Татевик ГУКАСЯН
к.х.н., доцент кафедры химии АрГУ

Артур АВЕТИСЯН
к.х.н., доцент кафедры химии АрГУ

Галя МАРКАРЯН
Учитель химии и биологии в средней школе с. Акнахбьюр
e-mail: baltatev@mail.ru

ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Na}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ПРИ 20°C

Методом остатков Скрейнемакеса в изотермических условиях (при 20°C) исследована система $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Na}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Определены поля кристаллизации исходных компонентов и твердых растворов, образованных между ними, которые идентифицированы методами термографического и рентгенографического анализов.

Ключевые слова: металл-иона, вольфрамат натрия, диаграмма растворимости, термографические исследования, твердый фаз, кристаллизация, насыщенный раствор.

Տ. Ղուկասյան, Ա. Ավետիսյան, Գ. Մարգարյան

ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

$\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Na}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ 20°C -ՈՒՄ

Լուծելիության մեթոդով իզոթերմ պայմաններում ուսումնասիրված է $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Na}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ համակարգը: Պարզված է, որ այդ համակարգում 20°C պայմաններում բյուրեղանում են ելային կոմպոնենտները՝ երկու բյուրեղաջրով նատրիումի վոլֆրամատը՝ $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, տասներկու ջրով նատրիումի ֆոսֆատը՝ $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, ինչպես նաև այդ երկու աղերից ասջացած պինդ լուծույթներ: Տրված են վերոհիշյալ նյութերի բյուրեղացման դաշտերը: Պինդ ֆազերի բաղադրությունը հաստատված է թերմոգրաֆիկ և ռենտգենոգրաֆիկ հետազոտություններով:

Բանալի բառեր՝ մետաղ-իոն, նատրիումի վոլֆրամատ, լուծելիության դիագրամա, թերմոգրաֆիկական հետազոտություն, պինդ ֆազ, բյուրեղացում, հազեցած լուծույթներ:

T. Ghukasyan, A. Avetisyan, G. Margaryan

THE SOLUBILITY OF $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Na}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ SYSTEM AT 20°C

By isothermic (20°C) methods of solubility the system $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Na}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ has been investigated. It has been characterized by the existence of crystallization fields of $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and solid solutions which have been identified by themographical and rentgenographical analysis.

Keywords: *metal-ion, sodium tungstate, solubility chart, thermographic studies, solid phases, crystallization, saturated solution.*

Необходимость и целесообразность изучения данной системы продиктована в первую очередь тем, что при промышленной горнометаллургической переработке вольфрамовых руд, которым обычно сопутствуют фосфорные, образуются насыщенные растворы, содержащие и вольфрамат и фосфат натрия. Это затрудняет их дальнейшее разделение, именно поэтому исследуемая система посвящена выявлению закономерностей в бинарных смесях насыщенных водных растворов Na_2WO_4 и Na_3PO_4 .

В литературе отсутствуют данные по изучению системы $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Na}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Известны ряд систем, содержащих Na_2WO_4 [1,2], а также системы, содержащие Na_3PO_4 [3].

В качестве исходных веществ были использованы двуводный вольфрамат натрия (чда) и двенадцативодный фосфат натрия (чда), из которых были приготовлены их насыщенные при 20° С растворы и 13 бинарных смесей по 20мл с равными интервалами различных объемных отношений исходных компонентов.

Изучение растворимости проводили методом насыщения. Исходные насыщенные растворы смешивались, и смесь выдерживали до установления равновесия при периодическом перемешивании в ультратермостате. Все смеси были выдержаны при 20° С в термостате: равновесие, наступившее через 18 суток, контролировалось измерением физико-химических свойств фильтратов. После чего фильтраты были отделены от твердых фаз, в обеих определялись суммарные количества вольфрамат- и фосфат-ионов алкалометрическим методом, затем-вольфрамат-ион трилометрически [4].

Полученные данные представлены в таблице.

Растворимость в системе $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Na}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$

	Состав жидкой фазы, масс%		Состав остатка, масс%		Твердая фаза
	Na_2WO_4	Na_3PO_4	Na_2WO_4	Na_3PO_4	
1.	0	19,2	0	28,5	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
2.	4,51	13,6	3,2	25,8	-
3.	6,5	11,5	5,5	23,9	-
4.	10,1	10,5	7,6	20,5	-
5.	12,5	8,6	9,8	17,1	-
6.	15,9	7,9	11,0	16,9	-
7.	17,9	6,5	12,5	17,0	-
8.	20,05	5,4	14,5	15,0	-
9.	22,1	5,2	18,3	13,5	-
10.	24,5	4,6	21,2	12,1	-
11.	27,5	4,8	22,5	13,3	-
12.	29,1	5,1	24,5	22,5	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
13.	29,3	5,1	21,3	16,5	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
14.	30,5	5,0	43,5	3,6	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
15.	32,5	3,9	46,4	3,3	-
16.	38,5	1,5	47,6	0,9	-
17.	40,5	0	55,1	0	-

Полученные данные использованы для построения диаграммы растворимости. Изотермы растворимости системы $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Na}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 20°C содержит два поля кристаллизации, которые ограничены следующим процентным содержанием компонентов: поле кристаллизации АЕ ограничено содержанием 0-26,8 масс% Na_2WO_4 и 8,3-19 масс% Na_3PO_4 , а поле кристаллизации ЕВ ограничено содержанием 37,61-40,05 масс% Na_2WO_4 и от 0-6,81 масс% Na_3PO_4 . Ветви пересекают в эвтонической точке, содержащей 26,91 масс% вольфрамата натрия и 8,32 масс% фосфата натрия.

Растворимость вольфрамата натрия и фосфата натрия, по нашим данным, составляет 40,05 и 19,20 масс% соответственно.

Полученные данные представлены на треугольнике Гипса-Розенбома, а состав твердой фазы определялся методом <<остатков>> Скрейнемакера [5,6].

Для сопоставления физико-химических свойств исходных веществ и равновесных твердых продуктов последние были подвергнуты кристаллооптическому и термическому исследованию. Кристаллооптическим анализом из полей кристаллизации $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ были получены показатели преломлений осадков: $N=1,91$; показано, что вольфрамата натрия, состоящий из игольчатых зерен размерами 0,08-0,1 мм, имеет ромбическую сингонию у фосфата натрия $N=1,468$. Эти данные совпадают с данными чистых веществ.

Запись кривых нагревания проводили на дериватографе системы Ф. Паулик, Н. Паулик и Л. Эрдей с платина-платинородиевой термопарой, скорость нагревания 10 град/м. На термограмме, взятой из поля кристаллизации $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеется два эндотермических эндозффекта, из которых первый при 150°C отвечает удалению кристаллизационной воды, а второй- при 610°C связан с полиморфным превращением. Третий эффект при 645°C соответствует температуре плавления Na_2WO_4 , который плавится без разрушения. Термограмма $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ содержит шесть эндозффектов при 40, 90, 370, 460, 750 и 884°C . Эндозффекты при температуре 40 и 90°C обусловлены ступенчатым удалением кристаллизационной воды.

Термограммы, полученные из полей кристаллизации вольфрамата и фосфата натрия, совпадают термическими кривыми исходных чистых веществ, что вновь доказывает, что кристаллизуются вольфрамат натрия и фосфат натрия.

Литература

1. Алексеев В.Н. Количественный анализ. М.: Химия, 1980, с. 504
2. Аносов В.Я., Погодин С.А. Основные начала физико-химического анализа. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1964, с. 121
3. Багдасарян С.Д., Арутюнян М.Г., Капанцян Э.Е., Саркисян Р.А. Ученые записки ЕГУ, 1991, т.2, с. 117
4. Бусев А.И., Иванов В.М., Соколова Т.А. Аналитическая химия вольфрама. М. Наука, 1990, с. 105
5. Капанцян Э.Е., Саркисян Р.А. Ученые записки ЕГУ, 1999, т.1, с.87
6. Каров З.Г., Ашхотов В.Г., Семенова С.Б. Система $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$. ЖНХ, 1989, т. 16, в. 9, с. 2580
7. Перельман Ф.М., Зворыкин А.Я., Тарасов В.В., Демина Г.А. О тиосолях молибдена и вольфрама. ЖНХ, 2000, т. 6, с. 24
8. Спицын В.И.. Химия, технология и природное сырье молибдена и вольфрамата. Улан-Уде, 1978, с.65

Статья рекомендована к печати членом редакционной коллегии, к.х.н.
В.С.Мирзояном.