

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541.123.3

ИЗУЧЕНИЕ ДИАГРАММЫ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ
ГИПОХЛОРИТ НАТРИЯ–ХЛОРИД НАТРИЯ–ВОДА

© 2022 г. Ф. Э. Умиров^а *, Г. Р. Номозова^а, Ж. М. Шодикулов^а

^аНавоийский государственный горный институт, ул. Галаба шох, 127, Навои, 210100 Узбекистан

*e-mail: Umirov3@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.07.2021 г.

После доработки 21.10.2021 г.

Принята к публикации 22.10.2021 г.

Показаны результаты изучения процесса растворимости в системе гипохлорит натрия–хлорид натрия–вода. На основании экспериментальных данных о бинарных системах и восьми внутренних разрезах построена диаграмма растворимости системы $\text{NaClO}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ в интервале температур от -38.0 до 65.4°C . Из них разрезы I–IV проведены со стороны $\text{NaClO}-\text{H}_2\text{O}$ к полюсу $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$, а разрезы V–VIII – со стороны $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ к вершине $\text{NaClO}-\text{H}_2\text{O}$, на которой разграничены поля кристаллизации льда, $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaCl , $\text{NaClO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaClO} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ и кристаллы безводного NaClO . Установлено, что в этой системе с участием водных растворов NaClO и NaCl образуется новое соединение NaClO_3 , идентифицированное с помощью рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: NaClO_3 , политермический метод, трехкомпонентная система

DOI: 10.31857/S0044457X22040201

ВВЕДЕНИЕ

Дефолиация хлопчатника является агротехническим приемом для подготовки хлопчатника к своевременной уборке накопленного урожая хлопка-сырца. Дефолиация – это искусственное удаление листьев, которое обычно производится с помощью химических веществ, вызывающих в растениях процессы, аналогичные происходящим при естественном старении и опадении листьев [1–6].

В настоящее время в Узбекистане и других республиках в хлопководстве в качестве дефолиантов применяются хлораты натрия, магния и трикарбамидохлорат натрия [7–9]. Поэтому получение такого рода дефолиантов с привлечением соединений хлора на основе местного сырья или отходов производства химической промышленности является важнейшей задачей, определенной стратегией развития Республики Узбекистан [10–13].

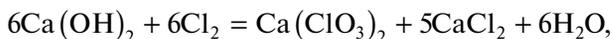
Известно, что при производстве каустической соды в АО “Навоиазот” образуется до 6500–7000 т/год гипохлорита натрия и более 20000 т/год хлора. На сегодняшний день это вторичное сырье используется не в полном объеме. Если его переработать до хлората натрия, то можно одновременно решить две проблемы: экологическую и получить дешевую продукцию на основе отходов производства каустической соды [14–17].

Хлораты натрия, магния и кальция – основные хлоратсодержащие дефолианты. Существуют различные способы их получения.

В лабораторных условиях хлорат натрия получают хлорированием растворов соды, едкого натрия и диспропорционированием гипохлорита натрия:



В основе промышленного производства хлората натрия ранее лежало хлорирование известкового молока с частичным выделением избытка хлорида кальция в процессе охлаждения с последующей обработкой хлораткальциевого раствора сульфатом натрия [18–21]:



Описанным способом в промышленном масштабе хлорат натрия был впервые получен во Франции [11].

В настоящее время в промышленности хлорат натрия получают преимущественно электрохимическим окислением хлорида натрия. Известны варианты получения целевого продукта указан-

ным способом как в кристаллическом виде, так и в виде водного раствора [11].

В основе промышленного производства хлората натрия лежит электрохимическое окисление поваренной соли (АО “ФерганаАзот”, Узбекистан). Однако этот процесс является дорогостоящим, так как требует высоких затрат электроэнергии. Поэтому представляет интерес получение гипохлорита натрия из вторичного сырья при производстве каустической соды и изучение диаграммы растворимости системы гипохлорит натрия–хлорид натрия–вода визуально–политермическим методом. На основании результатов изучения системы будет рекомендован процесс получения хлората натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрена растворимость в системе гипохлорит натрия–хлорид натрия–вода визуально–политермическим методом в широком интервале температур и концентраций. ИК–спектры регистрировали на спектрометре Itracser 100 (Shimadzu, Япония) в области частот 400–4000 см⁻¹. Образцы готовили прессованием с KBr [22]. Рентгенофазовый анализ образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН–УМ1 с двумя щелями Соллера (фильтрованное CoK_α–излучение, скорость съемки 1 град./мин). Натрий определяли пламенно–фотометрическим методом [23]. Объемный метод определения хлоридов (метод Мора) состоял в осаждении хлора азотно–кислым серебром в присутствии индикатора хромовокислого калия [24, 25]. Хлорат–ионы определяли потенциометрическим методом, основанным на их взаимодействии с восстановителями [26].

Для выяснения поведения хлорида натрия с гипохлоритом натрия при их совместном присутствии в водном растворе, а также для обоснования процесса получения эффективных дефолиантов на их основе впервые растворимость в системе NaClO–NaCl–H₂O изучена визуально–политермическим методом в интервале температур от –38.0 до 65.4°C. Измерение температуры проводили термометром ТЛ–15 с ценой деления 0.1°C.

На политермической диаграмме растворимости системы NaClO–H₂O, изученной в интервале температур от –16.5 до 60°C, установлены ветви кристаллизации льда, NaClO · 5H₂O, NaClO · 2.5H₂O и безводного NaClO, пересекающиеся в эвтектической точке с координатами: 19.2% гипохлорита натрия, температура –16.5°C.

Система гипохлорит натрия–хлорид натрия–вода изучена в диапазоне температур от –38.0 до 65.4°C с помощью восьми внутренних разрезов. Из них разрезы I–IV проведены со стороны

NaClO–H₂O к полюсу NaCl–H₂O, а разрезы V–VIII – со стороны NaCl–H₂O к вершине NaClO–H₂O. На основании политерм боковых бинарных систем и внутренних разрезов построена политермическая диаграмма растворимости системы гипохлорит натрия–хлорид натрия–вода, на которой разграничены поля кристаллизации льда, NaCl · 2H₂O, NaCl, NaClO · 5H₂O, NaClO · 2.5H₂O, а также новое соединение NaClO₃ (рис. 1).

Указанные поля сходятся в пяти тройных невариантных точках совместного существования трех твердых фаз. Для этих точек определены составы равновесного раствора и соответствующие им температуры кристаллизации (табл. 1).

При изучении системы NaClO–NaCl–H₂O по причине испарения воды при высоких температурах точных результатов получить не удалось, поэтому данная система до конца не изучена. На ее диаграмме растворимости при температуре 65°C и выше границы фазовых областей показаны пунктирными линиями.

Известно, что использованное сырье (гипохлорит натрия–хлорид натрия) в растворе имеет щелочную среду, поэтому молекулярный хлор не выделяется.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На политермической диаграмме через каждые 10°C нанесены изотермы растворимости. Построена проекция политермической кривой растворимости на боковые водные стороны системы. Поле кристаллизации соединения NaClO₃, образованного взаимодействием исходных компонентов, занимает значительную часть диаграммы. По занимаемой площади кристаллизации можно судить о том, что соединение NaClO₃ малорастворимо в данной системе по сравнению с другими компонентами.

Таким образом, в результате исследования гетерогенного равновесия в системе гипохлорит натрия–хлорид натрия–вода установлены температурные и концентрационные пределы выделения соединения NaClO₃, идентифицированного методами химического и рентгенофазового анализа, а также ИК–спектроскопии и масс–спектрометрии (рис. 2, 3, табл. 2).

Химический анализ твердой фазы, выделенной из предполагаемой области кристаллизации соединения NaClO₃, дал следующие результаты:

	Na ⁺	ClO ₃ ⁻	Cl ⁻
Найдено, мас. %:	22;	76.6;	1.4.
Для NaClO ₃			
вычислено, мас. %:	21.60;	78.4%.	–

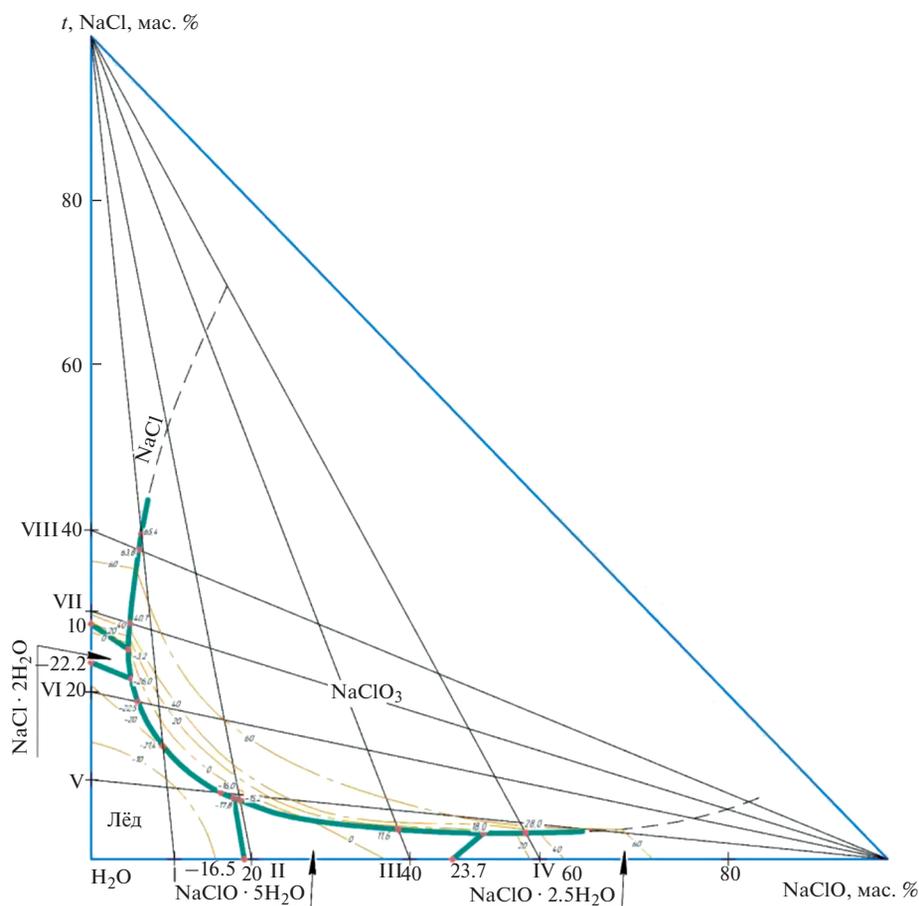


Рис. 1. Политермическая диаграмма растворимости системы гипохлорит натрия—хлорид натрия—вода.

ИК-спектроскопия является одним из методов, применяемых для качественного определения структуры и идентификации новых соединений. В связи с этим для выяснения типов химической связи, места и способа координации исходных молекул NaClO и NaCl, а также выделенного в твердом виде соединения NaClO₃ сняты его ИК-спектры и составляющих его компонентов (рис. 2).

В ИК-спектрах NaClO (гипохлорита натрия) присутствуют полосы поглощения в области 3200–3650 см⁻¹, связанные с деформационными колебаниями кристаллизационной воды и гипохлорита натрия (3626 см⁻¹). Деформационные колебания воды наблюдаются в области 1633 см⁻¹. Характерные для NaClO полосы фиксируются при 3630 см⁻¹, симметричные и асимметричные валентные колебания ионов ClO⁻ — при 671–700 см⁻¹ (рис. 2б).

Полосы поглощения ионов ClO₃⁻ наблюдаются в спектрах при 991.4, 964.4, 937, 790.8, 624.9 и

482.2 см⁻¹. Полосы при 991.4, 964.4 и 937 см⁻¹ отвечают симметричным валентным (рис. 2а), при 482.2 см⁻¹ — деформационному, а при 624.9 см⁻¹ — асимметричному деформационному колебаниям ионов ClO₃⁻, что согласуется с данными [22, 23].

На основании данных ИК-спектров можно предположить, что в системе гипохлорит натрия—хлорид натрия—вода образуется соединение NaClO₃.

Таким образом, в системе с участием водных растворов NaClO и NaCl образуется новое соединение — NaClO₃, идентифицированное методами химического анализа и ИК-спектроскопии. Соединение NaClO₃ представляет собой белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде при температуре 20–36.5°C, его удельная масса составляет 1.970 г/см³.

Для подтверждения состава полученного соединения выполнен рентгенофазовый анализ. Дифрактограмма представлена на рис. 3. Все рефлексы на дифрактограмме характеризуются собственными углами отражения и набором меж-

Таблица 1. Двойные и тройные точки системы хлорид натрия–гипохлорит натрия–вода

№	Состав жидкой фазы, %			Температура кристаллизации, °С	Твердая фаза
	NaClO	NaCl	H ₂ O		
1	19.2	—	80.8	–16.5	Лед + NaClO · 5H ₂ O
2	18.4	8.4	73.2	–18.0	Лед + NaClO · 5H ₂ O + NaClO ₃
3	16.0	8.3	75.7	–19.5	Лед + NaClO ₃
4	9.2	13.1	77.7	–21.4	Лед + NaClO ₃
5	6.0	18.8	75.2	–22.5	Лед + NaClO ₃
6	5.1	21.5	73.4	–26.0	Лед + NaCl · 2H ₂ O + NaClO ₃
7	—	23.5	77.1	–22.2	Лед + NaCl · 2H ₂ O
8	5.8	25.1	70.1	–3.2	NaCl · 2H ₂ O + NaClO ₃ + NaCl
9	—	28.4	71.6	1.0	NaCl · 2H ₂ O + NaCl
10	5.0	28.5	66.5	40.1	NaCl + NaClO ₃
11	6.2	37.5	56.3	63.8	NaCl + NaClO ₃
12	6.5	39.6	53.9	65.4	NaCl + NaClO ₃
13	18.8	7.2	74.0	–15.2	NaClO · 5H ₂ O + NaClO ₃
14	39.0	3.8	57.2	11.6	NaClO · 5H ₂ O + NaClO ₃
15	50.1	3.2	46.7	18.0	NaClO · 5H ₂ O + NaClO · 2.5H ₂ O + NaClO ₃
16	46.0	—	54.0	23.7	NaClO · 5H ₂ O + NaClO · 2.5H ₂ O
17	55.5	3.3	41.2	28.0	NaClO · 2.5H ₂ O + NaClO ₃

плоскостных расстояний, что свидетельствует об индивидуальности полученного хлората натрия и его кристаллической решетки. Идентификация фазового состава проведена в соответствии с карточкой ASTM.

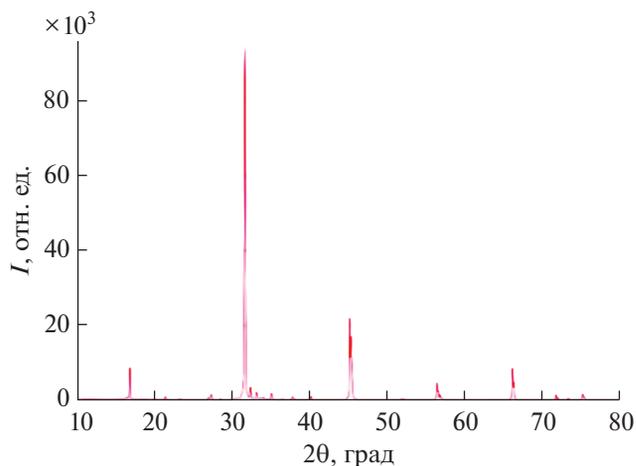
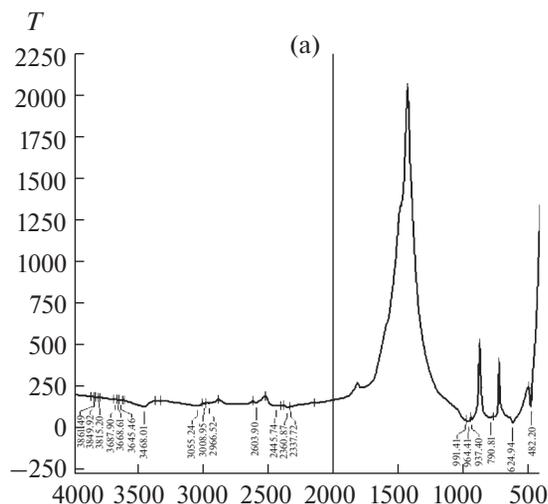
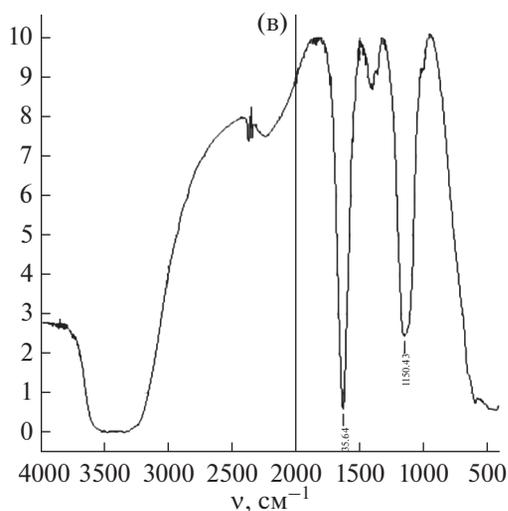
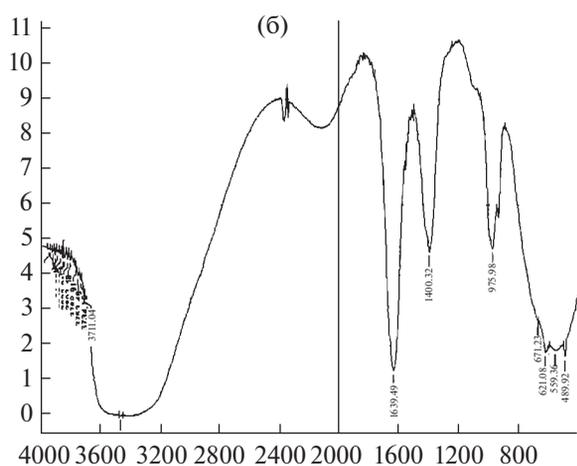
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученная в растворе система гипохлорит натрия–хлорид натрия–вода впервые изучена визуально-политермическим методом, разграничены поля кристаллизации льда, NaCl · 2H₂O, NaCl,

NaClO · 5H₂O, NaClO · 2.5H₂O, а также соединения NaClO₃.

В системе NaClO–NaCl–H₂O обнаружено новое соединение NaClO₃, которое удалось выделить в кристаллическом виде и идентифицировать с помощью химического, рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии.

Полученные результаты в будущем могут способствовать созданию новой технологической схемы получения дефолиантов из отходов химического производства.

Рис. 3. Рентгенограмма NaClO₃.Рис. 2. ИК-спектры NaClO₃ (а), NaClO (б) и NaCl (в).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ажиметова Г.Н. // Современные проблемы науки и образования. 2017. № 1. С. 53.
2. Умиров Ф.Э. Получение дефолианта на основе хлоратов и органических соединений. Бухара, 2019. 139 с.
3. Тешаев Ш. // Ўзбекистон кишлок хўжалиги журна-ли. 2006. № 1. С. 14.
4. Girenko D.V., Gyrenko A.A., Nikolenko N.V. // Int. J. Analyt. Chem. 2019. Art. 2360420. <https://doi.org/10.1155/2019/2360420>
5. Тогашиаров А.С., Шукуров Ж.С., Тухтаев С. Новые дефолианты на основе хлоратов и техногенных отходов хлопкоочистительных заводов. Навруз, 2019. 156 с.
6. Raghavendra T., Rama Reddy Y. // Ind. J. Agrico. Res. 2020. V. 54. P. 404. <https://doi.org/10.18805/IJArE.A-5288>
7. Умиров Ф.Э., Закиров Б.С., Номозова Г.Р., Худойбердиев Ф.И. // Наманган давлат университети илмий ахборотномаси. 2019. № 3. С. 46.
8. Шукуров Ж.С., Тогашиаров А.С., Аскарлова М.К. и др. Комплексно действующие дефолианты, обладающие физиологически активными и инсектицидными свойствами. Навруз, 2019. 136 с.
9. El-Sherbeni A.E.H.ED., Khaleid M.S., AbdAllah S.A.E.A. et al. // Bull. Natl. Res. Cent. 2019. V. 63. P. 57. <https://doi.org/10.1186/s42269-019-0103-0>
10. Boyd C.E. // Solubility Chem. Equilibrium. 2020. V. 1. P. 66. https://doi.org/10.1007/978-3-030-23335-8_4
11. Адиллов З.Х., Эргашев Д.А., Тожиёв Р.Р., Хамдамова Ш.Ш. Получение хлоратсодержащих дефолиантов, обладающих инсектицидными свойствами. Фергана, 2021. 133 с. <https://doi.org/10.36074/ad-er-to-kha.monograph>
12. Kossev K., Tsvetanova L., Dimowa L. et al. // Bulgarian Chem. Commun. 2013. № 4. P. 543.
13. Хамдамова Ш.Ш. // Universum: технические науки. 2019. № 67. С. 10.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

14. Якименко Л.Н., Пасманник М.И. Справочник по производству хлора, каустической соды и основных хлорпродуктов. М.: Химия, 1976. 440 с.
15. Умиров Ф.Э., Номозова Г.Р. // Наманган давлат университети илмий ахборотномаси. 2021. № 5. С. 88.
16. *Umirov F.E., Namazova G.R., Majidov H.* // J. Critical Rev. 2020. V. 7. P. 2577.
17. *Хамдамова Ш., Аскарлова М., Тухтаев С.* // Int. Scientific Rev. 2017. V. 35. № 4. P. 14.
18. *Набиев М.Н., Шаммасов Р., Тухтаев С. и др.* // Пат. СССР № 1143691. 1985. № 9. С. 84.
19. *Шукуров Ж.С., Хусанов Э.С., Мухитдинова М.Ш., Тогаширов А.С.* // Журн. неорганич. химии. 2021. Т. 66. № 6. С. 807.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21060179>
20. *Sidikov A.A., Toghasharov A.S., Shukurov J.S. et al.* // Int. J. Adv. Res. Sci. Eng. Tech. 2020. V. 7. № 5. P. 13619.
21. *Умиров Ф.Э., Шодиккулов Ж.М., Умиров У.Ф.* // Путь науки. 2020. № 10(80). С. 19.
<https://doi.org/10.13140/RG.2.2.11645.90082>
22. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
23. *Недома И.* Расшифровка рентгенограмм порошков. М.: Металлургия, 1975. 424 с.
24. *Кочеров В.И., Сараева С.Ю., Алямовская И.С. и др.* Химические и физико-химические методы анализа. Челябинск: Изд-во Уральского ун-та, 2016. 104 с.
25. *Харитонов Ю.Я.* Физико-химические методы анализа. М.: Высшая школа, 2001. 252 с.
26. *Serikov U.A., Serkova N.V.* // J. Siberian Federal University. 2018. V. 3. P. 361.