

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. Г. Бабаян, Г. Н. Сарксян и Дж. А. Гедакян

Определение теплот растворения кристаллогидратов метасиликатов натрия и двойных солей на основе силикатов натрия и калия

Кристаллизация кристаллогидратов метасиликата натрия и двойных солей сопровождается экзотермическим эффектом, причем с уменьшением количества кристаллизационной воды (от девятиводного гидрата до безводного метасиликата) теплота растворения уменьшается от 19,2 до 6,7 ккал/моль [1] для бесконечно разбавленных растворов. Однако при технологических расчетах, в особенности при расчете вакуум-кристаллизационной установки, необходимо иметь данные, указывающие на зависимость теплот растворения от количества растворенного вещества. Эти сведения, а также сведения по теплотам растворения гидратов силикатов натрия и калия в литературе отсутствуют. Целью настоящей работы являлось определение теплот растворения указанных в заглавии соединений.

Экспериментальная часть

Определение теплот растворения производилось общеизвестным способом [2]; калориметр состоял из сосуда Дьюара, снабженного термометром Бекмана и мешалкой, и для лучшей изоляции был установлен в футляр из винилпласта. Точно взвешенное количество вещества с определенной температурой (образцы выдерживались в термостате несколько часов при постоянной температуре) подвешивалось в полиэтиленовом мешке под крышкой калориметра на тонкой проволоке; после установления температурного хода проволока обрывалась электрическим током и соль забрасывалась в воду. Температура главного периода определялась на основании кривой. При расчете учитывалось количество тепла, вводимое исследуемым образцом. Калориметрическая постоянная сосуда определялась с помощью константанового нагревателя сопоставлением электрической энергии с теплотой полученной воды ($K = Q_{\text{эл.}} - Q/\Delta t$). Расчет теплот растворения производился двояким способом, в зависимости от разницы температур воды и вводимого силиката; при равенстве температур была принята формула

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta t + K \cdot \Delta t$$

когда же температура пробы была ниже температуры воды, то начальная температура понижалась в момент забрасывания за счет охлаждения; эта температура вычислялась из равенства двух уравнений:

$$G_{\text{пр.}} (t_1 - t_{\text{пр.}}) \cdot C = G_{\text{води}} (t_{\text{води}} - t_1)$$

Полученная разность температур подставлялась в вышеприведенное уравнение для расчета. В основном определение теплот растворения производилось при начальной температуре раствора 22° (расчет производился по первому уравнению), в некоторых случаях она доходила до 79,6° (для получения возможно высокой концентрации).

Таблица 1
Теплоты растворения кристаллогидратов метасиликата натрия и двойных солей

Соединение	Т. иск. воды в °С	Концентрация в моль/л	Теплота растворения в ккал/моль	Соединение	Т. иск. воды в °С	Концентрация в моль/л	Теплота растворения в ккал/моль	
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	14,0	беск. раз.	19,10	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	22,0	беск. раз.	17,0	
	14,0	0,032	18,30		22,0	0,075	15,58	
	15,0	0,0436	17,60		22,0	0,112	15,41	
	15,0	0,073	17,55		22,0	0,213	15,02	
	15,0	0,106	17,20		22,0	0,313	14,30	
	15,0	0,168	17,30		22,0	0,620	13,37	
	15,0	0,1903	17,03		$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	22,0	беск. раз.	11,40
	15,0	0,275	16,70			22,0	0,011	11,07
	15,0	0,528	16,57			22,0	0,019	11,0
	28,2	0,576	15,80			22,0	0,032	10,10
33,5	0,650	15,40	22,0	0,062		9,90		
37,0	0,834	15,86	22,0	0,086		9,60		
38,0	0,932	15,30	22,0	0,146		8,90		
75,8	1,360	14,6	35,0	0,350		8,00		
76,1	1,585	14,5	35,0	0,60		7,50		
79,6	1,74	14,35	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$	22		0,0005	38,9	
24	0,00005	9,20		22	0,001	36,48		
24	0,0001	8,85		23	0,0026	26,8		
23	0,0005	8,60		23	0,0045	26,5		
24	0,01	8,40		23	0,007	25,2		
24	0,03	8,10		23	0,009	27,0		
24	0,005	7,95		23	0,020	23,0		
37	0,07	7,92		25	0,028	22,0		
37	0,10	7,80		25	0,050	21,6		
$3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	27	0,0005		45,0	29	0,080	20,4	
	27	0,001	44,0	29	0,190	19,5		
	27	0,003	46,0					
	26	0,005	41,3					
	28	0,007	35,0					
	27	0,011	34,4					
	29	0,017	33,0					
	35	0,022	31,0					
	35	0,027	30,1					
	37	0,028	31,1					
37	0,0536	29,0						
37	0,116	25,2						

Кристаллогидраты были получены осаждением из щелочнокремнеземистых растворов при 15° . $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ получен из раствора, содержащего 232 г/л Na_2O и 117 г/л SiO_2 ; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ из раствора— 278 г/л Na_2O и 157 г/л SiO_2 ; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ из раствора— 364 г/л Na_2O и 186 г/л SiO_2 ; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ из раствора— 395 г/л Na_2O и 156 г/л SiO_2 ; двойная соль $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ из раствора— 322,0 г/л Na_2O , 189,0 г/л K_2O и 208 г/л SiO_2 и двойная соль $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ из раствора 124,0 г/л Na_2O , 500,0 г/л K_2O и 200,0 г/л SiO_2 . Полученные осадки подвергались центрифугированию и химическому анализу. Зависимость теплоты растворения кристаллогидратов силиката натрия

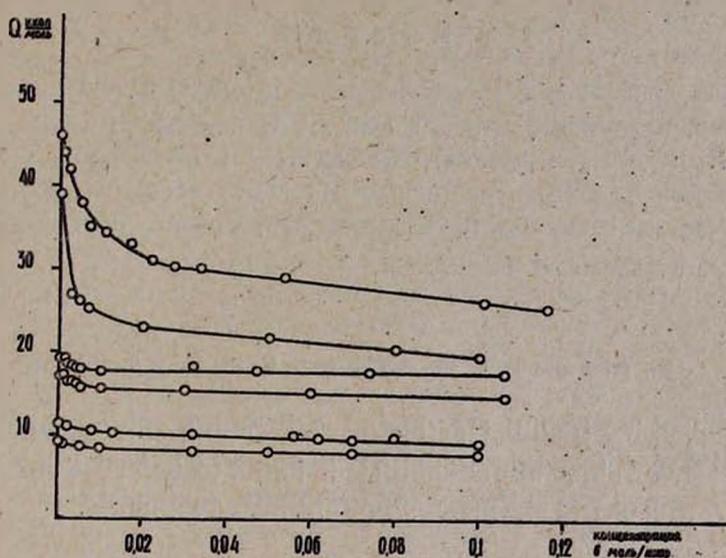


Рис. 1.

(9, 8, 6 и 5 молекул H_2O) в основном изображается прямолинейной зависимостью с очень небольшим криволинейным участком в области, приближающейся к бесконечному разбавлению (табл. 1, рис. 1): Это дало возможность произвести математическую обработку прямолиней-

Таблица 2

Математическое выражение зависимости теплоты растворения от концентрации раствора

Соединение	Уравнение	Пределы концентрации в моль/л
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$Q = 17,82 - 10C$	0,026—0,116
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$Q = 15,61 - 10C$	0,020—0,10
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$Q = 10,4 - 10C$	0,008—0,16
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$Q = 8,3 - 4,3C$	0,008—0,16
$3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$	$Q = 31,44 + 20C$	0,009—0,10
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$	$Q = 23,90 - 4,4C$	0,008—0,10

ных участков в виде уравнений, связывающих теплоту растворения с концентрацией получаемого раствора (табл. 2). Характерной особенностью кристаллогидратов метасиликата натрия является то, что во всех случаях растворение сопровождается поглощением тепла (эндотермический эффект). С уменьшением содержания воды в кристаллогидрате происходит уменьшение теплоты растворения и кривые располагаются одни под другими. Теплоты растворения кристаллогидратов двойных солей значительно больше, чем кристаллогидратов метасиликата натрия; наибольшей теплотой растворения обладает двойная соль состава $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$.

В ы в о д ы

Определены теплоты растворения кристаллогидратов метасиликата натрия и двойных солей $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$; $3\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от концентрации растворенного вещества. Установлена математическая зависимость теплоты растворения от концентрации.

Научно-исследовательский институт химии
Государственного комитета химии

Поступило 13 III 1964

Հ. Գ. Բաբայան, Հ. Ն. Սարգսյան և Ջ. Ա. Գեոդակյան

ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ԵՎ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՈՒ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐԻ ԿՐԿՆԱԿԻ ԱՂԵՐԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱԶԻԴՐԱՏՆԵՐԻ ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՋԵՐՄՈՒԹՅԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Ա մ փ ն փ ու մ

Որոշված է նաառիումի մետասիլիկատների բյուրեղաճեղքատների՝ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ ու $3\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ կրկնակի աղերի լուծելիության ջերմությունը՝ կախված լուծվող նյութի կոնցենտրացիայից:

Հաստատված է լուծելիության ջերմության մաթեմատիկական կախումը կոնցենտրացիայից՝

$$Q_{\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = 17,82 - 10 \cdot C \quad C = 0,026 \div 0,116$$

$$Q_{\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}} = 15,61 - 10 \cdot C \quad C = 0,020 \div 0,10$$

$$Q_{\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 10,4 - 10 \cdot C \quad C = 0,008 \div 0,16$$

$$Q_{\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 8,3 - 4,3 \cdot C \quad C = 0,008 \div 0,16$$

$$Q_{3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}} = 31,44 + 20 \cdot C \quad C = 0,009 \div 0,10$$

$$Q_{\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}} = 23,90 - 4,4 \cdot C \quad C = 0,008 \div 0,10$$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. Vell, Soluble Silicates 1, 132 (1952).
2. М. М. Полов, Термометрия и калориметрия. МГУ, Москва, 1954.