

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123.6+541.8+546.32+546.33

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ
 $\text{NaKSiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ ПРИ 20°

Э. А. САЯМЯН, Д. П. БАШУГЯН, Т. И. КАРАПЕТЯН и Г. Т. МИРЗОЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 25 VI 1980

Изучены растворимость и состав твердых фаз в системе $\text{NaKSiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 20° и установлено, что она является простой эвтонической. Найдены границы полей кристаллизации исходных компонентов--двойной соли гидротетрафосфатов натрия и калия состава $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и ортофосфата натрия $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Составы твердых фаз подтверждены рентгенографическими и кристаллооптическими исследованиями.

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылок 8.

Известно, что в производстве моющих и очищающих средств применяются щелочные, нейтральные и перекисные соли натрия и калия. К этим солям относятся углекислый и двууглекислый натрий, силикаты натрия и калия различного состава, гидроксиды, а также фосфаты натрия и калия [1, 2]. При щелочной комплексной переработке кремне содержащих горных пород образуются щелочно-кремнеземистые растворы, служащие сырьем для получения ряда химических соединений, в том числе метасиликата натрия, двойных солей метасиликатов натрия и калия и т. д. Из проведенных нами ранее работ установлено, что в случае, когда в щелочно-кремнеземистых растворах накапливается гидроокись калия, ее удается вывести вакуумкристаллизацией в виде двойных солей натрия и калия состава $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [3]. Указанная двойная соль эффективнее применяемого метасиликата натрия [4, 5].

В работе [6] установлено, что в очень узкой концентрационной области между компонентами системы образуются твердые растворы. Предполагая, что между двойной солью метасиликатов натрия и калия и ортофосфатом натрия также весьма вероятно образование твердых растворов и ввиду отсутствия данных по исследованию системы $\text{NaKSiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$, представляет интерес изучить поведение двойных солей метасиликатов натрия и калия с целью установления воз-

возможности и условий выделения их из растворов комплексного гомогенного состава в виде твердых растворов или химических соединений. В настоящей работе представлены данные по растворимости в системе $\text{NaKSiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 20° .

Экспериментальная часть

В качестве исходных продуктов были использованы «х. ч.» ортофосфат натрия и двойная соль гидрометасиликатов натрия и калия состава $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot\text{K}_2\text{SiO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, полученная на ОЗ ИОНХ Арм. ССР из щелочно-кремнеземистых растворов по регламенту, предложенному в авторском свидетельстве [3]. Система исследовалась методом установления равновесия в термостате при 20° . После установления равновесия твердая фаза отделялась от жидкой и проводился химический анализ обеих фаз.

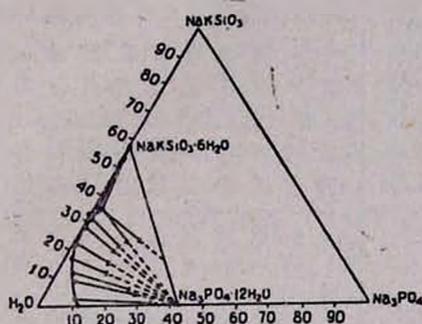


Рис. Диаграмма растворимости системы $\text{NaKSiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 20°C .

Как в осадке, так и в фильтрате определяли: SiO_2 —осаждением соляной кислотой с дальнейшим прокаливанием осадка при 1000° , P_2O_5 —в фильтрате после отделения кремнекислоты с использованием реактива Петермана, Na^+ и K^+ —в фильтрате после отделения кремнекислоты на пламенном фотометре ФПЛ-1. Результаты химических анализов сведены в табл. 1 и на их основании построена диаграмма растворимости системы $\text{NaKSiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 20° (рис.). Состав твердой фазы устанавливался по анализу жидких фаз и остатков методом Шрейнемакерса. Как видно из рисунка, изотерма 20° содержит две ветви кристаллизации—двенадцативодного ортофосфата натрия и двойной соли гидрометасиликатов натрия и калия. Система является простой эвтонической.

Область выделения двойной соли ограничена содержанием Na_3PO_4 от 0 до 1,89% и NaKSiO_3 от 31,97 до 34,96% в фильтрате. Область выделения ортофосфата натрия ограничена содержанием двойной соли от 34,7 до 0% и Na_3PO_4 от 10,5 до 2,08% в фильтрате.

Исходя из полученных данных можно предположить, что двойная соль $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot\text{K}_2\text{SiO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ —конгруентно растворимое соединение.

Таблица

Растворимость в системе $\text{NaKSiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 20°

Состав фильтрата, масс. %				Состав фильтрата в виде солей, масс. %		Состав осадка, масс. %					Состав осадка в виде солей, масс. %		Твердая фаза
SiO_2	P_2O_5	Na_2O	K_2O	NaKSiO_3	Na_3PO_4	SiO_2	P_2O_5	Na_2O	K_2O	вл.	NaKSiO_3	Na_3PO_4	
—	4,6	6,0	—	—	10,5	—	18,7	24,5	—	56,8	—	43,2	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
0,84	4,2	4,91	0,66	1,93	9,7	0,43	15,2	20,2	0,38	63,8	1,00	35,2	. .
3,81	3,05	6,34	2,98	8,76	7,01	1,92	11,73	16,23	1,68	68,4	4,50	27,1	. .
5,02	2,24	5,78	3,94	11,55	5,64	2,57	10,56	15,01	2,26	69,58	6,02	24,4	. .
7,30	0,66	4,63	5,72	16,79	1,52	4,91	6,85	11,24	4,30	72,7	11,45	15,85	. .
9,60	0,38	5,46	7,52	22,08	0,88	6,62	6,06	10,96	5,8	70,56	15,44	14,00	. .
11,60	0,46	7,63	9,10	26,68	1,06	8,60	5,83	11,54	7,5	66,43	20,10	13,47	. .
13,60	0,9	7,62	10,66	31,28	2,08	9,50	6,06	12,24	8,3	63,90	22,10	14,00	. .
15,10	0,9	8,98	11,82	34,70	2,08	10,04	6,70	13,38	8,79	61,1	23,40	15,50	. .
15,37	0,88	9,09	12,04	35,35	2,00	10,04	8,56	15,78	8,79	56,83	23,4	19,77	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{NaKSiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
15,20	0,82	8,92	11,91	34,96	1,89	22,38	0,38	10,71	19,6	46,93	52,19	0,88	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
14,60	0,46	8,14	11,44	33,58	1,06	22,24	0,28	10,52	19,5	47,46	51,89	0,65	. .
14,0	0,25	7,56	10,97	32,20	0,58	24,74	0,20	11,62	21,68	43,42	56,00	0,46	. .
13,90	—	7,18	10,88	31,97	—	24,74	—	11,42	22,68	43,9	56,10	—	. .

Причем растворимость ее в присутствии ортофосфата натрия повышается с 31,97 до 34,96, что может быть объяснено возможностью образования в растворе комплексов.

Концентрационный треугольник в основном занимает область кристаллизации ортофосфата натрия, растворимость которого с увеличением концентрации двойной соли вначале понижается от 10,5% в чистой воде до 0,88% при содержании 22,08% NaKSiO_3 , а затем в эвтоническом растворе возрастает до 2,08%. Повышение растворимости указывает на образование в растворе комплексов и на возможность при дальнейшем повышении температуры кристаллизации новой фазы. Эвтонической точке совместной кристаллизации обоих компонентов отвечает состав NaKSiO_3 —35,35 и Na_3PO_4 —2,00% в фильтрате.

Были определены рентгенографические и кристаллооптические характеристики двойной соли и ортофосфата натрия, которые показали, что их оптическая и рентгенографическая характеристики хорошо согласуются с литературными данными [7, 8]. Осадок эвтонического состава представлен смесью кристаллов ортофосфата натрия и двойной соли. Несмотря на имеющиеся предпосылки: близость химических свойств, близость ионных радиусов анионов, наличие узкой области твердых растворов в системе метасиликат натрия, ортофосфат натрия, вода, в исследуемой системе при указанных условиях не образуется комплексных составов типа твердых растворов или химических соединений.

NaKSiO_3 — Na_3PO_4 — H_2O ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՓՈՒԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ
ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ 20°-ՈՒՄ

Է. Ա. ՍԱՅԱՄՅԱՆ, Զ. Պ. ԲԱՇՈՒԴՅԱՆ, Տ. Ի. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ և Գ. Տ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված է NaKSiO_3 — Na_3PO_4 — H_2O համակարգի լուծելիությունը և պինդ ֆազաների կազմվածքը: Հայտնաբերված է, որ համակարգը հանդիսանում է պարզ էվտոնիկ: Գտնված են սկզբնական նյութերի՝ կրկնակի աղի, Na և K հիդրոմետասիլիկատ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ բաղադրությամբ և Na օրտոֆոսֆատ $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ բյուրեղացման դաշտի սահմանները: Պինդ բաղադրությունները ենթարկված են ռենգենոգրաֆիկ և բյուրեղաօպտիկ հետազոտության:

A STUDY OF THE INTERACTIONS IN THE SYSTEM
 NaKSiO_3 — Na_3PO_4 — H_2O AT 20°

E. A. SAYAMIAN, D. P. BASHUGIAN, T. I. KARAPETIAN
and G. T. MIRZOYAN

The solubility and phase compositions of the system NaKSiO_3 — Na_3PO_4 — H_2O have been studied at 20°C. The system has been found to be simple eutonic. The crystallization field limits of the starting com-

ponents, i. e. double salts of sodium and potassium hydrometasilicates of composition $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and of sodium orthophosphate $\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ have been determined. The composition of the solid phases have been confirmed by reontgenographical and crystallooptical studies.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. В. Неволин, В. Г. Барыльник, Авт. свид. СССР № 193659 (1965), Бюлл. изобр. № 7 (1967).
2. Ф. В. Неволин, Химия и технология синтетических моющих средств, Изд. «Пищевая промышленность», М., 1971, стр. 254.
3. Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, Э. Б. Оганесян, А. П. Гюнашян, Авт. свид. СССР № 210113 (1967), Бюлл. изобр. № 6, (1967).
4. Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, Э. Б. Оганесян, Авт. свид. СССР № 229447 (1968), Бюлл. изобр. № 33 (1968).
5. Временное руководство по применению синтетического моющего средства «Тракторин», М.—Л., 1966.
6. Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, Г. М. Дарбинян, Арм. хим. ж., 23, 986 (1970).
7. Г. Г. Бабаян, Докт. дисс, М., 1966.
8. А. И. Винчелл, Г. В. Винчелл, Оптические свойства минералов, М., 1967.