

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.185+552.11+553.67

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМ,  
СОДЕРЖАЩИХ СИЛИКАТЫ И ФОСФАТЫ НАТРИЯI. ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ СИСТЕМЫ  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4$ 

М. Г. МАНВЕЛЯН, В. Д. ГАЛСТЯН, С. С. АПЯН и Л. С. ХАЧАТРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 8 XII 72

Методом термического, микроструктурного и рентгеновского анализов исследована двойная система  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4$ . Установлено образование ряда новых фаз. По полученным термограммам рассчитаны температуры превращений и построена диаграмма плавкости системы. Установлено, что в этой системе между  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  происходит образование четырех химических соединений типа двойных солей, плавящихся конгруэнтно.

Рис. 4, табл. 2, библиографические ссылки 2.

В литературе известен способ получения моющего диспергирующего вещества путем деполимеризации фосфатов [1,2] введением в сплав полифосфатов определенного количества двуокиси кремния. При этом степень полимеризации фосфатов уменьшается до предела и образуется новое комплексное соединение—фосфат силиката.

Целью исследования названной системы являлось выявление возможности выделения комплексного соединения для использования в составе моющих композиций.

Для построения диаграммы плавкости системы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4$  исходными веществами служили девятиводный метасиликат натрия и двенадцативодный ортофосфат натрия марки «х.ч.». Фосфат подвергался предварительному обезвоживанию при  $200^\circ$ , силикат натрия—до  $500^\circ$ .

Приготовление образцов и регистрация температур охлаждения проводились в платиновых тиглях; запись кривых охлаждения осуществлялась на регистрирующем пирометре Курнакова с применением платин-платинородиевой термодпары [2]. В качестве эталона использовалась окись алюминия, в которую помещалась дифференциальная термодпара. Промежуточные и результирующие продукты исследования подвергались химическому анализу.

Для установления природы фаз, образующихся в системе, проводилось их рентгенографическое исследование. Рентгенограммы изу-

чались по методу порошков в цилиндрических камерах с диаметром 57,3 мм на неотфильтрованном железном излучении. Большую трудность представляло приготовление образцов для рентгенографического и кристаллооптического исследований ввиду большой гигроскопичности как исходных, так и полученных продуктов. Несмотря на это, были получены удовлетворительные рентгенограммы. Для микроскопического анализа использовался иммерсионный метод.

С целью построения диаграммы плавкости системы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ — $\text{Na}_3\text{PO}_4$  было произведено исследование 22 образцов, содержащих от 0 до 100%  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (табл. 1). Для установления возможного нарушения синтезированного состава расплава после кристаллизации некоторые из образцов подвергались химическому анализу. По полученным термограммам были рассчитаны температуры превращений и построена диаграмма плавкости системы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ — $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , содержащей шесть полей кристаллизации (рис. 1).

Таблица 1

Данные термического анализа

Весовые отношения, %		Мольные отношения, %		Эффекты, °С
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	$\text{Na}_3\text{PO}_4$	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	$\text{Na}_3\text{PO}_4$	
100	—	100	—	1086
97,5	2,5	99,87	1,30	1060
95,0	5,0	95,80	4,20	1030
90,0	10,0	92,08	7,92	950
85,0	15,0	87,08	12,92	1030
82,5	17,5	84,50	15,50	1060
80,0	20,0	82,08	17,92	1080
75,0	25,0	76,83	23,17	960
70,0	30,0	71,66	28,34	1070
65,0	35,0	66,58	33,42	1100
60,0	40,0	61,25	38,75	825
55,0	45,0	56,20	43,80	1050
50,0	50,0	51,20	48,79	1100
45,0	55,0	45,80	54,20	1070
40,0	60,0	40,95	59,05	1025
35,0	65,0	35,80	64,20	1090
30,0	70,0	30,71	69,29	1120
25,0	75,0	25,61	74,39	1070
20,0	80,0	20,40	79,60	880
15,0	85,0	15,33	84,67	1090
10,0	90,0	10,20	89,80	1180
—	100	—	100	1340

До 10 мол. %  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  в поле кристаллизации  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , ограниченном линиями моновариантного равновесия, отвечающего появлению первых кристаллов  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , имеет место понижение т. пл. с 1086 до 960°. Эвтектическая точка  $E_1$  отвечает совместной кристаллизации  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и  $5\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Na}_3\text{PO}_4$ . Повышение концентрации  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  до 25 мол. % приводит к образованию новой фазы состава  $5\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Na}_3\text{PO}_4$ , поле кристаллизации которого ограничено линией моновариантного равновесия, отвечающее выделению кристаллов  $5\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

$\cdot\text{Na}_3\text{PO}_4$  (т. пл.  $1000^\circ$ ). Образование данного соединения выражено на диаграмме плавкости острым максимумом.

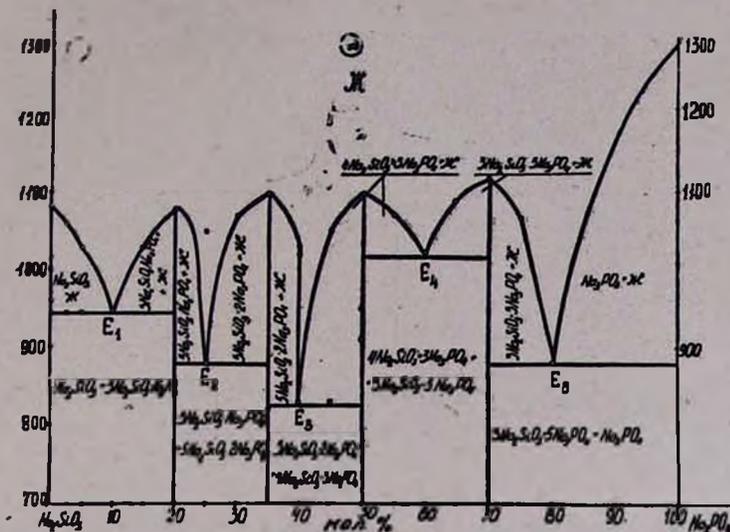


Рис. 1. Диаграмма плавкости системы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4$ .

В концентрационном интервале 25,0—40 мол. %  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  находится поле кристаллизации соединения  $5\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Точка  $E_2$  соответствует невариантному равновесию—она отвечает совместной кристаллизации  $5\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Na}_3\text{PO}_4$  и  $5\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Т. пл. этой эвтектики равна  $\sim 880^\circ$ . Максимум на кривой ликвидуса соответствует содержанию 35 мол. %  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ .

В системе образуется также соединение  $4\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{Na}_3\text{PO}_4$  (50 мол. %  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) с т. пл.  $1080^\circ$ ,  $E_3$ —эвтектическая точка, отвечающая совместной кристаллизации  $5\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{Na}_3\text{PO}_4$  и  $4\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{Na}_3\text{PO}_4$  с т. пл.  $826^\circ$ .

Максимум на кривой ликвидуса при содержании 70 мол. %  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  соответствует соединению  $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{Na}_3\text{PO}_4$  с т. пл.  $1100^\circ$ . Точка  $E_4$  является эвтектической и отвечает совместной кристаллизации  $4\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{Na}_3\text{PO}_4$  и  $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{Na}_3\text{PO}_4$  с т. пл.  $1024^\circ$  (60 мол. %  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ). Последняя эвтектическая точка  $E_5$  отвечает совместной кристаллизации  $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{Na}_3\text{PO}_4$  и  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  с т. пл.  $880^\circ$ .

Таким образом, из  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  образуются четыре соединения типа двойных солей, плавящихся конгруэнтно. Как видно из диаграммы плавкости, при небольших добавках  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (20 мол. %) происходит резкое уменьшение т. пл. смеси с  $1340^\circ$  (для  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) до  $880^\circ$ .

Для подтверждения данных, полученных термическим анализом, было проведено кристаллооптическое и рентгенографическое исследование составов твердых фаз.

Микроструктурное и кристаллооптическое исследования сплавов указывают на образование соединений, выделяющихся в виде бесцветных кристаллов.

Таблица 2  
Данные кристаллооптического анализа

Состав осадка, %		Показатели преломления
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	$\text{Na}_3\text{PO}_4$	
80	20	1,510
65	35	1,500
50	50	1,490
30	70	1,480
0	100	1,484
100	—	1,483

Ниже приведены данные кристаллооптического анализа (табл. 2) и микрофотографии исходных и вновь образованных в системе соединений (рис. 2 а-е).

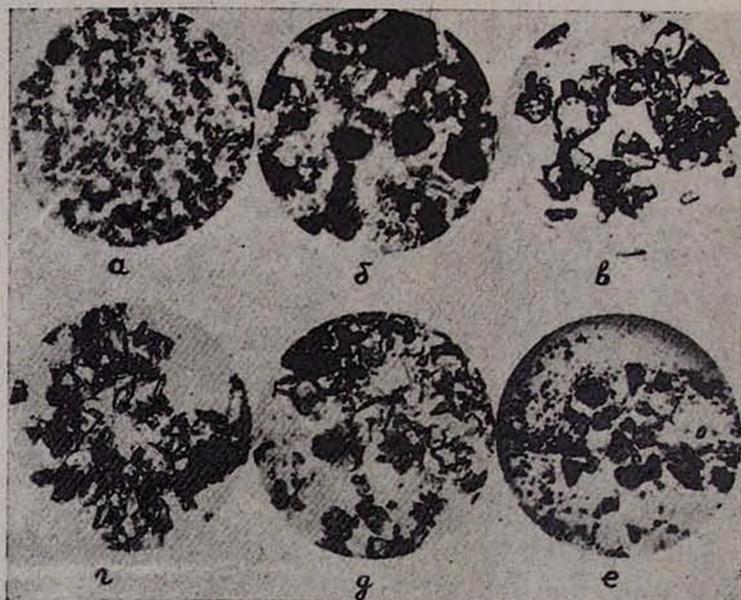


Рис. 2. Микрофотографии кристаллов: а— $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \times 95$ ; б— $\text{Na}_3\text{PO}_4 \times 95$ ; в— $5\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Na}_3\text{PO}_4 \times 37$ ; г— $5\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{Na}_3\text{PO}_4 \times 37$ ; д— $4\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{Na}_3\text{PO}_4 \times 37$ ; е— $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{Na}_3\text{PO}_4 \times 37$ .

Как видно из табл. 2, показатели преломления вновь выделенных соединений отличаются друг от друга, а также от исходных, что указывает на индивидуальность выделенных соединений.

Рентгенограммы и ИК спектры, приведенные на рис. 3 и 4, также подтверждают индивидуальность полученных соединений.

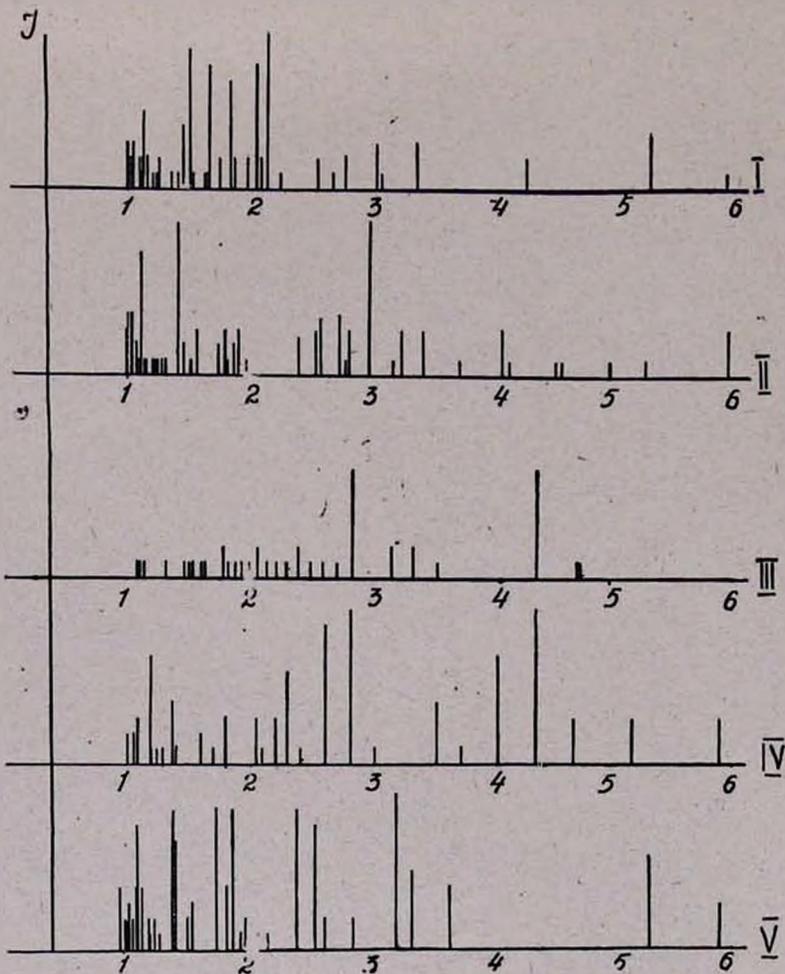


Рис. 3. Рентгенограммы: I —  $5 \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{PO}_4$ ; II —  $4\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{Na}_3\text{PO}_4$ ;  
 III —  $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{Na}_3\text{PO}_4$ ; IV —  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ; V —  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

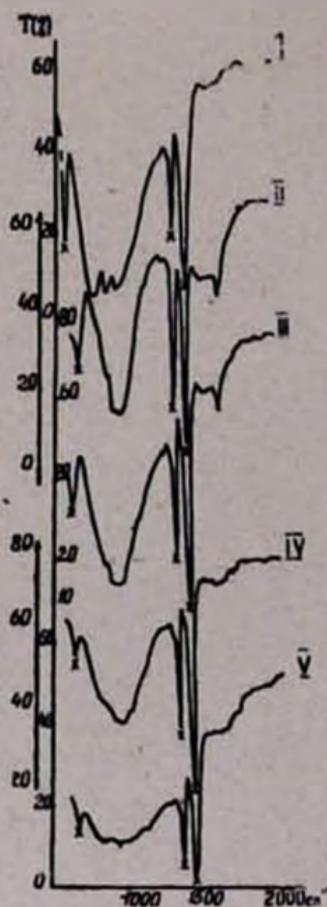


Рис. 4. ИК спектры: I— $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ; II— $\text{Na}_2\text{PO}_4$ ; III— $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{Na}_2\text{PO}_4$ ; IV— $4\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{PO}_4$ ; V— $5\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{PO}_4$

ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐ ԵՎ ՖՈՍՖԱՏՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ  
 ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

I.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ — $\text{Na}_3\text{PO}_4$  ՍԻՍՏԵՄԻ ՀԱՄԱՆ ԴԻԱԳՐԱՄԸ

Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ, Վ. Դ. ԳԱԼՏՅԱՆ, Ս. Ս. ԱՓՅԱՆ, Լ. Ս. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Ռենտգենագրաֆիական, բյուրեղապտիկական և թերմոգրաֆիկ հետազոտությունների հիման վրա կառուցված է  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ — $\text{Na}_3\text{PO}_4$  համակարգի հալման դիագրամը:

Ցույց է տրված, որ համակարգում առաջանում են շորս քիմիական միացություններ՝  $5\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $5\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $4\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{Na}_3\text{PO}_4$  և  $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{Na}_3\text{PO}_4$  բոլոր միացությունները հանդես են գալիս որպես կրկնակի աղեր և հալվում են առանց քայքայվելու:

A PHYSICO-CHEMICAL STUDY OF THE SYSTEMS CONTAINING  
 SODIUM SILICATES AND PHOSPHATES

M. G. MANVELIAN, V. D. GALSTIAN, S. S. APIAN and L. S. KHACHATRIAN

By the method of thermal, micro-structural and X-ray analyses the binary system  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ — $\text{Na}_3\text{PO}_4$  has been studied. The formation of a series of new phases have been demonstrated to occur. The transition temperatures were calculated and the melting diagramme of the system is constructed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ван Везер, Фосфор и его соединения, Изд. ИЛ., М., 1962.
2. Е. А. Продан, Л. И. Продан, Е. Ф. Ермоленко, «Триполифосфаты и их применение». Изд. Наука и техника, Минск, 1969.