

М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабалян, Р. С. Едоян и С. С. Восканян

Изыскание путей получения гидрометасиликата натрия с пятью молекулами воды

Несмотря на то, что гидрометасиликат натрия, содержащий пять молекул воды, имеет определенные преимущества по сравнению с девятиводным (меньшее содержание воды, высокая температура плавления), однако до настоящего времени отсутствуют удобные методы его получения.

Литература данного вопроса нами уже ранее рассматривалась [1]. Здесь следует лишь указать на два патента [2], которые были опубликованы в последнее время. Первый связан с получением $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ путем смешивания частично обезвоженного гидрометасиликата натрия с рассчитанным количеством расплавленного девятиводного метасиликата натрия, второй—с получением расплава состава $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ путем нагревания $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в автоклаве при 160°C с последующим испарением избытка воды.

Вакуумобезвоживание $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Исследование процесса нагревания $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [1] показало, что обезвоживание происходит через стадию плавления при 40° и разложения с образованием расплава кристаллогидрата с меньшим содержанием воды в выделившейся кристаллизационной воде. В результате образуется жидкая вязкая масса, которая сохраняется в таком виде вплоть до содержания воды около 1,9 молей на моль Na_2SiO_3 . Следовательно, надо было создать условия, при которых частичная дегидратация $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ произошла бы раньше, чем плавление, или выделившаяся вода (после плавления) быстро удалялась бы из зоны нагрева.

Исходным продуктом исследования был гидрометасиликат натрия марки „ЧДА“ с содержанием воды в пределах 58—60%.

Изучение процесса вакуумобезвоживания на кварцевых весах

Описание кварцевых весов приводилось нами ранее [1]. Средняя скорость нагрева печи была равна 10° в минуту. Исследование велось при 380, 280, 171 и 17 мм Hg в неравновесных условиях. Определялось изменение веса при нагреве, а также фиксировалось состояние соли (внешний вид). Понижение давления (рис. 1) приводит к значительному повышению скорости обезвоживания: так, например, если при 380 мм и температуре 72° в соли остается еще 54,06% H_2O , то при

17 мм и той же температуре —45,61%, при этом соль сохраняет кристаллическое состояние. Из этих данных видно, что можно при температуре 85—90° и давлении 17 мм получить пятиводный гидрометасиликат натрия в кристаллическом состоянии. На кварцевых весах также было исследовано вакуумобезвоживание при равновесном состоянии для каждой температуры (50, 100° и конечная температура удаления воды при 300, 200, 100, 50 и 17 мм). Кривые обезвоживания (рис. 2) располагаются одна под другой с понижением давления

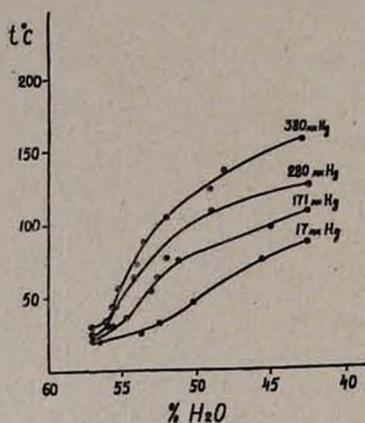


Рис. 1.

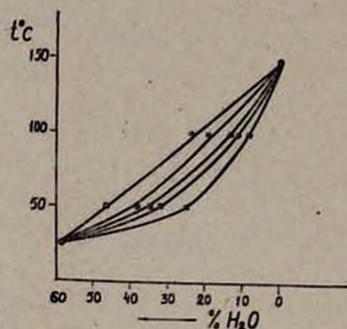


Рис. 2.

Характерно, что окончательное обезвоживание во всех случаях происходит почти при одной и той же температуре. Это косвенно подтверждает результаты ранее проведенной работы [1] по полному обезвоживанию $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, согласно которой часть воды более прочно связана с молекулой Na_2SiO_3 .

Проведенное в статических условиях исследование показало, что во всех случаях происходит быстрое плавление всей массы вследствие затрудненного удаления влаги из всей массы соли и только при 17 мм кристаллическое состояние сохраняется до конца. В связи с этим необходимо обезвоживание производить при интенсивном перемешивании и при пропускании тока воздуха через массу соли.

Изучение процесса обезвоживания при интенсивном перемешивании

Воздух, проходя через серную кислоту (1), раствор едкого натра (2), стеклянную вату (3) и реометр (4), попадал в сосуд (5), где производилась сушка (рис. 3). Сосуд представлял собой стеклянную трубку длиной 30 см, снабженную тремя отверстиями для ввода гидрометасиликата натрия, создания вакуума и подачи воздуха. Прибор был укреплен на рычаге кривошипа, при помощи мотора (6) ему придавалось вертикальное поступательно-возвратное движение, в результате чего происходило интенсивное перемешивание. Нижняя часть прибора

обогревалась при помощи печи (7), температура контролировалась термометром (8). Вакуум в системе измерялся ртутным манометром (9).

Во всех опытах количество гидрометасиликата натрия было равно 5 г, количество проходящего воздуха — 0,15 л/мин. В системе поддерживался вакуум, равный 75 мм, частота колебания 255 в минуту. При первой серии опытов обезвоживание осуществлялось при 40° (в табл. 1 приведены средние результаты двух опытов); при этом регулярно отбиралась проба соли для анализа. Согласно данным опыта, через 30 минут соль содержала 53% H_2O , через 60 минут—49,23, через 90 минут—45,65, через 120 минут—42,5, через 150 минут—40,96 и через 180 минут—40,36.

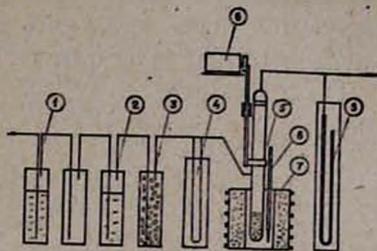


Рис. 3.

Таблица 1
Результаты термического обезвоживания при 75 мм Hg и температуре 40°

Т. в °С	Время в минутах	Содержание воды в соли в %	Состояние соли
40	30	53,0	кристаллическое
.	60	49,23	.
.	90	45,65	.
.	120	42,50	.
.	150	40,96	.
.	180	40,36	.

Как видно из этих данных, через 120 минут удавалось получить $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ (содержащий 42,45% воды) в кристаллическом состоянии в основном в виде гранул (5% соли оставалось в виде порошка). Диаметр гранул колебался в среднем от 2 до 3 мм. При повышении температуры до 50° было установлено, что если соль содержит воды больше, чем девять молекул, то происходит ее плавление, но если предварительно при 40° высушить

ее до состояния $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$, а затем нагреть до 50°, то для получения $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ уже требуется 60—70 минут, включая время высушивания при 40° (в таблице 2 приведены средние данные трех опытов).

Таблица 2
Результаты термического обезвоживания при 75 мм, 40 и 50°

Т. в °С	Время в минутах	Содержание воды в соли в %	Состояние соли
—	—	57,06	кристаллическое
40	30	53,21	.
50	30	49,81	.
.	60	42,92	.
.	90	41,77	.
.	120	40,23	.
.	150	38,35	.

Если же соль содержит точно девять молекул воды, то можно обезвоживание вести при 50°; при этом пятиводный гидрометасиликат получается уже через 45—50 минут (в табл. 3 приведены средние результаты трех опытов).

Таблица 3
Результаты термического обезвоживания
при 75 мм и 50°

Т. в °С	Время в минутах	Содержание воды в соли в %	Состояние соли
—	—	57,0	кристаллическое
50	30	46,24	.
.	40	43,91	.
.	45	42,77	.
.	50	40,79	.

Получение $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ путем кристаллизации из расплавов

Гидрометасиликат натрия ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) марки „ЧДА“ в количестве 5,0—10,0 г вводился в печь с температурой 300°. Согласно диаграмме состояния системы Na_2SiO_3 — $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [1], при равновесных условиях и этой температуре в соли должно остаться 0,8 молей воды, но при малой выдержке происходит плавление $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и, в зависимости от времени, удаляется определенная часть воды (табл. 4). При содержании воды, равном 1,9—8 молям, обра-

Таблица 4
Результаты обезвоживания при различной продолжительности нагревания в печи

Навеска в г	Т. в °С	Время в минутах	Содержание H_2O в %	Моли воды	Состояние соли
10	300	3	50,40	7	расплав
.	.	4	47,37	6	.
.	.	5	44,28	5,4	.
.	.	5,5	40,59	4,63	.
.	.	6,0	36,61	3,90	.
.	.	6,5	33,15	3,34	.
.	.	7,0	32,80	3,28	.

зуются густые жидкие расплавы, из которых путем затравки кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=5, 6, 7, 8$) удается осадить кристаллогидрат с меньшим содержанием воды. Так, если взять расплав, содержащий 44,28% воды, то добавка затравки (количество которой рассчитывалось в процентах от веса вещества) в виде мелкоизмельченного порошка приводит к быстрой кристаллизации всей массы (табл. 5), в

то время как контрольный образец остается в виде жидкости в течение нескольких дней.

Таблица 5
Влияние количества затравки на кристаллизацию гидрометасиликата натрия

Количество затравки в %	Время кристаллизации в минутах
4	40
3	40
2	43
1	45
0,5	450
0,2	540

Все осадки просматривались под микроскопом. Установлено, что форма кристаллов хорошо совпадает с описанными в литературе [3]. Таким образом, применяя затравку, можно выделить из расплава кристаллогидрат желаемого состава.

Выводы

1. Изучен процесс обезвоживания $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ до $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в вакууме; показано, что:

а) В статических условиях удается получить $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в кристаллическом состоянии только при 17 мм Hg и 85--90°.

б) При интенсивном перемешивании, температуре 50°, давлении 75 мм и количестве проходящего воздуха, равном 0,15 л/мин, через 45—50 минут получается кристаллический гидрометасиликат натрия.

2. Разработаны условия получения $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ путем кристаллизации из расплава.

Институт химии
Совнархоза АрмССР

Поступило 27 III 1960

Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Գ. Բաբայան, Ռ. Ս. Եզոյան, Ս. Ս. Ոսկանյան

ՋՐԻ ՀԻՆԳ ՄՈԼԵԿՈՒԼ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՈՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ
ՍՏԱՑՄԱՆ ՈՒՂԻՆԵՐԻ ՈՐՈՆՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ու մ

Չնայած որ ջրի հինգ մոլեկուլ պարունակող նատրիումի հիդրոմետասիլիկատը արժեքավոր պրոդուկտ է ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -ի հետ համեմատած քիչ ջուր է պարունակում և հալման կետը բարձր է), մինչև արժմս չկան նրա ստացման հարմար եղանակներ:

Այդ պատճառով մենք կատարել ենք $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -ից վակուում-շերմային շրագրկման ճանապարհով $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ստանալու փորձեր:

Պարզել ենք, որ՝

ա) Ստատիկ պայմաններում՝ $85-90^\circ$ -ում և 17 մմ վակուումում կարելի է ստանալ ջրի հինգ մոլեկուլ պարունակող նատրիումի հիդրոմետասիլիկատ բյուրեղային վիճակում:

բ) Հավասարակշռված պայմաններում, անկախ վակուումի աստիճանից՝ (17—300 մմ Hg սահմաններում), $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -ի վերջնական վակուում-շերմային շրագրկումը կատարվում է համարյա միևնույն շերմաստիճանում:

գ) Խտենսիվ խառնելու 255 տատանում/րոպե, սարքի միջոցով օդ անցկացնելու 0,15 լիտր/րոպե, 50° -ի, 75 մմ Hg վակուումի դեպքում և 45—50 րոպե ժամանակամիջոցում ստացվում է բյուրեղային վիճակում հիդրոմետասիլիկատ՝ ջրի հինգ մոլեկուլով:

2. Ուսումնասիրված է բյուրեղային վիճակում ջրի հինգ մոլեկուլ պարունակող նատրիումի հիդրոմետասիլիկատի ստացումը նրա հալույթից՝ բյուրեղային կենտրոններ ստեղծելու պայմաններում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, А. А. Абрамян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 159 (1958).
2. Патент США 2.860,033 (1958) [С. А. 5, 4673 (1959)]; Патент США 2,823,097 (1958) [Р. Ж. 22, 341 (1959)].
3. J. G. Vall, Soluble Silicates, v. 1, 1952, 29, 147, 148.