", масс.%		Твердая фаза
	Na_2CO_3	Na_2MoO_4	Na_2CO_3	Na_2MoO_4	
1	33,09		67,71		$Na_2CO_3 \cdot H_2O$ то же "-"
2	30,86	3,36	70,44	0,73	
3	29,44	5,40	67,87	1,41	
4	28,43	6,86	78,36	0,81	
5	27,49	8,30	68,40	2,38	
6	25,81	10,79	77,31	1,35	
7	24,14	13,32	66,52	3,97	
8	22,95	15,06	69,31	3,82	
9	21,87	16,73	75,19	2,45	
10	21,06	18,09	76,72	2,29	
11	20,05	19,66	70,69	4,27	
12	19,61	20,27	55,09	16,52	$Na_2CO_3 \cdot H_2O + Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ то же "-"
13	19,66	20,20	35,67	38,75	
14	19,70	20,13	12,85	64,25	$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ то же "-"
15	17,96	21,89	1,65	79,19	
16	13,43	26,45	2,16	76,12	"-"
17	8,43	31,51	0,82	81,08	
18	3,96	36,06	0,73	78,35	"-"
19	-	40,07	-	82,16	

Результаты исследования указанных свойств насыщенных растворов системы, представленные в табл. 2 и выборочно на рис. 2, однозначно подтверждают характер взаимодействия компонентов в системе, установленный методом растворимости. Изотермы всех свойств делятся точкой, отвечающей эвтонической точке на изотерме растворимости, на две ветви, соответствующие областям кристаллизации твердых фаз:



Максимальное относительное отклонение плотности и мольного объема насыщенных растворов системы, достигаемое в эвтонике, не превышает 0,4%. Отрицательное отклонение плотности и положительное отклонение мольного объема насыщенных растворов системы от аддитивности можно объяснить взаимно-разрыхляющим действием Na_2CO_3 и Na_2MoO_4 на структуру их насыщенных водных растворов.

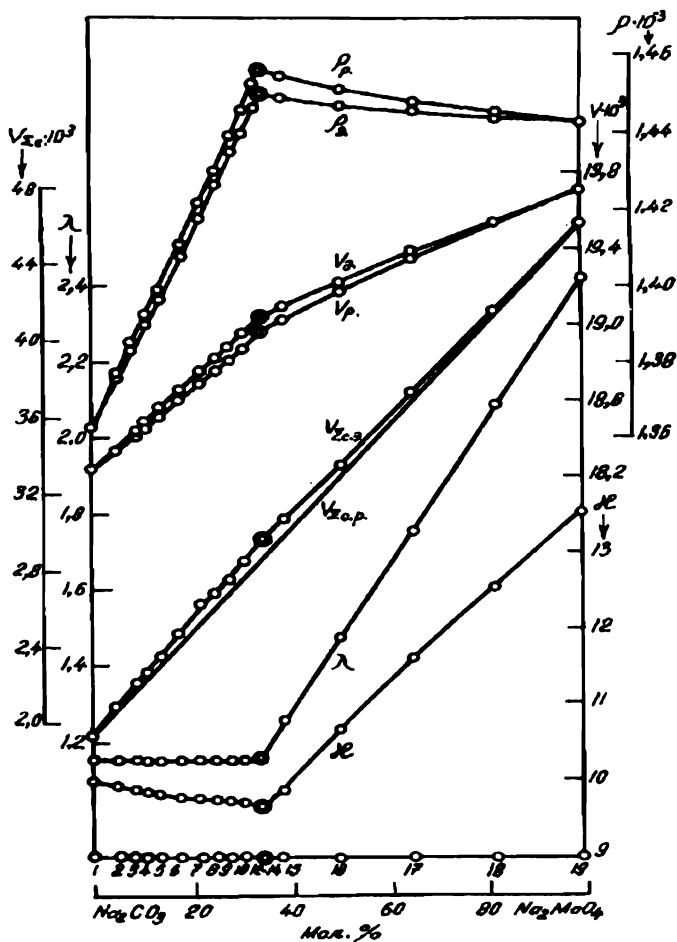


Рис. 2. Изотермы (35°C) плотности (ρ_s и ρ_p), мольного объема (V_s и V_p), удельной (K) и эквивалентной (λ) электропроводностей насыщенных растворов и кажущегося мольного объема суммы солей ($V_{\Sigma c}$ и $V_{\Sigma c.p}$) в растворах системы $Na_2MoO_4 - Na_2CO_3 - H_2O$.

Вязкость растворов системы уменьшается по мере увеличения содержания в них молибдата натрия вначале от Na_2CO_3 до эвтоники медленно, а после эвтоники довольно резко. Такой характер изменения вязкости указывает на то, что насыщенный раствор Na_2CO_3 имеет более плотную структуру и в нем значительно сильнее, чем в насыщенном растворе Na_2MoO_4 , проявляется нон-дипольное взаимодействие. Это вполне адекватно подтверждается характером изменения ионной силы растворов системы.

Таблица 2

Свойства насыщенных растворов в системе $\text{Na}_2\text{MgO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 35°C

Номер точки	Состав солевой массы раствора, мол. %		С в о й с т в а													J
	Na_2CO_3	Na_2MgO_4	$\rho_s \cdot 10^{-3},$ κ^2 / M^3	$\rho_p \cdot 10^{-3},$ κ^2 / M^3	$V_s \cdot 10^3,$ $\text{M}^3 / \text{KMOLE}$	$V_p \cdot 10^3,$ $\text{M}^3 / \text{KMOLE}$	$V_{\Sigma} \cdot 10^3,$ $\text{M}^3 / \text{KMOLE}$	$\eta \cdot 10^3,$ $\frac{\text{HC}}{\text{M}^2}$	$\gamma \cdot 10^4,$ $\frac{\text{M}^2}{\text{C}}$	$\kappa,$ $\text{OM}^{-1} \text{M}^{-1}$	$\lambda,$ $\frac{\text{OM}^{-1} \text{M}^2}{\kappa_2 - \text{ЭКВ}}$	$\lambda \cdot 10^3,$ $\frac{\text{OM}^{-1} \text{H}}{\kappa_2 - \text{ЭКВ}}$	J			
1	100,0	-	1,3625	1,3625	18,229	18,229	19,407	8,87	6,51	10,01	1,177	10,32	12,77			
2	94,69	5,31	1,3772	1,3773	18,344	18,340	20,890	8,63	6,27	9,97	1,177	10,7	12,70			
3	91,37	8,63	1,3841	1,3854	18,427	18,409	21,957	8,56	6,19	9,90	1,176	10,07	12,62			
4	88,95	11,05	1,3907	1,3931	18,468	18,460	22,499	8,50	6,11	9,88	1,178	10,01	12,58			
5	86,55	12,45	1,3968	1,3977	18,529	18,509	23,272	8,41	6,02	9,85	1,177	9,89	12,56			
6	82,29	17,71	1,4075	1,4094	18,623	18,598	24,482	8,27	5,88	9,80	1,174	9,71	12,50			
7	77,88	22,18	1,4180	1,4220	18,764	18,692	26,278	8,16	5,75	9,77	1,178	9,62	12,44			
8	74,75	25,25	1,4265	1,4291	18,791	18,756	26,642	8,08	5,76	9,76	1,181	9,55	12,40			
9	71,74	28,26	1,4358	1,4378	18,848	18,821	27,351	8,04	5,60	9,75	1,180	9,49	12,37			
10	69,34	30,66	1,4402	1,4459	18,949	18,874	28,609	7,99	5,55	9,73	1,179	9,42	12,38			
11	66,46	33,54	1,4470	1,4543	19,032	18,937	29,636	7,94	5,49	9,72	1,180	9,37	12,36			
12	65,27	34,73	1,4506	1,4567	19,040	18,961	29,756	7,92	5,46	9,72	1,182	9,36	12,34			
13	65,41	34,59	1,4563	1,4563	19,034	18,958	29,672	7,93	5,47	9,71	1,180	9,36	12,34			
14	65,53	34,47	1,4507	1,4559	19,023	18,955	29,545	7,94	5,41	9,71	1,180	9,37	12,34			
15	61,45	38,55	1,4493	1,4547	19,089	19,018	30,702	7,40	5,10	9,85	1,232	9,11	11,99			
16	49,66	50,34	1,4479	1,4512	19,226	19,182	33,560	5,89	4,07	10,65	1,441	8,49	11,08			
17	34,20	65,80	1,4462	1,4478	19,389	19,367	37,430	4,59	3,18	11,62	1,727	7,94	10,09			
18	17,58	82,42	1,4448	1,4452	19,542	19,536	41,564	3,77	2,61	12,87	2,044	7,71	9,21			
19		100,00	1,4426	1,4426	19,686	19,686	46,292	3,11	2,15	13,52	2,408	7,48	8,42			

При переходе от динамической вязкости к кинематической вид изотермы вязкости не изменяется. Изотермы вязкости, ионной силы и приведенной электропроводности имеют одинаковый вид.

Однотипными являются также изотермы удельной и эквивалентной электропроводности растворов. На характер изменения этих свойств, особенно в области кристаллизации $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, доминирующее влияние оказывает вязкость растворов. В области кристаллизации $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ до эвтоники ионная сила раствора уменьшается незначительно, а вязкость несколько больше, и это мало отражается на удельную электропроводность растворов, которая в этой области системы уменьшается так же мало, как и ионная сила растворов, а эквивалентная электропроводность незначительно повышается. В области кристаллизации $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ от эвтоники до Na_2MoO_4 резко (в 2,6 раза) уменьшается вязкость растворов; вследствие чего также резко повышается подвижность ионов. В результате этого соответственно сильно увеличиваются удельная (в 1,5 раза) и эквивалентная (в 2,04 раза) электропроводности растворов, несмотря на то, что при этом значительно (в 1,5 раза) уменьшается ионная сила растворов системы.

Гюмрийский образовательный
комплекс АГИУ, КБГУ, ЕГУ

Поступила 16.10.1995

ЛИТЕРАТУРА

1. Масленицкий Н.Н., Беликов В.В. Химические процессы в технологии переработки трудно-обогащенных руд. М.: Недра, 1986, с. 121.
2. Перельман Ф.М., Зворыкин А.Я. В сб.: Химия редких элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1957, вып. 3, с. 100.
3. Каров З.Г., Семенова С.Б., Шорова Ж.И. В сб.: Химия и технология молибдена и вольфрама. Нальчик, 1974, вып. 2, с. 180.
4. Каров А.А., Жилова С.Б., Эльмесова Р.М. В сб.: Химия и технология молибдена и вольфрама. Нальчик, 1984, с. 34.
5. Галлебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Химия, 1966, с. 357.
6. Кольтгоф И.М., Стенгер В.А. Объемный анализ. М.-Л.: Госхимиздат, 1952, т. 2, с. 166.
7. Повомарев А.И. Методы химического анализа железных, титаномагнетитовых и хромовых руд. М.: Наука, 1966, с. 239.

Լ.Վ. ԱՂԱՄՅԱՆ, Ջ.Գ. ԿԱՐՈՎ, **Ֆ.Գ. ՓԱՅԱՆ**

$Na_2MoO_4 - Na_2CO_3 - H_2O$ ՀԱՍՏԱԿԱՐԳՐ 35°C ՁԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ո մ

Իզոթերմիկ հազեցման եղանակով առաջին անգամ ուսումնասիրված է լուծելիությունը $Na_2MoO_4 - Na_2CO_3 - H_2O$ համակարգում 35°C ջերմաստիճանում:

Ցույց է տրված, որ այդ էվտոնիկ տիպի համակարգում քիմիական միացություններ և պինդ լուծույթներ չեն առաջանում: Նատրիումի կարբոնատը ունի աղարկող մեծ

հատկություն: Համակարգի պինդ ֆազերն են հանդիսանում $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ և $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, էվտոնիկ լուծույթը սյարունակում է ըստ զանգվածի 19,66 % Na_2CO_3 և 20,20 % Na_2MoO_4

Որոշված են համակարգի հազեցած լուծույթի խտությունը, դինամիկ մածուցիկությունը և տեսակարար էլեկտրահաղորդականությունը: Ստացված տվյալների հիման վրա հաշվարկված են լուծույթների մոլային ծավալը, կինեմատիկական մածուցիկությունը, իոնական ուժը, էկվիվալենտ ու բերված էլեկտրահաղորդականությունը, ինչպես նաև այդ լուծույթներում աղերի գումարային թվացող մոլային ծավալը: Տեղաշարժի կանոնով հաշվարկված են լուծույթների խտության և մոլային ծավալների ադիտիվ արժեքները և աղերի գումարի թվացող մոլային ծավալը: Այդ հատկությունների շեղումը ադիտիվությունից ցույց է տալիս աղային բաղադրիչների փոխադարձ ազդեցությունը իրենց հազեցած լուծույթների կառուցվածքի վրա: