

М. Г. Манвелян, Т. В. Крмоян и А. Г. Еганян

Изучение электропроводности растворов силиката натрия

В настоящее время в различных областях промышленности применяются не менее двадцати различных растворов силиката натрия, отличающихся друг от друга своими физико-химическими свойствами. Этот факт наилучшим образом показывает характерные особенности SiO_2 в растворах щелочей. Несмотря на то, что изучение природы этих растворов привело к ряду ценных результатов, тем не менее, до сих пор существуют противоречивые представления о природе первичных структурных единиц и характере их агрегации. В настоящей работе нами сделана попытка выяснить некоторые вопросы относительно ионных структур растворов силиката натрия путем изучения их электропроводности.

Работа Наумана и Дебая [1] в области изучения агрегации SiO_2 в щелочной среде указывает на кристаллоидный характер свежеприготовленных растворов метасиликата натрия. Большие частицы (с мол. весом 150—400) существуют при отношении $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} > 2$ в равновесном состоянии с маленькими частицами [2]. Установлено также, что метод приготовления влияет на физико-химические свойства растворов силиката натрия [1,3]. Что же касается вопроса о ионной структуре растворов силиката натрия, то существующие на сегодняшний день точки зрения противоречивы: сторонники теории полного гидролиза предполагают образование в растворе частиц H_2SiO_3 , на поверхности которых адсорбированы ионы OH^- ; другие авторы предполагают, что при гидролитическом расщеплении метасиликата натрия образуются ионы $\text{Si}_2\text{O}_5^{--}$ или HSiO_3^{--} . Тило и Мидрайх [4] представляют соединение $\text{Na}_3\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в виде $\text{H}_3\text{Na}_3\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, из чего можно сделать заключение, что в растворах метасиликата натрия существуют ионы $\text{H}_2\text{SiO}_4^{--}$.

Гарман [5], систематически изучавший целый ряд физико-химических свойств растворов силиката натрия, предполагает, что в растворах метасиликата натрия существуют ионы SiO_3^{--} вместе с продуктом гидролиза H_2SiO_3 . По мнению того же Гармана [6] ионы HSiO_3^- образуются при отношении $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} = 2$. Что же касается растворов силиката натрия с отношением $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} > 2$, то в них имеет место образование комплексного соединения типа $n\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_3^{--}$ [7]. Надо заметить, что пред-

положение Гармана относительно комплексообразования является вполне вероятным, однако при этом главную роль, как будет показано ниже, должны играть ионы HSiO_3^- . По нашему мнению причиной некоторых противоречивых заключений Гармана является главным образом неправильная интерпретация полученных им данных, а в одном случае, даже и получение сомнительных экспериментальных данных относительно электропроводности раствора с отношением

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} = 0,5.$$

Экспериментальная часть

Приготовление раствора силиката натрия является одним из важнейших моментов исследования. Работы Наумана и Дебая [1] показывают, что растворы, полученные из жидкого стекла и чистых реагентов, а также из сухого и влажного $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, отличаются друг от друга рассеиванием света. Метод же электролиза [5] требует большой затраты времени. Из исследования Гурда и Мерца [2] следует, что при растворении силикагеля в растворе NaOH не имеет места пептизация частиц SiO_2 , а образуются первичные структурные единицы. Очевидно, этот метод является удобным для получения свежеприготовленных растворов силиката натрия, что и было применено при наших исследованиях. Несмотря на то, что эта реакция экзотермическая, все же для получения концентрированных растворов необходимо было нагревать суспензии для ускорения растворения SiO_2 в растворе NaOH . Во избежание старения растворов для каждого опыта были использованы свежеприготовленные растворы, тщательно отфильтрованные через стеклянный фильтр № 4.

Измерение электропроводности производилось в аппарате, описанном нами ранее [8].

Были произведены шесть серий опытов со следующими постоянными концентрациями NaOH : 0,725; 2,00; 3,98; 5,65; 7,24 и 8,47 с различными отношениями $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$ при температурах от 25 до 85°C. В приводимой ниже таблице приведены электропроводности указанных растворов только при 25 и 85°C.

Обсуждение полученных результатов

Согласно Гарману, в разбавленных растворах силиката натрия наклон кривой $\Lambda - \frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$ резко изменяется при отношении $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} = 2$, а в концентрированных растворах изменение наклона наблюдается при отношении $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$ равном 0,5 и 1; при этом электропроводности двух последних растворов имеют одинаковое значение. Резкое изменение

Эквивалентная электропроводность растворов силиката натрия различной концентрации

0,725 н.			2 н.			3,98 н.		
$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$	25°C	85°C	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$	25°C	85°C	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$	25°C	85°C
0,00	150	348	0,00	145	291	0,00	103	232
0,12	168	341	0,25	115	250	0,10	89	195
0,30	147	303	0,45	98	205	0,29	73	178
0,53	119	269	0,73	79	180	0,47	60	144
1,00	66	199	1,05	57	145	0,67	47	129
1,47	61	155	1,15	52	132	0,85	33	114
2,00	41	111	1,32	45	123	1,02	31	91
2,52	33	81	1,44	41	111			
3,58	29	75	1,87	31	75			
			2,10	25	71			
			2,46	23	62			
			3,10	21	60			
			3,60	17	53			

5,65 н.			7,24 н.			8,47 н.		
$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$	25°C	85°C	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$	25°C	85°C	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$	25°C	85°C
0,00	71	170	0,00	51	148	0,00	36	122
0,07	63	153	0,10	42	144	0,03	35	114
0,21	52	145	0,14	41	132	0,12	30	101
0,36	47	129	0,28	34	115	0,20	26	94
0,53	39	117	0,52	24	92	0,33	23	86
0,63	32	104				0,45	19	82
0,80	28	87				0,53	13	71

наклона кривых автор объясняет возникновением в растворе определенных химических соединений, а именно: $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ и $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$, образующихся при определенных концентрациях раствора NaOH (от 0,005 до 2,00 н.).

Настоящее исследование показало, что эквивалентная электропроводность растворов всех концентраций с увеличением отношения $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$ постепенно и гиперболически уменьшается без резких изломов.

В качестве примера на рисунках 1 и 2 представлены данные электропроводности при 25 и 85°C, причем ход кривых был аналогичен и при других температурах. Надо заметить, что с увеличением отношения $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$ от 2 до 4 изменение электропроводности незначительно.

Детальное изучение электропроводности 2 н. растворов силиката натрия показало, что при отношении $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$ равном 0,5 и 1, растворы не имеют одинакового значения электропроводности, и по всей вероятности,

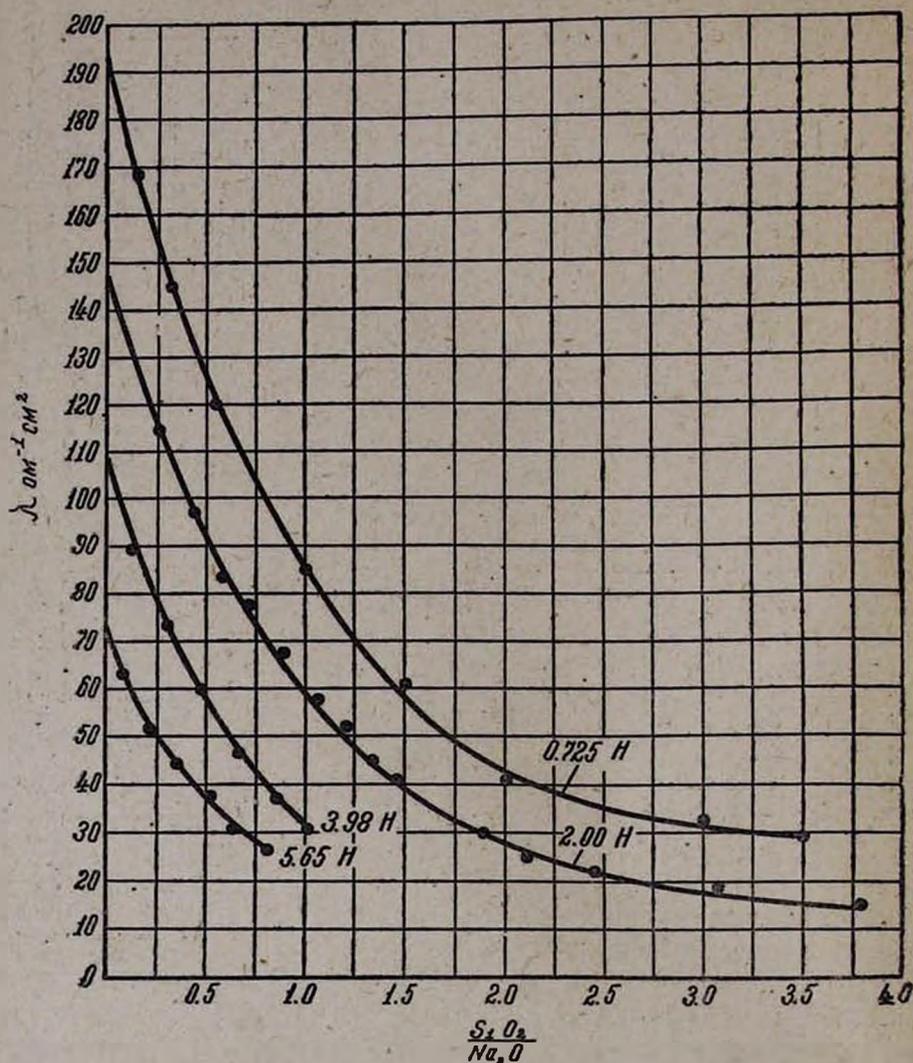


Рис. 1.

данные Гармана для отношения $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} = 0,5$ ошибочны (рис. 3).

На рисунках 4 и 5 представлено относительное падение электропроводности растворов едкого натра при растворении в нем SiO_2 . Эти величины зависят главным образом от отношения $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$, хотя определенную роль играют также концентрация едкого натра и температура. Непрерывный ход кривых говорит о том, что образование мицелл или какое-либо иное резкое структурное превращение не является вероятным. Из этого, однако, не следует, что ионный состав

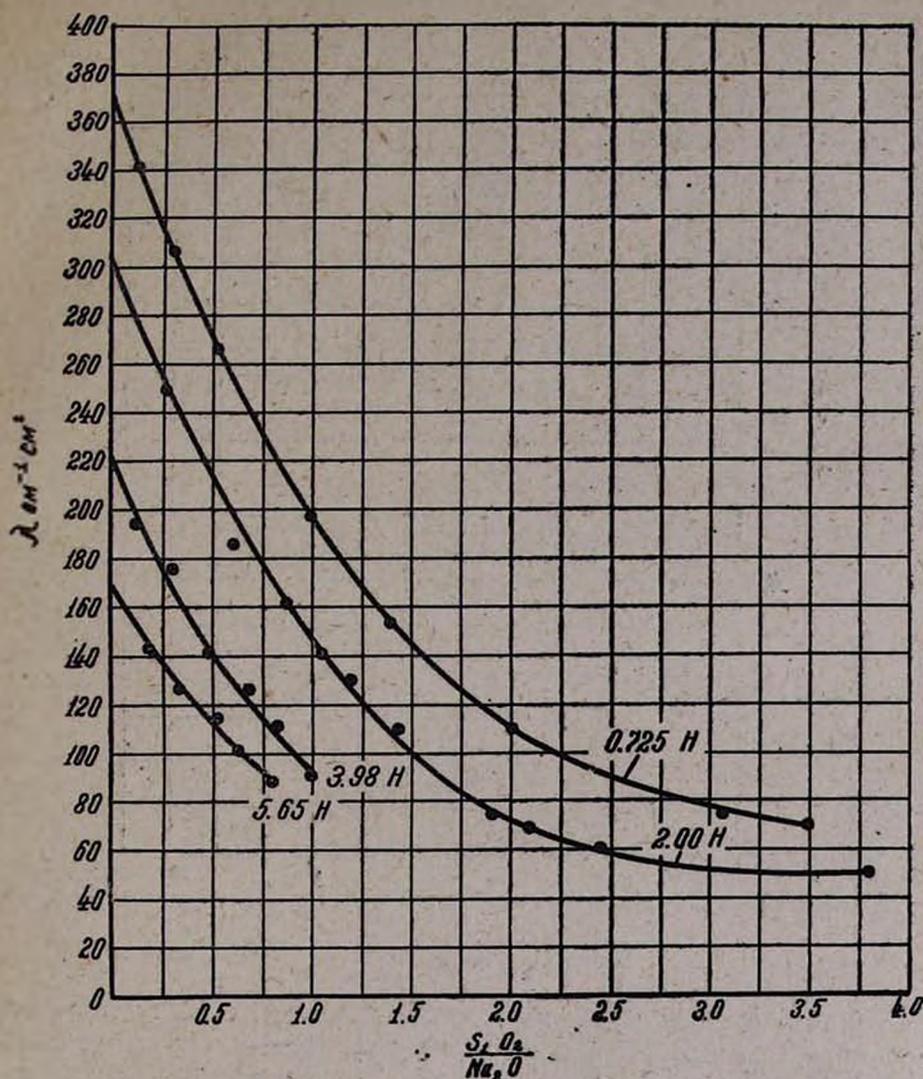


Рис. 2.

раствора остается неизменным. Отсутствие перегибов следует объяснить тем, что различные ионы, находящиеся в растворах силиката натрия в равновесном состоянии, принадлежат к общему структурному типу. Поэтому превращение одного из них компенсируется присутствием остальных, в результате чего этот эффект не отражается на макроскопических свойствах раствора. На первый взгляд кажется, что явление растворения SiO_2 в $NaOH$ есть не что иное, как „блокирование“ ионов OH^- . Ввиду того, что пептизация силикагеля не является вероятной [2], эту „блокировку“ можно представить как образование электронно-насыщенных и независимых тетраэдров ортокремневой кислоты или соответствующих анионов. Однако, исходя из

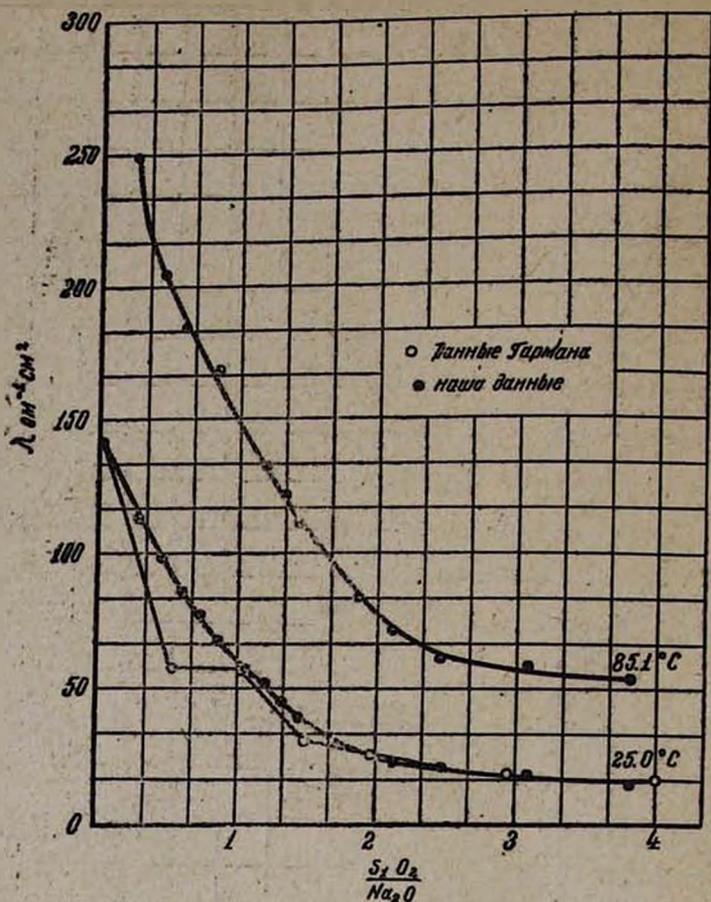


Рис. 3.

имеющихся физических и химических доказательств, следует считать вероятным существование независимых тетраэдров ортокремневой кислоты лишь в газовой фазе при высоких температурах [9]. Что же касается раствора силиката натрия, то химические данные говорят главным образом в пользу существования в нем анионов метакремневой кислоты [10].

При изучении природы растворов силиката натрия до сих пор недостаточное внимание уделялось вопросу аналогии между растворами Na_2SiO_3 и Na_2CO_3 . Однако такая аналогия дает возможность правильного толкования экспериментальных данных, если учесть одновременно принцип сохранения тетраэдрической структуры аниона в водных силикатных растворах.

По данным Гармана [11], а также Бога, степень гидролиза 0,01н. раствора метасиликата натрия равна 0,278 и является величиной того же порядка, что и степень гидролиза 0,01 н. раствора Na_2CO_3 , равная 0,211 [12]. Однако, из значений рН этих растворов вытекает, что сте-

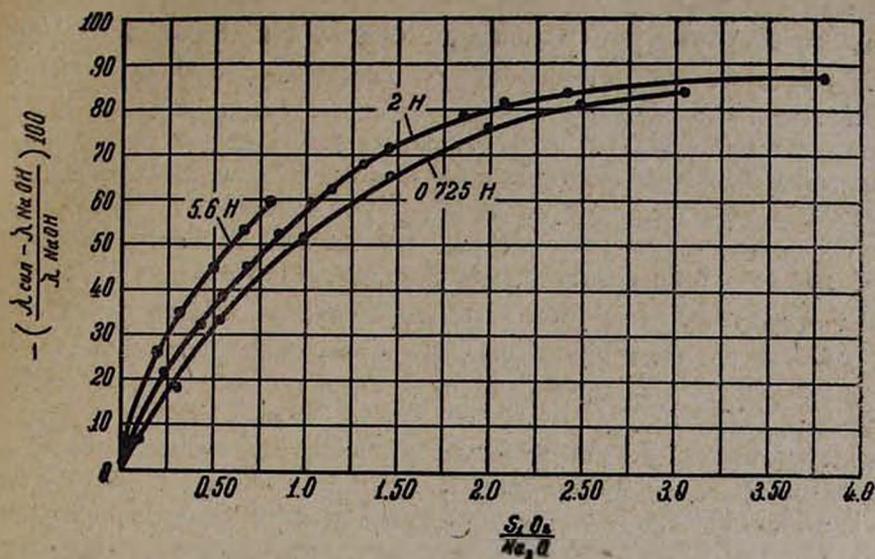


Рис. 4.

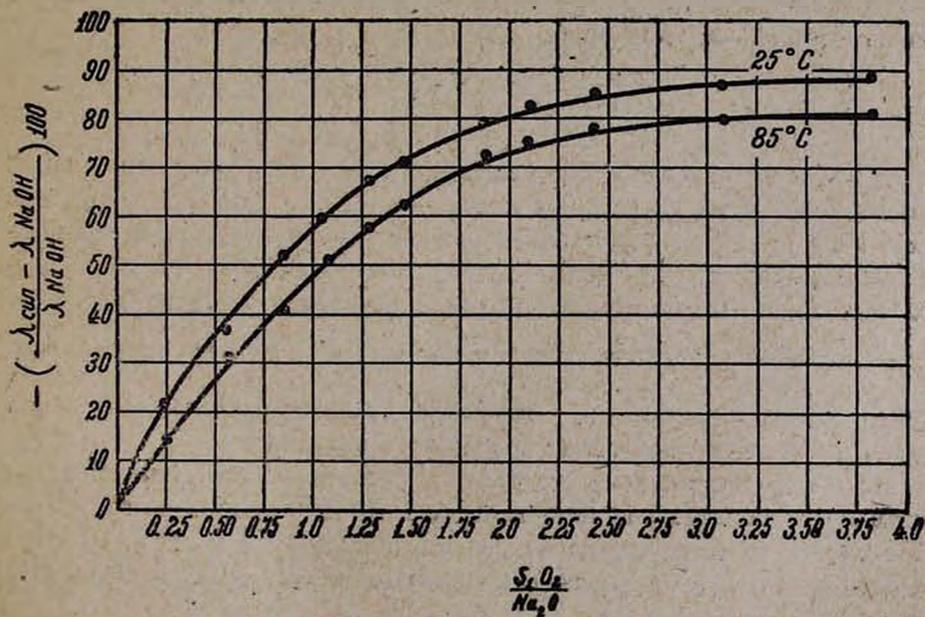


Рис. 5.

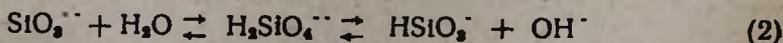
пень гидролиза 0,01 н. раствора Na_2SiO_3 должна быть гораздо больше. Очевидно Гарман, при вычислении степени гидролиза метасиликата натрия, предполагал, что в растворе Na_2SiO_3 не существуют ионы HSiO_3^- . Однако, если по аналогии с растворами карбоната натрия, предполагать, что гидролиз HSiO_3^- незначителен, то вычисленная величина степени гидролиза метасиликата натрия будет в два раза больше и равна 0,556 (по нашим данным 0,663), т. е. в три раза больше, чем степень гидролиза 0,01 н. Na_2CO_3 . Таким образом, следует считать, что первичные структурные единицы растворов карбоната натрия и метасиликата натрия носят одинаковый характер и что в растворах последнего существуют ионы HSiO_3^- , молярная концентрация которых в 0,01 н. растворе приблизительно равна концентрации SiO_3^{2-} .

Если исходить из правильности изложенной выше точки зрения, то электропроводности негидролизованых солей Na_2SiO_3 и Na_2CO_3 должны иметь одинаковое значение. Значение электропроводности негидролизованых растворов Na_2CO_3 до 5 н. вычислены [8,13]. Что же касается значений электропроводности негидролизованых растворов Na_2SiO_3 , то их можно вычислить, исходя из того предположения, что при большом избытке едкого натра гидролиз SiO_3^{2-} почти не происходит. Таким образом, растворы силиката натрия с отношением $\frac{\text{SiO}_3}{\text{Na}_2\text{O}} \ll 1$ можно представить как смесь NaOH и Na_2SiO_3 . Ранее нами было показано [8], что электропроводность смеси $\text{NaOH} + \text{KOH}$ может быть вычислена из уравнения:

$$\chi_{1,2} = \frac{\chi_1^0 C_1}{C_0} + \frac{\chi_2^0 C_2}{C_0}, \quad (1)$$

где χ_1^0 и χ_2^0 — удельные электропроводности компонентов при общей концентрации смеси $C_0 = C_1 + C_2$, а $\chi_{1,2}$ — удельная электропроводность смеси. На рисунке 6 представлена кривая удельной электропроводности негидролизованой соли Na_2SiO_3 , построенная на основании данных, вычисленных с помощью кривой для чистого раствора NaOH [8] и раствора силиката натрия с отношением $\frac{\text{SiO}_3}{\text{Na}_2\text{O}} = 0,25$. Из рисунка видно, что электропроводности негидролизованых солей Na_2SiO_3 и Na_2CO_3 имеют приблизительно одинаковое значение.

Если при растворении кремнезема в растворе NaOH первым актом является образование независимых тетраэдров ионов ортокремневой кислоты, то очевидно на основании изложенного выше надо предполагать следующие равновесные состояния в растворах метасиликата натрия:



В растворах силиката натрия с избытком NaOH равновесие сдвинуто влево:



В растворах же силиката натрия с избытком SiO_2 оно сдвинуто вправо:

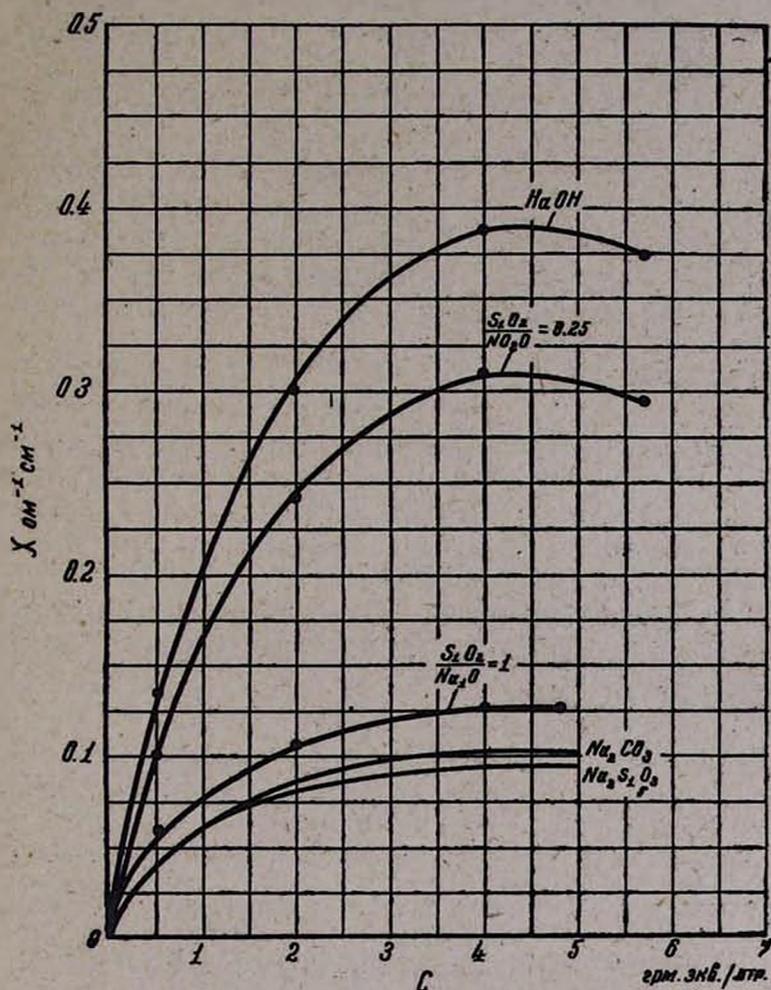
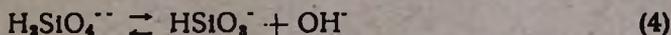


Рис. 6.

Надо отметить, что в растворах силиката натрия возможна конденсация анионов [14]. Это явление носит специфический характер в растворах силиката натрия, содержащих избыток SiO_2 , так как в них существуют необходимые условия для образования конечных и стабильных тетраэдрических группировок. Из равновесия (4) видно, что в растворах метасиликата натрия с избытком SiO_2 не малую роль должны играть ионы HSiO_3^- . Для сохранения тетраэдрической структуры частицы в растворе силиката натрия при отношении $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} = 2$ не-

обходимо соединение не менее трех ионов HSiO_3^- , а при отношении $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} = 4$ — соединение трех молекул SiO_2 и трех ионов HSiO_3^- . В первом случае получается комплекс типа $\text{Na}_3[\text{HSiO}_3]_3$, а во втором — типа $\text{Na}_3[\text{SiO}_2 \cdot \text{HSiO}_3]_3$. Структуры комплексных анионов схематически представлены на рисунке 7. Молекулярный вес частицы при $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} = 2$

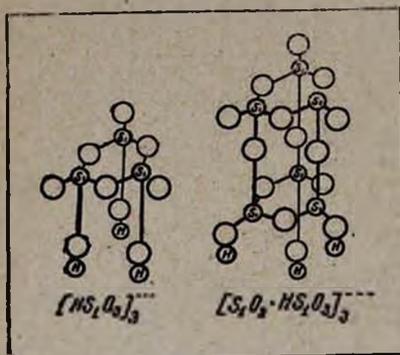
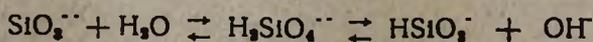


Рис. 7.

равен 211, а при $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} = 4$ — 391. Эти значения приблизительно совпадают со значениями, определенными Науманом и Дебаем [1] для свежеприготовленных растворов. Ход кривых электропроводности растворов силиката натрия в интервале отношений $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$ от 2 до 4 говорит в пользу изложенной гипотезы. Очевидно, значения молекулярных весов являются минимальными, необходимыми для образования стабильных структурных комплексов. Возможно образование более сложных групп с большим молекулярным весом, чем вычисленные выше. Для выяснения этого вопроса требуется изучение явления старения растворов силиката натрия, особенно с точки зрения установления влияния CO_2 на агрегацию первичных частиц.

Выводы

Изучена электропроводность растворов силиката натрия со следующими постоянными концентрациями NaOH : 0,725; 2,00; 3,98; 5,65; 7,24; 8,47 с различными отношениями $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$ при температурах от 25 до 85°C. Показано, что электропроводность свежеприготовленных растворов с увеличением отношения $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$ непрерывно и гиперболически уменьшается, причем образование миделл или какое-либо иное резкое структурное превращение не является вероятным. Данные Гармана относительно электропроводности раствора с отношением $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} = 0,5$ сомнительны и его предположение о том, что в растворе метасиликата натрия гидролиз иона HSiO_3^- значителен — неверно. По-видимому, первичные структурные единицы растворов карбоната и метасиликата натрия носят одинаковый характер. Равновесное состояние растворов метасиликата натрия, однако, следующее:



ввиду того, что при растворении кремнезема в растворе NaOH пер-
вым актом, по всей вероятности, является образование независимых
тетраэдров ионов ортокремневой кислоты. В растворах силиката нат-
рия с избытком SiO₂ большую роль играют ионы HSiO₃⁻, а не SiO₃²⁻.
На основании принципа сохранения тетраэдрической структуры част-
цы предполагается, что при $\frac{SiO_2}{Na_2O} = 2$ образуется комплексный ион
[HSiO₃]₃³⁻, а при $\frac{SiO_2}{Na_2O} = 4$ — [SiO₂ · HSiO₃]₃³⁻ в виде конечных тет-
раэдрических группировок. При старении этих растворов возможно
образование более сложных конечных групп.

Химический институт
АН АрмССР

Поступило 1 VI 1956

Մ. Գ. Մանգիլյան, Ց. Վ. Քրմոյան, Ա. Գ. Մզանյան

ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՍԷԼԿԱՏԻ ԼՈՒԾՈՒՅՅՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱԶԱՂՈՐԴՉՈՒԹՅԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՅՑՈՒՆԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Մուլն աշխատանքում ուսումնասիրել ենք նատրիումի սիլիկատի լու-
ծույթների էլեկտրահաղորդչությունը, նպատակ ունենալով պարզելու առաջ-
նախին կառուցվածքային միավորների բնույթը և դրանց ազդեցության հար-
ցերը: Լուծույթների հնանալու երևույթի բարդություններից խուսափելու հա-
մար օգտագործել ենք թարմ, ֆիլտրված լուծույթներ, որոնք պատրաստելու
համար NaOH-ի մեջ լուծել ենք մաքուր սիլիկաթթու:

Ցույց ենք տվել, որ կոնցենտրացիայի և ջերմաստիճանի բավականին
լայն ինտերվալների համար լուծույթների էլեկտրահաղորդչությունը հիպեր-

բոլաձև ընկնում է՝ $\frac{SiO_2}{Na_2O}$ հարաբերության աճի հետ, ի հակադրություն

Հարմանի, որը գտել էր անցման կետերի առկայությունը: Հարմանի
այն տեսակետը, թե HSiO₃ իոնի հիդրոլիզն աննշան է՝ ճիշտ չէ: Na₂CO₃
և Na₂SiO₃ լուծույթների առաջնախին կառուցվածքային միավորներն ու-
նեն նույն հատկանիշները, թեև վերջին դեպքում H₂SiO₄⁻-իոնի առաջացու-
մը սիստեմի հավասարակշռված վիճակը բարդացնում է: Այն պարագայում,

երբ լուծույթում $\frac{SiO_2}{Na_2O}$ հարաբերությունը միավորից մեծ է, կարևոր նշանա-

կույթուն ունի HSiO₃⁻ և ոչ թե SiO₃²⁻-իոնը:

Նլնելով մասնիկների քառանիստային կառուցվածքի պահպանման սկզբ-
բունքից, ենթադրում ենք որոշ կոմպլեքսների գոյությունը, որոնց մոլե-
կուլային կշիռների արժեքները մոտավորապես համընկնում են լույսի ցրման
միջոցով Դեբալի և Նաոմանի ստացած տվյալներին:

ЛИТЕРАТУРА

1. R. V. Nauman, P. Debye, J. Phys. Coll. Chem., 55, 1 (1951).
2. Ch. Hurd, P. L. Merz, J. Am. Chem. Soc., 68, 61 (1946).
3. R. C. Merrill, R. W. Spenser, J. Am. Chem. Soc., 72, 3295 (1950).
4. E. Thilo, W. Miedreich, Z. anorg. u. allgem. Chem., 78, 267 (1951).
5. R. W. Harman, J. Phys. Chem., 29, 1155 (1925).
6. R. W. Harman, J. Phys. Chem., 31, 355 (1927).
7. R. W. Harman, J. Phys. Chem., 30, 359 (1926).
8. М. Г. Манвелян, Т. В. Крмоян, А. Г. Еганян, А. М. Кочарян, Изв. АН АрмССР, серия ФМЕТ наук, 8, № 4, 73 (1955).
9. A. C. Swinnerton, G. E. Owen, J. F. Corwin, Discussions Faraday Soc., 5, 172 (1949).
10. J. H. Wills, J. Phys. Coll. Chem., 54, 304 (1950).
11. R. W. Harman, J. Phys. Chem., 29, 1100 (1925).
12. H. S. Harned, S. K. Scholes, J. Am. Chem. Soc., 63, 1706 (1941).
13. C. B. Monk, J. Chem. Soc., 1949, 429.
14. P. Souchay, Bull. Soc. Chim. France, 15, 463 (1948).