

## PŮVODNÉ OZNÁMENIA

## SOUSTAVA RHODANIDU A DUSIČNANU SODNÉHO

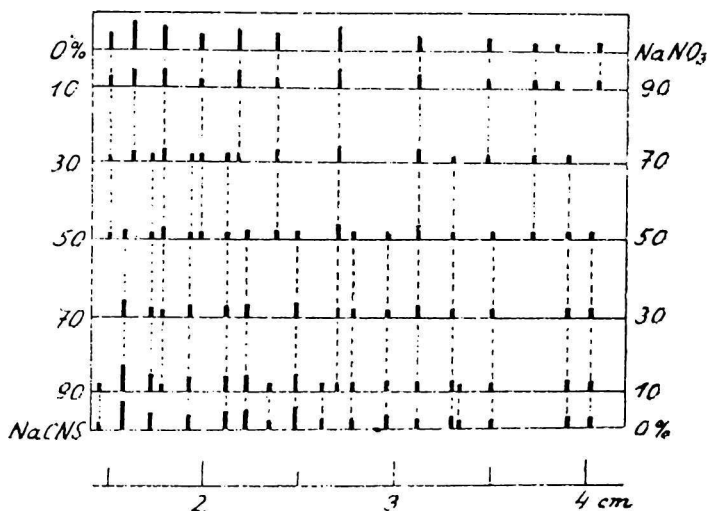
BLAHOSLAV STEHLÍK

Vojenská technická akademie Antonína Zápotockého v Brně

N. M. Sokolov [1] zkoumal soustavu rhodanidu a dusičnanu sodného visuální thermickou analysou. Získal křivku liquidus, která probíhala minimem při 237 °C a při 45 % rhodanidu. Z toho usoudil, že obě soli tvoří nepřetržitou řadu směsných krystalů.

Poněvadž je rhodanid sodný rhombický, kdežto dusičnan rhomboedrický, bylo zajímavé prozkoumat způsob mísitelnosti obou solí v tuhé fázi röntgenometricky.

Řada směsí byla roztavena, po ztuhnutí rozemleta, zatavena do trubiček z Lindemannova skla a zkoumána zářením  $\text{CuK}\alpha$ . Na snímcích se vyskytovaly jen čáry charakteristické pro složky (obr. 1). Tím se dokázalo, že v tuhé fázi je směs obou složek. Směsné krystaly se tedy netvoří.



Obr. 1.

Aby se zjistilo, zda nedochází k odmišení teprve při nižší teplotě, byla soustava přezkoumána obvyklou metodou thermické analysy. Teploměr byl zkalibrován měřením bodu tání dusičnanu stříbrného, vismutu a kadmia. Ochlazovací křivky jasně ukazovaly zlom při začátku tuhnutí směsi a eutektickou prodlevu při 226 °C. Eutektická směs obsahuje 42 % rhodanidu sodného.

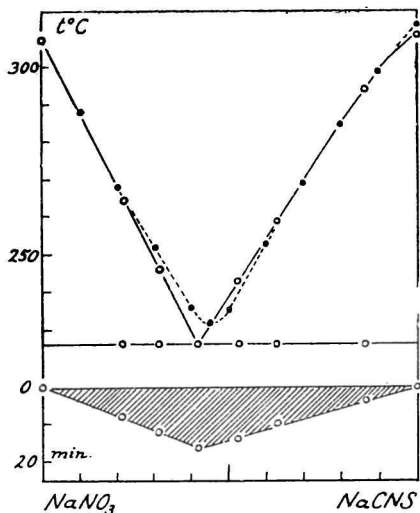
Výsledkem měření je fázový diagram soustavy, uvedený na obr. 2. Přikreslená závislost eutektické prodevy na složení směsi dosvědčuje, že jde o úplnou nemísitelnost obou složek.

Na obrázku je čárkovane přikreslena křivka Sokolovova. Ukazuje se, kterak se visuální metoda stává nespolehlivou pro výklad pozorování, jestliže se v okolí eutektického bodu

vyskytnou nepřesnosti měření. Nesprávnému výkladu křivky bylo však možno se vyhnout srovnáním pozorovaného snižování bodu tání s hodnotami vypočtenými za předpokladu nemísitelnosti obou složek. Spojením rovnice Clausius-Clapeyronovy s Raoultovým zákonem vyplývá vztah pro snížení bodu tuhnutí:

$$\Delta T = \frac{RT^2}{L} \cdot \frac{n}{n_0},$$

kde  $R$  = plynová konstanta,  $T$  = absolutní teplota bodu tuhnutí,  $L$  = molární teplo tuhnutí rozpouštědla,  $n$  = počet molů rozpuštěné látky a  $n_0$  = počet molů rozpouštědla. S poměrem počtu molů lze počítat i v daném případě, kdy jsou obě soli úplně dissociovány, předpokládáme-li, že vzájemné působení nábojů iontů vede ke stejnému osmotickému koeficientu obou solí.



Obr. 2.

Pro 10 % roztok rhodanidu sodného v dusičnanu sodném, jenž má  $L = 3,85$  kcal [2] a bod tání  $308^\circ\text{C}$ , vyplývá hodnota  $\Delta T = 19^\circ$ , jež uspokojivě souhlasí s pozorovanou hodnotou  $308 - 288 = 20^\circ$ . Pro 10 % roztok dusičnanu sodného v rhodanidu sodném, jenž má  $L = 4,45$  kcal [2] a pozorovaný bod tuhnutí  $311^\circ\text{C}$ , vyplývá hodnota  $\Delta T = 17^\circ$ , jež je blízká pozorované hodnotě  $311 - 299 = 12^\circ$ . Menší souhlas lze vysvětlit nepřesností měření, poněvadž čistý rhodanid i směs s vysokým obsahem rhodanidu při teplotě tání přismahují, což je patrné již z rozdílu mezi uvedenou hodnotou bodu tání rhodanidu sodného  $311^\circ\text{C}$  a uznávanou hodnotou  $323^\circ\text{C}$  [2]. Snižování bodu tuhnutí nasvědčuje tedy nemísitelnosti obou složek v tuhé fázi.

### Souhrn

Rhodanid sodný se s dusičnanem sodným v tuhé fázi nemísí. Eutektikum leží při teplotě  $226^\circ\text{C}$  a při 42 % rhodanidu.

## СИСТЕМА РОДАНИСТЫЙ И АЗОТНОКИСЛЫЙ НАТРИЙ

ВЛАГОСЛАВ СТЕГЛИК

Военная техническая академия имени А. Запотоцкого в Брне

## Выводы

Роданистый и азотнокислый натрий не образуют смешанные кристаллы. Эвтектическая смесь, содержащая 42 %  $\text{NaSCN}$ , плавится при 226 °C.

Поступило в редакцию 26. I. 1956 г.

## SYSTEM NATRIUMRHODANID UND NATRIUMNITRAT

BLAHOŠLAV STEHLÍK

Technische Militärakademie Antonín Zápotocký's in Brno

## Zusammenfassung

In der festen Phase mischt sich Natriumrhodanid mit Natriumnitrat nicht. Das Eutektikum liegt bei einer Temperatur von 226 °C und bei einem Gehalt von 42 % Natriumrhodanid.

In die Redaktion eingelangt den 26. I. 1956

## LITERATURA

1. Sokolov N. M., *Ž. obšč. Chim.* 24, 1150 (1954). 2. D'Ans J., Lax E., *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, Berlin 1943.

Došlo do redakcie 26. I. 1956