

Г. Г. Бабалян и А. П. Гюнашян

Термографическое исследование некоторых метасиликатов натрия и калия

Ранее нами рассматривались условия получения [1—6] и проводилось термографическое исследование девятиводного метасиликата натрия [7]. Из щелочно-кремнеземистых растворов, содержащих одновременно едкие кали и натр, путем концентрирования удалось впервые выделить метасиликаты натрия и калия составов: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot k\text{H}_2\text{O}$ и исследовать эти осадки в присутствии гидрида кальция [7]. В литературе сведения по термической устойчивости этих солей отсутствуют.

Экспериментальная часть

Исходные метасиликаты получены путем кристаллизации (15°C) и центрифугирования осадков. Восьмиводный метасиликат натрия выделен из раствора с модулем $\text{NaOH}/\text{KOH}=0,9$ и состава: NaOH —150,4 г/л, KOH —168,2 г/л и SiO_2 —118,1 г/л выпаркой на 25%. Шестиводный метасиликат натрия получен из раствора с модулем $\text{NaOH}/\text{KOH}=0,9$ аналогичного состава выпаркой на 39,4% и из раствора с модулем $\text{NaOH}/\text{KOH}=1,6$ состава: NaOH —208,0 г/л, KOH —129,2 г/л и SiO_2 —116,8 г/л выпаркой на 35—37%. Пятиводный метасиликат натрия выделяется из раствора с модулем $\text{NaOH}/\text{KOH}=2$ и состава: NaOH —298,0 г/л, KOH —289,2 г/л, SiO_2 —116,8 г/л выпаркой на 25,3%. Натрий-калий-метасиликат выделяется в широком интервале концентраций.

Термографическое исследование восьмиводного метасиликата натрия показало наличие на термограмме (рис. 1) двух эндотермических эффектов при 55 и 90° (на рис. 1 приводится термограмма, полученная при нагревании образца до 500° , при нагревании же до 1100° наблюдается третий эндотермический эффект при 1083° , связанный с плавлением безводного метасиликата натрия). Применение гидрида кальция [7] дало возможность расшифровать природу этих эффектов (табл. 1). Эффект при 55° связан с инконгруэнтным плавлением восьмиводного метасиликата натрия, при 90° наблюдается эндотермический эффект, кривая выделения воды при этой температуре претерпевает сильное изменение, следовательно, происходит выделение кристаллизационной воды.

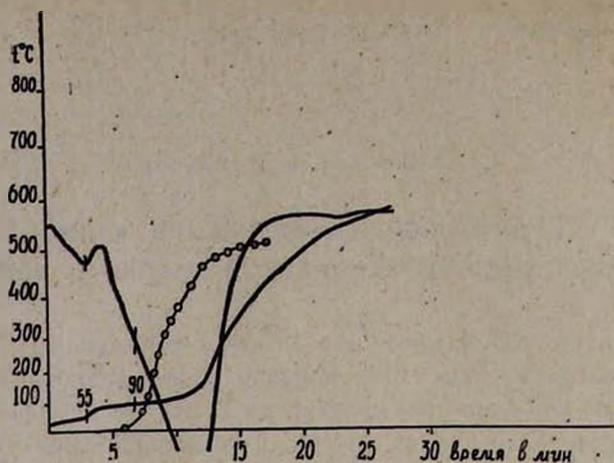
Рис. 1. Термограмма $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 1

Данные по обезвоживанию $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, полученные гидридным способом. Навеска—0,6678 г, t возд. 28°, t воды 15°, дав. 676,0 мм

№	Время в минутах	Количество газа в см^3	% H_2O	№	Время в минутах	Количество газа в см^3	% H_2O
1	5	10	1,14	9	10,0	330,0	37,7
2	6	20	2,28	10	11,0	390,0	44,6
3	7	60	6,85	11	12,0	440,0	50,3
4	7,5	100	11,4	12	13,0	460,0	52,6
5	8,0	160	18,3	13	14,0	470,0	53,6
6	8,5	220	25,2	14	15,0	480,0	54,9
7	9,0	260	28,7	15	16,0	490,0	56,0
8	9,5	300	34,3	16	17,0	491,0	56,0

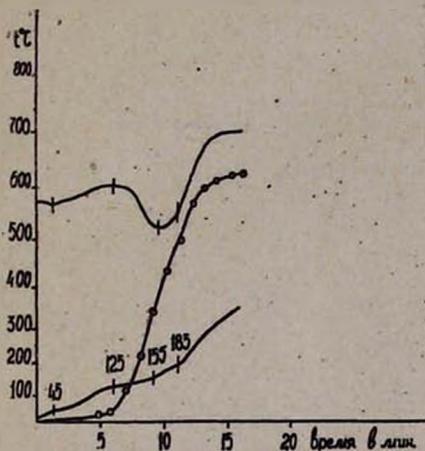
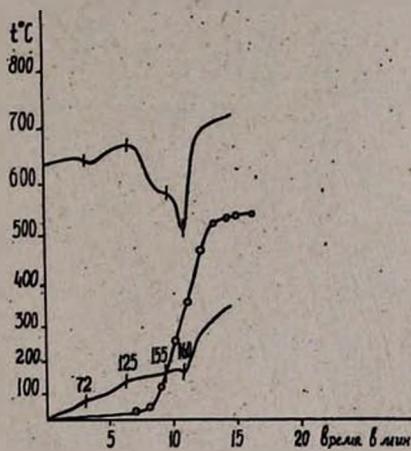
Для шестиводного метасиликата натрия получена термограмма как до центрифугирования осадка, так и после. Термограмма нецентрифугированного осадка содержит ряд эндотермических эффектов при 63, 95, 140, 150, 390, 640°; появление некоторых из них связано с присутствием в осадке маточного раствора. Тот же осадок после центрифугирования уже имеет только три эндотермических эффекта (рис. 2). Первый эффект (63°) связан с инконгруэнтным плавлением шестиводного метасиликата натрия, второй с началом удаления части воды, со 170° происходит удаление другой части воды. Указанные эффекты расшифрованы кривой выделения воды, полученной гидридным способом (табл. 2). Характерной особенностью данной термограммы является появление нового эндотермического эффекта (165—170°), который не наблюдается на термограммах метасиликатов, содержащих 9 и 8 молей воды. Необходимо указать, что эта термограмма также получена при нагревании образца до 500° (указанный предел обусловлен стойкостью прибора), следовательно, на ней не отражен эндоэффект при 1083°, отвечающий плавлению безводной соли.

Таблица 2

Данные по обезвоживанию $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, полученные гидридным способом. Навеска—0,6759 г, t возд. 28° , t воды 22° , давл. 676,0 мм

№	Время в минутах	Количество газа в см^3	% H_2O	№	Время в минутах	Количество газа в см^3	% H_2O
1	6	10	0,93	9	14	430	39,99
2	7	20	1,86	10	15	480	44,64
3	8	50	4,65	11	16	490	45,57
4	9	120	11,16	12	17	495	46,03
5	10	200	18,60	13	18	505	46,96
6	11	250	23,25	14	19	510	47,43
7	12	320	29,76	15	20	515	47,89
8	13	370	34,41	16	21	520	48,36

Термограмма пятиводного метасиликата натрия (рис. 3) содержит три эндотермических эффекта: первый, при 72° , отвечающий инконгруэнтному плавлению соли, второй (125°), согласно кривой обезвоживания (табл. 3), связан с началом обезвоживания, третий (начало

Рис. 2. Термограмма $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.Рис. 3. Термограмма $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

155°) связан с удалением другой части связанной воды. На термограмме имеется также эффект при 1083° , отвечающий плавлению безводной соли, который не приводится.

Таблица 3

Данные по обезвоживанию $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, полученные гидридным способом. Навеска—0,7778 г, t возд. 28° , t воды 17° , давл. 676,0 мм

№	Время в минутах	Количество газа в см^3	% H_2O	№	Время в минутах	Количество газа в см^3	% H_2O
1	7	20	1,62	6	12	430	34,83
2	8	30	2,44	7	13	500	40,50
3	9	80	6,48	8	14	515	41,71
4	10	200	16,20	9	15	520	42,65
5	11	300	24,40	10	16	525	42,52

Термограмма centrifугированного натрий-калий-метасиликата состава $K_2O \cdot 1,1Na_2O \cdot 1,6SiO_2 \cdot 12H_2O$, полученного при выпарке раствора с модулем $NaOH/KOH = 0,9$ на 43,3%, содержит ряд эндотермических эффектов при 45, 75, 180, 750° (рис. 4); термограмма этой же соли была записана в присутствии гидрида кальция (рис. 5).

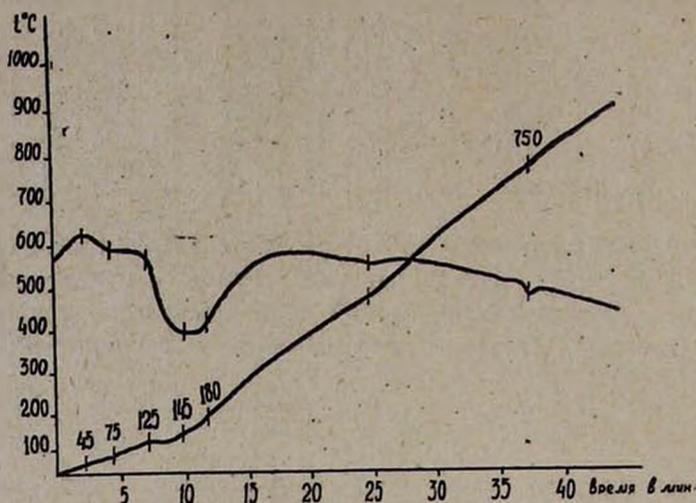


Рис. 4. Термограмма $K_2O \cdot 1,1Na_2O \cdot 1,6SiO_2 \cdot 12H_2O$.

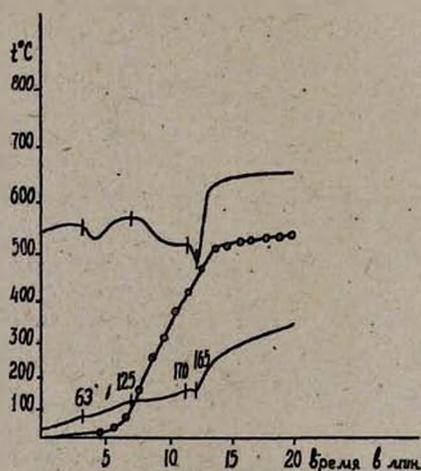


Рис. 5. Термограмма $K_2O \cdot 1,1Na_2O \cdot 1,6SiO_2 \cdot 12H_2O$, полученная в присутствии гидрида кальция.

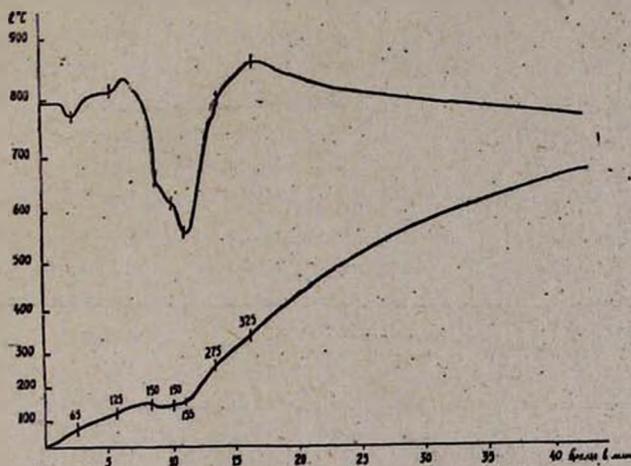
Были получены следующие эндозффекты: при 45°, отвечающий инконгруэнтному плавлению кристаллогидрата, 125° — выделению части воды, и 185° — выделению другой части воды, 750° — плавлению безводного натрий-калий-силиката (табл. 4).

Таблица 4

Данные по обезвоживанию $K_2O \cdot 1,1Na_2O \cdot 1,6SiO_2 \cdot 12H_2O$, полученные гидридным способом. Навеска—0,9501 г, t возд. 28°, t воды 22°, давл. 679,0 мм

№	Время в минутах	Количество газа в $см^3$	% H_2O	№	Время в минутах	Количество газа в $см^3$	% H_2O
1	6	20	1,32	7	12	470	31,02
2	7	25	1,65	8	13	560	36,96
3	8	80	5,28	9	14	600	39,60
4	9	170	11,22	10	15	620	40,02
5	10	280	18,48	11	16	635	41,91
6	11	390	25,74	12	17	640	42,56

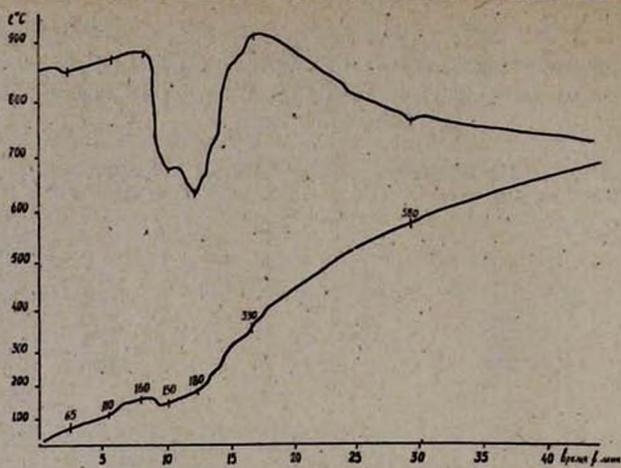
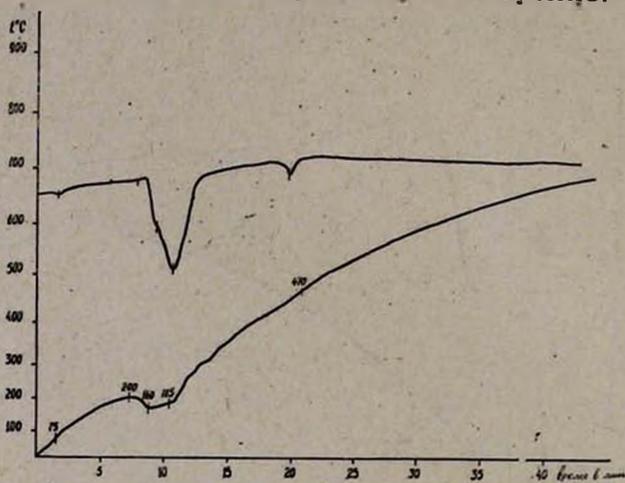
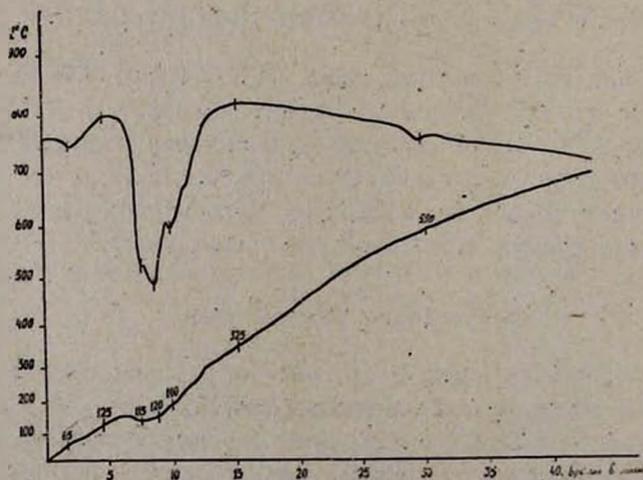
Термограммы натрий-калий-метасиликатов состава $K_2O \cdot 2,1Na_2O \cdot 3,0SiO_2 \cdot 17,3H_2O$, $K_2O \cdot 2,34Na_2O \cdot 3,34SiO_2 \cdot 19H_2O$, $K_2O \cdot 3Na_2O \cdot 2,68SiO_2 \cdot 16H_2O$ и $K_2O \cdot 3,1Na_2O \cdot 4SiO_2 \cdot 20H_2O$ (рис. 5—9) несколько отличаются по температурам эффектов, но количество их в основном остается

Рис. 6. Термограмма $K_2O \cdot 2,1Na_2O \cdot 3,0SiO_2 \cdot 17,3H_2O$.

постоянным. Так, для первого состава $K_2O \cdot 2,1Na_2O \cdot 3,0SiO_2 \cdot 17,3H_2O$ имеется эффект при 65° (плавление кристаллогидрата), 125°—начало удаления части воды; 190°—удаление другой части воды и 590°—плавление безводной соли (этот эффект не всегда появляется в связи с разбрызгиванием соли в тигле при ее нагревании; этим и объясняется сползание дифференциальной термопары вниз).

Обсуждение результатов

Характерной особенностью кривых нагревания всех метасиликатов является то, что они плавятся инконгруентно, т. е. процесс плавления сопровождается разложением данного кристаллогидрата и выделяющаяся кристаллизационная вода остается в соли до второго эндотермического эффекта, температура которого несколько по-

Рис. 7. Термограмма $K_2O \cdot 2,34Na_2O \cdot 3,34SiO_2 \cdot 19H_2O$.Рис. 8. Термограмма $K_2O \cdot 3Na_2O \cdot 2,68SiO_2 \cdot 16H_2O$.Рис. 9. Термограмма $K_2O \cdot 3,1Na_2O \cdot 4SiO_2 \cdot 20H_2O$.

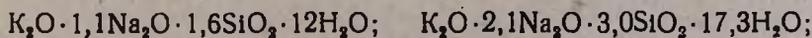
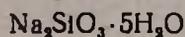
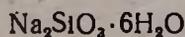
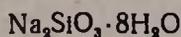
вышается с уменьшением количества кристаллизационной воды (от 90 до 125). Но наиболее примечательным, по сравнению с термограммой девятиводного метасиликата натрия [7], является появление третьего эффекта, отвечающего удалению части воды, наличие которого ожидалось и для $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, исходя из теории строения метасиликатов (более прочной связи части воды с солью, что должно было отразиться на кривой нагревания), а также из данных, полученных при термогравиметрическом исследовании обезвоживания на кварцевых весах. Это исследование показало, что до 1,4 моля воды в осадке идет непрерывное обезвоживание, в то время как с этого состава наблюдается резкий перелом на кривой.

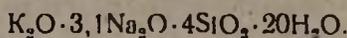
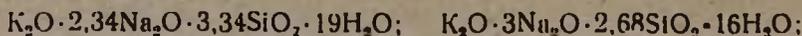
Гидридный метод исследования кристаллогидратов, разработанный нами ранее, дает возможность не только определить природу эффекта но и расшифровать кинетику разложения. С его помощью удалось произвести подсчет количества выделившейся воды во время третьего эндотермического эффекта и показать, что оно колеблется в пределах 1,6—1,2 моля воды. Аналогичная картина наблюдается и в случае метасиликатов натрия-калия: так, количество оставшейся воды у начала третьего эндотермического эффекта, в случае $\text{K}_2\text{O} \cdot 1,1\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,6\text{SiO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, составляет 1,3 моля. При изменении состава осадка натрий-калий-метасиликата температуры эффектов несколько меняются: так, при переходе от $\text{K}_2\text{O} \cdot 1,1\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,6\text{SiO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ к $\text{K}_2\text{O} \cdot 2,1\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,0\text{SiO}_2 \cdot 17,3\text{H}_2\text{O}$ температура плавления повышается на 20° . Такое возрастание температур плавления связано с увеличением в осадке содержания Na_2O и SiO_2 . Характерной особенностью термограмм натрий-калий-метасиликатов является то, что при эффекте, связанном с удалением части воды, у второго эндотермического эффекта наблюдается резкое понижение температуры, доходящее в некоторых случаях до 40° .

Таким образом, становится ясным, что с уменьшением содержания воды в кристаллогидрате с 9 и 8 молей до 6 и 5 прочность связи оставшихся молекул воды, с метасиликатом натрия возрастает, в связи с чем наблюдается появление третьего эффекта. Эти данные хорошо совпадают с результатом изобарического обезвоживания $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, полученным на кварцевых весах.

В ы в о д

Проведено термографическое исследование метасиликатов натрия и калия следующих составов:





Институт химии Совнархоза
АрмССР

Поступило 16 III 1963

Հ. Գ. Բաբայան և Ա. Պ. Գյունաշյան

ՆԱՏՐԻՈՒՄ-ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՄԵՔԱՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐԻ ՔԵՐՄՈՂՐԱՖԻԿ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա մ փ ո Վ ի ո Վ մ

Կալցիումի հիդրիդի ներկալուծվամբ, նատրիում-կալիումի մի քանի մեթասիլիկատների՝ $NaSiO_3 \cdot 8H_2O$, $Na_2SiO_3 \cdot 6H_2O$, $Na_3SiO_3 \cdot 5H_2O$ և $K_2O \cdot nNa_2O \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ թերմոդրաֆիկ ուսումնասիրությունը ցույց տվեց, որ նատրիումի բոլոր մեթասիլիկատների համար հատկանշական է ինկոնդրոկենտ հալումը: Անջատված բյուրեղաչուրը մնում է աղում մինչև երկրորդ էնդոթերմիկ էֆեկտը, որի ջերմաստիճանը բյուրեղաչորի պակասեցմամբ քիչ բարձրանում է (90-ից մինչև 120°C):

Հիդրիդային ուսումնասիրության մեթոդը հնարավորություն է տալիս ոչ միայն որոշելու էֆեկտի բնույթը, այլև վերծանելու քալքայան կինետիկան: Նրա օգնությամբ հնարավոր է հաշվել 3-րդ էնդոթերմիկ էֆեկտի ժամանակ սնջատված ջրի քանակությունը և ցույց տրվեց, որ այն տատանվում է 1,6—1,2 մոլի սահմաններում:

Նատրիում-կալիում մեթասիլիկատի նստվածքի բաղադրությունը փոփոխելիս էֆեկտի ջերմաստիճանը փոփոխվում է. այսպես՝ $K_2O \cdot 1,1Na_2O \cdot 1,6SiO_2 \cdot 12H_2O$ -ից դեպի $K_2O \cdot 2,1Na_2O \cdot 3SiO_2 \cdot 17,3H_2O$ հալման ջերմաստիճանը բարձրանում է մինչև 20°C:

Նատրիում-կալիում մեթասիլիկատների թերմոդրամների համար հատկանշական է այն, որ ջրի մի մասի հեռացման էֆեկտի դեպքում երկրորդ էնդոթերմիկ էֆեկտը խիստ կերպով իջնում է՝ մինչև 40°:

Այսպիսով, պարզվում է, որ բյուրեղահիդրատում ջրի պակասեցումը 9-ից մինչև 5 մոլ ուղեկցվում է նատրիումի մեթասիլիկատի և ջրի մոլեկուլների կապի ամրացմամբ, որի հետևանքով առաջ է դալիս երրորդ էֆեկտը:

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, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 25 (1960).
3. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Р. С. Едоян, С. С. Восканян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 111 (1960).
4. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, А. А. Абрамян, Э. А. Саямян, Материалы совещания по химии и технологии глинозема. Новосибирск, 1960, 158.
5. Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, Э. Б. Ованесян, Тезисы докладов совещания по химии и технологии глинозема. Ереван, 1960, 57.
6. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян, Э. Б. Ованесян, ЖПХ 34, 2154 (1961).
7. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, А. А. Абрамян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 159 (1958).