

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123.6+541.8+546.32+546.33

РАСТВОРИМОСТЬ ВО ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ
 Na^+ , $\text{K}^+/\text{SiO}_3^-$, PO_4^{3-} — H_2O ПРИ 20°C

М. Г. МАНВЕЛЯН, В. Д. ГАЛСТЯН, Э. А. САЯМЯН, А. П. ГЮНАШЯН
 и Э. Б. ОГАНЕСЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 8 XII 1972

Изучена растворимость во взаимной четверной системе Na_2SiO_3 — K_2SiO_3 — Na_3PO_4 — K_3PO_4 — H_2O при 20° .

Установлено, что в системе происходит выделение следующих твердых фаз: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, образованных между $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; между $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ выделена область совместной кристаллизации.

Проведены кристаллооптическое и термографическое исследования выделенных осадков.

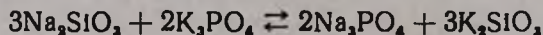
Изучение указанной системы явилось следствием исследованных нами ранее трехкомпонентных систем Na_2SiO_3 — K_2SiO_3 — H_2O ; Na_2SiO_3 — Na_3PO_4 — H_2O ; Na_3PO_4 — K_3PO_4 — H_2O ; K_3PO_4 — K_2SiO_3 — H_2O [1, 2].

Рис. 3, табл. 1, библи. ссылок 5.

Известно, что из щелочно-кремнеземистых растворов, получающихся при комплексной переработке нефелиновых сиенитов, получается ряд ценных материалов, применяемых в различных отраслях промышленности, в частности, в текстильной, а также в быту, в медицине и т. д. [3—5]. Причем, к ним, в качестве активных добавок, прибавляют фосфаты, полифосфаты и т. д.

С этой точки зрения для выяснения поведения отдельных составляющих раствора и возможного взаимодействия их между собою нами проведено исследование четверной системы

Na_2SiO_3 — K_2SiO_3 — Na_3PO_4 — K_3PO_4 — H_2O по обменной реакции



методом невариантных точек, полученных при исследовании соответствующих тройных систем: Na_2SiO_3 — Na_3PO_4 — H_2O ; Na_3PO_4 — K_3PO_4 — H_2O ; K_3PO_4 — K_2SiO_3 — H_2O и Na_2SiO_3 — K_2SiO_3 — H_2O .

Для опытов готовился насыщенный раствор, соответствующий переходной точке тройной системы (на стороне квадрата), и добавлялась.

третья соль взаимной пары. В другом случае были приготовлены насыщенные растворы трех соединений из четырех возможных, причем отношение двух из них принималось за постоянную, и к ним была прибавлена третья соль взаимной пары. Например, взято: $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{K}_3\text{PO}_4 = 9:1 + \text{Na}_3\text{PO}_4$ до 100. В результате получены тройные точки и определены поля кристаллизации исходных компонентов, а также вновь образованных твердых фаз.

Таблица

№ осадка	Состав твердых фаз	Состав фильтратов, ион %			
		Na^+	K^+	SiO_3^{2-}	PO_4^{3-}
1	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{T}_2$	100,0	—	75,45	24,55
2	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{T}_2$	100,0	—	89,57	10,43
3	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{T}_2$	74,25	25,75	93,56	6,44
4	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{T}_2$	62,28	37,72	73,30	27,70
5	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{T}_1$	36,46	63,54	22,38	77,62
6	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{T}_1 + \text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	15,00	85,00	40,20	59,20
7	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{T}_1$	41,40	58,60	—	100,0
8	$\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{T}_1$	13,08	86,92	—	100,0
9	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	93,80	6,05	95,02	4,82
10	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	89,42	10,50	95,42	4,58
11	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	37,88	62,12	31,08	68,90
12	$\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	6,55	93,45	55,00	45,00

Полученные аналитические данные и пересчет на солевой состав и состав в ионных процентах сведены в таблицу. На их основе построена диаграмма по методу Йенеке (рис. 1).

Таким образом удалось установить поля кристаллизации следующих соединений: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (I); $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (II); $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (IV), $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (VI), а также твердых растворов, образованных между $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (III) — T_1 , и поле совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (V) — T_2 .

Поля кристаллизации ограничены моновариантными линиями совместной кристаллизации: поле $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (I) — $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и T_2 (от т. 2 до т. 10); $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (II) — ветвью $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и T_2 (от 1 до 31); далее от т. 31 до т. 24 — $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; от 24 до 22 — ветвью совместной кристаллизации $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и T_1 .

Поле твердых растворов (T_1) ограничено, с одной стороны, ветвью совместной кристаллизации $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{T}_1$ (от 24 до 22), с другой, $\text{T}_1 + \text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (от 21 до 19) и $\text{T}_1 + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (от 24 до 19). Поле $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (IV) — ветвями совместной кристаллизации $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (от 31 до 24), $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и K_2SiO_3 (от 10 до 19), $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{T}_1$ (от 24 до 19) и, наконец, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot$

$\cdot 8\text{H}_2\text{O} + T_2$ (от 10 до 31). Поле совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (V) + T_2 ограничено линией совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + T_2$ (от 2 до 10), $T_2 + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (от 10 до 31) и $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + T_2$ (от 31 до 1).

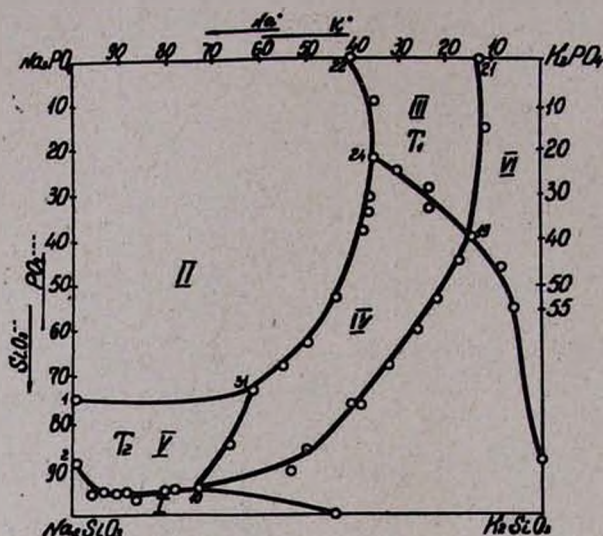


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы Na_2SiO_3 — Na_3PO_4 — K_2SiO_3 — K_2PO_4 — H_2O при 20°C .

Поле кристаллизации $\text{K}_2\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ограничено ветвью совместной кристаллизации $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + T_1$ и $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и K_2SiO_3 (от 19 до 38).

K_2SiO_3 в системе не удается осадить, поэтому не наблюдалось ограниченного поля, соответствующего этому соединению.

Таким образом, диаграмма растворимости четверной взаимной системы Na_2SiO_3 — K_2SiO_3 — Na_3PO_4 — K_2PO_4 — H_2O имеет шесть полей кристаллизации, ограниченных восемью линиями одновременной кристаллизации двух соединений, по четыре эвтонические точки совместной кристаллизации трех и двух соединений.

Ниже приведены следующие составы эвтонических точек совместной кристаллизации: $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + T_2$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + T_2$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + T_2$; $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + T_2$; $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + T_1$; $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + T_1 + \text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + T_1$; $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + T_1$.

Твердые фазы из всех областей кристаллизации были подвергнуты кристаллооптическому и термографическому исследованиям, которые показали, что оптические характеристики кристаллогидратов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ согласуются с литературными данными и равны соответственно: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $N_g = 1,460$, $N_p = 1,45$, ромбические кристаллы, т. пл. 38° ; $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $N_g = 1,445$, $N_p = 1,422$, кристаллы удлиненно призматические, гексагональная сингония, т. пл. 70 — 75° ; $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $N_g = 1,463$, $N_p = 1,450$, призматиче-

ские кристаллы с пирамидальным концом, наложены друг на друга, волокнистого моноклинического строения, т. пл. 86° , твердый раствор, образованный между $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $N_g = 1,38$, $N_p = 1,34$.



Рис. 2. Микрофотограмма осадков из области а и б совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; в совместной кристаллизации $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + T_1$ (эвтоническая точка); г— $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; д— $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

На рис. 2 даны микрофотограммы осадков 9, 10, 5, 11, 12 (табл.). Составы твердых фаз устанавливались химическим анализом центрифугированных осадков и подтверждались кристаллооптически. Как видим, на микрофотограммах отчетливо наблюдаются кристаллы, свойственные указанным областям кристаллизации.

Сняты кривые нагревания твердых фаз, подтверждающие данные химического анализа и кристаллооптики.

На рис. 3 приведены термограммы $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, предварительно высушенных при температуре до 120° , а также твердого раствора, образованного между $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Индивидуальность выделенных соединений подтверждается термограммами.

Следует отметить, что наибольшую часть квадрата Иенке занимает поле кристаллизации $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, составляя 43,22% общей площади. Поле гидрометасиликата натрия составляет 3,4%, что указывает на его большую растворимость. Твердые фазы, выделенные в системе, соответственно занимают: поле твердых растворов III—6,8%, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ IV—14,4%, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ V—5,08% и $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —7,62% всей площади диаграммы.

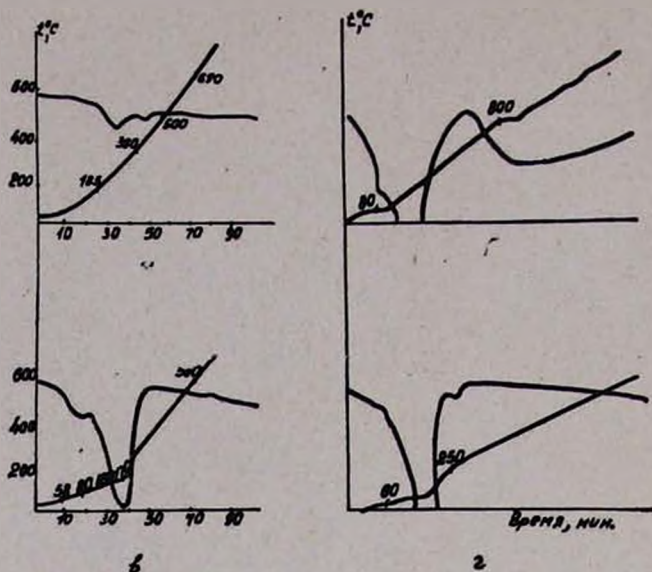


Рис. 3. Термограмма: а — $K_3PO_4 \cdot 7H_2O$; б — $Na_3PO_4 \cdot 8H_2O$;
в — $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O + K_3PO_4 \cdot 7H_2O$; г — $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$.

20°C-ով Na^+ , K^+/SiO_3^{2-} , $PO_4^{3-}-H_2O$ Փոխադարձ Սիստեմի Լուծելիության Դիագրամ

Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ, Վ. Դ. ԳԱԼՏՅԱՆ, Է. Ա. ՍԱՅԱՄՅԱՆ,
Ա. Պ. ԳՅՈՒՆԱՇՅԱՆ և Է. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է լուծելիությունը $Na_2SiO_3-K_2SiO_3-Na_3PO_4-K_3PO_4-H_2O$ քառակոմպոնենտ փոխադարձ սիստեմում 20°C-ում:

Հաստատված է, որ սիստեմում առաջանում են հետևյալ պինդ ֆազերը՝ $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$; $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$; $Na_3PO_4 \cdot 8H_2O$, $K_3PO_4 \cdot 7H_2O$, պինդ լուծույթներ՝ $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ և $K_3PO_4 \cdot 7H_2O$ -ի միջև և վերջապես, անջատվել է համատեղ բյուրեղացման մարզ՝ $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ և $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ -ի միջև:

Կատարված են անջատված նստվածքների բյուրեղաօպտիկական և թերմոգրաֆիական ուսումնասիրություններ:

SOLUBILITY DIAGRAM OF THE Na^+ , $K^+/SiO_3^{2-}-PO_4^{3-}-H_2O$ QUATERNARY SYSTEM AT 20°C

M. G. MANVELIAN, V. D. GALSTIAN, E. A. SAYAMIAN, A. P. GYUNASHIAN
and E. B. HOVHANISSIAN

The solubility diagram of the system $Na_2SiO_3-K_2SiO_3-Na_3PO_4-K_3PO_4-H_2O$ has been studied at 20°C. It is found that $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$; $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ solid phases and $Na_3PO_4 \cdot 8H_2O$, $K_3PO_4 \cdot 7H_2O$ solid solutions are separated. Crystalloptical and thermographical studies of the products have been performed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, № 2, 95 (1959).
2. Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, Г. М. Дарбинян, Арм. хим. ж., 23, 986 (1970).
3. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, Э. Б. Оганесян, Ав. св. 1116283/23—5, 1968.
4. Ф. Н. Неволин, В. Г. Барыльник, Т. Г. Типисова, А. Н. Семенова, Изобретения, промышленные образцы, товарные знаки, № 7, 79 (1967).
5. E. King, J. Blochem., 67, 990 (1933).