

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123.6+541.8+546.32+546.33

ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ КОМПОНЕНТОВ
 В ЧЕТВЕРНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ
 10Na^+ , 10K^+ , 5SiO_3^{2-} , $2\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-} + \text{H}_2\text{O}$ ПРИ 0 И 20°C

А. П. ГЮНАШЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 VI 1979

Изучена растворимость в четверной взаимной системе 10Na^+ , 10K^+ , 5SiO_3^{2-} , $2\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-} + \text{H}_2\text{O}$. Установлено, что в системе происходит кристаллизация твердых фаз $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и твердых растворов между гидратами триполифосфатов натрия и калия.

Идентификация твердых фаз подтверждена кристаллооптическим, термографическим, рентгенографическим и ИК спектроскопическим исследованиями, а также путем совместного рассмотрения солевой и водной проекций.

Рис. 5, библиографических ссылок 16.

Согласно литературным данным [1—4], многокомпонентные синтетические моющие средства технического назначения содержат значительное количество силикатов и триполифосфатов натрия и калия. Смеси силиката и триполифосфата натрия способствуют суспендированию поллярных загрязнений в моющем процессе. Силикаты уменьшают деполимеризацию триполифосфата натрия и являются хорошими ингибиторами коррозии металлов. Триполифосфаты не только обладают самостоятельной моющей способностью (неорганические моющие вещества), но и усиливают моющее действие поверхностно-активных веществ, особенно в жесткой воде, где они связывают в водорастворимые комплексы ионы щелочно-земельных и тяжелых металлов, входящих в состав загрязнений, и облегчают их удаление.

Учитывая то, что щелочно-кремнеземистые растворы в силу своего состава представляют собой определенные моющие средства, представляло интерес исследование четверной взаимной системы Na_2SiO_3 — K_2SiO_3 — $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — H_2O и ограничивающих ее тройных систем с целью разработки новых составов моющих композиций.

В состав четверной взаимной системы входят следующие трехкомпонентные системы: $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ [5, 6], $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—H}_2\text{O}$ [7], $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{SiO}_3\text{—K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—H}_2\text{O}$.

Система $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—H}_2\text{O}$. В литературе имеются данные по растворимости в системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—H}_2\text{O}$ при 25 и 30° [8, 9].

В исследованной нами системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—H}_2\text{O}$ при 0 и 20° не обнаружено образования двойных солей или твердых растворов. Изотермы 0 и 20° растворимости системы характеризуются наличием двух ветвей кристаллизации, отвечающих растворам, находящимся в равновесии с девятиводным метасиликатом натрия и гексагидратом триполифосфата натрия. Эти ветви пересекаются в эвтонических точках, имеющих составы: при 0° $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—}5,03$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—}13,10$ и $\text{H}_2\text{O—}81,87$ масс. %, при 20° $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—}15,50$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—}4,05$ и $\text{H}_2\text{O—}81,47$ масс. %.

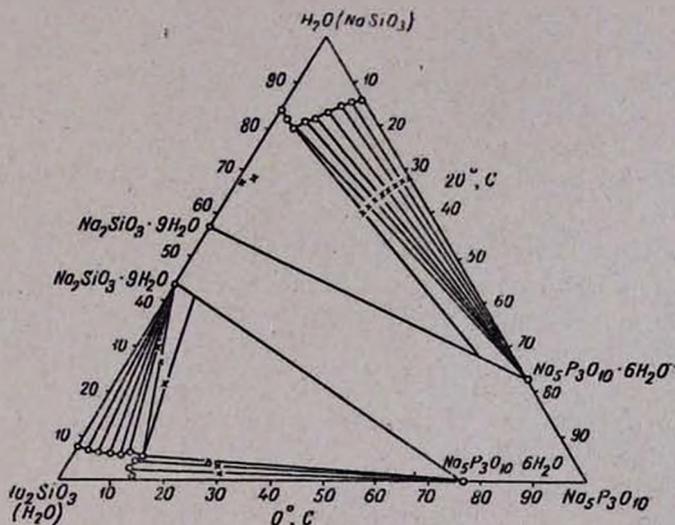


Рис. 1. Изотермы 0 и 20° растворимости в системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—H}_2\text{O}$.

Как видно из рис. 1, с повышением температуры изменяется относительная протяженность ветвей кристаллизации фаз и эвтоника смещается в область растворов, богатых силикатом натрия. Отношение $\text{Na}_2\text{SiO}_3 : \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ в эвтоническом растворе изменяется от 0,38 при 0° до 3,85 при 20°.

В системе наблюдается некоторое понижение растворимости гидрата метасиликата натрия от 6,63 в чистой воде до 4,89 масс. % в растворе триполифосфата натрия (0°) и гидрата триполифосфата натрия от 12,98 в чистой воде до 7,20 масс. % в растворе метасиликата натрия (20°).

Все твердые фазы были выделены и идентифицированы. Полученные данные близки к литературным.

Система $\text{K}_2\text{SiO}_3\text{—K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—H}_2\text{O}$. Для исследования системы $\text{K}_2\text{SiO}_3\text{—K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—H}_2\text{O}$ был приготовлен 2 н раствор метасиликата ка-

лия и в нем растворяли небольшими порциями триполифосфат калия. Как известно, из водных растворов метасиликат калия не выделяется в виде твердой фазы [10—12], а триполифосфат калия выделяется в виде пластической массы [13, 14].

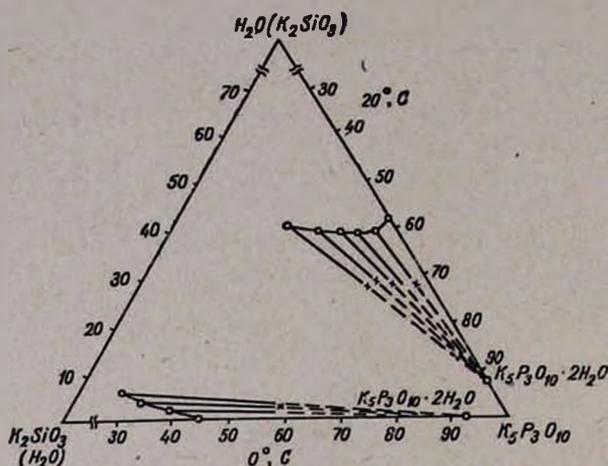


Рис. 2. Изотермы 0 и 20° растворимости в системе K_2SiO_3 — $K_5P_3O_{10}$ — H_2O .

Изотермы растворимости 0 и 20° (рис. 2) имеют одну ветвь кристаллизации—дигидрата триполифосфата калия $K_5P_3O_{10} \cdot 2H_2O$. Нами установлено, что растворимость триполифосфата калия в щелочной среде уменьшается от 44,80 (в воде) до 28,89 масс. % при pH 12—13, а при 20°—от 58,80 до 39,89 масс. %.

Из-за плохой кристаллизации нам не удалось провести исследования, характеризующие индивидуальность твердых фаз. Поэтому для установления состава осадка применяли только метод «остатков» Скрейнмакерса.

Система Na_2SiO_3 — K_2SiO_3 — $Na_5P_3O_{10}$ — $K_5P_3O_{10}$ — H_2O . Изотерма растворимости четверной взаимной системы нами изображена в виде солевой и водной проекций по методу Йенекэ [15].

Так как в системах Na_2SiO_3 — K_2SiO_3 — H_2O [5, 6] и K_2SiO_3 — $K_5P_3O_{10}$ — H_2O имеется только одно поле кристаллизации (в первой—поле девятиводного метасиликата натрия, а во второй—дигидрата триполифосфата калия), поэтому на грани Na_2SiO_3 — K_2SiO_3 нами нанесен состав раствора, при котором прекращается кристаллизация девятиводного метасиликата натрия, а на грани K_2SiO_3 — $K_5P_3O_{10}$ —состав раствора, при котором прекращается кристаллизация двухводного триполифосфата калия.

Для нанесения на диаграмму состава жидких фаз и «остатков» данные пересчитаны на безводный солевой состав в ионных процентах, а для построения водной проекции дано отношение числа молей воды к 1000 молям солевой массы.

Изотерма 0°. По полученным данным построена изотерма растворимости системы (рис. 3), содержащая четыре поля кристаллизации— три из которых являются полями существования исходных компонентов, а четвертое—поле кристаллизации твердых растворов, образованных триполифосфатами натрия и калия, имеющее место в тройной системе $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — H_2O [7].

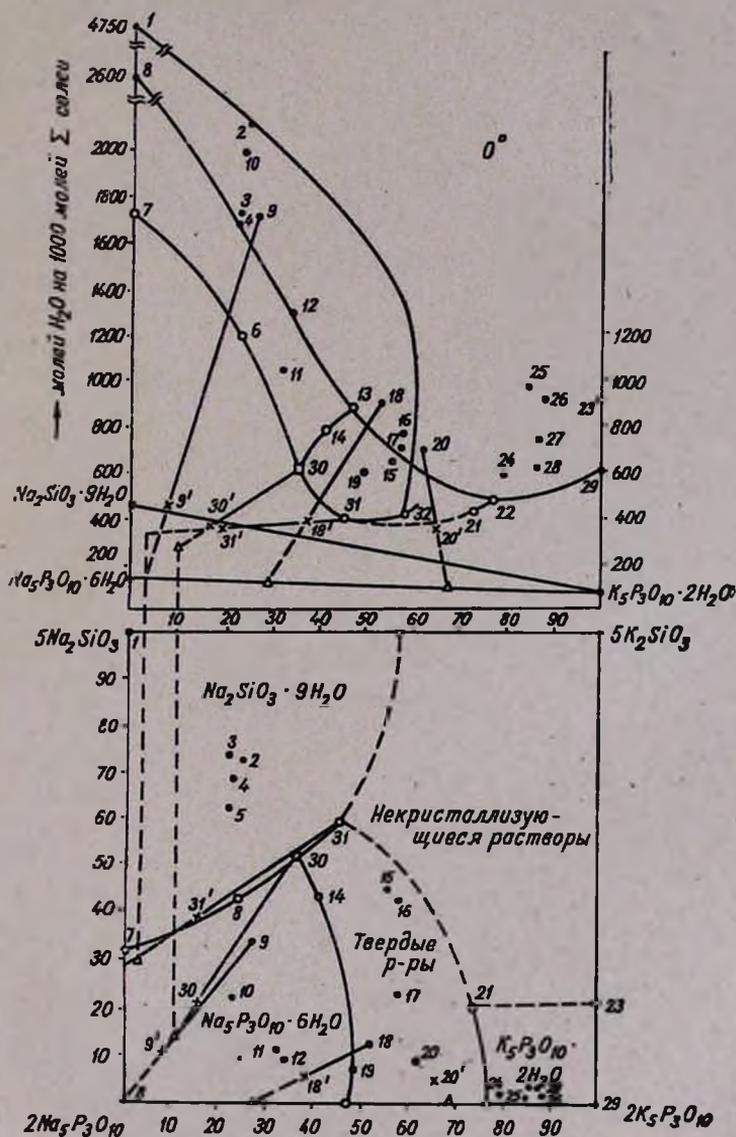


Рис. 3. Изотерма 0° растворимости в системе 10Na^+ , 10K^+ , 5SiO_3^{2-} , $2\text{P}_3\text{O}_{10}^{6-} + \text{H}_2\text{O}$.

Поле кристаллизации девятиводного метасиликата натрия занимает 29,50 масс. % квадрата, гексагидрата триполифосфата натрия—19,50 %,

твердых растворов—13,75%, а дигидрата триполифосфата калия всего лишь 5%. 33,25% квадрата занимают растворы, которые не склонны к кристаллизации и не обнаруживают точки насыщения, несмотря на то, что они подвергались выпариванию (на 20% по объему).

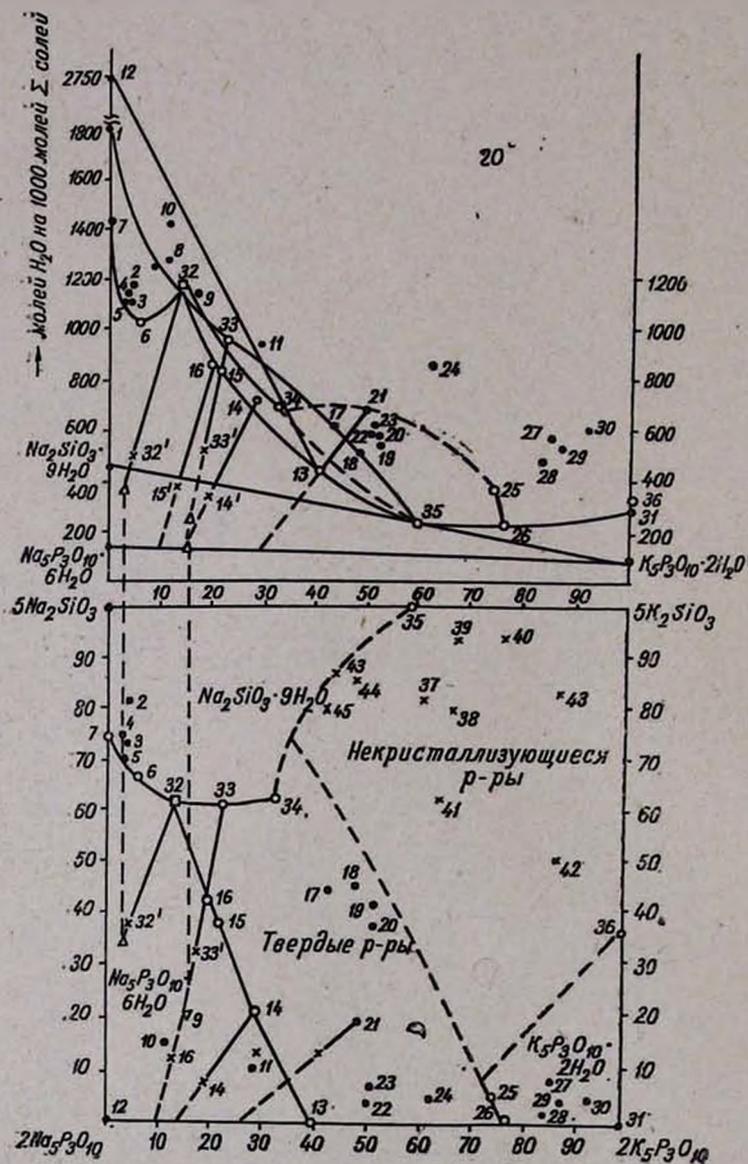


Рис. 4. Изотерма 20° растворимости в системе 10Na^+ , 10K^+ , 5SiO_3^{2-} , $2\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-} + \text{H}_2\text{O}$.

Изотерма 20°. Изотерма растворимости при 20° имеет четыре поля кристаллизации (рис. 4). Как при 0, так и при 20° поле твердых растворов

воров граничит с полями кристаллизации девятиводного метасиликата натрия, гексагидрата триполифосфата натрия, дигидрата триполифосфата калия и метасиликата калия. Однако ввиду того, что метасиликат калия не кристаллизуется, экспериментально нам не удалось точно установить границы поля твердых растворов, поэтому линия моновариантного равновесия проведена пунктирно и построена на основании точек, полученных в поле твердого раствора. Аналогичным образом ограничены поля девятиводного метасиликата натрия и дигидрата триполифосфата калия.

Из сравнения диаграмм растворимости при 0 и 20° видно, что с повышением температуры область существования девятиводного метасиликата натрия уменьшается от 29,50 до 18,75%, что объясняется увеличением его растворимости. Поля гексагидрата триполифосфата и дигидрата триполифосфата калия почти не изменяются. Увеличились поля кристаллизации твердых растворов и поле некристаллизующихся растворов.

Образующиеся твердые фазы были выделены и исследованы кристаллооптическим, термографическим, рентгенографическим и ИК спектроскопическим методами.

Кристаллы твердого раствора (рис. 5), образованные триполифосфатами натрия и калия, в отличие от твердых фаз, полученных в трехкомпонентной системе $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ — $\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ — H_2O [7], выделяются из концентрированных растворов силикатов в виде хорошо оформленных, но более мелких кристаллов.

Твердые растворы в отличие от исходных компонентов [16] имеют полосы поглощения в области 550—593 ($\nu_{as} \text{PO}_3$), 875—960 ($\nu_{as} \text{POP}$), 1100—1170 ($\nu_{as} \text{PO}_3$) и 1220 cm^{-1} ($\nu_{as} \text{PO}_3$), что также подтверждает индивидуальность твердого раствора.

Исследование некоторых твердых фаз осложнялось в связи с тем, что растворы, содержащие большие количества метасиликата и триполифосфата калия, обладают большой вязкостью. Поэтому они были идентифицированы преимущественно по методу «остатков» и подтверждены совместным рассмотрением солсвой и водной проекций.



Рис. 5. Микроструктура кристаллов твердого раствора, ув. 95.

10Na⁺, 10K⁺, 5SiO₃²⁻, 2P₃O₁₀⁵⁻ + H₂O ԲԱՌԱՏԱՐՐ ՓՈՆԱԴԱՐՁ
 ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ ԲԱՂԱԴՐԱՄԱՍՆԵՐԻ ԼՈՒՄԵԼԻՈՒԹՅԱՆ
 ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ 0 ԵՎ 20°-ՈՒՄ

Ա. Պ. ԳՅՈՒՆԱՇԻԱՆ

Ուսումնասիրված է 10Na⁺, 10K⁺, 5SiO₃²⁻, 2P₃O₁₀⁵⁻ + H₂O համակարգում բաղադրամասերի փոխադարձ լուծելիությունը: Հաստատված է, որ համակարգում բյուրեղանում են Na₂SiO₃·9H₂O; Na₃P₃O₁₀·6H₂O; K₅P₃O₁₀·2H₂O բյուրեղահիդրատները և պինդ լուծույթներ նատրիումի և կալիումի պոլիֆոսֆատների միջև, որոնց անհատականությունը հաստատված է բյուրեղաօպտիկական, թերմոգրաֆիկ, ռենտգենոգրաֆիկ և ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպիկ ուսումնասիրությունների միջոցով, ինչպես նաև աղային և ջրային պրոնկցիաների համատեղ ուսումնասիրությամբ:

SOLUBILITY INVESTIGATION OF THE COMPONENTS IN THE
 QUATERNARY MUTUAL SYSTEM 10Na⁺, 10K⁺,
 5SiO₃²⁻, 2P₃O₁₀⁵⁻ + H₂O

A. P. GYUNASHIAN.

The solubility in the 10Na⁺, 10K⁺, 5SiO₃²⁻, 2P₃O₁₀⁵⁻ + H₂O quaternary mutual system has been investigated. It has been found that crystallization of Na₂SiO₃·9H₂O, Na₃P₃O₁₀·6H₂O, K₅P₃O₁₀·2H₂O solid phases and of solid solutions takes place between the hydrogen of sodium and potassium tripolyphosphates.

Identification of the solid phases has been confirmed by crystallo-optical, thermographical, roentgenographical, and IR spectrographical investigations.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. А. Продан, Л. И. Продан, Н. Ф. Ермоленко, Тряполифосфаты и их применение, Минск, 1969.
2. И. Я. Гофман, ЖВХО, 7, 72 (1962).
3. Ф. В. Неволин, Химия и технология синтетических моющих средств, Изд. «Пищевая промышленность», М., 1971, стр. 224.
4. П. В. Науменко, Синтетические заменители жиров и моющие средства, Горький, 1968.
5. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 12, 95 (1959).
6. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, А. А. Абрамян, Э. А. Саямян, Материалы совещания по химии и технологии глинозема, Сибирское отделение АН СССР, 1960, стр. 185.
7. А. П. Гюнашян, В. Д. Галстян, Арм. хим. ж., 30, 909 (1977).
8. М. Г. Манвелян, В. Д. Галстян, Э. А. Саямян, А. Г. Агаханян, Арм. хим. ж., 25, 849 (1972).
9. E. J. Griffith, R. L. Buxton, J. Chem. Eng. Data, 13, 145 (1968).

10. Г. Г. Бабаян, В. Ц. Карапетян, Изв. АН Арм. ССР, сер. хим., 17, 29 (1964).
11. Г. Г. Бабаян, А. П. Гюнашян, Э. Б. Оганесян, Э. А. Саямян, Арм. хим. ж., 19, 174 (1966).
12. Г. Г. Бабаян, В. Ц. Карапетян, ЖПХ, 40, 1619 (1967).
13. Вин-Везер, Фосфор и его соединения, М., 1962, стр. 494.
14. И. Л. Гофман, К. С. Зотова, М. Г. Лысенко, В сб. «Исследования по химии и техни. удобрений и пестицидов солей, Изд. «Наука», М., 1966, стр. 142.
15. В. Я. Аносов, С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, Изд. АН СССР, М.—Л., 1947.
16. Е. А. Продан, М. М. Павлюченко, Ю. М. Сотников, Ю. Г. Зонов, В. А. Будникова, ДАН БССР, 11, 708 (1967).