ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
Քիմիական գիտություններ XIV, № 4, 1961 Химические науки

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

Исследование растворимости в системе Na_2SiO_3—Na_2CO_3—H_2O при 0 и 25°С

Ранее нами уже рассматривались условия осаждения $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ в присутствии метасиликата калия [1] и едкого кали [2]. Представляет интерес выяснить условия осаждения гидрометасиликата натрия из растворов, содержащих карбонат натрия, в частном случае из растворов, полученных при обменной реакции между метасиликатом кальция и содой [3]. Исследуя жидкую фазу части системы Na_2SiO_3—Na_2CO_3—H_2O, Денисов и Блешинский [4] установили, что растворимость силиката натрия линейно уменьшается при увеличении концентрации карбоната натрия. Так как данными авторами исследована часть системы и не изучен состав твердой фазы, мы нашли необходимым произвести более подробное исследование указанной системы.

Экспериментальная часть

Изучение диаграммы растворимости системы Na_2SiO_3—Na_2CO_3—H_2O производилось методом установления равновесия исходного раствора в термостате при постоянных температурах 0 и 25°С.

Исходными веществами были гидрометасиликат натрия ($Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$) и карбонат натрия марки „ХЧ". Время установления равновесия определялось путем систематического аналитического контроля за составом жидкой фазы; растворы выдерживались в среднем 10 дней, контрольные образцы—больше одного месяца. Состав твердой фазы устанавливался методом „остатков" Шрейнемакерса. Состав осадков исследовался на пирометре Курнакова. При помощи полученных данных были построены изотермы растворимости системы Na_2SiO_3—Na_2CO_3—H_2O при 0 и 25°.

Изотермы растворимости системы Na_2SiO_3—Na_2CO_3—H_2O при 0 и 25°

Изотерма растворимости (таблица 1, рис. 1) при 0° имеет три ветви кристаллизации. При повышении концентрации Na_2CO_3 с 0 до 5,09 % идет выделение девятиводного гидрометасиликата натрия ($Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$). Вторая ветвь отвечает кристаллизации твердых растворов, образованных на основе $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ и $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ в пределах концентраций 9,16—4,0 % Na_2SiO_3 и 5,9—7,4 % Na_2CO_3. Имеется узкое поле, отвечающее выде. еник $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. Эвтонической точке совместной кристаллизации $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ + твердый раствор отвечает примерно следующий состав: 9,16% Na_2SiO_3 и 5,9% Na_2CO_3, а для Na_2CO_3 $10H_2O$ + твердый раствор –3,06% Na_2SiO_3 и 6,15% Na_2CO_3.

Таблица 1

Система Na_2SiO_3—Na_2CO_3—H_2O при 0°С

Состав жидкой фазы в вес. %		Состав остатка в вес. %			Состав твердой фазы.
Na_2SiO_3	Na_2CO_3	Na_2SiO_3	Na_2CO_3	Влажн. по разнице	
10,96	2,13	37,55	0,77	61,88	$Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$
10,96	4,14	38,02	0,63	61,35	"
11,27	5,40	31,87	3,25	64,88	"
9,16	5,90	24,60	10,10	65,30	$Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$+тверд. раствор
7,90	7,23	24,16	11,22	64,62	твердый раствор
4,99	7,07	20,30	13,19	66,51	"
4,93	6,95	23,75	12,64	63,61	"
4,87	7,46	19,69	17,09	63,22	"
3,15	7,40	20,30	17,09	62,61	"
3,06	6,15	12,90	25,30	61,80	твердый р-р+$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$
4,00	5,40	0,75	31,87	67,38	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$
2,90	7,90	0,49	32,57	66,94	"
1,66	8,49	0,30	26,21	73,49	"

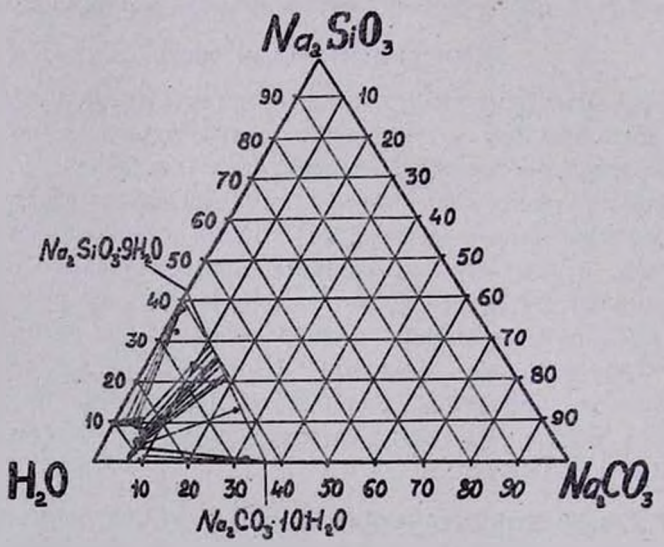


Рис. 1.

Изотерма растворимости при 25° (табл. 2, рис. 2) имеет также три ветви кристаллизации с составами фаз, аналогичными изотерме 0°С. Поле выделения девятиводного гидрометасиликата натрия ограничивается содержанием Na_2SiO_3—16,6—17,21%, Na_2CO_3—0,43—1,47%, твердого раствора Na_2SiO_3—9,13—13,40%, Na_2CO_3—7,85—25,6% и десятиводного гидрата соды Na_2SiO_3—0,89—6,09%; Na_2CO_3—23,2—23,77%,

Таблица 2

Система Na_2SiO_3—Na_2CO_3—H_2O при 25°С

Состав жидкой фазы в вес. %		Состав остатка в вес. %			Состав твердой фазы
Na_2SiO_3	Na_2CO_3	Na_2SiO_3	Na_2CO_3	Влажн. по разнице	
17,21	1,47	42,20	1,10	56,70	$Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$
16,60	0,43	41,80	1,10	57,10	"
13,40	14,86	23,50	15,29	61,21	твердый раствор
13,31	7,85	34,24	6,02	59,74	"
12,18	13,34	30,45	12,90	56,65	"
11,98	15,92	21,00	16,30	62,70	"
9,95	20,76	15,00	23,24	61,76	"
9,13	25,60	12,00	27,20	64,80	твердый р-р $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$
6,09	23,20	1,30	35,74	62,96	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$
3,19	23,30	0,65	34,93	64,42	"
1,63	23,31	0,21	33,47	66,32	"
0,89	23,77	0,18	35,34	64,48	"

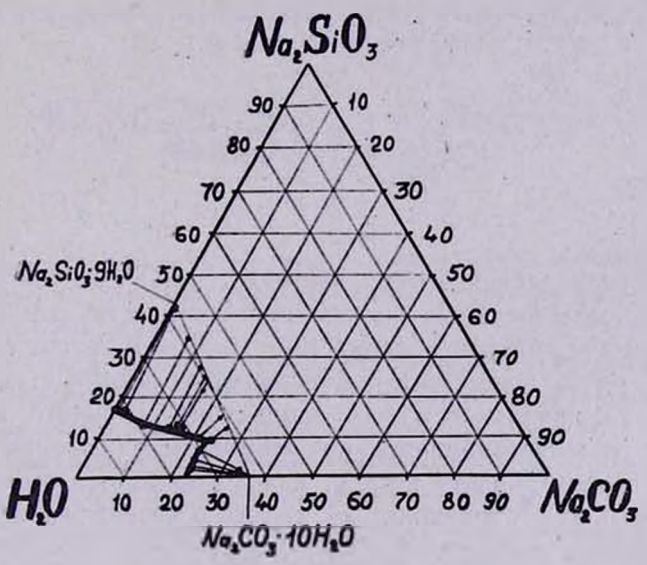


Рис. 2.

Обсуждение результатов

Для подтверждения составов твердых фаз, определенных методом „остатков" Шрейнемакерса, были сняты термограммы осадков из всех трех полей кристаллизации при температурах 0 и 25°. Термограмма осадка из области кристаллизации гидрометасиликата натрия имеет эндотермические эффекты при 40, 70 и 1083°, что хорошо совпадает с литературными данными [5]. Термограмма $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$—большой эндотермический эффект при 155° и три очень слабых при 495, 655 и

800°; температура плавления $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$, равная 35,4°, на термограмме не проявилась. Термограммы трех твердых растворов, составы которых были: 1) Na_2SiO_3—20,3, Na_2CO_3—13,18; 2) Na_2SiO_3—23,75, Na_2CO_3—12,64 и 3) Na_2SiO_3—19,69%, Na_2CO_3—17,09%, дали близкие эффекты с колебаниями температур, не превышающими 15°. Термограмма, например, второго осадка (рис. 3) имела следующие экзотермические эффекты: очень слабый при 35°, который не всегда проявлялся и связан, по всей вероятности, с наличием небольшого количества $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (температура плавления $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, очень

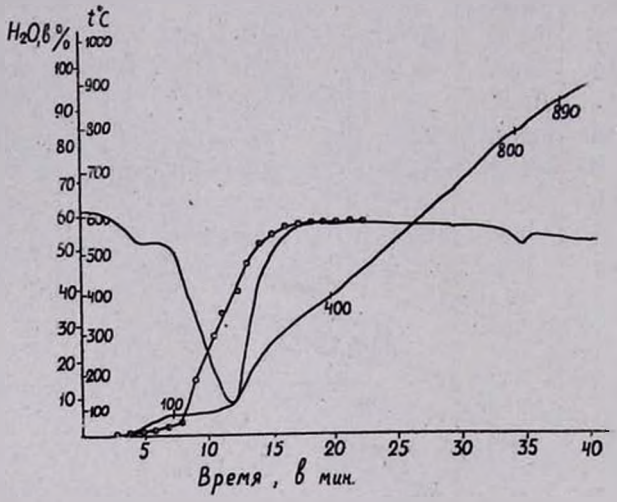


Рис. 3.

сильный эндотермический эффект при 100°, связанный с потерей воды из соли, что подтверждается измерением количества выделяющейся воды при помощи гидрида кальция [5]. Кривая выделения воды, начиная с 100°, резко возрастает, причем начало эффекта и конец хорошо совпадают с началом и концом выделения основного количества воды. Выше указанной температуры термограмма содержит эффекы, отвечающие гидрокарбонату натрия. Следовательно, в температурном интервале 100—115° происходит не только обезвоживание твердого раствора, но и его разложение. Образование твердого раствора между $Na_2SiO_3 \cdot 9\,H_2O$ и $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$ следует считать теоретически вполне возможным, так как эти соли имеют общей катион (Na^+), химические свойства их очень близки, обе являются солями сильной щелочи (NaOH) и слабых кислот H_2SiO_3 и H_2CO_3. Достоверные данные по ионным радиусам $SiO_3^{''}$ и $CO_3^{''}$ в водных растворах в литературе отсутствуют, но можно предположить, что их отношение будет находиться в пределах, допускающих образование твердых растворов и, наконец, близость кристаллических систем: так, $Na_2SiO_3 \cdot 9\,H_2O$ имеет ромбическую, а $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$ моноклинческую. Для второго осадка была получена рентгенограмма (контрольно были сняты также $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$

и $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$), которая близка к рентгенограмме Na_2CO_3 10 H_2O. Только расстояние между линиями увеличено, исходя из чего можно предположить, что твердый раствор образован путем внедрения молекул $Na_2SiO_3 \cdot 9\ H_2O$ в структуру $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$. Линии, присущие девятиводному кристаллогидрату метасиликата натрия, отсутствуют. Изотермы при 0 и 25° показывают, что из тройной системы Na_2SiO_3—Na_2CO_3—H_2O путем кристаллизации можно выделить $Na_2SiO_3 \cdot 9\ H_2O$ до содержания в растворе Na_2CO_3 — 5,09% при 0° и 1,47% при 25°.

Вывод

Исследованы изотермы растворимости Na_2SiO_3—Na_2CO_3—H_2O при 0 и 25°С. Показано, что изотермы растворимости имеют три поля кристаллизации, отвечающие выделению: а) $Na_2SiO_3 \cdot 9\ H_2O$, б) твердых растворов на основе $Na_2SiO_3 \cdot 9\ H_2O$ и $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$, в) $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$.

Институт химии
Совнархоза АрмССР

Поступило 24 III 1961

Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Գ. Գաբրիելյան, Է. Ա. Սայադյան, Ս. Ս. Ոսկանյան և Է. Ռ. Հովհաննիսյան

0° ԵՎ 25°C-ՈՒՄ Na_2SiO_3—Na_2CO_3—H_2O ՍԻՍՏԵՄԻ ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ամփոփում

Na_2SiO_3—Na_2CO_3—H_2O սիստեմի լուծելիության ուսումնասիրությունը հնարավորություն կտա նշել նատրիումի մետասիլիկատը նատրիումի կարբոնատից բաժանելու ուղիները։

Այդ սիստեմի լուծելիությունն ուսումնասիրվել է սկզբնական հագեցած լուծույթը ջերմաստատում 0 և 25°-ում հավասարակշռության վիճակի բերելու մեթոդով։ Սիստեմը հավասարակշռության բերելու ժամանակը որոշվել է հեղուկ ֆազի բաղադրությունը պարբերաբար ստուգելով։ Պինդ ֆազի բաղադրությունը որոշվել է Շրեյնեմակերսի «մնացորդների» մեթոդով։

Լուծելիության կորագրերը պարունակում են չորս հիմնական բնագավառ. 1. Չհագեցած լուծույթների բնագավառ, 2. $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$-ով հագեցած բնագավառ, 3. $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ և $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ պինդ լուծույթների բնագավառ, 4. $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$ բնագավառ։

Բոլոր բնագավառների նստվածքները գրանցել են կուռնակովի ինքնագրող ապարատի վրա։ Ծուլց է տրված, որ պինդ լուծույթների ջերմոգրամը տարբերվում է ինչպես $Na_2SiO_3 \cdot 9\ H_2O$-ի, այնպես էլ $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$-ի ջերմոգրամից։

ЛИТЕРАТУРА

1. *М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян*, Изв. АН АрмССР, ХН **12**, 95 (1959).
2. *М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, А. А. Абрамян*, Материалы совещания по химии и технологии глинозема. АН СССР, Новосибирск, 1960, 185.
3. *М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян*, Изв. АН АрмССР, ХН **13**, 25 (1960).
4. *М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, С. В. Геворкин, Д. Г. Асланян*, Изв. АН АрмССР, ХН **13**, 235 (1960).
5. *И. Ф. Денисов, С. В. Блешинский*, Тр. ин-та химии Киргиз. ФАН СССР **5**, 79 (1953).
6. *М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, А. А. Абрамян*, Изв. АН АрмССР, ХН **11**, 159 (1958).