

ИЗОТЕРМЫ РАСТВОРИМОСТИ СИСТЕМЫ
 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ ПРИ 0 И 20°С

А. П. ГЮНАШЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 VI 1979

Изучена растворимость в четверной системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$. Установлено, что в ней происходит кристаллизация твердых фаз $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и твердых растворов между гидратами метасиликата и карбоната натрия.

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

Рис. 5, библи. ссылок 12.

Известно, что карбонаты, фосфаты и метасиликаты натрия входят в качестве составляющих компонентов во многие моющие композиции. Одновременно эти вещества сами по себе являются моющими агентами и применяются с активизирующими и поверхностно-активными веществами [1, 2].

Исходя из этого и имея ввиду, что полученные после переработки нефелиновых сиенитов щелочно-кремнеземистые растворы содержат силикаты и карбонаты натрия, возникла необходимость подробного исследования четверной системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ с целью получения из водных растворов двойных или тройных соединений, которые могут явиться комплексным сырьем моющих композиций.

В состав четверной системы входят следующие тройные системы: $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$.

В литературе имеются подробные данные по системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ [3, 4].

Система $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ является простой эвтонической (рис. 1), в ней не наблюдается образования новых фаз, кристаллизуются только гидраты ортофосфата и карбоната натрия. При 0 и 20° составы эвтонических растворов установлены графически, экстраполяцией ветвей кристаллизации двенадцативодного ортофосфата и десятиводного карбоната натрия. При 0° получен состав эвтонического раствора: $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—}$

2,60, Na_2CO_3 —5,70, H_2O —91,70 масс.%. Эти данные близки к литературным [5], полученным в растворах, содержащих некоторый избыток гидроксида натрия. Для 20° нами получены значения состава эвтонического раствора: Na_3PO_4 —6,35, Na_2CO_3 —14,30 и H_2O —79,35 масс.%.

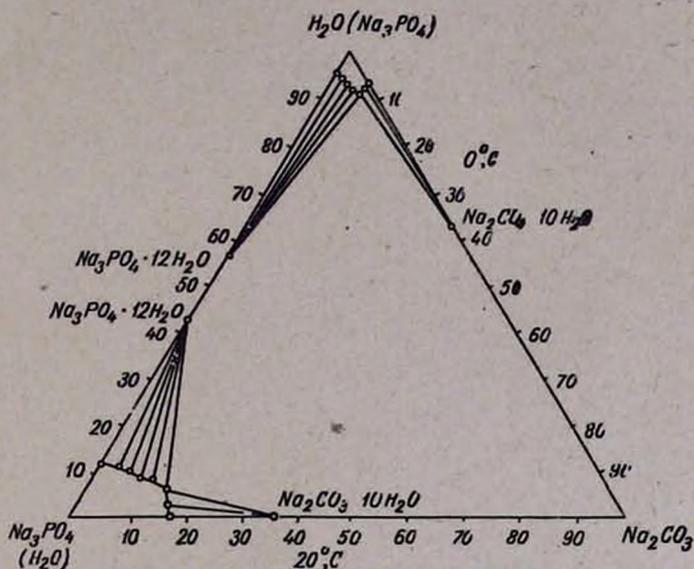


Рис. 1. Изотермы 0 и 20° растворимости в системе Na_3PO_4 — Na_2CO_3 — H_2O .

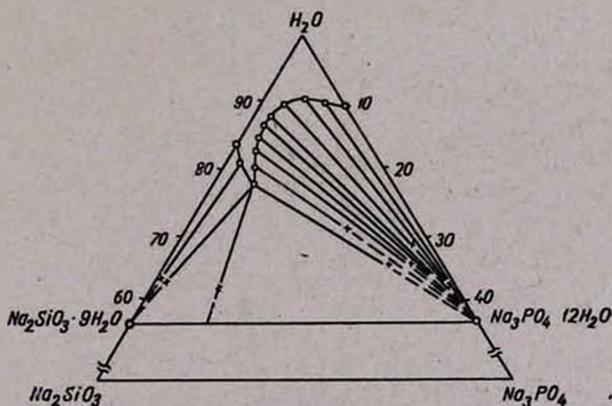


Рис. 2. Изотерма 20° растворимости в системе Na_2SiO_3 — Na_3PO_4 — H_2O .

Система Na_2SiO_3 — Na_3PO_4 — H_2O изучена в литературе при 0 и 25° [6]. Изотерма растворимости при 20° (рис. 2) содержит две ветви кристаллизации: девятиводного метасиликата натрия и двенадцативодного ортофосфата натрия. Большую часть концентрационного треугольника занимает поле кристаллизации ортофосфата натрия, растворимость

же последнего уменьшается в растворе метасиликата натрия. При этом двенадцативодный ортофосфат натрия кристаллизуется с некоторым избытком гидроксида натрия, но, чтобы не усложнять треугольную диаграмму, на грани $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ нанесен состав $\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Содержанию в растворе 16,80 масс. % Na_2SiO_3 и 4,75 масс. % Na_3PO_4 соответствует эвтектическая точка совместной кристаллизации двух гидратов.

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

Система $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$. Методика исследования четверной простой системы [8], методы анализа и чистота используемых исходных компонентов описаны ранее.

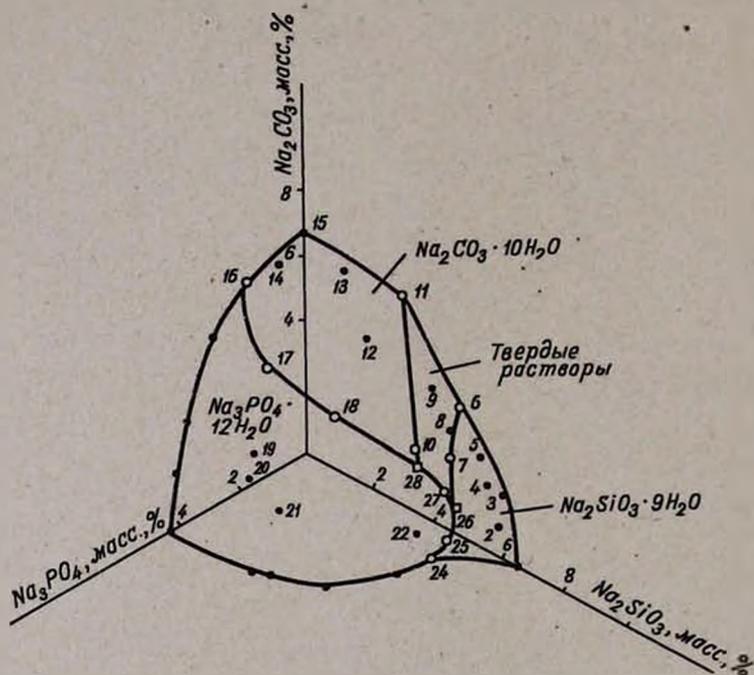


Рис. 3. Изотерма 0° растворимости в системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$.

Изотерма 0°. Исследуя систему $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$, мы обнаружили существование соединений, кристаллизующихся в соответствующих тройных системах. Поэтому на диаграмме растворимости (рис. 3) имеются четыре поля кристаллизации, отвечающие следующим фазам: девятиводного метасиликата натрия, десятиводного карбоната натрия, двенадцативодного ортофосфата натрия и поле твердого раствора, образованного взаимодействием гидратов метасиликата и карбоната натрия.

Изотерма 20°. Исследование системы показало, что с повышением температуры от 0 до 20° количество фаз остается неизменным. Как при

0, так и при 20° большую часть диаграммы растворимости (рис. 4) занимает область кристаллизации $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. С повышением температуры соответственно увеличиваются области кристаллизации всех фаз: при этом область твердых растворов—в 8, области гидратов карбоната и фосфата—в 2,5—3 и $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ —в 4 раза.

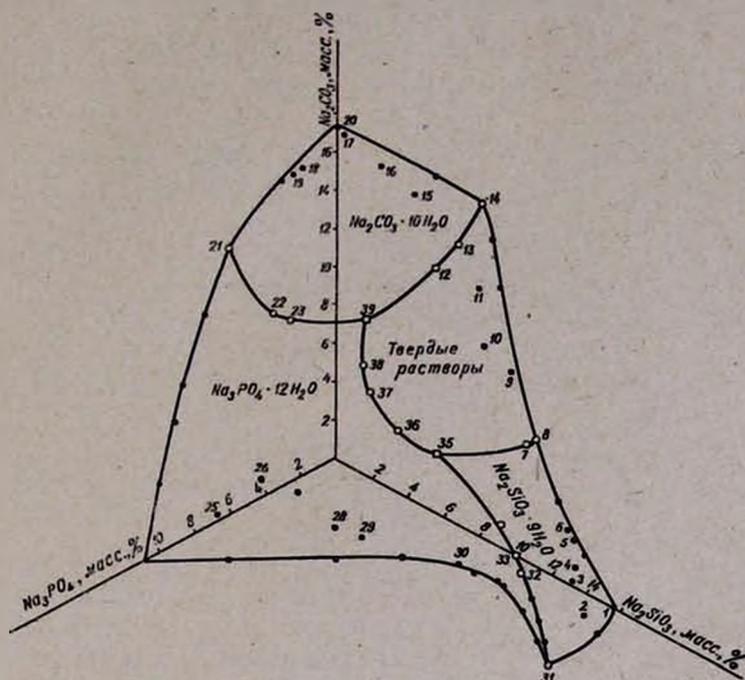


Рис. 4. Изотерма 20° растворимости в системе Na_2SiO_3 — Na_3PO_4 — Na_2CO_3 — H_2O .

Составы всех твердых фаз подтверждены совместным рассмотрением солевой и водной проекций (рис. 5).

Помимо имеющихся в литературе характеристик твердого раствора [4, 9], нами приведены частоты колебаний. Твердый раствор в отличие от исходных компонентов [10—12] имеет полосы поглощения в области 730 (ν_{CO_2}), 910 (ν_{SiO_2}), 980—1080 ($\nu_{\text{as SiO}_2}$), 1120 ($\nu_{\text{as SiOSi}}$), 1654—2654 (ν_{OH}), 2856—3300 cm^{-1} (ν_{OH}).

Установлено также, что в системе кристаллизуются твердые фазы, представляющие собой смеси твердого раствора на основе карбоната натрия и двенадцативодного ортофосфата натрия. Эти смеси насыщают растворы, изобразительные точки их лежат на линии моновариантного равновесия ортофосфата и твердого раствора.

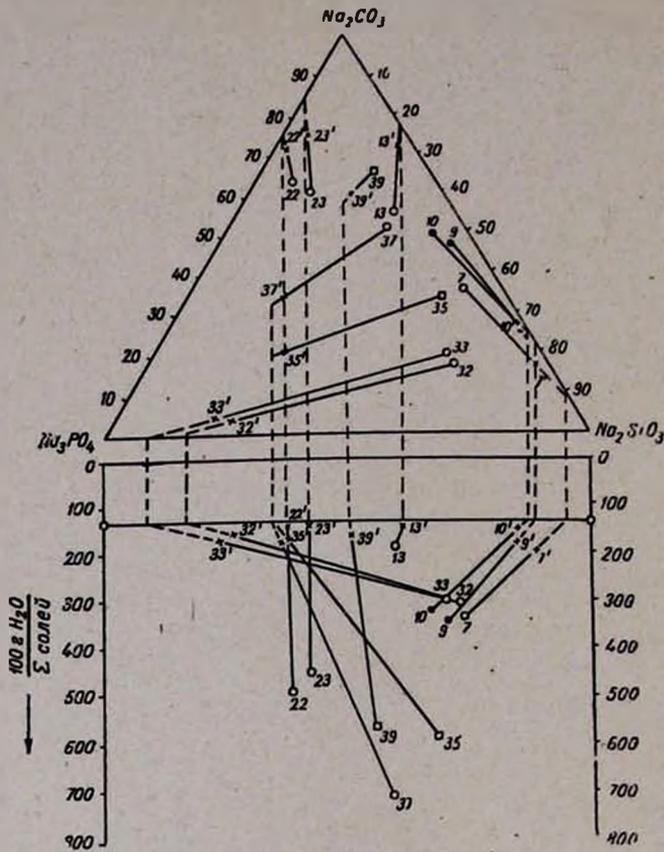


Рис. 5. Определение состава твердых фаз в системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 20° .

$\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ
 ԼՈՒԾՆԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ԻՋՈՒԹԵՐՄԸ 0 ԵՎ 20° -ՈՒՄ

Ա. Գ. ԳՅՈՒՆԱՇՅԱՆ

Ուսումնասիրված է $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ համակարգը 0 և 20° -ում: Պարզված է, որ համակարգում հավասարակշռված հագեցած լուծույթներից բյուրեղանում են հետևյալ պինդ ֆազերը՝ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ և պինդ լուծույթներ նատրիումի մեթասիլիկատի և կարբոնատի հիդրատների միջև:

Բյուրեղաօպտիկական, թերմոգրաֆիկ և ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպիկ ուսումնասիրություններով հաստատված է նրանց անհատականությունը:

SOLUBILITY ISOTHERMS OF THE SYSTEM
 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ AT 0 AND 20°C

A. P. GYUNASHIAN

The solubility in the $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ quaternary system has been investigated. It has been found that crystallization of $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, and $\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ solid phases and of solid solutions takes place between the hydrates of sodium metasilicate and carbonate.

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

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Шварц, Дж. Перри, Дж. Берг, Поверхностно-активные вещества и моющие средства, ИЛ, М., 1960, стр. 211.
2. Ф. В. Неволин, Химия и технология синтетических моющих средств, Изд. «Пищевая промышленность», М., 1971, стр. 254.
3. П. В. Денисов, С. В. Блещинский, Труды института химии Киргизской ССР, № 5, 85 (1953).
4. М. Г. Минвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 14, 303 (1961)
5. Д. А. Корф, А. М. Баянская, ЖПХ, 14, 475 (1941).
6. Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, Г. М. Дарбинян, Арм. хим. ж., 23, 986 (1970).
7. К. А. Кобе, А. Lettner, Ind. Eng. Chem. Soc., 32, 198 (1940).
8. В. Я. Яносов, Краткое введение в физико-химический анализ, М., 1959, стр. 116.
9. Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, Э. Б. Оганесян, А. П. Гюнашян, Арм. хим. ж., 21, 99 (1968).
10. А. И. Лазарев, Колебательные спектры и строение силикатов, Изд. АН СССР, Л., стр. 87.
11. Л. С. Иткина, Н. М. Чаплыгина, ЖНХ, 11, 879 (1966).
12. А. В. Кислев, В. И. Лыгин, Инфракрасные спектры поверхностных соединений, Изд. «Наука», М., 1972, стр. 93.