

М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Р. С. Едоян, Д. А. Геодакян

Изыскание путей получения гидрометасиликата натрия с пятью молекулами воды

Сообщение II. Физические свойства кристаллов и расплавов
 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

В ранее проведенных исследованиях [1,2] были рассмотрены литературные сведения об условиях полного и частичного обезвоживания девятиводного гидрометасиликата натрия.

В данной работе измерены плотность, вязкость и средняя теплоемкость расплавов и кристаллогидратов гидрометасиликатов натрия.

Методика эксперимента

Расплав гидрометасиликата натрия с меньшим содержанием воды получали: а) путем обезвоживания $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в печи, б) пропуском нагретого воздуха через расплавленный девятиводный гидрометасиликат натрия.

Расплавленный $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ вводился в верхнюю часть стеклянного цилиндра ($\Phi=35$ мм и $h=600$ мм), снабженного фторопластовой сеткой, установленной в 30 мм от края цилиндра. Воздух, проходя через очистительную и осушительную системы (раствор едкого натра и серная кислота) и спиральную трубку, установленную в муфельной печи, нагревался до нужной температуры и через распределительное устройство поступал в нижнюю часть стеклянного цилиндра, где соприкасался с расплавом. При этом происходило интенсивное перемешивание расплава, и в зависимости от продолжительности удалялось определенное количество воды. В полученном продукте определялось содержание воды и измерялись плотность, вязкость и средняя теплоемкость. Плотность определялась пикнометром с притертой пробкой. Пикнометр устанавливался в термостат, где температура регулировалась с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Ввиду большого коэффициента вязкости расплавов определение производилось в вискозиметре типа Гопплера путем измерения скорости падения стеклянного шарика. Предварительно вискозиметр калибровался определением вязкости глицерина при 50°C . Для измерения средней теплоемкости расплавов и кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ был собран ледяной калориметр, основанный на том, что измеряемый тепловой эффект вызывал плавление льда, находящегося в равновесии с водой в изолированной системе, а происходящее при этом уменьшение объема воды определялось изменением уровня столбика воды в капилляре при помощи катетометра.

Известия XIV, 2—3

В отличие от существующих приборов [3], где два коаксиальных стеклянных сосуда образуют изолирующий промежуток между внутренней стенкой вода—лед в калориметре и ледяной баней, для лучшей изоляции стеклянные сосуды были заменены сосудами, изготовленными из винилпласта, коэффициент теплопередачи которого равен $4 \cdot 10^{-4}$ кал/см. сек. Внутренний сосуд был изготовлен из позолоченного серебра, на наружной стенке которого замораживался слой льда. Применяемая вода предварительно отгонялась и кипятилась для удаления растворенного воздуха. Испытуемое вещество выдерживалось в специальной ампуле из позолоченного серебра в печи, где температура регулировалась с точностью $0,3^\circ$, и при помощи специального забрасывающего устройства вводилось в калориметр.

Расчет средней теплоемкости осуществлялся при помощи уравнения $Q = mC_p(t_1 - t_2)$ или, при учете скрытой теплоты плавления льда, удельных объемов воды и льда, и если выразить изменение объема через изменение высоты столба воды в капилляре, то получается $C = 16,5 \cdot \Delta h \cdot \text{кал. } 15^\circ\text{C}/\text{м} \cdot \Delta t^\circ\text{C}$, где коэффициент 16,5 рассчитан по известному в литературе [3] способу и включает в себя все перечисленные факторы, а также диаметр капилляра. Диаметр капилляра определялся взвешиванием 13 навесок вытекающей ртути, Δh —изменение столба жидкости в капилляре в см, m —вес взятой навески в г, Δt —интервал температур, при котором производилось определение средней теплоемкости, для изотермического калориметра $\Delta t = t_{\text{нач.}} - t_{\text{конеч.}}$, где $t_{\text{конеч.}}$ всегда равняется 0°C , следовательно $\Delta t = t_{\text{нач.}}$.

Было произведено определение чувствительности калориметра при помощи измерения средней теплоемкости серебра и хлористого натрия. Ошибка составляла в среднем $0,68\%$, а между параллельными измерениями— $0,014\%$.

Содержание воды в расплаве определялось как до, так и после измерения плотности, вязкости и средней теплоемкости, и расчет производился по содержанию воды, полученной после опыта, хотя и принятая методика (закрытый пикнометр, вискозиметр Гопплера и ампула для измерения теплемежности) почти исключала потери воды.

Экспериментальная часть

Количество гидротасиликата натрия для каждого опыта равнялось 135 г, количество воздуха—43 л/мин. Были взяты две сетки с „живыми“ сечениями 10,2 и 17, 2% . Температура входящего воздуха равнялась 100, 150, 200 и 250°C . Данные по обезвоживанию (сетка с живым сечением= $10,2\%$) приводятся в таблице 1.

Несколько лучше идет процесс обезвоживания, если увеличить живое сечение сетки до $17,2\%$ (табл. 2). В этом случае в течение 11—12 минут можно получить расплав требуемого состава. Температура расплава в течение времени повышается, что дает возможность судить о ходе процесса.

Таблица 1

Время в минутах	Т. входящего воздуха в °С			
	100	150	200	250
	содержание воды в соли в %			
10	53,55	49,90	47,94	44,38
15	51,78	47,77	44,90	41,92
20	51,00	45,50	41,89	37,58
25	49,90	43,67	37,66	—
30	48,04	42,34	—	—
35	46,1	—	—	—
40	—	—	—	—
45	—	—	—	—

Таблица 2

Время в минутах	Т. входящего воздуха в °С			
	100	150	200	250
	содержание воды в соли в %			
10	52,6	49,20	47,6	45,10
15	51,48	47,20	43,87	38,93
20	50,35	41,80	39,10	32,39
25	48,42	39,90	—	—
30	47,60	38,10	—	—
35	45,40	33,90	—	—
40	43,06	—	—	—
45	41,06	—	—	—

В таблице 3 приводятся результаты измерения температур для опыта с температурой входящего воздуха, равной 250°, и живым сечением 17,2 %.

Полученный расплав в отдельных случаях самопроизвольно кристаллизуется, но, как уже было ранее показано [2], для регулирования процесса кристаллизации следует применить затравки, что дает возможность в сравнительно короткий промежуток времени осуществить процесс кристаллизации. Данные показывают, что расплав легко поддается обезвоживанию при помощи нагретого воздуха, что в дальнейшем может найти практическое применение. Данные по плотности и вязкости расплавов приведены в таблицах 4 и 5.

Таблица 3

Время в минутах	Т. в °С
0	55
5	58
10	61
15	66
20	72

Так как с изменением температуры происходило резкое изменение вязкости и плотности расплавов в связи с изменением содержания воды, то при одной и той же температуре удавалось про-

Таблица 4

Состав расплав	Т. в °С			
	50	60	70	80
	плотность в г/см ³			
Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O	1,428	—	—	—
Na ₂ SiO ₃ ·8H ₂ O	1,496	1,489	—	—
Na ₂ SiO ₃ ·7H ₂ O	1,565	1,558	1,558	—
Na ₂ SiO ₃ ·6H ₂ O	—	1,596	1,585	1,582
Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O	—	—	1,782	1,775

изводить определение указанных величин не более чем для трех составов, что исключало возможность графического оформления экспериментальных данных, в связи с чем исходные составы расплавов перед производством измерения обезвоживались до составов, отвечающих точно

9, 8, 7, 6 и 5 молям воды.

В литературе имеются сведения по теплоемкости кристаллического и стеклообразного метасиликата натрия [4] и гидрометасиликата натрия с девятью молекулами воды [5]. Опубликована также подробная работа по удельной теплоемкости растворов метасиликата натрия

в широком интервале температур и составов [6]. Совершенно отсутствуют данные по средней теплоемкости расплавов и кристаллов гидрометасиликата натрия с меньшим содержанием воды, в связи с чем на вышеописанном калориметре были проведены измерения средней

Таблица 5

Состав расплава	Т. в °С			
	50	60	70	80
	Вязкость в сантипуадах			
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	56,16	—	—	—
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	204,12	54,9	—	—
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	648,0	319,86	114,12	—
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	—	574,2	259,54	127,62
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	—	—	576,0	273,6

теплоемкости расплавов с содержанием воды, равным 3,1—9,91, и кристаллов 0,193—9,8. Измерения производились в интервале температур, отвечающих относительно устойчивому состоянию кристаллов и расплавов и температурой калориметра, равной 0°.

Данные средней теплоемкости в зависимости от состава для расплавов приводятся в таблице 6, а для кристаллов в таблице 7. Количество воды отвечает валовому составу и соответствует в некоторых случаях не чистому кристаллогидрату, а смеси.

Таблица 6

Состав расплава	Средняя теплоемкость в кал/г. град.	Температурный интервал определения в °С
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9,91\text{H}_2\text{O}$	0,808	0—45,3
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 7,73\text{H}_2\text{O}$	0,737	0—53
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5,72\text{H}_2\text{O}$	0,727	0—65,2
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 4,91\text{H}_2\text{O}$	0,688	0—72,2
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 4,2 \text{H}_2\text{O}$	0,676	0—79,2
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3,99\text{H}_2\text{O}$	0,644*	0—49,2
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3,1 \text{H}_2\text{O}$	0,537*	0—50,2

* Средняя теплоемкость для опытов 6 и 7 определялась при температурах, отвечающих метастабильному состоянию.

Таблица 7

Состав кристаллов	Средняя теплоемкость в кал/г. град.	Температурный интервал определения в °С
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9,8 \text{H}_2\text{O}$	0,608	0—36,8
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 7,84\text{H}_2\text{O}$	0,46	0—38,1
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5,74\text{H}_2\text{O}$	0,387	0—43,5
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5,43\text{H}_2\text{O}$	0,378	0—40,5
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 0,193\text{H}_2\text{O}$	0,224	0—49,8

Полученные данные показывают, что средняя теплоемкость расплава выше, чем у кристаллов. Кривая средней теплоемкости расплава имеет вид, очень близкий к параболе, в связи с чем с достаточной точностью может быть отображено уравнением параболы $[(y-v)^2 = 2p(x-a)]$, решение которого дает уравнение: $(C_p - 0,55)^2 = 0,00976(p - 3,082)$ или $C_p = 0,55 + \sqrt{0,00976p - 0,3008}$, где $p = 3,1 - 9,91$, причем максимальное отклонение расчетных величин от экспериментальных данных составляет 3,5%. Кривая средней теплоемкости для кристаллов имеет большой радиус кривизны и может быть грубо приравнена к прямой линии, исходя из чего можно вывести уравнение прямой линии: $C_p = 0,0310 p + 0,2150$, где $p = 0,193 - 7,84$ молей воды; максимальное отклонение составляет не более 1,6%.

В ы в о ды

1. Приведены условия получения расплава состава $Na_2SiO_3 \cdot nH_2O$ путем обезвоживания девятиводного гидрометасиликата натрия, где $p = 7,8 - 3,3$ мол. воды
2. Измерены плотность и вязкость расплавов $Na_2SiO_3 \cdot nH_2O$ при $p = 5 - 9$
3. Определены средние теплоемкости кристаллов и расплавов в интервале $Na_2SiO_3 \cdot 9,9H_2O$ до $Na_2SiO_3 \cdot 0,193$.

Институт химии
Совнархоза АрмССР

Поступило 18 I 1960

Մ. Գ. Մանվելյան, Է. Գ. Բաբայան, Ռ. Ս. Եզոյան, Դ. Ա. Գեոզակյան

ՋՐԻ ՀԻՆԳ ՄՈՒԵԿՈՒԼ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՈՍԵՏԱ- ՍԻԼԻԿԱՏԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՈՒՂԻՆԵՐԻ ՈՐՈՆՈՒՄ

Հաղորդում II: $Na_2SiO_3 \cdot nH_2O$ բյուրեղների հալույթների ֆիզիկական հատկությունները

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Նախորդ հետազոտություններում ցույց են տրված նատրիումի ինը մոլեկուլ ջուր պարունակող հիդրոմետասիլիկատի մասնակի և լրիվ ջրազրկման պայմանները: Ներկա հետազոտության մեջ բերված են $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ մասնակի չորացման ($Na_2SiO_3 \cdot nH_2O$, որտեղ $n = 7,8 - 3,3$ մոլ. H_2O) պայմանները տաք օդի միջոցով:

Որոշված են ստացված տարբեր աստիճանի ջրազրկված նատրիումի հիդրոմետասիլիկատների խտությունը, մածուցիկությունը և միջին ջերմունակությունը: Վերջինիս որոշման համար կառուցվել է սառուցալին իզոթերմ կալորիմետրիկ սարքավորում, որի օգնությամբ հնարավորություն ստեղծվեց չափումները կատարել $0,014^{\circ}/_{0}$ ճշտությամբ:

Հալույթի միջին ջերմունակության կորը մոտ է պարաբոլիկ կորին և այն կարելի է արտահայտել պարաբոլիկ հավասարումով $C_p = 0,55 + \sqrt{0,00976p - 0,3008}$, որտեղ $p = 3,1 - 9,91$, իսկ բյուրեղական դրություն համար՝ ուղիղ գծի հավասարումով, $C_p = 0,31p + 0,215$, որտեղ $p = 0,193 - 7,84$:

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. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Р. С. Едоян, С. С. Восканян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 111 (1960).
3. Д. Джиннингс, Р. Корручини, J. Research Nat. Bur. Standarts 38, 583 (1947); В. Эйтель, Термохимия силикатов. Промстройиздат, Москва, 1957, 84; М. М. Попов, Термометрия и калориметрия. МГУ, Москва, 1954, 435.
4. К. К. Kelley J. Am. Chem. Soc. 61, 471 (1939); J. Am. Chem. Soc. 67, 466 (1945); В. Эйтель, Термохимия силикатов. Промстройиздат, Москва, 157, 136.
5. U. G. Vale, Soluble Silicates 1, s, 131, 1952.
6. N. W. Meeready, Ind. and Eng. Chem. 43, 1154 (1951).