

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123.28

ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ
 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—Na}_2\text{HPO}_4\text{—H}_2\text{O}$ ПРИ 20°C

Э. Б. ОГАНЕСЯН, В. Д. ГАЛСТЯН, Ф. С. ШАХНАЗАРЯН,
 А. Е. ГРИГОРЯН и С. А. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 V 1980

Методом изотермической растворимости при 20° изучены системы $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{—NaOH—H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—Na}_2\text{HPO}_4\text{—H}_2\text{O}$. Состав равновесных твердых фаз установлен по методу остатков Шрейнемакерса и подтвержден кристалооптическим и термографическим анализами.

Установлено, что в трехкомпонентной системе $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{—NaOH—H}_2\text{O}$ в равновесии с насыщенным раствором находятся $\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, а в четверной системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—Na}_2\text{HPO}_4\text{—H}_2\text{O}$ — следующие твердые фазы: $\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HSiO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Рис. 4, библиограф. ссылок 6.

Известно, что в ряде моющих композиций составляющими компонентами являются ортофосфат натрия, динатрийортофосфат, метасиликат натрия и т. д. Трехкомпонентные системы $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{—NaOH—H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_2\text{HPO}_4\text{—H}_2\text{O}$, входящие в четырехкомпонентную $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—Na}_2\text{HPO}_4\text{—H}_2\text{O}$, характеризуются областью кристаллизации двенадцативодного ортофосфата натрия. Поэтому изучение указанной четверной системы с целью выявления области образования новых твердых фаз, двойных соединений между силикатом натрия и ортофосфатов натрия представляет определенный интерес [1—3]. Две тройные системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_2\text{HPO}_4\text{—H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—H}_2\text{O}$, входящие в данную четверную систему, изучены в [4, 5]. Сведений о растворимости солей в системах $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{—NaOH—H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—Na}_2\text{HPO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 20° в литературе не имеется. Для установления границ существования пятиводного ортосиликата натрия нами вновь была исследована система $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—H}_2\text{O}$ при 20°.

Экспериментальная часть

Системы $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{—NaOH—H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—Na}_2\text{HPO}_4\text{—H}_2\text{O}$ изучали по методу изотермического растворения солей. Равновесие

в них контролировали по постоянству химического состава жидкой фазы, которое достигалось через 30–35 сут. Жидкую фазу и твердый остаток анализировали на содержание SiO_2 , P_2O_5 , Na_2O . Содержание окислов кремния и фосфора определяли соответственно солянокислым и цитратным методами, а окись натрия—методом пламенной фотометрии. Данные, полученные при исследовании систем, сведены в рис. 1–4. Диаграмма (рис. 1) показывает, что изотерма растворимости трехкомпонентной системы Na_2HPO_4 — NaOH — H_2O состоит из трех ветвей, две из которых соответствуют кристаллизации $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, а третья, наиболее протяженная,—взаимодействию компонентов с образованием двенадцативодного ортофосфата натрия. Состав равновесных твердых фаз установлен по методу Шрейнемакера и подтвержден данными химического, термографического и кристаллооптического анализов. Показатели преломления полученных твердых фаз совпадают с данными, приведенными в литературе, и соответственно равны $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $n_{\text{ср}} = 1,436$, $\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $n_{\text{ср}} = 1,449$, NaOH $n_{\text{ср}} = 1,453$ (6).²

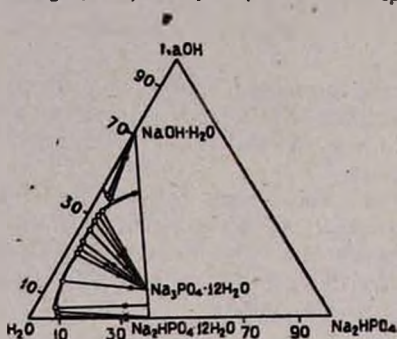


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы Na_2HPO_4 — NaOH — H_2O .

Для графического представления результатов исследования по растворимости четверной системы Na_2SiO_3 — NaOH — Na_2HPO_4 — H_2O пользовались методами ортогональной и центральной проекций, а для определения границ полей кристаллизации отдельных солей применяли метод инвариантных точек боковых тройных систем четверной системы. Состав твердых фаз определяли по методу Шрейнемакера и контролировали кристаллооптически.

На диаграмме растворимости системы Na_2SiO_3 — NaOH — Na_2HPO_4 — H_2O (рис. 2) выделены 6 областей кристаллизации следующих солей: I. $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$; II. $\text{Na}_2\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, III. $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. IV. $\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, V. $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, VI. $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Как видно из рис., помимо областей кристаллизации исходных компонентов, в системе выявляются и области кристаллизации пятиводного ортосиликата натрия, двенадцативодного ортофосфата натрия и совместного осаждения метасиликата натрия с ортофосфатом натрия. Как и в тройных системах Na_2HPO_4 — NaOH — H_2O и Na_2SiO_3 — Na_2HPO_4 — H_2O , в четверной системе кристаллизуется $\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. На треугольной диаграмме (в пересчете на сухое вещество) поле ортофосфата натрия занимает преобладающую

часть, оттесняя поля остальных кристаллогидратов натрия к сторонам треугольника. Система характеризуется областью совместного осаждения метасиликата с ортофосфатом натрия. Дериватограмма осадка из указанной области кристаллизации имеет эндотермические эффекты при 70, 120, 150, 340, 900°. Первый эффект при 70° связан с плавлением кристаллогидратов ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), эффекты при 120, 150, 340° — с потерей кристаллизационной воды, начинающейся при 120° и протекающей наиболее интенсивно при 150°. При 900° происходит плавление обезвоженного вещества (рис. 3). Для этих образцов установлена двухфазность с характерным переменным составом. На микрофотографии осадка из указанной области кристаллизации имеется два хорошо образованных кристалла: удлиненные призматические (50—1000 мк) и изометричные (50—150 мк). Для уточнения состава равновесных твердых фаз и определения, является ли раствор насыщенным двумя или тремя солями, была рассмотрена центральная проекция совместно с вертикальной водной проекцией (рис. 2). На ортогональной проекции (рис. 4), на которой нанесены данные состава жидкой фазы в масс. %, основную часть диаграммы также занимает область кристаллизации двенадцативодного ортофосфата натрия.

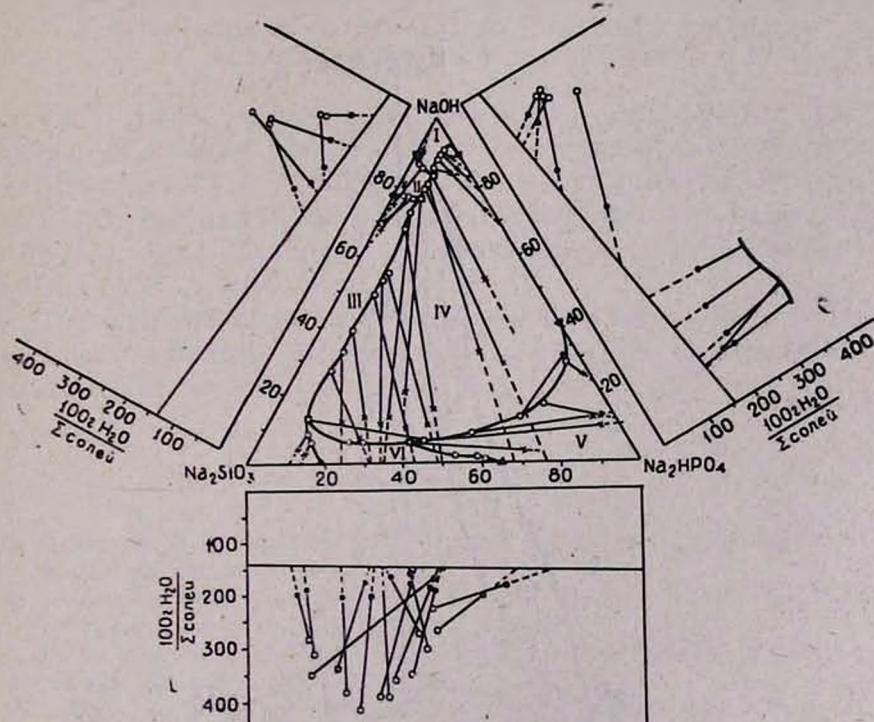


Рис. 2. Центральная проекция диаграммы растворимости системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—Na}_2\text{HPO}_4\text{—H}_2\text{O}$.

Таким образом, полученные результаты показали образование в изучаемой системе следующих кристаллогидратов: $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Na_3HSiO_4 .

$\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, и область совместного осаждения $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Однако образования новых, двойных соединений в исследованной системе не происходит.

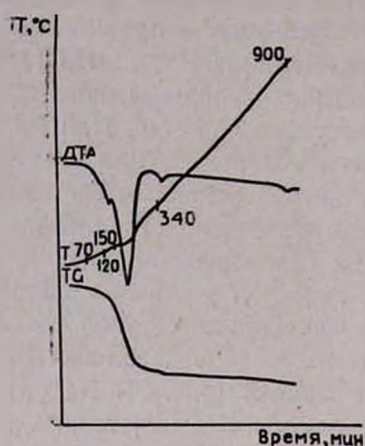


Рис. 3. Дериватограмма осадка из области кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

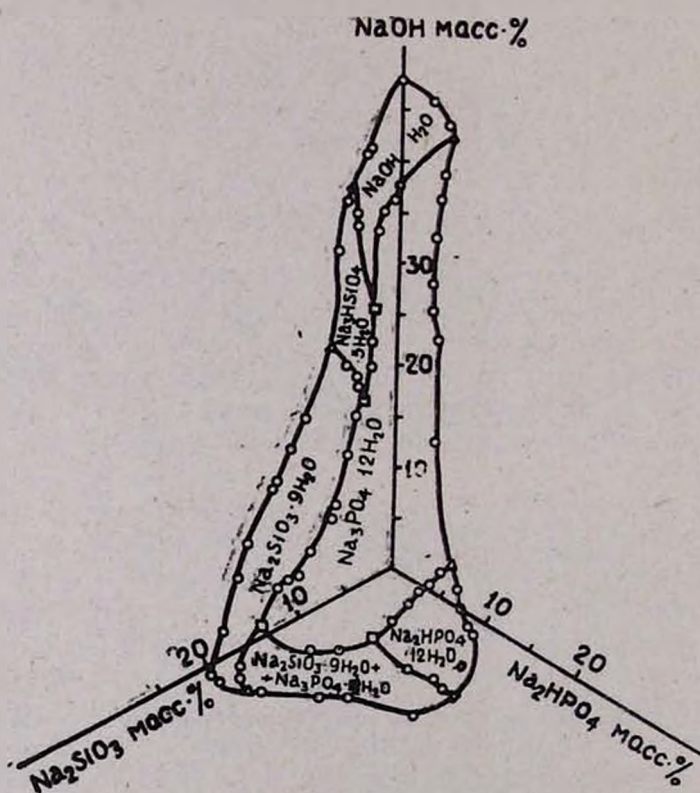


Рис. 4. Ортогональная проекция диаграммы растворимости системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{--NaOH--Na}_2\text{HPO}_4\text{--H}_2\text{O}$.

**$\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—Na}_2\text{HPO}_4\text{—H}_2\text{O}$ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ
ԼՈՒՄԵԼԻՌՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ 20°-ՈՒՄ**

Է. Բ. ՀՈՎԱՆԵՍՅԱՆ, Վ. Գ. ԳԱԼՏՅԱՆ, Ֆ. Ս. ՇԱԽՆԱԶԱՐՅԱՆ,
Ա. Ե. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ս. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Իզոթերմիկ լուծելիության մեթոդով ուսումնասիրվել են $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{—NaOH—H}_2\text{O}$ և $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—Na}_2\text{HPO}_4\text{—H}_2\text{O}$ համակարգերը: Պարզվել է, որ $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{—NaOH—H}_2\text{O}$ համակարգում առաջանում է $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, իսկ $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—Na}_2\text{HPO}_4\text{—H}_2\text{O}$ համակարգում՝ հետևյալ հիդրատները $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$:

Պինդ ֆազերի բաղադրությունը որոշվել են Շրեյնմեյսերի մեթոդով և հաստատվել թերմոգրաֆիկ, բյուրեղափայլական մեթոդներով:

**SOLUBILITY OF THE SYSTEM $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—Na}_2\text{HPO}_4\text{—H}_2\text{O}$
AT 20°C**

E. B. OVANESSIAN, V. D. GALSTIAN, F. S. SHAKHNAZARIAN,
A. E. GRIGORIAN and S. A. GRIGORIAN

The systems $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{—NaOH—H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—Na}_2\text{HPO}_4\text{—H}_2\text{O}$ have been studied by an isothermic solubility method. It has been found that in the case of the former system $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, and $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, while in the latter one $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ have been formed.

The compositions of the solid phases have been determined by the Shranemakers method and have been affirmed by thermographic and crystallographic methods.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Փ. Լ. Նեволин, В. Г. Барильник, Т. Г. Типисева, А. Н. Семенова, Изобретения, Промышленные образцы, товарные знаки, № 7, 79, (1967).
2. Փ. Լ. Նեволин, Химия и технология синтетических моющих средств, Изд. «Пищевая промышленность», М., 1971, стр. 226.
3. А. Шварц, Дж. Перри, Дж. Берч, Поверхностно-активные вещества и моющие средства, ИЛ, М., 1960, стр. 216.
4. М. Г. Манвелян, В. Д. Галстян, Э. Б. Оганесян, Э. А. Саямян, Арм. хим. ж., 26, 510, (1973).
5. С. L. Baker, J. Tue, J. Phys. Coll. Chem., 54, 299 (1950).
6. А. Н. Винчелл, Г. Н. Винчелл, Оптические свойства искусственных минералов, Изд. «Мир», М., 1967, стр. 252, 343.