

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123.31:546.786'33:546.264'33:532.773

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА
НАСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ
 $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ ПРИ 30°

З. Г. ҚАРОВ, Р. Х. УРУСОВА, А. А. ҚЯРОВ, Ф. Г. ПАЯН и И. Ю. ХОЧУЕВ

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
Ереванский государственный университет

Поступило 3 IV 1989

Изучена растворимость в системе $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 30°. Показано, что в системе не образуются химические соединения и твердые растворы, но при увеличении содержания вольфрамата натрия в насыщенном растворе карбоната натрия происходит дегидратация декагидрата карбоната натрия с превращением в $\beta\text{—Na}_2\text{CO}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Определены плотность, динамическая вязкость и удельная электропроводность насыщенных растворов системы, рассчитаны изотермы мольного объема, кинематической вязкости, ионной силы, эквивалентной и приведенной электропроводности, а также кажущегося мольного объема суммы солей в растворах. Отмечается четко выраженная корреляция в изменениях этих свойств и растворимости в системе.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 3.

В связи с необходимостью создания прочной научной основы технологии регенерации соды из автоклавных растворов методом дробной кристаллизации в последнее время все больший практический интерес проявляется к исследованию политермы растворимости и свойств насыщенных растворов в системе $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$.

Пиллотон и Кроули [1] впервые изучили низкотемпературную область (от 20° до —8°) политермы растворимости и плотность насыщенных растворов в этой системе. На основе результатов этих исследований Пиллотон предложил способ извлечения соды из растворов, содержащих вольфрамат, молибдат и другие соли натрия.

С целью выявления ранее не известных и потому нереализованных возможностей значительного повышения эффективности известных способов и разработки новых способов извлечения соды из растворов нами проводится исследование политермы растворимости и свойств насыщенных растворов в системе $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ в широких интервалах состава и температуры (от —8° до 110°). Изучены изотермы растворимости и свойств насыщенных растворов в системе при 25, 40, 75 и 100° [2, 3], в результате чего выявлена пограничная (эвтоническая) кривая вторичной кристаллизации кристаллогидратов карбоната и молибдата натрия. Однако для установления границ областей кристаллизаций кристаллогидратов карбоната натрия в системе необходимо изучить фазовое равновесие в этой системе при других температурах, в особенно важных для практики пределах 5—35°, в частности при 30°.

Экспериментальная часть

Для исследования системы в качестве исходных веществ брались дважды перекристаллизованные карбонат и вольфрамат натрия марки «Х.Ч.» и дважды дистиллированная вода. Исследование растворимости в системе, анализ жидкой фазы и «остатков», определение свойств насыщенных растворов и состава твердых фаз системы проводились по методике [2, 3]. Полное равновесие в системе достигалось в зависимости от состава через 8—26 ч непрерывного перемешивания растворов с осадками.

Результаты исследования растворимости в системе, представленные в табл. 1 и на рис. 1, показывают, что в этой эвтонического типа системе происходит частичная дегидратация декагидрата карбоната натрия и его превращение в β - $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при увеличении содержания вольфрамата натрия в насыщенном растворе карбоната натрия до 10,25 и более масс. % Na_2WO_4 .

Растворимость в системе Na_2WO_4 — Na_2CO_3 — H_2O при 25°

Таблица 1'

| № п/п точка | Состав жидкой фазы, масс. % | | Состав «остатка», масс. % | | Твердая фаза |
|----------------|-----------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|--|
| | Na_2CO_3 | Na_2WO_4 | Na_2CO_3 | Na_2WO_4 | |
| 1 | 28,44 | — | 36,2 | — | $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ |
| 2 | 27,42 | 3,18 | 32,42 | 1,53 | то же |
| 3 | 27,19 | 4,22 | 33,23 | 1,85 | . |
| 4 | 26,80 | 5,09 | 36,07 | 0,36 | . |
| 5 | 26,22 | 7,13 | 30,70 | 4,12 | . |
| 6 | 25,76 | 7,87 | 32,37 | 3,15 | . |
| 7 | 25,38 | 9,39 | 34,50 | 2,02 | . |
| 8 | 25,20 | 10,25 | 34,44 | 4,47 | $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \beta\text{-Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ |
| 9 | 24,54 | 11,63 | 37,64 | 4,46 | $\beta\text{-Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ |
| 10 | 23,66 | 13,49 | 40,45 | 3,20 | то же |
| 11 | 23,23 | 14,31 | 39,00 | 4,26 | . |
| 12 | 22,84 | 15,16 | 37,75 | 5,31 | . |
| 13 | 22,14 | 17,25 | 37,45 | 11,21 | $\beta\text{-Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| 14 | 21,99 | 17,38 | 31,21 | 21,78 | то же |
| 15 | 21,84 | 17,51 | 14,66 | 55,57 | . |
| 16 | 18,79 | 21,06 | 3,43 | 76,68 | $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| 17 | 17,47 | 22,70 | 2,40 | 79,29 | . |
| 18 | 13,95 | 26,68 | 3,71 | 72,05 | . |
| 19 | 8,58 | 32,89 | 1,25 | 80,16 | . |
| 20 | 5,08 | 37,00 | 0,62 | 82,79 | . |
| 21 | — | 42,88 | — | 82,35 | . |

В соответствии с числом образующихся в системе твердых фаз ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\beta\text{-Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) изотерма растворимости (рис. 1) делится переходной точкой (Р) и эвтонической.



точкой (Е) на три ветви (АР, РЕ и ЕВ), представляющие слабо отклоняющиеся (особенно ветви АР и ЕВ) от прямых линий.

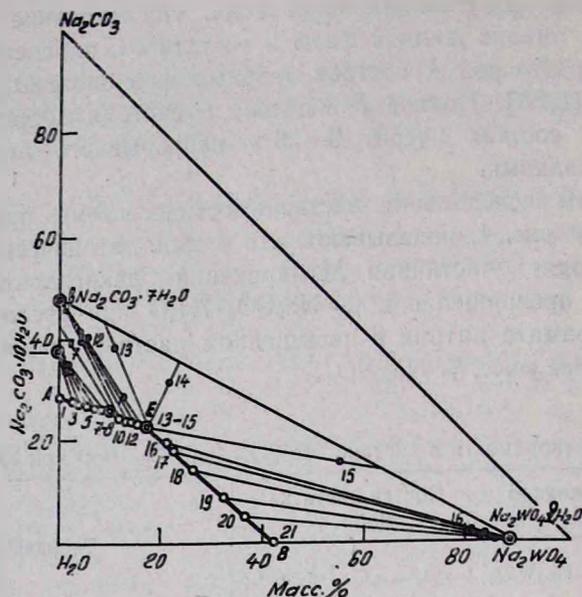


Рис. 1. Изотерма (30°) растворимости в системе $\text{Na}_2\text{WO}_4-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$.

Положение переходной точки Р (25, 20 масс. % Na_2CO_3 и 10,25 масс. % Na_2WO_4) на изотерме растворимости системы определено по результатам химического анализа жидкой фазы и «остатка» одного состава системы и по точке пересечения ветвей АР и РЕ изотермы растворимости, подтверждено микрофотографическим исследованием структуры твердых фаз (ромбические кристаллы $\beta\text{-Na}_2\text{CO}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и моноклинные $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$). В эвтонике (21,99 масс. % Na_2CO_3 и 17,38 масс. % Na_2WO_4) не происходит ликвации твердых фаз по плотности, как это наблюдалось при 25° [2]. Положение эвтонической точки на изотерме растворимости (более близкое расположение к Na_2CO_3) показывает, что карбонат натрия обладает значительно большим высаливающим действием, чем вольфрамат натрия. Это можно объяснить тем, что CO_3^{2-} , обладая большей, чем ионы WO_4^{2-} , склонностью к гидратации, значительно более прочно связываются с молекулами воды ближайшего окружения, поэтому внедрение их в насыщенный раствор вольфрамата натрия приводит к усилению взаимодействия между ионами Na^+ и WO_4^{2-} вследствие возникающего дефицита молекул воды ближайшего окружения и, следовательно, к уменьшению растворимости Na_2WO_4 . С другой стороны, присутствие ионов WO_4^{2-} , их конкурирующее влияние, в свою очередь, приводят к уменьшению устойчивости гидратированных ионов CO_3^{2-} .

Вследствие этого, в присутствии 10,25 и более масс. % Na_2WO_4 в насыщенном растворе системы при 30° твердая фаза $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ становится неустойчивой и переходит в менее гидратированный

β — $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, тогда как в отсутствие Na_2WO_4 в чистом насыщенном водном растворе карбоната натрия такое превращение происходит только при $35,2^\circ$.

Экспериментально определены плотность (ρ_s), динамическая вязкость (η) и удельная электропроводность (χ) насыщенных растворов системы. На основе полученных при этом данных рассчитаны мольный объем (V_s), кинематическая вязкость (ν), ионная сила (I), эквивалентная (I') и приведенная ($I\chi$) электропроводность растворов и кажущийся мольный объем суммы солей ($V_{\Sigma c. s.}$) в этих растворах. Кроме того, для определения характера и степени взаимодействия солевых компонентов в насыщенных растворах системы нами рассчитаны путем аддитивного сложения соответствующих парциальных величин плотность (ρ_p), мольный объем (V_p) растворов и кажущийся мольный объем суммы солей ($V_{\Sigma c. p.}$) в этих растворах (табл. 2, рис. 2). Как показывают эти данные, все перечисленные свойства насыщенных растворов системы вполне закономерно отражают характер взаимодействия компонентов в системе, установленной методом растворимости,

Более симпатно с растворимостью в системе изменяются плотность и мольный объем насыщенных растворов. Величина этих свойств увеличивается последовательно по мере увеличения содержания Na_2WO_4 в насыщенных растворах. В области кристаллизации $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ эти свойства не отклоняются от аддитивности. Это указывает на то, что структура исходного насыщенного раствора Na_2CO_3 не изменяется заметно при увеличении в нем содержания Na_2WO_4 до переходной точки. За переходной точкой экспериментальные изотермы плотности (ρ_s), мольного объема (V_s) и кажущегося мольного объема суммы солей ($V_{\Sigma c. s.}$) значительно отклоняются от рассчитанных по правилу смещения соответствующих изотерм этих свойств (ρ_p , V_p и $V_{\Sigma c. p.}$). Наибольшее отклонение (0,65%) этих свойств от аддитивности достигается в эвтектическом растворе. Такое значительное (отрицательное для плотности и положительное для мольного объема) отклонение этих свойств от аддитивности можно объяснить сильным взаимно-разрыхляющим действием Na_2CO_3 и Na_2WO_4 на структуру их насыщенных растворов. Наиболее плотной структурой обладает насыщенный раствор Na_2CO_3 , что подтверждается значительно большим значением вязкости этого раствора ($6,66 \text{ н.с/м}^2$), чем вязкость насыщенного раствора Na_2WO_4 ($2,8 \text{ н.с/м}^2$). Также сильно различается ионная сила этих растворов.

Вязкость и приведенная электропроводность изменяются в соответствии с изменением ионной силы растворов. Изотермы этих свойств однотипны. Противоположно этим свойствам изменяются удельная и приведенная электропроводность, на характер изменения которых доминирующее влияние оказывает вязкость растворов. После исправления на вязкость изотерма (приведенной) электропроводности становится аналогичной изотерме ионной силы.

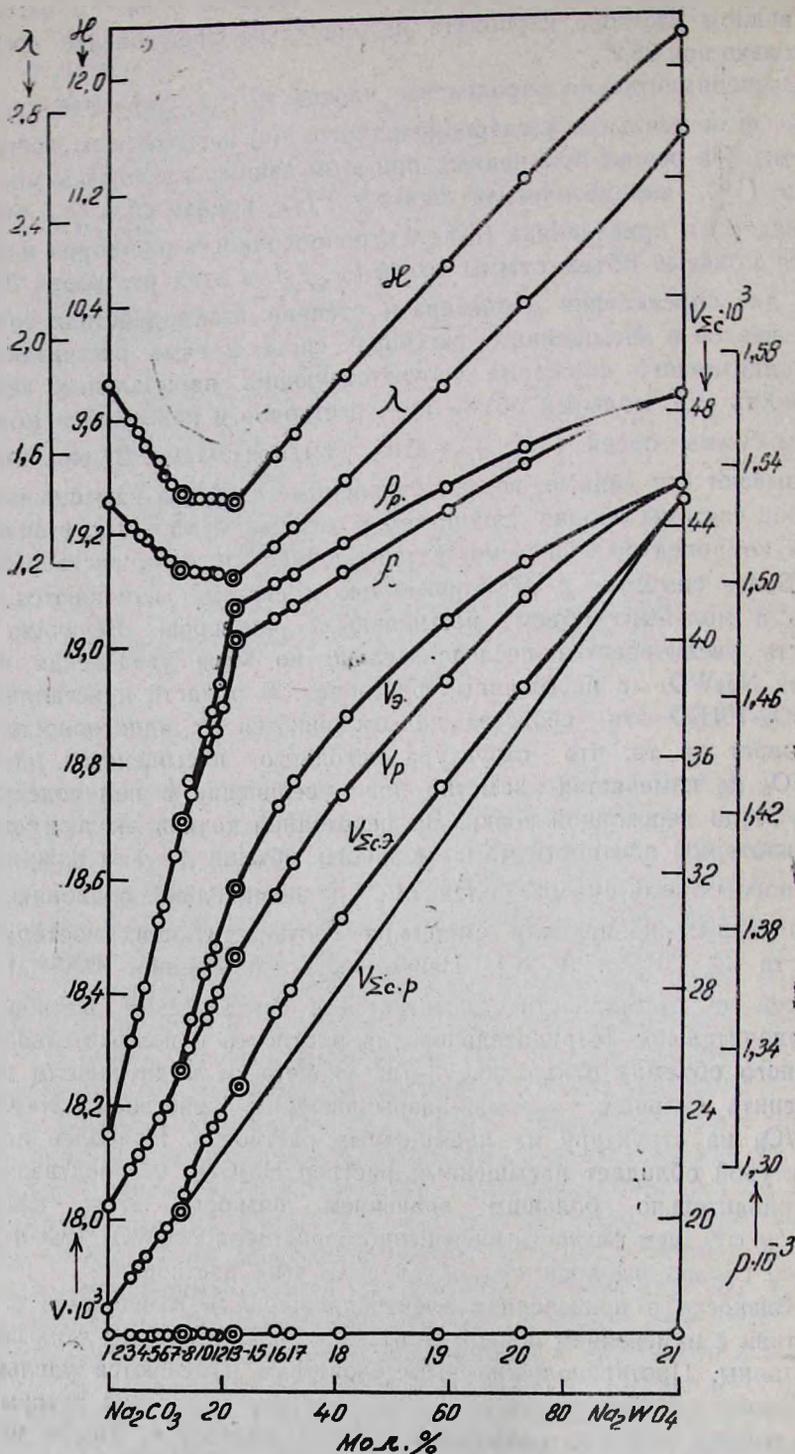


Рис. 2. Изотермы (30°) плотности (ρ , и ρ_p), молярного объема (V_g и V_p), удельной (λ) и эквивалентной (\mathcal{H}) электропроводности насыщенных растворов и кажущегося молярного объема суммы солей ($V_{\Sigma c.э}$ и $V_{\Sigma c.р}$), в этих растворах системы $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$.

Свойства насыщенных растворов в системе $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 30°

| Номер точки | Состав солевой массы раствора, мол. % | | Свойства | | | | | | | | | | |
|-------------|---------------------------------------|--------------------------|---|---|---|---|---|--|--|--|---|---|--------|
| | Na_2CO_3 | Na_2WO_4 | $\rho_3 \cdot 10^{-3}$ кг/м ³ | $\rho_p \cdot 10^{-3}$ кг/м ³ | $V_3 \cdot 10^3$ м ³ /кмоль | $V_p \cdot 10^3$ м ³ /кмоль | $V_{\text{с.э.}} \cdot 10^3$ м ³ /кмоль | $\gamma \cdot 10^3$ н.с./м ² | $\gamma \cdot 10^4$ м ² /с | α о.м ⁻¹ ·м ⁻¹ | $\frac{\lambda_1}{\text{о.м}^{-1} \cdot \text{м}^2}$ кг·экав | $\frac{\lambda \eta \cdot 10^3}{\text{о.м}^{-1} \cdot \text{н.с}}$ кг·экав | J |
| 1 | 100,0 | — | 1,3088 | 1,3088 | 18,018 | 18,018 | 16,895 | 6,66 | 5,09 | 9,86 | 1,404 | 9,35 | 10,536 |
| 2 | 95,98 | 4,02 | 1,3414 | 1,3412 | 18,087 | 18,089 | 17,978 | 7,13 | 5,32 | 9,58 | 1,325 | 9,45 | 10,846 |
| 3 | 94,68 | 5,32 | 1,3524 | 1,3522 | 19,111 | 18,114 | 18,345 | 7,27 | 5,38 | 9,51 | 1,302 | 9,47 | 10,953 |
| 4 | 93,59 | 6,41 | 1,3614 | 1,3612 | 18,133 | 18,134 | 18,676 | 7,46 | 5,48 | 9,44 | 1,283 | 9,52 | 11,035 |
| 5 | 91,07 | 8,93 | 1,3849 | 1,388 | 18,182 | 18,184 | 19,384 | 7,75 | 5,60 | 9,30 | 1,236 | 9,58 | 11,286 |
| 6 | 90,17 | 9,93 | 1,3899 | 1,389 | 18,197 | 18,202 | 19,597 | 7,88 | 5,67 | 9,24 | 1,232 | 9,62 | 11,251 |
| 7 | 88,23 | 11,77 | 1,4082 | 1,4084 | 18,245 | 18,241 | 20,255 | 8,11 | 5,76 | 9,14 | 1,196 | 9,66 | 11,466 |
| 8 | 87,21 | 12,79 | 1,4199 | 1,4205 | 18,266 | 18,263 | 20,522 | 8,22 | 5,79 | 9,11 | 1,177 | 9,67 | 11,614 |
| 9 | 85,40 | 14,60 | 1,4289 | 1,4326 | 18,318 | 18,300 | 21,669 | 8,41 | 5,89 | 9,06 | 1,169 | 9,83 | 11,622 |
| 10 | 82,94 | 17,05 | 1,4436 | 1,4501 | 18,434 | 18,351 | 22,837 | 8,64 | 5,99 | 9,04 | 1,163 | 10,05 | 11,656 |
| 11 | 81,82 | 18,18 | 1,4510 | 1,4572 | 18,452 | 18,374 | 23,089 | 8,71 | 6,00 | 9,03 | 1,162 | 10,15 | 11,661 |
| 12 | 80,68 | 19,32 | 1,4595 | 1,4676 | 18,475 | 18,399 | 23,384 | 8,83 | 6,05 | 9,03 | 1,158 | 10,25 | 11,695 |
| 13 | 78,06 | 21,94 | 1,4818 | 1,4915 | 18,581 | 18,460 | 24,703 | 9,20 | 6,21 | 9,02 | 1,137 | 10,46 | 11,896 |
| 14 | 77,82 | 22,18 | 1,4816 | 1,4926 | 18,583 | 18,463 | 24,752 | 9,22 | 6,22 | 9,01 | 1,140 | 10,51 | 11,831 |
| 15 | 77,77 | 22,43 | 1,4818 | 1,4908 | 18,580 | 18,467 | 24,733 | 9,21 | 6,22 | 9,01 | 1,144 | 10,53 | 11,800 |
| 16 | 71,21 | 28,79 | 1,4890 | 1,5008 | 18,719 | 18,572 | 27,098 | 8,01 | 5,38 | 9,34 | 1,260 | 10,09 | 11,121 |
| 17 | 66,09 | 31,91 | 1,4953 | 1,5052 | 18,769 | 18,622 | 28,026 | 7,41 | 4,956 | 9,48 | 1,309 | 9,70 | 10,860 |
| 18 | 59,18 | 40,82 | 1,5058 | 1,5166 | 18,877 | 18,743 | 30,444 | 6,05 | 4,018 | 9,91 | 1,479 | 8,95 | 10,018 |
| 19 | 41,97 | 58,03 | 1,5260 | 1,5340 | 18,010 | 18,940 | 34,968 | 4,48 | 2,936 | 10,62 | 1,804 | 8,08 | 8,830 |
| 20 | 27,57 | 72,43 | 1,5419 | 1,5469 | 19,138 | 19,076 | 38,434 | 3,71 | 2,446 | 11,22 | 2,093 | 7,76 | 8,042 |
| 21 | — | 100,0 | 1,5641 | 1,5641 | 19,277 | 19,277 | 44,981 | 2,85 | 1,829 | 12,23 | 2,679 | 7,66 | 6,842 |

$\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ ՖԱԶԱՅԻՆ
ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇՈՒՄՅՈՒՆԸ ԵՎ ՀԱԳԵՑԱՍ ԼՈՒՍՈՒՑՔՆԵՐԻ ՈՐՈՇ
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ 30° ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Զ. Գ. ԿԱՐՈՎ, Ռ. Խ. ՈՒՐՈՒՍՈՎԱ, Ա. Ա. ԿՅԱՐՈՎ, Ֆ. Գ. ՓԱՅԱՆ Ե Ի. ՅՈՒ. ԽՈՉՈՒՅԵՎ

Իզոթերմիկ հազեցման եղանակով առաջին անգամ ուսումնասիրված է լուծելիությունը նատրիումի վոլֆրամատ—նատրիումի կարբոնատ—ջուր համակարգում 30° ջերմաստիճանային պայմաններում: Յույց է տրված, որ համակարգում չեն առաջանում քիմիական միացություններ ու պինդ լուծույթներ, իսկ նատրիումի կարբոնատի հազեցած լուծույթում նատրիումի վոլֆրամատի քանակի ավելացումը բերում է նատրիումի կարբոնատի դեկահիդրատի դեհիդրատացման: Համակարգի պինդ ֆազերն են հանդիսանում $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\beta\text{-Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ և $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

Որոշված են սիստեմի հազեցած լուծույթների խտությունը, դինամիկական մածուցիկությունը և տեսակարար էլեկտրահաղորդականությունը: Ստացված տվյալների հիման վրա հաշվված են լուծույթների մոլյար ծավալների իզոթերմերը, կինետիկական մածոցիկությունը, իոնական ուժերը, էկվիվալենտ և բերված էլեկտրահաղորդականությունները, ինչպես նաև լուծույթներում աղերի թվացող զումարային մոլային ծավալները: Նշված է համակարգի լուծույթների ու լուծելիության հատկությունների փոփոխությունների պարզ արտահայտված կորելյացիան:

THE PHASE EQUILIBRIUM AND SOME PROPERTIES OF THE
SATURATED SOLUTIONS IN $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$
SYSTEM AT 30°

Z. G. KAROV, R. Kh. URUSOVA, A. A. KYAROV, F. G. PAYAN
and I. Yu. KHOCHUYEV

The solubility in $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ system at 30° has been studied. It has been shown that neither the chemical compounds nor solid solutions form in the system, but on the increase of Na_2WO_4 content in the saturated solution of sodium carbonate the dehydration of $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ takes place resulting in the formation of $\beta\text{-Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ density, characteristic viscosity and specific electroconductivity of the saturated solution of the system have been determined, and the calculations of isotherms of the mole volums as well as those of kinematic viscosity of ion power, of equivalent and reduced electroconductivity and of seemed mole volume of the salts assemblage have been carried out. The clear correlation of the changes of those properties and the solubility in the system has been observed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Pilloton R. L., Crawley G. E. — J. Electrochem. Soc., 1960, v. 107, № 7, p. 122.
2. Каров З. Г., Семенова С. Б., Чеужева Т. Н. — Химия и технология молибдена и вольфрама. Нальчик, 1971, вып. 1, с. 178.
3. Каров З. Г., Кяров А. А., Шаков З. М., Жилова С. Б. — Химия и технология молибдена и вольфрама. Нальчик, 1983, с. 94.