

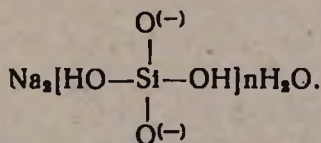
М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабалян и А. А. Абрамян

Изучение термического обезвоживания гидрометасиликата натрия ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)

Гидросиликат натрия получается в большом количестве по разработанной Химическим институтом АН АрмССР схеме комплексной переработки нефелиновых сиенитов (способ М. Г. Манвеляна). Представляет интерес выявить условия для получения безводной соли Na_2SiO_3 или с содержанием одной или двух молекул воды. В литературе имеется ряд работ, посвященных изучению систем $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ [1]. В этих системах установлено наличие ряда твердых фаз, а именно: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_3\text{HSiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 13\text{SiO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

Матвеевым [2] на пирометре Курнакова изучалась термическая дегидратация силикатов натрия состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 2, 2,5$ и 3 . Им было показано, что кривые нагревания имеют два общих эндотермических эффекта: первый—при $130\text{—}150^\circ$, отвечающий выделению гигроскопической влаги, второй—при $640\text{—}650^\circ$, соответствующий полному удалению гидратной воды.

Из числа работ, связанных с вопросами строения силикатов натрия [3], особый интерес представляет теория Тило [4], который на основании аналогии со строением $\text{Ca}[\text{H}_2\text{SiO}_4]$ считает и гидросиликаты натрия кристаллогидратами кислой динатриевой соли монокремневой кислоты, т. е.



Согласно этой теории, надо полагать, что последняя молекула воды будет отличаться от остальных прочностью связи с Na_2SiO_3 и для ее удаления потребуется более высокая температура.

Методика эксперимента

Изучалось термическое обезвоживание гидрометасиликата натрия ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), полученного из Опытного глиноземного цеха Каназ. После двойной перекристаллизации продукт был подвергнут химическому анализу и в нем были установлены: Na_2O — $17,92\%$, SiO_2 — $17,23\%$, CO_2 — $0,21\%$, H_2O — $64,27\%$ (сумма $99,65\%$).

Термическое обезвоживание $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ проводилось на двух установках: а) снималась кривая нагревания $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ на пирометре Курнакова с одновременным измерением количества выделяющейся воды и б) изучалось изобарическое обезвоживание $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ на приборе, представляющем собой видоизмененные кварцевые весы Мак-Бена [5].

Нагревание $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ с регистрацией температуры на пирометре Курнакова

Непосредственное измерение количества воды, выделяющейся при нагревании $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, представляет значительные экспериментальные трудности. В литературе [6] описан метод фиксирования выделяющейся при нагревании воды с помощью гидрида кальция. При прохождении водяных паров через CaH_2 происходит мгновенная реакция с выделением эквивалентного количества водорода. Нами была собрана установка для фиксирования выделяющейся воды, схема которой приведена на рисунке 1.

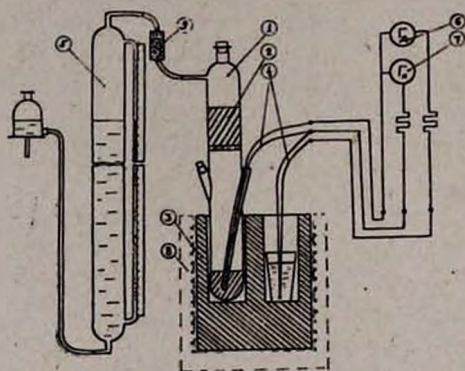


Рис. 1. Схема установки для нагревания $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в присутствии CaH_2 . 1 — реакционный сосуд, 2 — гидрид кальция, 3 — железный блок, 4 — платина-платинородиевая термопара, 5 — газовая бюретка, 6 — гальванометр дифференциальный, 7 — гальванометр простой, 8 — печь, 9 — ловушка.

Прибор 1 представляет собой запаянную с одного конца трубку (диаметр 2,5 см, высота 16 см) из термостойкого стекла, со впаянным на расстоянии 3 см от дна стеклянным фильтром 1 и с отверстиями для ввода исследуемой соли, гидрида кальция и термопары. В предварительно взвешенный сосуд 1 засыпался $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и повторным взвешиванием определялся точный вес навески. После ввода измельченного CaH_2 отверстие закрывалось пробкой и прибор устанавливался (для равномер-

ности нагрева) в металлический блок 3, газоотводная трубка соединялась с газовой бюреткой 5, в прибор вводилась платина—платинородиевая термопара. Дифференциальная термопара помещалась в тигель с прокаленной окисью алюминия в качестве эталона; термопары калибровались по температурам кристаллизаций чистейших металлов: Al, Pb, Sn, а также температурой кипения дистиллированной воды.

Экспериментальная часть

Средняя скорость нагрева—25,0° мин. Навеска колебалась от 0,34 до 0,36 г. Термограмма нагрева $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ до температуры плавления имеет три остановки (рис. 2); первая отвечает температу-

ре плавления $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и равна 39° ; вторая по всей вероятности соответствует удалению воды, третья — плавлению Na_2SiO_3 и равна 1085° .

Следует указать еще на одну остановку при температуре 842° , которая не всегда проявляется на термограмме и природа которой не

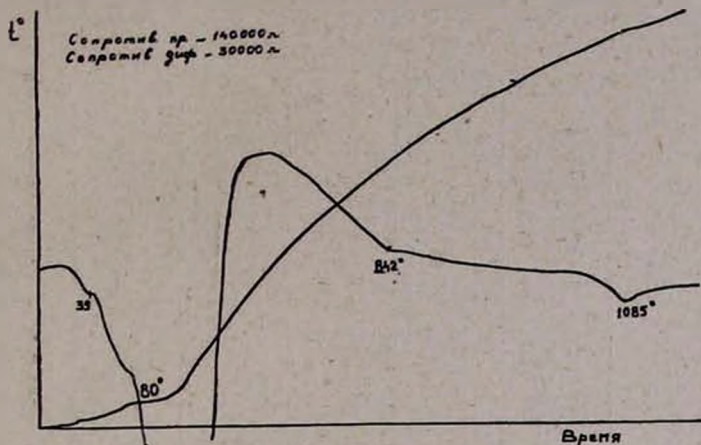


Рис. 2. Термограмма $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

ясна. Возможно она связана с наличием некоторого количества Na_2CO_3 в навеске.

Для расшифровки природы второго эффекта нами был применен нагрев $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ со средней скоростью, равной $11,5 \text{ град/мин.}$ по вышеописанной методике, с применением CaH_2 (рис. 3).

Дифференциальная кривая имеет два минимума, из коих первый отвечает температуре плавления $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, а второй — удалению основного количества воды из соли и соответствует температуре 80° . Кривая нагрева простой термопары имеет одну большую остановку. Кривая выделения воды при нагревании $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, полученная гидридным методом (рис. 3, табл. 1), имеет некоторый индукционный

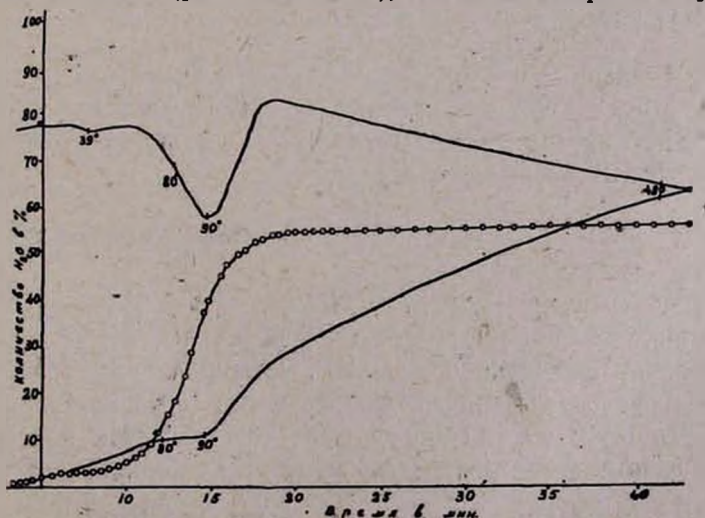


Рис. 3. Термограмма нагрева $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в присутствии CaH_2 .

период, отвечающий нагреванию образца от 20 до 80°, при котором почти не наблюдается выделения воды. От 80 до 90° происходит бурное выделение воды и теряется примерно 5 молей. При этом начало

Таблица I

Обезвоживание гидрометасиликата натрия ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) при помощи CaH_2

Навеска $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 0,348 г

t воздуха = 17°

Сопротивление пр. = 77000 Ω

t воды = 17°

Сопротивление диф. = 40000 Ω

P = 678 мм Hg

Время в мин.	Кол-во выдел. газа в мл	Кол-во выдел. H_2O в % от веса навески	Время в мин.	Кол-во выдел. газа в мл	Кол-во выдел. H_2O в % от веса навески	Время в мин.	Кол-во выдел. газа в мл	Кол-во выдел. H_2O в % от веса навески
1	0	0	16,5	259	49,2	34	293	55,6
2	2	0,379	17	266	50,5	35	293	55,6
3	4	0,757	17,5	272	51,7	36	293	55,6
4	5,5	1,042	18	278	52,7	37	293,5	55,7
5*	12	2,27	18,5	280	53,2	38	294	55,75
5,5	13	2,41	19	283	53,7	39	294	55,75
6	14	2,66	19,5	283,5	53,8	40	294,5	55,8
7	15	2,85	20	284	53,9	41	295	55,9
8	16,5	3,13	20,5	285	53,95	42	295,5	56,0
9	20	3,79	21	285,5	54,2	43	296	56,2
10*	29	5,6	21,5	286	54,3	44	296,5	56,3
10,5	33,5	6,35	22	286	54,3	45	297	56,4
11	40	7,59	23	286,5	54,4	46	297	56,4
11,5	51	9,57	24	287	54,49	47	297	56,4
12	63	11,95	25	287,5	54,5	48	297	56,4
12,5	77	14,62	26	288	54,6	49	297	56,4
13	95	18,0	27	289	54,8	50	297	56,4
13,5	116	22,1	28	290	54,9			
14	150	28,5	29	290,5	55,1			
14,5	184	34,8	30	291	55,2			
15	209	39,7	31	291,5	55,3			
15,5	229	43,4	32	292	55,4			
16	246	46,7	33	292,5	55,5			

* — засечка времени на термограмме.

выделения основного количества воды и его конец хорошо согласуются с началом и концом остановки на кривой нагрева простой термомпары. Далее кривая плавно поднимается до полного обезвоживания $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, наступающего при 480°.

Метод изобразического обезвоживания гидрометасиликата натрия

Исходная навеска гидрометасиликата натрия была равна 0,1846 г, скорость пропускаемого через систему воздуха 3,5 л/час.; насыщение воздуха влагой производилось при 20°. Повышение температуры, после достижения равновесия, производилось через пять градусов до 100°, далее—через 10, 20° и, начиная с 250°, через 50°. На основании полученных данных была построена диаграмма термического обезвоживания системы Na_2SiO_3 — $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (рис. 4, табл. 2).

Таблица 2

Изобарическое обезвоживание гидротетрафосфата натрия ($\text{Na}_4\text{SiO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)
 Навеска 0,1836 г Парциальное давление 17,5 мм Hg

В °C	Убыль веса соли		Содержание оставшейся воды в навеске соли		Колич. оставшейся воды в % от исходного его содержан.
	в г	в % от исходной навески	в г	моли на 1 г/моль безвод. соли	
30	0,01325	7,22	0,09280	7,8	87,5
35	0,02573	14,01	0,06710	5,7	63,3
40	0,02058	11,20	0,04649	3,9	43,7
45	0,00759	4,14	0,03890	3,3	36,7
50	0,00109	0,594	0,03781	3,2	35,7
55	0,00466	2,53	0,03315	2,8	31,2
60	0,00173	0,94	0,03142	2,6	29,6
65	0,00152	0,83	0,0299	2,5	28,1
70	0,00131	0,71	0,02859	2,4	26,9
75	0,00173	0,943	0,02686	2,3	25,3
80	0,00111	0,604	0,02575	2,2	24,2
85	0,00152	0,83	0,02423	2,1	22,8
90	0,00131	0,712	0,02292	1,9	21,6
95	0,00110	0,599	0,02182	1,8	20,6
100	0,00550	2,99	0,01632	1,4	15,4
110	0,00073	0,398	0,01559	1,3	14,7
141	0,00242	1,32	0,01317	1,1	12,4
152	0,00115	0,625	0,01202	1,0	11,3
162	0,00073	0,397	0,01129	0,95	10,62
185	0,00066	0,36	0,01063	0,9	10,05
250	0,00152	0,825	0,00911	0,8	8,60
300	0,00157	0,855	0,00754	0,6	7,10
350	0,00115	0,625	0,00639	0,5	6,02
400	0,062	1,41	0,00377	0,3	3,55
450	0,0022	1,19	0,00157	0,1	1,48
500	0,00157	0,855	0,00000	0	0
550	0,0	0,0	0	0	0
Сумма	0,10605				

Процесс изобарического обезвоживания происходит интенсивно при нагревании образца от 30 до 100°. Наклон кривой обезвоживания свидетельствует о непрерывном удалении воды. Начиная со 100° кривая резко поднимается вверх и окончательное обезвоживание образца происходит только при 500°. Считаем вполне закономерным некоторое расхождение в скорости обезвоживания между гидридным и изобарическим методами, вследствие неравновесных условий нагревания при гидридном методе.

Следует указать на изменение хода кривой термического обезвоживания, которое наблюдается со 100°. В соли после такого излома сохраняется еще 1,4 моля воды. Второй, более слабый излом, наблюдается при составе, содержащем одну молекулу воды.

Для получения данных, необходимых для практического осуществления обезвоживания гидротетрафосфата натрия, был проведен ряд опытов прямого нагревания $\text{Na}_4\text{SiO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ на кварцевых весах. Кривая термического обезвоживания (рис. 5) после небольшого индукции-

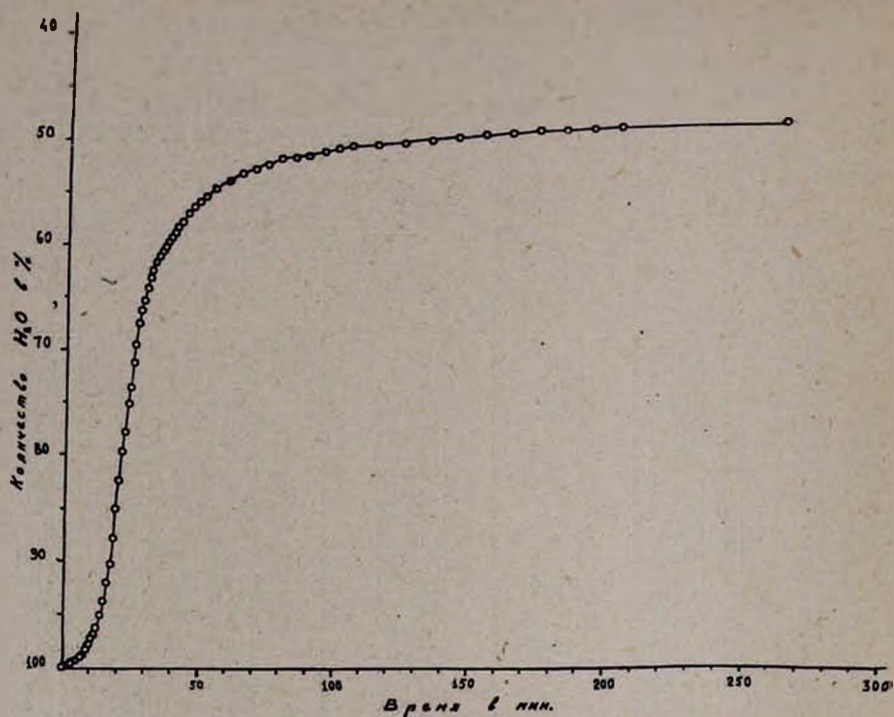


Рис. 4. Кривая изобарического обезвоживания гидрометасиликата натрия.

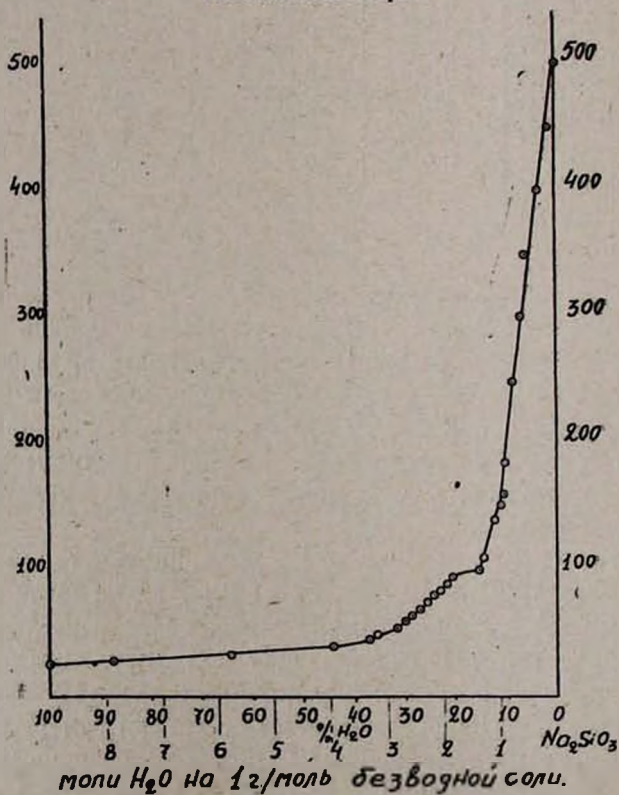


Рис. 5. Кривая нагревания гидрометасиликата натрия от 20 до 120°C.

онного периода резко поднимается вверх, далее, за более длительное время, при 120° приходит в равновесное состояние. При этом теряется 50,8% воды первоначально содержащейся в навеске. Наряду с уменьшением веса производилось также визуальное наблюдение за состоянием соли. Конечный продукт представляет из себя стекловидную массу, плотно прилегающую к стенкам чаши весов.

С целью получения легко измельчаемого конечного продукта процесс обезвоживания исследовался при более высоких температурах (300°), в условиях непосредственного ввода навески в печь (рис. 6). В этом случае процесс термического обезвоживания происходит очень быстро и заканчивается в течение 1,5 минут; при этом в соли остается 0,8 молей воды. По-видимому при такой температуре навеска не успевает расплавиться, сразу выделяет из своего состава кристаллизационную воду и превращается в белую, легко измельчаемую массу.

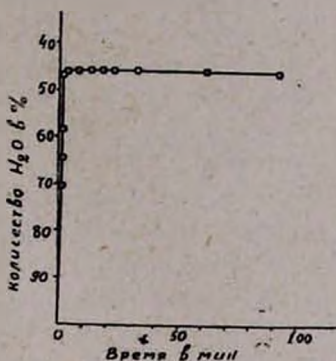


Рис. 6. Кривая быстрого нагрева гидротетрафосфата натрия до 300°C .

Выводы

1. Изучен процесс термического обезвоживания гидротетрафосфата натрия при помощи пирометра Курнакова и кварцевых весов непрерывного взвешивания.

2. Показано, что основное количество воды (пять молекул) из $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ теряется в температурном интервале $80-90^\circ$.

3. Взвешиванием на кварцевых весах в изобарических условиях установлено, что потеря воды происходит непрерывно до 100° , где наблюдается излом, отвечающий содержанию 1,4 молекулы воды; второй, более слабо выраженный излом, наблюдается у состава, отвечающего содержанию 1 молекулы воды. Оставшееся количество воды удаляется при нагреве до 500° .

4. Указано на возможность получения легко измельчаемого продукта с содержанием воды не более 0,8 молей при быстром нагреве соли до 300° .

Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Գ. Բաբայան և Հ. Ա. Աբրահամյան

ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՈՍԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ԶԵՐՄԱՅԻՆ
ՋՐԱԶՐԿՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Նեֆելինալին սիենիտների կոմպլեքսային մշակման պրոցեսում անջատվում է նատրիումի հիդրոմետասիլիկատ 9 մոլեկուլ ջրի հետ միասին: Մեծ հետաքրքրություն է ներկայացնում ջրազրկման ճանապարհով այդ մետասիլիկատից անջուր Na_2SiO_3 ստանալու պայմանների մշակումը:

Թեև $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ սիստեմի լուծելիության դիագրամին նվիրված են մեծ քանակությամբ աշխատություններ, սակայն չկան տվյալներ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ջրմալին ջրազրկման մասին: Մենք կատարել ենք այդ պրոցեսի ուսումնասիրման մի շարք փորձեր: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -ի ջրմալին ջրազրկումն ուսումնասիրել ենք երկու սարքավորումներով. ա) նկարահանել ենք $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -ի տաքացման կորը Կուրնակովի պիրոմետրի օգնությամբ, միաժամանակ հաշվի առնելով անջատվող ջրի քանակը և բ) ուսումնասիրել ենք $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ իզոբարային ջրազրկումը, օգտագործելով Մակ-Բեննի ձևափոխված կլար-ցային կշեռքը:

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -ը կալցիումի հիդրիդի ներկայությամբ տաքացնելիս ստացված տվյալները ցույց են տալիս, որ ջրի հիմնական քանակության կորուստը՝ մոտ 5 մոլեկուլ, տեղի է ունենում մոտ 85° -ում: Այդ առանձնապես պարզ երևում է ջրի անջատման կորի վրա, որը հատկապես այդ ջրմաստիճանում ունի մեծ թռիչք դեպի վեր: Զրի հետագա կորուստը տեղի է ունենում հետևյալ կերպ. լոթերորդ մոլեկուլը հեռանում է 120° -ում, ութերորդը 220° -ում իսկ իններորդը միայն 480° -ում:

Ջրմալին ջրազրկման կորի ընթացքի փոփոխությունը դիտվում է սկսած 100° -ից: Աղի մեջ, կորի ալյուրիսի ուղղության փոփոխումից հետո, պահպանվում է 1,4 մոլ ջուր: Կորի ուղղության հետևյալ, ավելի թույլ փոփոխումը համապատասխանում է մեկ մոլեկուլ ջուր պարունակող բաղադրությանը: Նատրիումի հիդրոմետասիլիկատի ջրազրկումը գործնականում իրականացնելու համար անհրաժեշտ տվյալներ ստանալու նպատակով կատարվել են մի շարք փորձեր՝ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -ը կլարցային կշեռքի վրա ուղղակի տաքացնելով:

Մինչև 120° տաքացնելու դեպքում ջրմալին ջրազրկման կորը ոչ մեծ ինդուկցիոն պերիոդից հետո կտրուկ բարձրանում է վեր, հետագայում հասնում է հսկայական զրկության՝ երկար ժամանակամիջոցում: Այս դեպքում կըշռաքանակը կորցնում է սկզբնապես պարունակած ջրի $50,8\%$:

Միաժամանակ կատարվել են աղի վիճակի վիզուալ դիտումներ:

Վերջնական նյութն իրենից ներկայացնում է կշեռքի թասի պատերին ամուր կպած ապակեման մի նստվածք:

Նատրիումի անջուր մետասիլիկատը փխրուն վիճակում ստանալու նպատակով մենք ուսումնասիրել ենք նատրիումի հիդրոմետասիլիկատը համեմատաբար բարձր ջրմաստիճանի (300°) վառարանի միջով արագորեն անցկացնելու ճանապարհով: Այս դեպքում ջրմալին ջրազրկման պրոցեսն ավելի արագ է տեղի ունենում և վերջանում է 1,5 բոլորում: Ըստ երևույթին այս

շերմաստիճանում նատրիումի հիդրոմետասիլիկատը չի հասցնում հալվել և իր բաղադրությունից անմիջապես անջատում է թուրքդական շուրը, վերածվելով հեշտությունք մանրացվող սպիտակ, փխրուն զանգվածի:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. O. F. Tuttle, J. J. Friedman, J. Am. Chem. Soc. 70, 919 (1948); C. L. Baker, J. Phys. Colloid Chem. 54, 299 (1950); C. J. Friedman, J. Am. Chem. Soc. 72, 4570 (1950); Wills, J. Phys. Colloid Chem. 54, 304 (1950).
2. М. А. Мамсеев, ЖФХ 27, 269 (1953); Растворимость стеклообразных силикатов натрия. Промстройиздат, Москва, 1957, стр. 12.
3. H. Lange, M. Stackellerg, Z. anorg. Chem. 256, 273 (1948); A. Grund, M. Plzy, Acta Cryst. 1952, 837.
4. E. Tilo, Angew. Chem. 63, 201 (1951); Физическая химия силикатов. ИЛ. Москва, 1956, стр. 23.
5. L. Koplend, R. Bragg, J. Phys. Chem. 58, 1075 (1954); В. И. Спицин, И. Д. Колли, ЖНХ 1, 445 (1956).
6. А. Г. Елуир, ЖПХ 14, 682 (1941); Л. Г. Берг, Скоростной количественный фазовый анализ. АН СССР, Москва, 1952, стр. 7.