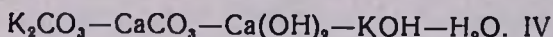


НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123.6+546.32+546.41

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМНО-ЧЕТВЕРНОЙ СИСТЕМЫ



Г. О. ГРИГОРЯН, М. С. МОВСЕСЯН и Р. М. КИРАКОСЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 11 VII 1969

Изучена изотерма растворимости системы $Ca(OH)_2 - CaCO_3 - H_2O$ при 95° . Установлено, что в изучаемой системе образования двойных солей не происходит, а в эвтонической точке совместно кристаллизуются $Ca(OH)_2$ и $CaCO_3$.

Исследование диаграммы растворимости взаимно-четверной системы $K_2CO_3 - CaCO_3 - Ca(OH)_2 - KOH - H_2O$ при 95° показало образование твердых фаз состава $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$; $KOH \cdot H_2O$; $Ca(OH)_2$; $CaCO_3$ и двух видов двойных карбонатных солей калия и кальция ($K_2CO_3 \cdot CaCO_3$; $K_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot 2H_2O$).

Рис. 1, табл. 2, библи. ссылок 10.

Данные по растворимости взаимно-четверной системы $K_2CO_3 - CaCO_3 - Ca(OH)_2 - KOH - H_2O$ в литературе нами не обнаружены. Некоторые сведения по каустификации поташных растворов известны приведены в работах [1—6].

Для исследования взаимно-четверной системы $K_2CO_3 - CaCO_3 - Ca(OH)_2 - KOH - H_2O$ ранее были изучены изотермы растворимости в системах: $K_2CO_3 - KOH - H_2O$; $K_2CO_3 - CaCO_3 - H_2O$; $KOH - Ca(OH)_2 - H_2O$ [6]. Исследование скорости процесса каустификации, а также скоростей осаждения, фильтрации и промывки осадков показало, что высокая интенсивность процесса каустификации обеспечивается при $90-95^\circ$ [6, 8].

В настоящей работе приводятся изотермы растворимости трехкомпонентной системы $Ca(OH)_2 - CaCO_3 - H_2O$ при 95° и на основании данных указанных систем построена и изучена диаграмма взаимно-четверной системы $K_2CO_3 - CaCO_3 - Ca(OH)_2 - KOH - H_2O$ при 95° .

Диаграмма растворимости системы $Ca(OH)_2 - CaCO_3 - H_2O$ при 95° . Исследование велось по методике [6, 7]. Наличие $Ca(OH)_2$ и $CaCO_3$ в твердой фазе двухкомпонентных систем $Ca(OH)_2 - H_2O$, $CaCO_3 - H_2O$ подтверждено в работах [9, 10]. Так как построение линии изотермы тройной системы представляет большую трудность из-за малой растворимости компонентов, нами найдена только эвтоническая точка. Для проведения опытов в дистиллированную воду добавлялись $CaCO_3$ и $Ca(OH)_2$ марки «х. ч.» с большим их избытком в твердой фазе. Состояние равновесия системы проверялось параллельными опытами. После оконча-

ния опыта пульпа фильтровалась и подвергалась отдельному анализу (осадок и фильтрат). В фильтрате определялись OH^- и CO_3^{2-} титрованием 0,05 н соляной кислотой в присутствии индикаторов фенолфталеина и метилоранжа; Ca^{++} определялся объемным методом [6]. Для каждого анализа было употреблено 3–10 л насыщенного раствора по методике [2]. Количества CaCO_3 и Ca(OH)_2 рассчитаны по принципу связывания ионов в менее растворимые соли. Результаты опытов сведены в таблицу 1.

Таблица 1

Растворимость в системе $\text{Ca(OH)}_2\text{—CaCO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 95°

Жидкая фаза				Влажный осадок			Твердая фаза
вес. %		моли на 1000 г воды		%			
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{CaCO}_3 \cdot 10^{-3}$	$\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 10^{-2}$	$\text{CaCO}_3 \cdot 10^{-2}$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	CaCO_3	H_2O по разности	
0,0760	—	1,080	—	—	—	—	
0,0716	0,13	0,968	0,013	35,40	30,30	34,30	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaCO}_3$
—	0,20	—	0,021	—	—	—	CaCO_3

Учитывая незначительную растворимость компонентов в изучаемой тройной системе, для четкого изображения эвтонической точки линия изотермы построена в увеличенном масштабе. Как видим (табл. 1), в эвтонической точке Е, соответствующей концентрации $\text{Ca(OH)}_2\text{—}0,0716$ вес. % и $\text{CaCO}_3\text{—}0,0013$ вес. %, в твердой фазе совместно кристаллизуются Ca(OH)_2 и CaCO_3 . В изучаемой системе двойные соли отсутствуют.

Диаграмма растворимости взаимно-четверной системы $\text{K}_2\text{CO}_3\text{—CaCO}_3\text{—Ca(OH)}_2\text{—KOH—H}_2\text{O}$ при 95°. При исследовании взаимно-четверной системы возникли экспериментальные трудности, обусловленные тем, что наибольшее число фаз на диаграмме сосредоточено в области концентрированных щелочных растворов. Выделяющиеся твердые осадки плохо отделялись от маточника; поэтому, помимо указанных методов, для идентификации твердых фаз был применен метод «остатков».

Исследование велось методом добавления к раствору, насыщенному двумя компонентами, третьего компонента и установления состава раствора, из которого начинает кристаллизоваться новая фаза. Выяснено, что при добавлении гидроокиси кальция в раствор, насыщенный K_2CO_3 и KOH , образуется двойная карбонатная соль состава $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а при добавке CaCO_3 образуется $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$. Результаты опытов приведены в таблице 2. На рисунке приведены области кристаллизации $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ограниченные линиями, расположен-

Таблица 2

Растворимость взаимно-четверной системы при 95°

Жидкая фаза				Влажный осадок					Твердая фаза
вес. %				вес. %					
K ₂ CO ₃	KOH	Ca(OH) ₂ ·10 ⁻²	CaCO ₃ ·10 ⁻²	K ₂ CO ₃	KOH	Ca(OH) ₂	CaCO ₃	H ₂ O по разности	
53,56	7,51	—	0,023	57,60	0,68	—	26,75	15,97	K ₂ CO ₃ ·2H ₂ O + K ₂ CO ₃ ·CaCO ₃
49,14	10,63	—	0,028	56,48	1,02	—	24,31	18,19	.
45,14	14,56	—	0,030	51,13	3,75	—	23,56	21,56	.
31,78	27,79	—	0,041	18,57	13,14	—	31,80	36,49	.
21,35	41,00	—	0,050	11,53	23,40	—	30,02	35,05	.
16,15	51,13	0,082	0,053	9,87	33,36	1,67	19,00	36,10	K ₂ CO ₃ ·2H ₂ O + KOH·H ₂ O + CaCO ₃ + Ca(OH) ₂
10,75	56,50	0,075	—	2,48	55,61	5,20	—	36,71	KOH·H ₂ O + Ca(OH) ₂
8,99	58,22	0,056	—	1,97	57,35	4,60	—	36,08	.
8,01	60,22	0,060	—	0,96	58,55	4,59	—	35,90	.
33,88	6,16	—	0,056	14,84	3,12	—	38,60	38,44	CaCO ₃ + K ₂ CO ₃ ·CaCO ₃
18,58	20,07	—	0,057	5,34	9,41	—	44,53	40,72	.
35,43	5,14	—	0,055	15,58	3,10	—	41,76	39,56	.
36,46	4,06	—	0,055	16,36	2,95	—	41,19	39,50	.
27,05	1,14	—	0,057	12,00	0,75	—	43,78	43,47	.
0,08	2,68	0,421	0,017	0,06	4,98	10,55	37,57	49,85	Ca(OH) ₂ + CaCO ₃
0,22	5,14	0,416	0,011	0,09	2,45	11,64	37,12	48,70	.
0,45	7,70	0,262	0,010	0,22	3,60	9,89	36,93	49,36	.
0,68	9,39	0,186	0,007	0,28	5,85	12,83	36,39	50,20	.
1,08	11,19	0,140	0,008	0,72	7,16	8,94	36,00	47,38	.

ными между точками 1, 2, 3, 1; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ —4, 5, 7, 4; CaCO_3 —4, 7, 8, 6, 4; $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ —2, 4, 5 и двойной соли карбонатов калия и кальция—1, 3, 4, 6, 1.

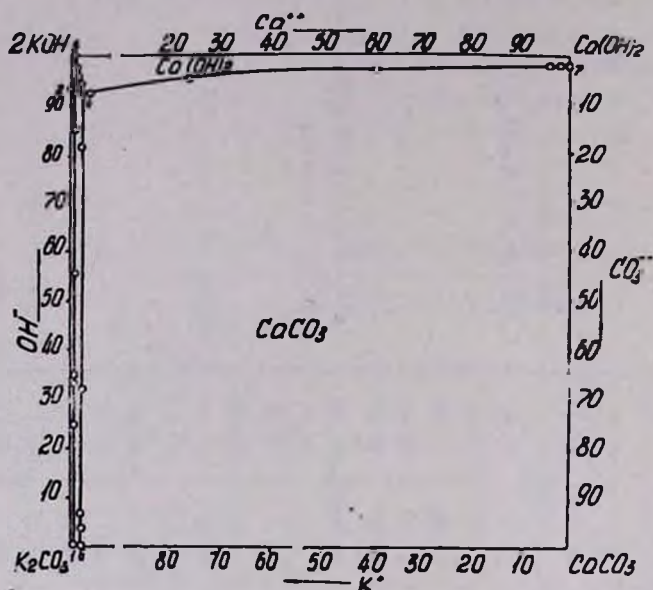
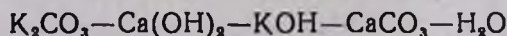


Рис..

Образование двух видов двойных карбонатных солей калия и кальция: $\text{K}_2\text{CO}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{CO}_3\cdot\text{CaCO}_3$ установлено методом «остатков» и подтверждено химическим, термографическим, кристаллооптическим, рентгенографическим анализами [6, 7]. Поле CaCO_3 , вследствие наименьшей растворимости этой соли, занимает большую часть площади четырехугольника. Поля $\text{K}_2\text{CO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и двух видов двойных солей: $\text{K}_2\text{CO}_3\cdot\text{CaCO}_3$ и $\text{K}_2\text{CO}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ невелики и вытянуты вдоль стороны K_2CO_3 — KOH четырехугольника. Поля кристаллизации обеих двойных солей совпадают и ограничиваются линиями, расположенными между точками 1, 3, 4, 6, 1.

Таким образом, диаграмма растворимости взаимно-четверной системы K_2CO_3 — CaCO_3 — $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ имеет пять полей кристаллизации, ограниченных четырьмя линиями одновременной кристаллизации двух соединений. Выяснено образование двух видов двойных карбонатных солей калия и кальция ($\text{K}_2\text{CO}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{CO}_3\cdot\text{CaCO}_3$), области сосуществования которых совпадают.



ՔԱՌԱԿՈՄՊՈՆԵՆՏ ՓԻՆԱՂԱՐՁ ՍԻՍՏԵՄԻ ՌԻՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ: IV.

Գ. Զ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Մ. Ս. ՄՈՎՍԵՍՅԱՆ և Ռ. Մ. ԿԻՐԱԿՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է 95° -ում $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — CaCO_3 — H_2O սխառնմի լուծելիության դիագրամը: Պարզված է, որ ուսումնասիրվող սխառնումում կրկնակի

աղեր չեն առաջանում, իսկ էվոդնիկ կետում տեղի է ունենում $\text{Ca}(\text{OH})_2$ և CaCO_3 -ի համատեղ բյուրեղացում:

Ուսումնասիրված եռփուլայոնենտ սիստեմների ($\text{K}_2\text{CO}_3\text{—KOH—H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{CO}_3\text{—CaCO}_3\text{—H}_2\text{O}$; $\text{KOH—Ca}(\text{OH})_2\text{—H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{—CaCO}_3\text{—H}_2\text{O}$) տվյալների հիման վրա կառուցված և ուսումնասիրված է 95° -ում քառափուլայոնենտ փոխադարձ սիստեմի լուծելիության դիագրամը և ցույց է տրված, որ ուսումնասիրվող սիստեմում պինդ ֆազում անջատվում են $\text{K}_2\text{CO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{KOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{OH})_2$; CaCO_3 և կալիումի ու կալցիումի երկու տիպի՝ $\text{K}_2\text{CO}_3\cdot \text{CaCO}_3$ և $\text{K}_2\text{CO}_3\cdot \text{CaCO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ կրկնակի կարբոնատային աղեր: Սրանց գոյացման սահմանները նույնն են: Այդ աղերը կալույն են միայն $\text{K}_2\text{CO}_3\text{—KOH}$ -ի խիտ՝ 41,82 կ2. % (376 գ/լ ըստ K_2O -ի) լուծելիքներում:

Ստացված կրկնակի աղերի գոյությունը հաստատված է քիմիական, ջերմաքիմիական, բյուրեղագոպտիկական և ռենտգենագրաֆիական անալիզներով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. Badlander, Z. anorg. Chem., 18, 1134 (1905).
2. M. Le Blanc, K. Novotny, Z. anorg. Chem., 51, 181, 191 (1906).
3. П. П. Бунников, Л. К. Сыркин, Z. anorg. Chem., 128, 131 (1923).
4. П. П. Федотьев. Сб. исслед. работ, ОНТИ, Химтеорет., 1936, стр. 62.
5. М. И. Усакович, С. Б. Боровик, Укр. хим. ж., 4, 483 (1929).
6. М. С. Мовсесян, Г. О. Григорян, А. А. Хачатрян, Арм. хим. ж., 22, 300 (1969), 23, 568 (1970).
7. Г. О. Григорян, М. С. Мовсесян, ЖПХ, 52, 2409 (1969).
8. Г. О. Григорян, Р. М. Қиракосян, Арм. хим. ж., 22, 518 (1969).
9. Н. М. Страхов. Тр. ин-та геол. наук, Изд. АН СССР, геол. секция № 45, 1955, стр. 8.
10. А. Б. Здановский, Е. Ф. Соловьева, А. Л. Эзрохи, Е. Е. Ляховская, Справочник эксперимент. данных по растворимости солевых систем, т. 3, ГОНТИХЛ., Ленинград, 1960.