

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123.28

О РАСТВОРИМОСТИ В ЧЕТВЕРНОЙ СИСТЕМЕ
 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—NaOH—H}_2\text{O}$ ПРИ 0 и 20°C

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

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 VII 1974

Изучена растворимость в четверной системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—NaOH—H}_2\text{O}$ при 0 и 20°. Установлено, что в системе происходит кристаллизация твердых фаз: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, и твердых растворов между ортофосфатом и гидроокисью натрия, а также силикатом и ортофосфатом натрия. Проведено кристаллооптическое и термографическое исследование выделенных фаз, которое явилось также подтверждением их составов.

Рис. 4, библиограф. ссылок 7.

Известно, что каустическая сода, метасиликат натрия и фосфаты натрия входят в качестве составляющих компонентов во многие моющие композиции [1, 2]. При этом относительные их содержания варьируют в довольно широком диапазоне концентраций. Моющие композиции готовятся механическим смешением составляющих (Na_2SiO_3 , Na_3PO_4 , NaOH и др.).

С целью улучшения условий труда и соблюдения требований техники безопасности становится очевидной необходимость разработки способа получения гомогенной массы. Эта задача может быть решена выделением из растворов комплексного состава компонентов моющих композиций.

При исследовании диаграммы растворимости четверной системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—NaOH—H}_2\text{O}$ мы предполагали возможность кристаллизации двойных химических соединений, твердых растворов или совместной кристаллизации фаз, которые могут явиться необходимыми комплексными составами.

Данная четверная система включает исследованные в литературе системы: $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—H}_2\text{O}$ [3, 4], $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ [5], $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—NaOH—H}_2\text{O}$ [6, 7]. Для построения четверной системы мы дополнительно исследовали системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—NaOH—H}_2\text{O}$ при 0 и 20°, а также $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 0°.

Исследование систем проводили установлением равновесия в термостате при 0 и 20°. Исходными веществами служили $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,

$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ марки «ч.д.а.» и NaOH марки «ос.ч.». Равновесие устанавливали в течение месяца, после чего фильтрат отделяли от осадка и проводили анализ обеих фаз. SiO_2 определяли солянокислым методом, P_2O_5 —осаждением магнезиальной смесью в виде пирофосфата магния, Na_2O —на пламенном фотометре, OH —по разности.

Изотерма растворимости четверной системы изображена в виде проекции тетраэдра, вершины которого являются изобразительными точками составов Na_2SiO_3 , Na_3PO_4 и NaOH . Масштаб оси Na_3PO_4 увеличен в 2 раза при 0 и 20° .

Изотерма 0° . Результаты наших исследований показывают, что при 0° в системе Na_2SiO_3 — Na_3PO_4 — NaOH — H_2O кристаллизуются соединения состава: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{NaOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

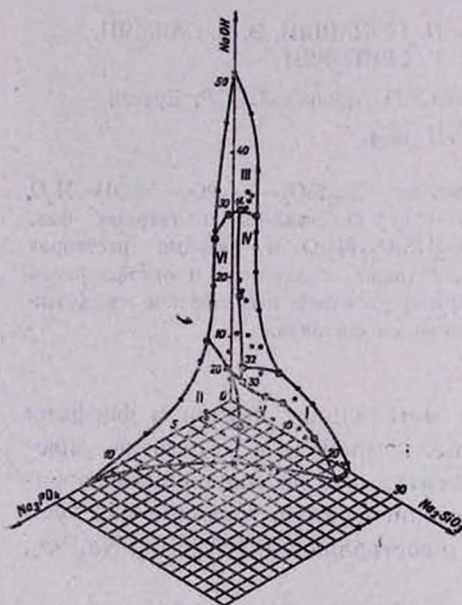


Рис. 1. Диаграмма растворимости 0° .

На рисунках: ● — Т. однофазные,

○ — двухфазные, □ — трехфазные.

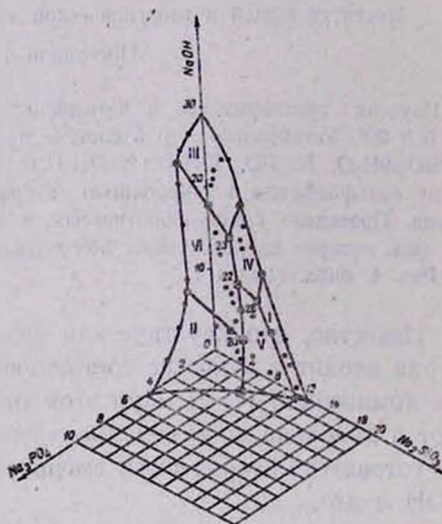


Рис. 2. Диаграмма растворимости 20° .

На диаграмме растворимости (рис. 1) имеются шесть полей кристаллизации, ограниченных линиями моновариантного равновесия: поле $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (I), $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (II), $\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (III), $\text{Na}_2\text{SiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (IV), поля твердых растворов между метасиликатом и ортофосфатом натрия (V) и ортофосфатом и гидроокисью натрия (VI).

Изотерма 20° . На диаграмме растворимости 20° (рис. 2) также имеются шесть полей кристаллизации: поле выделения $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, ортосиликата натрия, твердых растворов между метасиликатом и ортофосфатом натрия и ортофосфатом и гидроокисью натрия.

Как видно из приведенных изотерм (рис. 1, 2), с изменением температуры количество фаз остается неизменным, некоторому изменению подвергаются размеры полей кристаллизации.

Для подтверждения данных химического анализа проведены кристаллооптические и термографические исследования твердых фаз из всех полей кристаллизации.

Данные кристаллооптического и термографического анализов осадков $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и твердых растворов хорошо согласуются с литературными данными.

Микроструктура осадка из области кристаллизации ортосиликата натрия (рис. 3а) выражена пластинчатыми кристаллами с показателем преломления 1,536.



Рис. 3. Микроструктура осадков: а — $\text{Na}_3\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, б — $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{NaOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

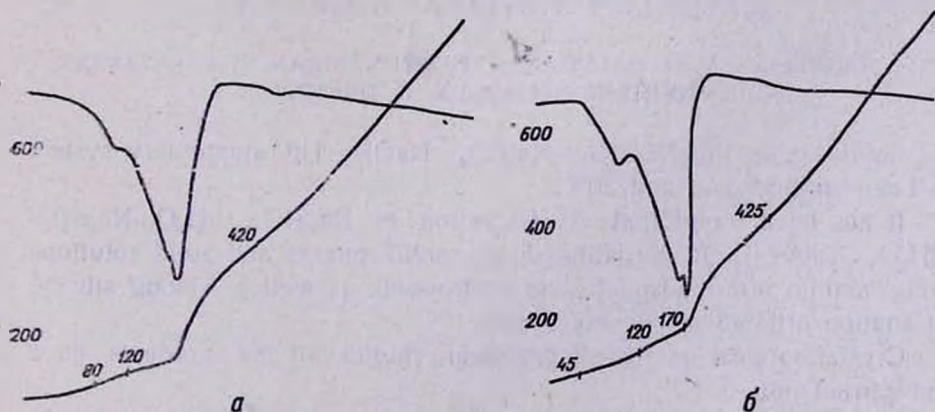
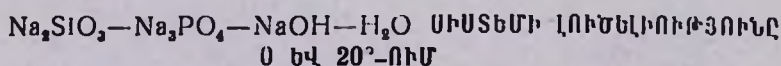


Рис. 4. Термogramма осадков: а — $\text{Na}_3\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, б — $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{NaOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Микроструктура эвтонической точки (точка 32) совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{NaOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (рис. 36) представлена тремя соединениями. Основную часть составляют зерна метасиликата натрия, дающие агрегаты, достигающие 60—80 мк, около 10—20% — призматические кристаллы твердого раствора между ортофосфатом и гидроокисью натрия размерами до 30—20 мк и в ширину до 50 мк. Отдельными крупными кристаллами представлен ортосиликат натрия (около 20%) в виде остроугольных пластинок со слабым двупреломлением.

На рис. 4 приведены термограммы указанных осадков.



Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ, Վ. Դ. ԳԱԼՏՅԱՆ, Ա. Պ. ԳՅՈՒՆԱՇՅԱՆ,
Է. Ա. ՍԱՅԱՄՅԱՆ, Է. Բ. ՀՈՎՀԱՆԵՍՅԱՆ և Կ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Առումնասիրված է $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ սիստեմը 0 և 20° -ում, Պարզվել է, որ սիստեմում հավասարակշռված հագեցած լուծույթներից բյուրեղանում են հետևյալ պինդ ֆազերը՝ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_3\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ինչպես նաև պինդ լուծույթներ նատրիումի մեթասիլիկատի և օրթոֆոսֆատի միջև՝ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ և օրթոֆոսֆատի և հիդրօքսիդի միջև $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{NaOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$:

Կատարված են անշատված ֆազերի բյուրեղացույթի և թերմոգրաֆիկ առումնասիրությունները:

SOLUBILITY IN THE $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ QUATERNARY SYSTEM AT 0 AND 20°C

M. G. MANVELIAN, V. D. GALSTIAN, A. P. GYUNASHIAN, E. A. SAYAMIAN,
E. B. HOVHANESSIAN and K. G. GRIGORIAN

Solubility in the $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ quaternary system has been studied at 0 and 20°C .

It has been found that crystallization of $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_3\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ solid phases and solid solutions among sodium orthophosphate and hydroxide as well as among silicate and sodium orthophosphate takes place.

Crystallooptical and thermographical studies of the products have been carried out.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Шварц, Дж. Перри, Дж. Берг, Поверхностноактивные вещества и моющие средства, М., 1960, стр. 211.

2. М. Г. Имаев, Фосфорсодержащие поверхностноактивные вещества и моющие средства, НИИТЭХИМ, М., 1965.
3. C. J. Baker, L. Jue, Phys. Chem., 12, 168 (1938).
4. C. J. Baker, L. Jue, Phys. Chem., 12, 168 (1938).
5. Г. Г. Бабалян, Э. А. Саямян, Г. М. Дарбинян, Арм. хим. ж., 23, 986 (1970).
6. W. C. Schröder, A. A. Berk, A. Gabriel, J. Am. Chem. Soc., 59, 1783 (1937).
7. B. Wendrow, K. A. Kobe, Ind. Eng. Chem., 44, 1439 (1952).