

М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян и С. С. Восканян

Диаграмма растворимости четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—KOH—H}_2\text{O}$

Сообщение I. Изотерма растворимости системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—KOH—H}_2\text{O}$ при 0°C

Исследование системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—KOH—H}_2\text{O}$ начато с целью выяснения процессов, происходящих при кристаллизации твердых фаз из растворов после химического обогащения нефелиновых сиенитов и установления природы и составов твердых фаз.

При рассмотрении системы, образованной из Na_2SiO_3 , K_2SiO_3 , NaOH , KOH и H_2O (рис. 1) видно, что она складывается из пяти составных частей. Так как в этой системе возможна одна химическая реакция $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{KOH} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$, то, следовательно, число компонентов будет не пять, а четыре, т. е. в данном случае мы имеем дело с четверной взаимной системой, или системой второго класса.

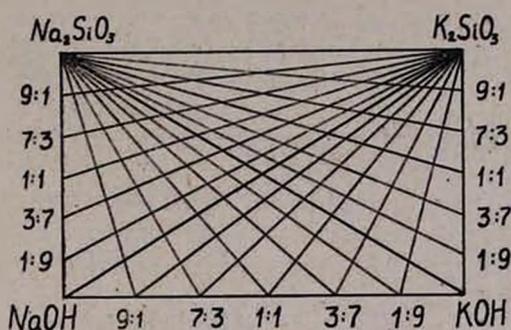


Рис. 1.

Литературные сведения по системам $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{SiO}_3\text{—KOH—H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ нами уже ранее рассматривались [1], данные же по системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—KOH—H}_2\text{O}$ в литературе отсутствуют.

Методика эксперимента

Диаграмма растворимости была разделена линиями, исходящими из углов Na_2SiO_3 и K_2SiO_3 с постоянным отношением $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{K}_2\text{SiO}_3$, а также диагоналями, соединяющими углы прямоугольника $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—KOH}$ и $\text{K}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH}$. В настоящем сообщении дается результат исследования частной системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—KOH—H}_2\text{O}$.

Исследование диаграммы растворимости системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—KOH—H}_2\text{O}$ производилось методом установления равновесия исходного пересыщенного раствора, которое достигалось в течение 5–6 суток в термостате, при постоянной температуре, равной 0°C . Исходные растворы готовились по принятой нами методике при изучении системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ [1]. Составы твердых фаз устанавливались методом „остатков“ Шрейнемакерса. При помощи полученных данных была построена изотерма растворимости системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—KOH—H}_2\text{O}$.

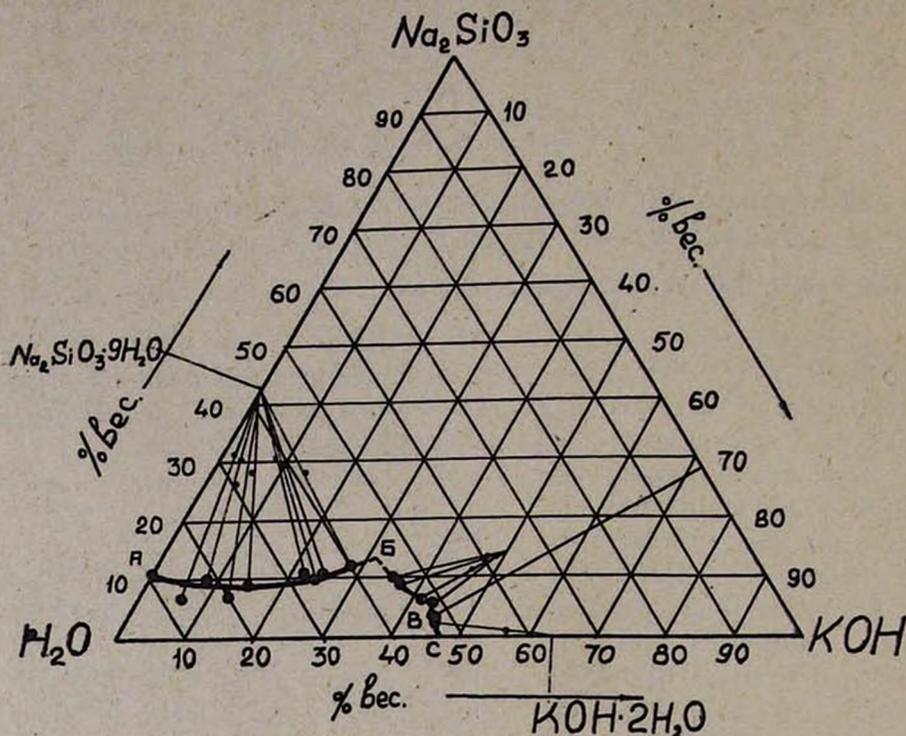


Рис. 2.

при 0°. Составы твердых фаз записывались на пирометре Курнакова, а также просматривались под микроскопом.

Изотерма растворимости при 0°

Согласно экспериментальным данным (рис. 2, табл. 1), диаграмма растворимости системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—KOH—H}_2\text{O}$ делится на четыре основные области:

1. А—Б—В—С— H_2O —область ненасыщенных растворов.
2. А—Б— $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ —область смеси растворов, содержащих Na_2SiO_3 и KOH , причем насыщенных метасиликатом натрия с твердой фазой $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.
3. Б—В— $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 7,1\text{KOH} \cdot 16,26\text{H}_2\text{O}$ —область смеси растворов, содержащих $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 7,1\text{KOH} \cdot 16,26\text{H}_2\text{O}$ и Na_2SiO_3 , причем, насыщенных $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 7,1\text{KOH} \cdot 16,26\text{H}_2\text{O}$ и с этой же твердой фазой.
4. В—С— $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —область смеси растворов, содержащих $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 7,1\text{KOH} \cdot 16,26\text{H}_2\text{O}$ и KOH , причем, насыщенных $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с твердой фазой $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ветвь АВ—кривая растворимости $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 7,1\text{KOH} \cdot 16,26\text{H}_2\text{O}$ в насыщенном растворе силиката натрия, БВ—кривая растворимости силиката натрия в насыщенном растворе $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 7,1\text{KOH} \cdot 16,26\text{H}_2\text{O}$. ВС—кривая растворимости $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 7,1\text{KOH} \cdot 16,26\text{H}_2\text{O}$ в насыщенном растворе едкого кали.

Таблица 1

Данные по растворимости системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—KOH—H}_2\text{O}$ при 0°C

Фильтрат в % вес.			Осадок в % вес.				Донная фаза
Na_2SiO_3	KOH	H_2O по разн.	Na_2SiO_3	KOH	H_2O по анал.	H_2O по разн.	
6,52	6,42	87,06	25,29	5,6		69,11	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
10,13	8,66	81,21	30,14	4,35	64,1	61,51	.
6,81	13,7	79,49	22,23	9,44	63,2	68,33	.
10,95	15,5	75,55	28,79	6,28	63,3	64,93	.
11,0	22,4	66,60	30,6	8,78	61,2	60,62	.
9,36	24,09	66,55	29,5	11,07	60,0	59,43	.
9,35	24,90	65,75	18,1	36,0	55,0	45,96	.
12,03	28,6	59,37	28,9	10,07	60,4	61,03	.
9,25	36,65	54,10	13,69	47,48	—	38,83	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 7,1\text{KOH} \cdot 16,26\text{H}_2\text{O}$
9,19	37,48	53,33	12,2	47,5	—	40,30	.
6,1	42,01	51,89	11,6	46,7	—	41,7	.
3,41	44,03	52,56	14,1	47,48	—	38,42	.
3,40	45,05	51,55	11,77	54,4	—	33,83	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 7,1\text{KOH} \cdot 16,26\text{H}_2\text{O} +$
1,30	46,10	52,60	0,86	56,88	—	42,26	$+ \text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Примечание: Влажность фазы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 7,1\text{KOH} \cdot 16,26 \text{H}_2\text{O}$ анализом не удалось установить вследствие разложения этого соединения и большой текучести образовавшихся продуктов, вызывающих большие потери.

Точка Б является эвтонической точкой, отвечающей совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ с $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 7,1\text{KOH} \cdot 16,26\text{H}_2\text{O}$. Точка получена путем экстраполяции двух кривых АБ и БВ; В—эвтоническая точка, отвечающая совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 7,1\text{KOH} \cdot 16,26\text{H}_2\text{O}$ с $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Осадок из области кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 7,1\text{KOH} \cdot 16,26\text{H}_2\text{O}$ был подвергнут центрифугированию (1000 об/мин.) для удаления маточного раствора и записан на пирометре Курнакова. Многократное исследование на термическую устойчивость показало, что на термограмме наблюдаются эффекты (50, 85, 145°) близкие к кривым нагревания $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и KOH взятым вместе, т.е. полученный осадок при центрифугировании разлагался.



Рис. 3а

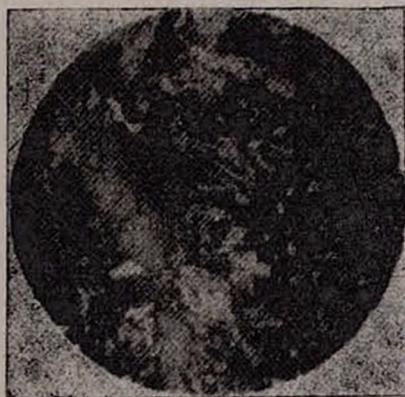


Рис. 3б



Рис. 3в.

Свежеприготовленный осадок исследовался под микроскопом (рис. 3). Микрофотография (увеличение в 160 раз) была получена а) прямо после извлечения соли из термостата, б) после пяти минут выдержки того же образца при 18° и в) после десятиминутной выдержки этого же образца в тех же условиях.

Обсуждение результатов

Анализируя полученные данные, можно указать, что при повышении концентрации КОН (рис. 2) до содержания его в растворе, равного примерно 33,0% вес. происходит выделение из раствора $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, т. е. КОН играет высаливающую роль. При дальнейшем повышении концентрации едкого кали с 33,0 вес.% до 45,05 вес.% происходит выделение твердой фазы состава $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 7,1\text{KOH} \cdot 16,26\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,55\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 19,81\text{H}_2\text{O}$. Начиная с 45,05 вес.% КОН уже кристаллизуется в виде $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Термографическое исследование показало, что при применяемой нами методике нельзя получить кривые нагревания для соединения $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 7,1\text{KOH} \cdot 16,26\text{H}_2\text{O}$, так как после извлечения из термостата и удаления из осадка остатков маточного раствора происходит разложение указанного соединения с образованием смеси $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Этот процесс разложения очень наглядно виден на приведенных микрофотографиях (рис. 3а, б, в). На рисунке 3а запечатлено начало разложения $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 7,1\text{KOH} \cdot 16,26\text{H}_2\text{O}$, так как форма кристаллов является неопределенной, отличающейся как от ромбической системы девятиводного метасиликата натрия [2], так и от ромбических кристаллов $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [3]. Через пять минут после наблюдения (рис. 3б) система уже состоит из кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и разросшихся центров кристаллизации $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При дальнейшей выдержке (5 минут) отчетливо видны (рис. 3в) ромбические кристаллы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и дендриты $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Следовательно, при повышении температуры и удалении маточного

раствора со временем происходит разложение $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 7,1\text{KOH} \cdot 16,26\text{H}_2\text{O}$ с образованием $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Поэтому при термографическом исследовании не удалось получить характерной для индивидуального химического соединения кривой нагревания. Вследствие этого не удалось определить показатель преломления указанного соединения.

В ы в о д

Изучена растворимость в системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—KOH—H}_2\text{O}$ при 0° . Установлено, что в пределах концентраций 33,0—45,05 вес. % KOH происходит образование $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 7,1\text{KOH} \cdot 16,26\text{H}_2\text{O}$. Произведено термографическое и микрофотографическое исследование этого осадка.

Институт химии
Совнархоза АрмССР

Поступило 24 X 1959

Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Գ. Բաբայան, Է. Ս. Սայամյան, Ս. Ս. Ոսկանյան

$\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—KOH—H}_2\text{O}$ ԲԱՌԱԿՈՄՊՈՆԵՆՏ ՍԻՍՏԵՄԻ ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ԻԶՈԹԵՐՄԸ 0° -ՈՒՄ

Ա մ փ ն փ ն լ մ

$\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—KOH—H}_2\text{O}$ սիստեմի ուսումնասիրությունը հնարավորություն կտա պարզաբանել KOH-ի ազդեցությունը հիմքային լուծույթներից $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ նստեցնելու պրոցեսի վրա:

Գրականության մեջ $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—KOH—H}_2\text{O}$ սիստեմի վերաբերյալ տեղեկություններ չկան: Այս սիստեմի լուծելիության դիագրամի ուսումնասիրությունը կատարված է սկզբնական հազեցած լուծույթը թերմոստատում 0° -ում հավասարակշռության վիճակի բերելու մեթոդով: Սիստեմի հավասարակշռության վիճակի գալու ժամանակը որոշվել է հեղուկ ֆազի բաղադրությունը սիստեմատիկորեն ստուգելու միջոցով:

Պինդ ֆազի բաղադրությունը որոշվել է Շրեյնմակերսի «մնացորդների» մեթոդով:

Լուծելիության դիագրամը պարունակում է չորս հիմնական բնագավառ՝

1) $\text{A—B—C—H}_2\text{O}$ չհազեցած լուծույթների բնագավառ:

2) $\text{A—B—Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O—Na}_2\text{SiO}_3$ և KOH պարունակող խառը լուծույթների բնագավառ, որը հազեցված է նատրիումի մետասիլիկատով և ունի $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ պինդ ֆազ:

3) $\text{B—B—Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 7,1\text{KOH} \cdot 16,26\text{H}_2\text{O—Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 7,1\text{KOH} \cdot 16,26\text{H}_2\text{O}$ և Na_2SiO_3 պարունակող խառը լուծույթների բնագավառ, որը հազեցված է $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 7,1\text{KOH} \cdot 16,26\text{H}_2\text{O}$ -ով և ունի նույն պինդ ֆազը:

4) $\text{B—C—KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O—Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 7,1\text{KOH} \cdot 16,26\text{H}_2\text{O}$ և KOH պարունակող խառը լուծույթների բնագավառ, որը հազեցված է $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ով և ունի $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ պինդ ֆազ:

Մեզ չհաջողվեց ստանալ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 7,1\text{KOH} \cdot 16,26\text{H}_2\text{O}$ միացութիւն թերմոքրամը, որովհետեւ նստվածքից մալր լուծուլթը հեռացնելիս և ջերմաստիճանը բարձրացնելիս (0° -ից 20°C) միացութիւնն անմիջապէս քայքայվում էր: Միկրոսկոպիկ ուսումնասիրութիւնները ցույց տվեցին, որ այդ միացութիւնը քայքայվում է, առաջացնելով $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ և $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, А. А. Абрамян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 159 (1958); М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 95 (1959).
2. Y. G. Vail, Soluble Silicates. Their Properties and Uses, v. 1, p. 148 (1952); Д. С. Беленки, В. В. Лапин, Н. А. Торопов, Физико-химические системы силикатной технологии. Промстройиздат, Москва, 1954, 27.
3. Landolt-Bornstein, Berlin, 4, 84, 93, 1955.