

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

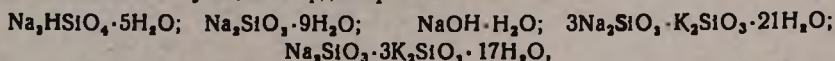
УДК 541.123.6+546.284+546.32+546.33

Диаграмма растворимости четверной взаимной системы  
 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ — $\text{K}_2\text{SiO}_3$ — $\text{NaOH}$ — $\text{KOH}$ — $\text{H}_2\text{O}$ . II.

Г. Г. Бабаян, А. П. Гюнашян, Э. Б. Оганесян и Э. А. Саямян

Изучена растворимость в системе  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ — $\text{KOH}$ — $\text{H}_2\text{O}$  при 15°C. Установлено, что в пределах концентрации 4,63%, вес.  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  происходит кристаллизация  $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Выделение  $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  происходит до 36,5% вес.  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ . Эвтоническая точка совместной кристаллизации  $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , найденная экстраполяцией, равна примерно 7,0%,  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  и 43,0%  $\text{KOH}$ .

В результате исследования диаграммы растворимости четверной взаимной системы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ — $\text{K}_2\text{SiO}_3$ — $\text{NaOH}$ — $\text{KOH}$ — $\text{H}_2\text{O}$  при 15°C показано, что в системе происходит выделение следующих твердых фаз:



твердых растворов между  $\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ — $\text{T}_1$ , твердых растворов между  $3\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot\text{K}_2\text{SiO}_3\cdot 21\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3\cdot 17\text{H}_2\text{O}$  с одной стороны, и  $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , с другой— $\text{T}_2$ ,  $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Поле кристаллизации силиката калия отсутствует. Установлено существование новых устойчивых химических соединений состава:  $3\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot\text{K}_2\text{SiO}_3\cdot 21\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ . Дробной кристаллизацией можно последовательно, в зависимости от исходного щелочного  $\text{NaOH}/\text{KOH}$  модуля, производить осаждение  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \rightarrow 3\text{Na}_2\text{SO}_3\cdot\text{K}_2\text{SiO}_3\cdot 21\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{T}_1$ — $\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3\cdot 17\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{T}_2$ — $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

Произведено кристаллооптическое исследование осадков, показаны их индивидуальность и отличие от исходных фаз.

Четверная взаимная система  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ — $\text{K}_2\text{SiO}_3$ — $\text{NaOH}$ — $\text{KOH}$ — $\text{H}_2\text{O}$  складывается из следующих трехкомпонентных систем:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ — $\text{K}_2\text{SiO}_3$ — $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ — $\text{KOH}$ — $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ — $\text{NaOH}$ — $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NaOH}$ — $\text{KOH}$ — $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ — $\text{KOH}$ — $\text{H}_2\text{O}$ . Для выяснения поведения отдельных составляющих раствора на процесс выделения твердых фаз и определения эвтонических точек нами были исследованы изотермы растворимости трехкомпонентных систем:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ — $\text{K}_2\text{SiO}_3$ — $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ — $\text{KOH}$ — $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaOH}$ — $\text{KOH}$ — $\text{H}_2\text{O}$  [1, 2, 3].

В литературе имеются данные по растворимости в системе  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ — $\text{NaOH}$ — $\text{H}_2\text{O}$  [4].

В данной работе приводятся изотермы растворимости трехкомпонентной системы  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ — $\text{KOH}$ — $\text{H}_2\text{O}$  и четверной взаимной системы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ — $\text{K}_2\text{SiO}_3$ — $\text{NaOH}$ — $\text{KOH}$ — $\text{H}_2\text{O}$  при 15°C.

Диаграмма растворимости системы  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ — $\text{KOH}$ — $\text{H}_2\text{O}$  при 15°C. Исследование велось методом установления равновесия исходного

пересыщенного раствора, которое достигалось в течение 5—6 суток в термостате при постоянной температуре 15°. Составы твердых фаз устанавливались методом „остатков“ Шрейнемакерса. На основании полученных данных была построена изотерма растворимости  $K_2SiO_3$ — $KOH$ — $H_2O$ .

Данная система (табл. 1) характеризуется наличием двух полей кристаллизации, отвечающих выделению моногидрата и дигидрата едкого кали, причем, поле кристаллизации моногидрата занимает значительную часть концентрационного треугольника. Когда концентрация раствора достигает 36,5%  $K_2SiO_3$ , то кристаллизация  $KOH \cdot H_2O$  прекращается. Дальнейшее повышение содержания силиката калия сказывается на кристаллизационной способности раствора, однако, выделение в твердую фазу силиката калия не наблюдается. Характер термических эффектов осадков из полей кристаллизации  $KOH \cdot H_2O$  и  $KOH \cdot 2H_2O$  хорошо совпадает с ранее описанными в системе  $NaOH$ — $KOH$ — $H_2O$  [2]. Эвтоническая точка совместной кристаллизации  $KOH \cdot H_2O$  и  $KOH \cdot 2H_2O$ , найденная путем экстраполяции, равна примерно 7,0%  $K_2SiO_3$  и 43,0%  $KOH$ .

Таблица 1

Данные по растворимости системы  $KOH$ — $K_2SiO_3$ — $H_2O$  при 15°C

Исходный раствор в г			Состав фильтрата в вес. %		Состав осадка в вес. %			Донная фаза
KOH	$K_2SiO_3$	$H_2O$	KOH	$K_2SiO_3$	KOH	$K_2SiO_3$	$H_2O$	
60	1	35	49,60	0,98	56,7	0,49	42,81	KOH·2H <sub>2</sub> O
60	5	35	45,66	4,63	56,07	1,44	42,49	
60	10	30	39,10	10,38	52,5	6,70	40,80	KOH·H <sub>2</sub> O
60	15	30	36,20	14,12	47,02	10,50	42,48	
60	16	30	34,10	17,40	49,24	11,00	39,76	KOH·H <sub>2</sub> O
60	20	25	32,30	21,20	43,59	15,10	41,31	
60	30	25	31,02	22,80	46,60	15,00	38,40	
60	45	20	30,94	28,48	54,66	12,23	33,11	
60	50	20	30,30	32,64	51,15	16,78	32,07	
60	60	20	28,68	36,50	42,7	24,30	33,0	

*Диаграмма растворимости четверной взаимной системы.*

$Na_2SiO_3$ — $K_2SiO_3$ — $NaOH$ — $KOH$ — $H_2O$  при 15°. Исходя из полученных нами данных по тройным системам, мы приступили к исследованию четверной системы; при этом столкнулись, с одной стороны, с экспериментальными трудностями, обусловленными тем, что наибольшее число фаз на диаграмме сосредоточено в области концентрированных щелочных растворов и, с другой стороны — сложностью фазового состава системы.

Выделяющиеся твердые осадки плохо отделялись от маточника, Поэтому, помимо указанных методов, для идентификации твердых фаз был применен метод остатков.

Полученные данные сведены в таблицу 2, в которой дан пересчет на солевой состав (сделанный по принципу преимущественного

Таблица 2

Данные по растворимости системы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—KOH—H}_2\text{O}$  при  $15^\circ\text{C}$ 

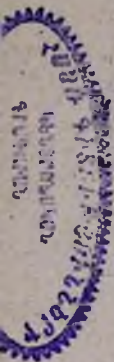
№ п/п	Состав фильтрата											Влажность по разности	Состав твердой фазы
	Анализ фильтрата в весовых процентах						Состав осадка в %						
	NaOH	KOH	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	47,73	—	0,13	0,27	—	47,56	—	52,17	17,07	28,85	—	54,08	$\text{Na}_2\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
2	34,06	—	1,04	2,11	—	32,67	—	65,28	17,52	29,12	—	53,36	$\text{Na}_2\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
3	25,28	3,05	1,03	2,08	—	18,00	3,05	76,87	9,01	35,00	5,70	50,20	$\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{T}_1$
4	30,51	10,97	1,94	3,94	—	27,93	10,97	57,16	8,65	34,76	8,66	47,93	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{T}_1$
5	35,29	13,15	1,99	4,04	—	32,65	13,15	50,16	20,62	40,28	6,09	33,01	.
6	14,46	8,95	1,09	2,21	—	13,02	8,15	76,62	12,50	18,43	3,06	63,94	.
7	14,85	9,68	1,08	2,20	—	13,40	9,68	74,72	13,10	18,65	4,65	65,40	.
8	13,43	8,61	1,09	2,21	—	11,90	8,68	77,21	13,68	16,40	3,65	67,45	.
9	13,70	9,03	1,08	2,15	—	12,26	9,30	76,29	14,51	17,65	3,70	65,97	.
10	13,77	9,50	1,34	2,74	—	11,97	9,62	75,66	12,10	17,02	3,59	65,59	.
11	12,75	8,40	1,34	2,72	—	10,97	8,40	77,81	11,70	17,78	2,68	66,37	.
12	12,70	9,68	1,34	2,70	—	10,90	9,68	76,72	14,00	15,63	4,60	68,07	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{T}_1 + 3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$
13	13,45	10,56	1,36	1,97	—	11,72	10,56	75,75	21,10	15,90	4,67	67,33	.
14	10,04	9,95	1,72	3,51	—	7,76	9,97	78,76	20,80	16,10	3,40	59,70	.
15	9,61	12,20	2,87	5,82	—	5,78	12,39	76,01	15,50	16,30	4,73	63,47	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$
16	9,30	12,84	3,52	5,55	—	6,68	12,90	74,87	16,50	18,07	3,15	62,29	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$
17	9,75	13,95	3,96	9,01	—	4,46	13,93	74,60	13,00	21,09	3,00	62,91	.
18	7,76	14,05	4,33	8,80	—	2,03	14,03	75,14	15,60	13,09	3,90	67,41	.
19	6,78	11,95	4,92	10,00	—	2,65	16,70	70,65	15,32	16,90	4,86	62,53	.
20	8,54	16,83	4,12	10,41	—	1,71	16,80	71,07	17,80	17,80	3,31	61,09	.
21	6,35	13,48	5,38	9,70	1,54	—	13,36	77,00	18,20	16,70	3,30	61,80	.
22	7,21	18,00	6,44	10,41	4,11	—	14,80	70,68	17,04	16,40	4,85	61,76	.
23	6,68	19,58	8,48	—	21,70	6,68	3,85	67,77	18,00	18,18	5,58	58,24	.
24	6,60	20,10	10,00	—	25,60	6,60	4,54	66,26	18,20	15,27	5,21	61,32	.
25	17,80	18,10	2,30	4,63	—	14,80	18,10	62,47	26,40	20,70	12,15	40,25	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$

ЛА-6663

Продолжение таблицы 2

Армянский химический журнал, XIX, 3-2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
26	24,30	24,59	3,33	6,70	—	14,50	19,80	59,00	27,20	21,40	11,00	41,00	$T_1 \cdot 3Na_2SiO_3 \cdot K_2SiO_3 \cdot 21H_2O$
27	13,65	18,62	2,65	5,37	—	10,13	18,62	65,88	13,9	12,00	14,60	59,50	.
28	16,90	25,60	2,20	4,44	—	14,00	25,60	55,94	21,50	16,00	17,19	44,13	.
29	18,23	25,15	4,58	9,30	—	12,15	25,15	53,40	17,20	12,19	21,51	49,10	.
30	11,10	18,50	3,50	7,20	—	6,45	18,50	67,85	18,20	23,30	20,40	48,10	$T_1 + 3Na_2SiO_3 \cdot K_2SiO_3 \cdot 21H_2O + Na_2SiO_3 \cdot 3K_2SiO_3 \cdot 17H_2O$
31	9,69	22,04	3,21	6,51	—	5,43	22,04	66,02					$T_1 + Na_2SiO_3 \cdot 3K_2SiO_3 \cdot 17H_2O$
32	11,82	31,33	7,16	14,53	—	2,18	31,33	51,96					.
33	13,28	34,75	10,53	—	26,96	13,28	14,70	45,06	13,31	9,30	33,30	44,19	.
34	9,23	34,87	11,10	—	28,41	9,23	14,27	47,09	14,40	10,82	35,40	39,38	.
35	5,40	22,50	10,10	—	25,85	5,40	3,76	64,99	17,00	14,27	7,30	61,43	.
36	58,30	28,00	7,20	14,61	—	8,76	28,00	48,63	20,00	13,10	35,00	31,90	$3Na_2SiO_3 \cdot K_2SiO_3 \cdot 21H_2O + Na_2SiO_3 \cdot 3K_2SiO_3 \cdot 17H_2O$
37	12,20	25,50	6,00	12,18	—	4,23	25,50	58,09	20,25	23,31	13,21	43,23	.
38	47,44	6,51	3,51	7,12	—	42,82	6,51	43,54	2,42	44,69	4,15	48,74	$NaOH \cdot H_2O + T_1$
39	40,52	6,88	1,01	2,32	—	38,83	6,88	51,97	8,93	36,00	5,16	49,91	.
40	42,37	7,86	0,98	1,99	—	41,36	7,86	48,79	0,60	45,10	2,99	51,31	.
41	36,78	14,52	0,85	1,73	—	35,64	14,54	48,09	24,30	43,11	4,31	28,35	.
42	35,48	17,66	0,69	1,40	—	34,56	17,66	46,38	6,52	48,34	3,20	41,94	.
43	35,29	13,15	1,99	4,04	—	32,65	13,15	50,16	20,62	40,18	6,09	33,01	.
44	35,61	18,66	1,09	2,40	—	34,28	18,43	43,18	0,13	49,11	1,52	49,24	.
45	39,66	17,09	1,69	1,40	—	32,74	17,09	48,77	1,98	48,76	3,95	45,69	.
46	29,16	22,28	1,02	2,07	—	27,80	22,28	47,85	6,52	47,9	3,19	42,39	.
47	24,51	27,35	0,28	—	0,70	24,51	26,83	47,96	15,26	18,75	29,24	36,25	.
48	23,08	29,19	0,26	—	0,66	23,08	28,70	47,56	15,87	14,23	32,20	37,70	.
49	24,70	32,40	0,66	—	1,69	24,70	31,37	42,24	2,71	15,50	42,20	39,59	.
50	13,60	18,52	8,90	—	2,28	13,60	1,98	61,61	18,00	17,30	6,50	58,20	$NaOH \cdot H_2O + T_1$
51	23,70	34,00	0,87	—	2,23	23,70	32,64	41,43	2,60	45,00	15,0	37,40	$NaOH \cdot H_2O + T_1 + T_2$
52	24,80	36,14	0,68	—	1,72	24,80	35,08	39,12	2,68	13,80	38,30	45,22	$T_1 + T_2$
53	19,50	39,80	1,56	—	1,43	19,50	38,93	40,14	2,68	13,80	38,30	45,22	$T_1 + KOH \cdot H_2O + T_2$
54	14,61	35,26	1,00	—	2,56	14,61	33,40	49,43	16,0	10,01	40,76	33,23	$T_1 + KOH \cdot H_2O$
55	14,62	39,27	1,06	—	2,71	24,62	37,31	45,36	14,3	11,87	33,39	40,40	.
56	1,57	50,75	0,37	—	0,95	1,57	49,17	48,31	1,18	—	24,00	74,82	.
57	0,36	49,05	1,60	—	4,10	0,36	46,53	49,01	3,10	—	24,00	72,90	$T_1 + KOH \cdot H_2O + KOH \cdot 2H_2O$



Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
58	3,20	36,60	5,74	—	14,7	3,20	25,95	56,16	18,5	8,00	26,20	47,24	T <sub>1</sub> +KOH·2H <sub>2</sub> O
59	3,44	39,89	13,25	—	33,92	3,44	19,22	43,42	15,30	4,80	37,20	42,70	
60	2,10	21,15	9,75	—	24,96	2,10	5,94	67,00	14,50	2,21	19,60	63,69	KOH·H <sub>2</sub> O KOH·2H <sub>2</sub> O
61	—	50,20	0,37	—	0,97	—	49,50	49,53	0,19	—	47,93	51,88	
62	—	49,03	1,80	—	4,60	—	45,68	49,72	0,56	—	48,00	51,44	Na <sub>2</sub> HSiO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O NaOH·H <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> HSiO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O+T <sub>1</sub>
63	—	46,60	4,04	—	10,34	—	39,10	50,56	2,18	—	47,50	50,32	
64	—	51,60	3,68	—	12,85	—	42,28	45,87	4,26	—	46,80	49,94	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> HSiO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O+T <sub>1</sub>
65	—	51,17	6,80	—	17,40	—	38,56	44,04	4,46	—	43,93	51,91	
66	40,87	1,55	2,30	4,70	—	37,79	1,55	55,96	16,69	—	20,97	62,34	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> HSiO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O+T <sub>1</sub>
67	21,54	1,18	0,80	1,61	—	20,49	0,18	76,72	19,42	—	20,60	59,08	
68	21,34	4,05	1,30	2,62	—	19,58	3,45	74,29	15,51	—	21,80	62,69	

Таблица 3

№ п/п	В весовых процентах												Состав осадка
	Состав фильтрата						Состав осадков в %						
	NaOH	KOH	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	
1	15,17	31,28	13,80	—	35,33	15,71	4,66	44,24	13,04	24,06	21,98	40,82	Na <sub>2</sub> O·1,2K <sub>2</sub> O·1,74SiO <sub>2</sub> ·11H <sub>2</sub> O
2	18,3	28,0	7,2	14,61	—	8,76	28,01	48,63	10,16	29,40	20,0	40,4	Na <sub>2</sub> O·1,8K <sub>2</sub> O·2,03SiO <sub>2</sub> ·14H <sub>2</sub> O
3	12,2	25,5	6,0	12,18	—	4,23	25,51	58,09	18,07	11,1	20,25	50,0	K <sub>2</sub> O·3,3Na <sub>2</sub> O·2,87SiO <sub>2</sub> ·24H <sub>2</sub> O
4	17,20	12,90	3,0	6,09	—	13,2	12,90	67,80	20,0	13,5	25,06	40,54	1,36K <sub>2</sub> O·11Na <sub>2</sub> O·1,6SiO <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O
5	3,9	26,4	3,9	5,83	2,79	—	24,37	67,01	8,68	22,53	18,28	50,51	Na <sub>2</sub> O·1,7K <sub>2</sub> O·2,4SiO <sub>2</sub> ·20H <sub>2</sub> O
6	16,9	25,6	2,2	4,46	—	14,0	25,6	55,94	12,9	22,9	17,5	1,67	Na <sub>2</sub> O·1,6K <sub>2</sub> O·1,4SiO <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O

связывания ионов в менее растворимые соли и носящий поэтому условный характер) и состав в ионных процентах.

Исследование велось методом добавления к растворам, насыщенным двумя компонентами, третьего компонента и установления состава раствора, из которого начинает кристаллизоваться новая фаза.

Таким образом, удалось установить ветви кристаллизации (рис. 1), отвечающие сосуществованию  $\text{Na}_2\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (от точки 1 до точки 2), ветвь  $\text{Na}_2\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (от т. 2 до т. 3),

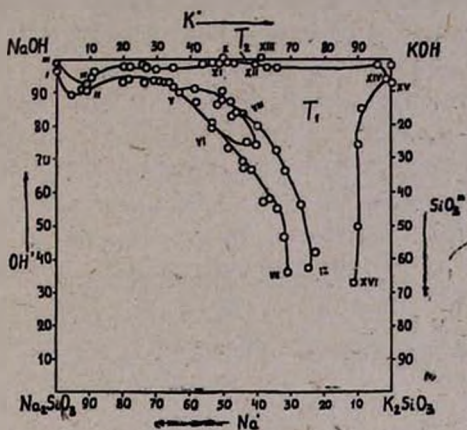


Рис. 1.

ветвь  $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (от т. 2 до т. 4). Методом остатков было установлено образование двух двойных солей, состава  $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ . Поле кристаллизации первой соли ограничено, с одной стороны, ветвью совместной кристаллизации  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$  (от т. 5 до т. 6), с другой стороны, ветвью совместной кристаллизации  $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$  с твердыми растворами на основе двойных солей с едкими натром и кали —  $T_1$  (табл. 3) (от т. 5 до т. 8), и ветвью совместной кристаллизации  $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  (от т. 6 до т. 8).

Поле кристаллизации второй двойной соли  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3$  ограничено ветвью совместной кристаллизации, с одной стороны,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  с  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ , с другой —  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  с твердыми растворами между  $T_1$  и едкими натром и кали (от т. 8 до т. 9). Ниже 30%-ных ионных  $\text{OH}^-$  происходит обрыв первой ветви, ниже 36% — второй ветви в связи с прекращением кристаллизации этих солей при больших концентрациях  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ . Следовательно, поле кристаллизации  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  в нижней части не ограничено. При высоких содержаниях ионов  $\text{OH}^-$  (выше 95% ион), наблюдается поле кристаллизации  $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ограниченное ветвью совместной кристаллизации  $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и твердых растворов  $T_1$  (от т. 4 до т. 11) и очень узкой ветвью совместной кристаллизации  $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  с твердыми растворами между  $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (от т. 10 до т. 11).

Имеется очень узкое поле выделения твердых растворов  $T_2$ , ограниченное ветвью совместной кристаллизации  $T_2$  с  $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (от т. 12 до т. 13), и поле выделения  $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , ограниченное ветвью совместной кристаллизации  $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  с твердыми растворами  $T_1$ , с другой стороны, ветвью совместной кристаллизации  $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{KOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (от т. 14 до т. 15) и, наконец, поле кристаллизации  $\text{KOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ограниченное ветвью совместной кристаллизации  $\text{KOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с твердыми растворами  $T_1$ . Данная ветвь при достижении концентрации 33% ионных  $\text{OH}^-$  и 89% ионных  $\text{K}^+$  также обрывается вследствие воздействия высоких концентраций метасиликата калия; поэтому поле в нижней части не ограничено.

Таким образом, диаграмма растворимости четверной взаимной системы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—KOH—H}_2\text{O}$  имеет девять полей кристаллизации, ограниченных 12 линиями одновременной кристаллизации двух соединений, восемью эвтоническими точками, отвечающими совместной кристаллизации трех соединений, и пятью эвтоническими точками, отвечающими совместной кристаллизации двух соединений.

точка 1	совместной кристаллизации	$\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{HSiO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,
точка 2	"	$\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{HSiO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O} +$ $+ \text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,
точка 3	"	$\text{Na}_3\text{HSiO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,
точка 4	"	$\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O} + T_2$ ,
точка 5	"	$\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O} + 3\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot \text{K}_2\text{SiO}_3\cdot$ $\cdot 21\text{H}_2\text{O} + T_1$ ,
точка 6	"	$\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O} + 3\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot \text{K}_2\text{SiO}_3\cdot$ $\cdot 21\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ ,
точка 8	"	$3\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot \text{K}_2\text{SiO}_3\cdot 21\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot$ $\cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ ,
точка 10	"	$\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O} + T_2$ ,
точка 11	"	$\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O} + T_1 + T_2$ ,
точка 12	"	$\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O} + T_1 + T_2$ ,
точка 13	"	$\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O} + T_2$ .

Составы эвтонических точек приведены в таблице 4.

Для подтверждения полученных полей кристаллизации были подвергнуты дробной кристаллизации (при  $15^\circ\text{C}$ ) растворы, имеющие модули  $\text{NaOH/KOH} = 0,42; 0,45; 2,4$ . При первой кристаллизации во всех случаях происходит осаждение  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Полученные фильтраты выпаривались до пересыщенного состояния и опять подвергались кристаллизации. В первых двух случаях происходила кристаллизация  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ , а в последнем случае:  $3\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot \text{K}_2\text{SiO}_3\cdot 21\text{H}_2\text{O}$ . При повторной выпарке и кристаллизации в первых двух случаях осаждалось  $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , а в третьем случае —  $\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

Из синтезированных нами двух двойных солей ранее в безводном состоянии была описана М. Л. Шолоховичем, Г. В. Барковой [5]

Таблица 4

Составы твердых фаз	Состав фильтратов, ионные %			
	ОН'	SiO <sub>3</sub> '	Na	K
Na <sub>2</sub> HSiO <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O+NaOH·H <sub>2</sub> O	99,70	0,30	100,0	—
Na <sub>2</sub> HSiO <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	96,00	4,00	100,0	—
T,+Na <sub>2</sub> HSiO <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O+NaOH·H <sub>2</sub> O	92,50	7,50	91,45	8,60
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> HSiO <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O+T,	90,90	9,10	89,40	20,60
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O+3Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ·K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ·21H <sub>2</sub> O+T,	90,90	9,10	64,80	35,20
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O+3Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ·K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ·21H <sub>2</sub> O+ +3K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ·Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ·17H <sub>2</sub> O	78,20	21,80	53,20	46,80
3Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ·K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ·21H <sub>2</sub> O+3K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ·Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> · ·17H <sub>2</sub> O+T,	83,58	16,41	45,72	54,28
NaOH·H <sub>2</sub> O+T,	100,0	—	50,00	50,00
NaOH·H <sub>2</sub> O+T,+T,	55,66	44,34	50,74	49,25
KOH·H <sub>2</sub> O+T,+T,	98,23	1,77	48,70	51,30
KOH·H <sub>2</sub> O+T,	98,45	1,55	40,60	59,40
KOH·2H <sub>2</sub> O+KOH·H <sub>2</sub> O+T,	94,00	6,00	2,00	98,00
KOH·2H <sub>2</sub> O+KOH·H <sub>2</sub> O	92,50	7,50	—	100,0

И. Шульгиной с А. Бергманом [6] одна—(Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·3K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>). Этими авторами при изучении диаграммы плавкости системы Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>—K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> было указано на образование двух двойных солей, которым были приписаны формулы 2Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·3K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·3K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. В отличие от полученного соединения состава 2Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·3K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, как было показано, из таких щелочно-кремнеземистых растворов удастся выделить соединение состава 3Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. Состав осадка был проведен как путем „остатков“ Шрейнемакерса, так и путем анализа центрифугированного осадка (табл. 5).

Таблица 5

Данные анализа осадка после центрифугирования				Формула осадка
Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	влаж-ность по разнице	
20,80	8,70	25,00	45,50	K <sub>2</sub> O·3,48Na <sub>2</sub> O·4,3SiO <sub>2</sub> ·25H <sub>2</sub> O
22,00	11,00	27,40	41,60	K <sub>2</sub> O·2,9Na <sub>2</sub> O·4,1SiO <sub>2</sub> ·20H <sub>2</sub> O
21,40	11,00	27,20	40,70	K <sub>2</sub> O·3,1Na <sub>2</sub> O·4,0SiO <sub>2</sub> ·20H <sub>2</sub> O

Наличие небольшого количества маточного раствора в осадке сказывается на его составе и имеется небольшое завышение количества Na<sub>2</sub>O и SiO<sub>2</sub>, так как осаждение двойной соли такого состава идет из растворов, имеющих большой избыток едкого натра. Кристаллооптические исследования твердых фаз системы показали, что оптические характеристики всех кристаллогидратов метасиликата натрия хорошо согласуются с литературными данными. Кристаллооптическая характеристика двойных солей следующая: 3Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·21H<sub>2</sub>O — соль представлена хорошо выраженными кристаллами с сечением слегка вытянутого прямоугольника или квадрата. Препарат более или менее



равномернозернистый со средними размерами около 80  $\mu$ . Двупреломление низкое, в связи с чем интерференционная окраска белая или желтая, 1-го порядка. Угасание кристаллов косое. Угол угасания относительно вытянутости кристаллов изменчив. Оптический характер и знак изменения кристаллов отрицателен. Сингония или моноклинная или триклинная. Показатель преломления  $N_{\text{сред.}} = 1,469$ .  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  — кристаллы имеют форму сильно вытянутых призм, достигающих 250  $\mu$  длины. Поверхность кристаллов шагреневая, удлинение отрицательное. Угасание косое. Интерференционная окраска серая, 1-го порядка. Показатель преломления  $N_{\text{сред.}} = 1,474$ . Ранее нами были получены термограммы [7] и произведено определение теплот растворения [8] твердых фаз данной системы.

Ереванский-научно-исследовательский  
институт химии Госхимкомитета СССР

Поступило 5 XII 1964

## $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ — $\text{K}_2\text{SiO}_3$ — $\text{NaOH}$ — $\text{KOH}$ — $\text{H}_2\text{O}$ ԲԱՌԱՎՈՄՊՈՆԵՆՏ ՓՈՒԱԳԱՐՁ ՄԻՍԵՄԻ ԼՈՒՇԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ԴԻԱԳՐԱՄԸ: II.

Հ. Գ. Բաբայան, Ս. Պ. Գյունաշյան, է. Բ. Հովհաննիսյան  
և է. Ս. Սայամյան

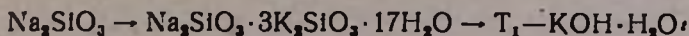
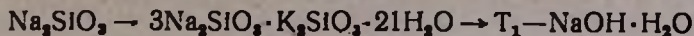
Ա մ փ ո փ ո ի մ

Ուսումնասիրված է  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ — $\text{KOH}$ — $\text{H}_2\text{O}$  սիստեմի լուծելիության դիագրամը  $15^\circ\text{C}$ -ում:

Հաստատված է, որ  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ -ի 4,63 կշռալին տոկոսի կոնցենտրացիայի սահմաններում տեղի է ունենում  $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ի բյուրեղացում, իսկ 36,5%-ի դեպքում  $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ : Այս պայմաններում կալիումի սիլիկատը չի բյուրեղանում և դիագրամի վրա նրա բյուրեղացման դաշտը բացակայում է:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ — $\text{K}_2\text{SiO}_3$ — $\text{NaOH}$ — $\text{KOH}$ — $\text{H}_2\text{O}$  քառակոմպոնենտ փոխադարձ սիստեմի լուծելիության դիագրամի ուսումնասիրությունը  $15^\circ\text{C}$ -ում ցույց տվեց, որ սիստեմում տեղի ունի հետևյալ պինդ ֆազերի նստեցումը՝  $\text{Na}_2\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  պինդ լուծույթներ  $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  և  $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ -ի  $T_2$  հիման վրա, պինդ լուծույթներ  $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$  և  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ -ի հիման վրա: Մի կողմից  $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  և մյուս կողմից  $T_1$ — $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  և  $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  կալիումի սիլիկատի բյուրեղացման դաշտը բացակայում է:

Հաստատված է քիմիական նոր կալուն միացությունների բաղադրությունը՝  $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$  և  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ :

Կոտորակային բյուրեղացմամբ, կախված  $\text{NaOH}/\text{KOH}$  հարաբերությունից, կարելի է հաջորդաբար նստեցնել՝



Կառարված են բոլոր նստվածքների բլուրեղապտիկական ուսումնասիր-  
րութիւնները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 95 (1959).
2. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян, Изв. АН АрмССР, ХН, 13, 25 (1960).
3. Г. Г. Бабаян, Э. Б. Оганесян, А. П. Гюнашян, Э. А. Саямян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 539 (1963).
4. С. L. Baker, L. Jue, J. Phys. Coll. Chem. 54, 299, (1950).
5. М. Шолохович, Г. Баркова, ЖОХ 7, 1255 (1955).
6. И. Шульгина, А. Бергман, ЖНХ 3, 649 (1960).
7. Г. Г. Бабаян, А. П. Гюнашян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 327 (1963).
8. Г. Г. Бабаян, Г. Н. Сарксян, Дж. А. Гёдакян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 491 (1964).