ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
Քիմիական գիտություններ XVII, № 1, 1964 Химические науки

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. Г. Бабаян и В. Ц. Карапетян

Физико-химические свойства водных растворов силикатов натрия и калия

I. Электропроводность и вязкость водных растворов силиката калия

Исследование [1] выделения гидрометасиликата натрия ($Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$) из щелочно-кремнеземистых растворов, одновременно содержащих едкие натр и кали, показало, что при достижении определенной концентрации едкого кали в растворе процесс кристаллизации прекращается. Природа растворов силиката калия детально не изучена, имеются лишь исследования, посвященные некоторым вопросам строения и свойств растворов силиката натрия: электропроводности [2, 3], коэффициента диффузии [4], степени гидролиза [5], числа переноса [6] и т. д. Таким образом, литературные данные не могут объяснить аномального поведения водных силикатных растворов калия. В связи с этим возникла необходимость проведения систематического исследования физико-химических свойств силиката калия.

Экспериментальная часть

Исходные растворы готовились растворением расчетных количеств SiO_2 марки „ЧДА" в растворе едкого кали. По данным анализа, исходный щелочный раствор содержал 772 *г/л* KOH и 4,8 *г/л* K_2CO_3. Если считать, что содержание K_2CO_3 для самых концентрированных растворов (14 н.) составит только 1,4 *г/л*, то ясно, что K_2CO_3 в растворах практически отсутствует. Измерение электропроводности свежеприготовленных растворов производилось при 0, 20, 40, 60 и 80°C по схеме, описанной ранее в литературе [3].

Обсуждение результатов

Удельная электропроводность с повышением нормальности раствора растет до определенной величины (рис. 1—3), причем максимум сдвинут в сторону средних концентраций (4—5 н. растворов для модуля 0.5 и примерно 3 н. растворов для модуля 3,1; табл. 1—4).

Понижение величины удельной электропроводности связано с падением степени диссоциации и возрастанием влияния взаимного притяжения ионов в растворе. С повышением температуры наблюдается как повышение удельной электропроводности, так и увеличение кривизны кривой.

При изменении температуры от 0 до 80° наблюдается возрастание электропроводности ($\varkappa$); так, например, для модуля $SiO_2/K_2O = 1:1$

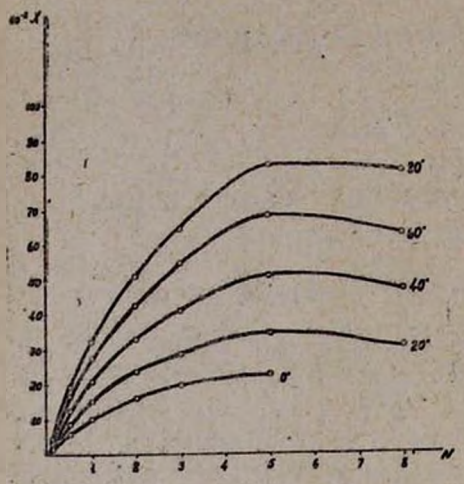

Рис. 1.

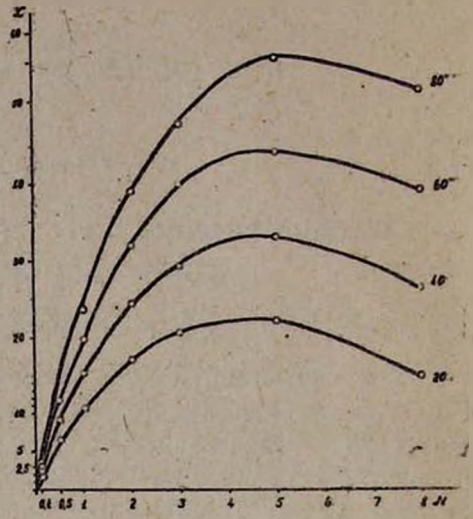

Рис. 2.

от 0,22 до 0,56 $ом^{-1} \cdot см^{-1}$ (в точке максимума), т. е. примерно на 1,5% (на 1°) вследствие уменьшения гидратации ионов и, как будет показано далее, от понижения вязкости растворов.

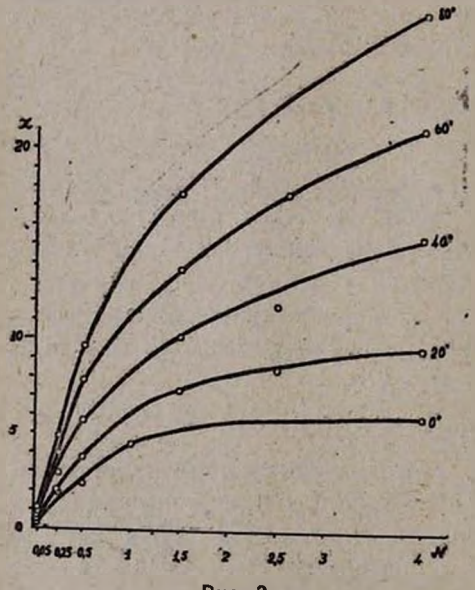

Рис. 3.

Эквивалентная электропроводность возрастает с уменьшением модуля (рис. 4, 5), причем чем выше температура раствора, тем эта зависимость проявляется сильнее. Высокая электропроводность в разбавленных растворах, как и для растворов метасиликата натрия [6], по всей вероятности, обусловлена подвижностью OH^--ионов, образующихся в результате гидролиза; при отношении же $SiO_2/K_2O = 2—3$, где возможна относительно низкая концентрация OH^--ионов в связи с низким процентом гидролиза, электропроводность вызывается подвижностью силикат-ионов.

Зависимость логарифма эквивалентной электропроводности от 1/T изображается прямыми линиями, имеющими излом при 40°. Прямые располагаются параллельно, причем с увеличением нормальности и понижением температуры $\log\lambda$ уменьшается (рис. 5). Измерение вязкости свежеприготовленных ра-

Таблица 1

Модуль SiO_2	Нормальность раствора	Т. в °С	Удельная электропроводность $\varkappa$ в $ом^{-1} \cdot см^{-1}$	Эквивалентная электропроводность λ в $ом^{-1} \cdot см^2$	lg λ	Вязкость в с. п.
		0	0,013	126,0	2,100	1,900
		20	0,018	185,4	2,268	1,072
0,421	0,12	40	0,026	256,9	2,409	0,690
		60	0,33	335,2	2,525	0,495
		80	0,041	410,2	2,613	0,374
		0	0,059	119,3	2,076	2,056
		20	0,088	176,0	2,245	1,125
0,446	0,6	40	0,126	251,4	2,400	0,776
		60	0,167	333,6	2,523	0,550
		80	0,195	391,1	2,592	0,417
		0	0,100	100,3	2,001	2,14
		20	0,151	150,8	2,178	1,273
0,492	1,12	40	0,207	207,0	2,316	0,801
		60	0,271	270,8	2,433	0,561
		80	0,320	320,0	2,505	0,432
		0	0,156	77,9	1,89	2,410
		20	0,236	115,8	2,064	1,407
0,504	2,1	40	0,329	164,5	2,216	0,905
		60	0,424	212,0	2,326	0,638
		80	0,503	251,4	2,400	0,470
		0	0,193	64,5	1,809	2,637
		20	0,284	94,6	1,9760	1,581
0,51	3,0	40	0,409	136,4	2,1351	1,0287
		60	0,541	180,5	2,256	0,704
		80	0,64	213,5	2,329	0,518
		0	0,223	44,9	1,653	3,729
		20	0,343	68,7	1,837	2,077
0,49	5,3	40	0,503	100,6	2,002	1,312
		60	0,677	135,4	2,132	0,869
		80	0,818	163,7	2,214	0,624
		0	—	—	—	—
		20	0,306	38,2	1,583	3,792
0,51	7,9	40	0,469	58,7	0,768	2,205
		60	0,628	78,6	1,895	1,375
		80	0,800	100,0	2,000	0,902

створов показало (рис. 6, 7), что повышение нормальности сильно сказывается на вязкости раствора, особенно при низких температурах (0, 20°). Так, например, вязкость 7,9 н. раствора (модуль SiO_2/K_2O = =0,5) с 7,1 с. п. при 0° уменьшается до 0,731 с. п. при 80°, т. е. изменяется почти в 10 раз; такое изменение вязкости растворов наблюдается и при других модулях. С изменением модуля раствора происходит возрастание вязкости растворов (рис. 8).

Науманн и Дебай [7] рассчитали для раствора с модулем $SiO_2/Na_2O = 3{,}75 : 1$ расстояние между молекулами — 12,5 Å и молекулярный вес — примерно 370. В случае же растворов силиката калия с отношением $SiO_2/K_2O = 3{,}8 : 1$ молекулярный вес, по Брейди, Брауну и Хаффу [8], равен примерно 2000. Уихази [9] произведено измерение электропроводности растворов силиката натрия в широком

Таблица 2

Модуль SiO_2	Нормальность раствора	Т. в °С	Удельная электропроводность $\varkappa$ в ом$^{-1}$ $см^{-1}$	Эквивалентная электропроводность λ в ом$^{-1}$ $см^2$	log λ	Вязкость в с. п.
		0	—	—	—	—
		20	0,015	146,4	2,165	0,990
0,97	0,12	40	0,021	210,1	2,322	0,678
		60	0,027	275,6	2,440	0,475
		80	0,033	325,9	2,513	0,351
		0	—	—	—	—
		20	0,065	129,4	2,112	1,038
0,907	0,54	40	0,091	182,4	2,261	0,693
		60	0,118	237,0	2,375	0,496
		0	0,075	74,9	1,874	
		20	0,105	105,7	2,02	
0,99	1,04	40	0,152	152,4	2,183	
		60	0,199	198,9	2,298	
		80	0,238	237,8	2,376	
		0	0,117	58,6	1,768	—
		20	0,170	85,2	1,930	1,377
1	2,06	40	0,243	121,4	2,084	0,880
		60	0,320	160,0	2,204	0,597
		80	0,391	195,5	2,291	0,439
		0	—	—	—	—
		20	0,205	68,2	1,843	1,542
1,01	3	40	0,296	98,6	1,994	1,994
		60	0,400	133,3	2,125	0,659
		80	0,479	159,6	2,203	0,450
		0	—	—	—	—
		20	0,220	44,0	1,634	2,585
1,12	5,1	40	0,329	65,8	1,818	1,52
		60	0,450	88,9	1,944	0,977
		80	0,562	112,5	2,051	0,654
		0	—	—	—	22,90
		20	0,147	18,3	1,263	9,112
0,98	8,5	40	0,261	32,6	1,513	5,236
		60	0,390	48,7	1,68	2,596
		80	0,521	65,2	1,814	1,584

интервале концентраций и модулей. Теоретические значения эквивалентной электропроводности, вычисленные по уравнению Фалькенгагена, наиболее близки к опытным значениям для раствора с модулем 3,95 и нормальностью до 0,8 н., при среднем диаметре ионов $\mathring{a} = 7\mathring{A}$. Молярная проводимость сильного электролита может быть выражена по Онзагеру следующим уравнением:

$$\lambda = \lambda_\infty - A\sqrt{C}$$

где коэффициент A — функция от диэлектрической постоянной, вязкости, абсолютной температуры и ионоэквивалентной проводимости при бесконечном разбавлении. Фалькенгаген и Лейст [10] показали, что при введении поправки на вязкость можно получить полуэмпири-

Таблица 3

Модуль SiO_2	Нормальность раствора	Т. в °С	Удельная электропроводность $\varkappa$ в $ом^{-1} \cdot см^{-1}$	Эквивалентная электропроводность λ в $ом^{-1} \cdot см^2$	log λ	Вязкость в с. п.
		0	0,003	58,6	1,768	1,943
		20	0,005	91,6	1,962	1,099
1,27	0,06	40	0,007	138,0	2,140	0,702
		60	0,009	188,2	2,275	0,506
		80	0,012	234,6	2,370	0,384
		0	0,012	47,6	1,677	2,084
		20	0,019	78,3	1,89	1,139
2,03	0,28	40	0,289	115,9	2,06	1,739
		60	0,039	157,2	2,196	0,528
		80	0,048	194,2	2,288	0,393
		0	0,024	47,2	1,674	2,184
		20	0,037	74,9	1,874	1,179
1,94	0,58	40	0,057	113,5	2,055	0,764
		60	0,078	156,4	2,194	0,550
		80	0,096	191,8	2,883	0,403
		0	0,044	44,0	1,644	2,439
		20	0,072	72,0	1,857	1,380
1,85	1,26	40	0,108	107,6	2,032	0,875
		60	0,141	140,8	2,148	0,605
		80	0,179	179,6	2,25	0,45
		0	—	—	—	2,566
		20	0,072	47,9	1,680	1,474
2,04	1,52	40	0,101	67,1	1,827	0,924
		60	0,135	90,2	1,955	0,627
		80	0,176	117,3	2,069	0,4656
		0	—	—	—	
		20	0,084	33,5	1,525	
2,1	2,48	40	0,117	46,9	1,671	
		60	0,176	70,4	1,847	
		80	0,185	74,10	1,870	
		0	0,059	14,9	1,174	
		20	0,095	23,8	1,376	
2,09	4	40	0,153	38,2	1,583	
		60	0,213	53,3	1,72	
		80	0,271	67,7	1,830	

ческую формулу, которая в некоторых случаях хорошо согласуется с экспериментальными данными [11]:

$$\lambda = \frac{\eta_0}{\eta}(\lambda_0 - \lambda_{,} - \lambda_{,,})$$

Стокс, Робинзон и Вишоу [12], несколько видоизменив уравнение Фалькенгагена и Лейста, предложили более удобное для расчетов уравнение:

$$\lambda = \frac{\eta_0}{\eta}\left(\lambda_\infty - \frac{B_2\sqrt{C}}{1 + \mathring{B}a\sqrt{C}}\right)\left(1 - \frac{B_1\sqrt{C}}{1 + \mathring{B}a\sqrt{C}} \times F\right)$$

Таблица 4

Модуль SiO_2	Нормальность раствора	Т. в °С	Удельная электропроводность $\varkappa$ в $ом^{-1} \cdot см^{-1}$	Эквивалентная электропроводность λ в $ом^{-1} \cdot см^2$	log λ	Вязкость в с. п.
2,98	0,125	0	0,004	40,9	1,612	1,815
		20	0,007	70,4	1,847	1.045
		40	0,010	104,4	2,019	0,677
		60	0,014	141,4	2,150	0,495
		80	0,018	180,9	2,257	0,379
2,97	0,55	0	0,016	31,3	1,495	2,120
		20	0,026	52,5	1,720	1,219
		40	0,039	78,2	1,893	0,770
		60	0,054	108,3	2,035	0,550
		80	0,065	130,4	2,115	0,403
3,02	1,0	0	—	—	—	2,609
		20	0,041	40,9	1,612	1,447
		40	0,061	60,7	1,783	0,933
		60	0,080	80,0	1,903	0,572
		80	0,103	103,5	2,015	0,447
3,08	2,7	0	0,036	18,2	1,261	4,708
		20	0,063	31,4	1,497	2.439
		40	0,093	46,7	1,669	1,454
		60	0,126	62,8	1,798	0,935
		80	0,157	78,6	1,895	0,630
3,1	2,85	0	—	—	—	—
		20	—	—	—	
		40	0,107	35,5	1,551	
		60	0,144	48,1	1,682	
		80	0.183	60,9	1,785	

Крмояном [13] по уравнению Стокса-Робинзона рассчитаны теоретические электропроводности растворов едкого натра, которые совпали с экспериментальными только для 0,4 н. раствора и $\mathring{a} = 6\mathring{A}$.

Теоретическое значение эквивалентной электропроводности, вычисленное нами для растворов силиката калия по несколько сокращенному уравнению Стокса-Робинзона:

$$\lambda = \frac{\eta_0}{\eta}\left(\lambda_\infty - \frac{\frac{82{,}5}{\eta(\epsilon T)^{1/2}}\sqrt{C}}{1+\frac{50{,}29}{\eta(\epsilon T)^{1/2}}\mathring{a}\sqrt{C}} - \lambda_\infty\frac{\frac{8{,}2\cdot 10^5}{(\epsilon T)^{3/2}}}{1+\frac{50{,}29}{(\epsilon T)^{1/2}}\mathring{a}\sqrt{C}}\right)$$

получается наиболее близким к опытным значениям для растворов с модулем 2.99 и нормальностью до 1 н., если принять средний диаметр ионов $\mathring{a} = 6{,}6\mathring{A}$.

Изучение электропроводности и вязкости растворов силикатов калия показало, что высокая вязкость концентрированных растворов, которые становятся даже сиропообразными, обусловлена тем, что молекулы в растворе тесно примыкают одна к другой. Этот момент, как показывает Айлер [14], исключает присутствие линейных полисили-

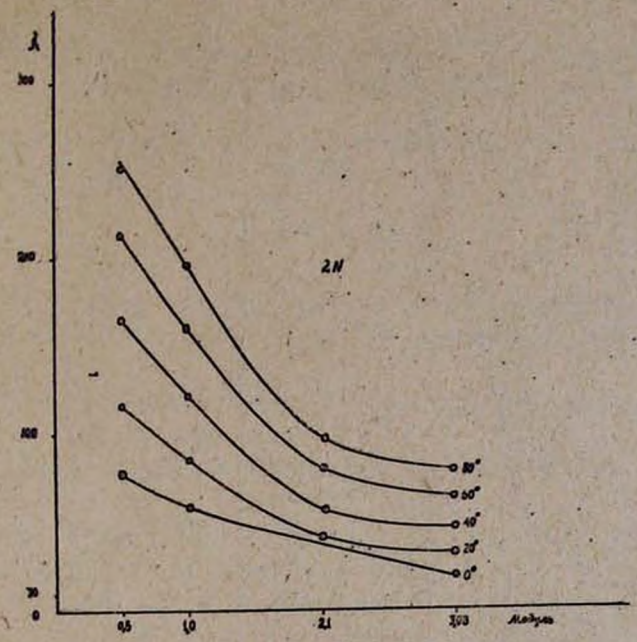

Рис. 4.

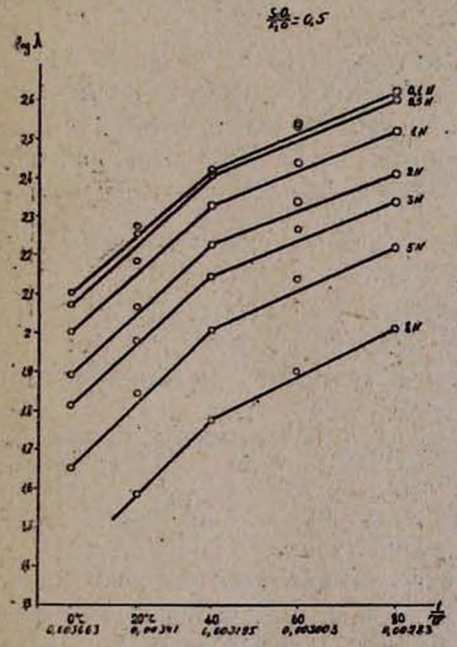

Рис. 5.

Рис. 6.

катных цепей и согласуется со сферической структурой полисиликатных ионов.

Рис. 7.

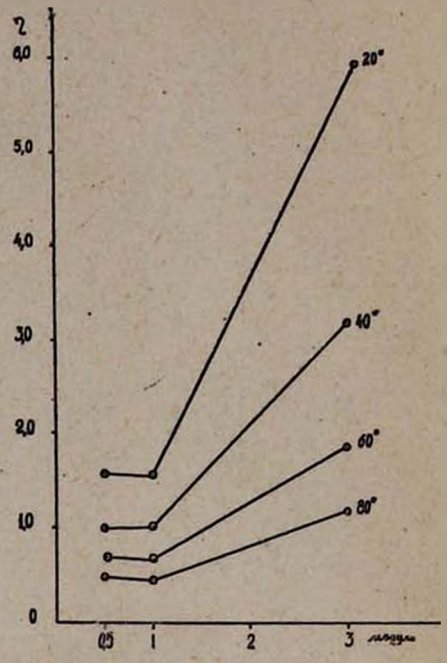

Рис. 8.

Указанное свойство силикатных растворов калия является одним из основных моментов, оказывающих стабилизирующее влияние на концентрированные (пересыщенные) растворы. В связи с увеличением концентрации растворов происходит сближение ионов в растворе; при этом сильно возрастает вязкость и дальнейший рост центров кристаллизации приостанавливается.

Выводы

1. Исследованием электропроводности растворов силиката калия в широком интервале концентраций и модулей установлено, что:

а) Удельная электропроводность с повышением концентрации и температуры увеличивается.

б) Эквивалентная электропроводность увеличивается с разбавлением раствора.

2. Наблюдается резкое изменение вязкости в зависимости от концентрации раствора при низких температурах.

3. Теоретическое значение эквивалентной электропроводности, вычисленное по уравнению Стокса-Робинзона, дает совпадающие значения для раствора с модулем 2,99 и нормальностью до 1 н., если принять средний диаметр ионов $\mathring{a} = 6{,}6\mathring{A}$.

Институт химии
Государственного комитета
цветных и черных металлов СССР

Поступило 10 VI 1963

Հ. Գ. Բաբայան և Վ. Ց. Կարապետյան

ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ԵՎ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐԻ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

I: Կալիումի սիլիկատի ջրային լուծույթի էլեկտրահաղորդականությունը և մածուցիկությունը

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Կալիումի սիլիկատի լուծույթների էլեկտրահաղորդականությունը կոնցենտրացիայի և SiO_2/K_2O մոդուլի լայն մասշտաբներով ուսումնասիրելով պարզվել է, որ՝

ա) Տեսակարար էլեկտրահաղորդականությունը ջերմաստիճանի և կոնցենտրացիայի բարձրացումից՝ մեծանում է։

բ) Էքվիվալենտ էլեկտրահաղորդականությունը մեծանում է լուծույթի նոսրացումից։

Ցածր ջերմաստիճաններում, կախված լուծույթի կոնցենտրացիայից, նկատվում է մածուցիկության խիստ փոփոխություն։

Մածուցիկության, էլեկտրահաղորդականության և խտության հիման վրա կատարված է հիդրատացվող իոնի թվացող շառավիղի հաշվումը, ցույց է տրված, որ սիլիկահողային մոդուլի բարձրացումից տեղի է ունենում իոնական շառավիղի մեծացում։

ЛИТЕРАТУРА

1. *М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян,* Изв. АН АрмССР ХН **12**, 95 (1959); **13**, 25 (1960); ЖПХ **34**, 2154 (1961); *М. Г. Манвелян, Г. Г Бабаян, А. А. Абрамян, Э. А. Саямян,* Материалы совещания по химии и технологии глинозема СО АН СССР. Новосибирск, 1960, 185.
2. *R. Harman,* J. Phys. Chem. **29**, 1155 (1925).
3. *М. Г. Манвелян, Т. В. Крмоян, А. Г. Еганян,* Изв. АН АрмССР, ХН **10**, 225 (1957).
4. *R. Ray, P. Ganguly, A. Jal,* Trans. Farad. Soc. **38**, 104 (1942).
5. *R. Harman,* J. Phys. Chem. **30**, 1100 (1926).
6. *R. Harman,* J. Phys. Chem. **30**, 359 (1926).
7. *R. Nauman, P. Debye,* J. Phys. Colloid. Chem. **55**, 1 (1951).
8. *A. Brady, A. Brown, H. Huff,* J. Colloid. Sci. **8**, 256 (1953).
9. *Unichasi,*Bull. Chem. Soc. Japan **4**, 537 (1956).
10. *H. Falkenhagen, M. Leist,* Naturwiss. **24**, 1 (1954).
11. *Х. Фалькенгаген, Г. Кениг,* Термодинамика и строение растворов. АН СССР, Москва, 1959, 23.
12. *R. Stokes,* J. Am. Chem. Soc. **76**, 1988 (1954); *R. Stokes, R. Robinson,* J. Am. Chem. Soc. **76**, 1991 (1954); *B. Wishaw,* J. Am. Chem. Soc. **76**, 2065 (1954).
13. *Т. В. Крмоян,* Материалы научной конференции институтов химии АН Азербайджанской, Армянской и Грузинской ССР. Ереван, 1962, 62.
14. *Р. Айлер,* Коллоидная химия кремнезема и силикатов. Москва, 1959, 29.