

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 532.785+546.33

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОПРИМЕСИ
В РАСТУЩИХ КРИСТАЛЛАХ ДЕВЯТИВОДНОГО
МЕТАСИЛИКАТА НАТРИЯ

I. ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КАЛЬЦИЯ

С. Г. БАБАЯН и С. С. ИСАХАНЯН

Путем исследования распределения кальция в растущих кристаллах девятиводного метасиликата натрия показано, что процесс соосаждения частично лимитируется закономерно окклюдированным маточным пересыщенным раствором. Рассчитаны равновесные количества Са в растущих кристаллах. Показано, что процесс распределения протекает в кинетическом режиме.

Проблема закономерного распределения микропримеси в силикатных соединениях и минералах находится в центре внимания широкого круга исследователей.

За последние годы в этом направлении проделано большое количество работ, результаты которых способствовали выявлению некоторых общих закономерностей образования изоморфных смесей, аномально смешанных кристаллов и эпитаксических включений [1].

В минералах и природных силикатных соединениях искусственное воспроизведение условий образования природных соединений не всегда представляется возможным. Тем не менее, детальное исследование закономерностей распределения микроколичеств примеси в силикатных соединениях и минералах крайне необходимо, т. к. позволяет выявить характер и механизм включения микропримеси.

Классическим методом исследования распределения микропримеси между жидкой и твердой фазами являются методы изотермического испарения и снятия пересыщения [2, 3]. Коэффициенты распределения D и λ предполагают равновесное распределение микропримеси в объеме или на растущей поверхности кристаллов твердой фазы [4]. Последние условия зависят от большого числа факторов [5, 6], и, как правило, реализуются только в единичных случаях [7]. В подавляющем большинстве случаев распределение микропримеси в объеме твердой фазы не равновесное.

Для неравновесных систем наиболее удобным методом исследования является метод определения кинетического коэффициента распределения $\lambda(x, y)$ путем изучения зависимости $x=F(y)$. Не исключена возможность обратной зависимости $y=F'(x)$, однако для ее выявления требуется применение прецизионных методов исследования, что не всегда возможно при изучении кристаллизационных процессов.

Функция $x=F(y)$ в основном определяется свойствами макрокомпонента и зависит от большого числа факторов, воздействие которых на указанную зависимость на разных стадиях кристаллизации и распределения проявляется в различной степени.

Экспериментальная часть

Исследование соосаждения микроколичеств кальция с растущими кристаллами $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ производилось по методике, описанной нами ранее [8]. В качестве микрокомпонента применялся радиоактивный изотоп кальция — Ca^{45} с периодом полураспада $T = 163,5$ дня. Стандартная фасовка радиоактивного препарата CaCl_2 общей активностью в 10 милликюри содержит в своем составе примеси Ba, Mg, Sr и Fe в количествах $\leq 0,01\%$, а также радиоактивный изотоп стронция Sr^{90} в количестве $\leq 0,01\%$. Фасовка до употребления разбавлялась дистиллированной водой примерно в $5,0 \cdot 10^2$ раза, что позволяет радиоактивный препарат, используемый в каждом опыте, считать химически и радиохимически чистым. Активность препарата в каждом опыте составляла $2,0 \cdot 10^{-3}$ милликюри.

В качестве макрокомпонента применялась дважды перекристаллизованная соль $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Очистка соли производилась по методу, разработанному в ЕрНИИХИМе.

Для приготовления пересыщенного раствора метасиликата натрия со степенью пересыщения в 60% , $41,34$ г $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ переносилось в сосуд для определения растворимости, куда наливалось рассчитанное количество дистиллированной воды. Для ускорения растворения твердой фазы гетерогенная система нагревалась до 60° . В горячий раствор вносилось $0,2$ мл активного препарата CaCl_2 . В момент внесения CaCl_2 , вследствие образования местного пересыщения и достижения произведения растворимости, образуется осадок метасиликата кальция, который в горячем растворе достаточно быстро растворяется.

Поскольку пересыщенные растворы метасиликата натрия способны пребывать длительное время в метастабильном состоянии, горячий активный раствор Na_2SiO_3 без соблюдения каких-либо мер предосторожности при энергичном перемешивании охлаждался до 14° . После установления температуры опыта в пересыщенный раствор вводилась затравка очищенного $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в количестве $0,05$ г и при энергичном перемешивании снималось пересыщение.

Определение количества кальция и $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ производилось по методике описанной нами ранее [8, 9].

Результаты опытов показаны на рисунках 1—4.

Обсуждение результатов

Образование твердых растворов замещения в равновесных условиях не зависит от большого числа факторов, и функция x от y не является определяющей. В неравновесных же условиях, процесс замещения макрокомпонента микропримесью усложняется воздействием большого числа факторов [10]. Об этом свидетельствуют результаты опытов, представленные на рисунках 1—4. Как видно из рисунков, распределение кальция на поверхности растущих кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot$

$\cdot 9H_2O$ осуществляется по очень сложному механизму, не поддающемуся однозначной интерпретации.

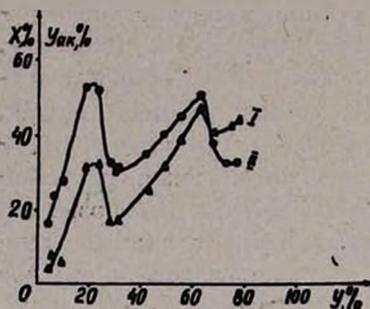


Рис. 1. Зависимость количества соосажденного кальция (кривая—II) и окклюдированного маточного пересыщенного раствора (кривая—I) от количества $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ (y), перешедшего в твердую фазу ($n=300$ об/мин).

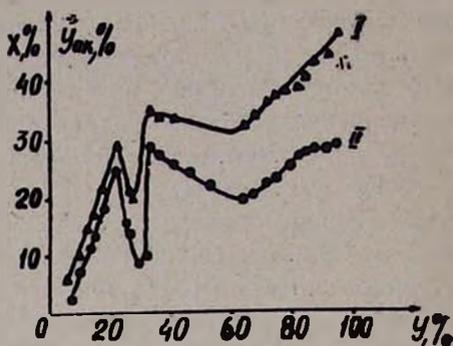


Рис. 2. Зависимость количества соосажденного кальция (кривая—II) и окклюдированного маточного пересыщенного раствора (кривая I) от количества $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ (y), перешедшего в твердую фазу ($n=650$ об/мин).

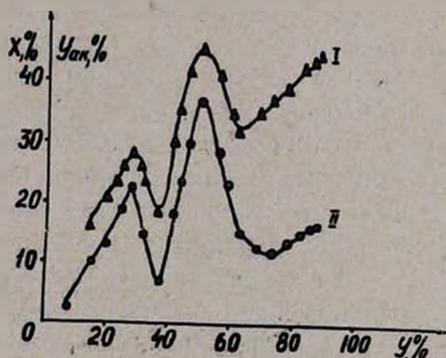


Рис. 3. Зависимость количества соосажденного кальция (кривая—II) и окклюдированного маточного пересыщенного раствора (кривая—I) от количества $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ (y), перешедшего в твердую фазу ($n=1000$ об/мин).

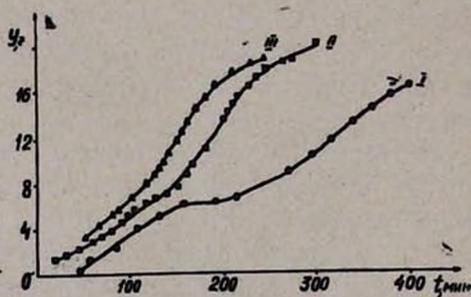


Рис. 4. Кривые кинетики кристаллизации $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ (I— $n=300$ об/мин, II— $n=650$ об/мин, III $n=1000$ об/мин).

Сложный характер изменения зависимости $x = F(y)$ может быть следствием двух обособленных процессов: проявления индивидуальных свойств микрокомпонента, его состоянием в растворе [11], а также воздействия некоторых основных факторов на кинетику кристаллизации.

Проведенные нами опыты по исследованию самодиффузии кальция в растворах метасиликата натрия в широком диапазоне концентраций (1,0—250 г/л Na_2SiO_3), свидетельствуют о том, что в интересующем интервале изменения концентрации (135—250 г/л Na_2SiO_3)

коэффициент самодиффузии D практически сохраняет постоянство ($D = 17,0 \cdot 10^{-5}$ см²/сек). При постоянстве коэффициента диффузии форма пребывания Са в растворе не может претерпеть существенных изменений. Следовательно сложный характер зависимости $x = F(y)$ всецело определяется свойствами макрокомпонента. Из рисунков видно, что сосаждение кальция осуществляется в соответствии с изменением количества окклюдированного пересыщенного маточного раствора [8, 9].

Кривые $x = F(y)$ имеют экстремум, что свидетельствует о периодическом обогащении и обеднении кристаллов твердой фазы микропримесью. Переход примеси из кристаллов в процессе их роста в объем пересыщенного раствора может осуществляться двояко: при перекристаллизации твердой фазы, а также путем образования и распада промежуточного соединения на кристаллы минимального размера [8].

При исследовании гранулометрического состава твердой фазы в момент времени t , нами было показано, что кристаллы не подвергаются обычной остальдовой перекристаллизации [8]. Отсутствие последней заставляет принять, что переход примеси из твердой фазы в пересыщенный раствор осуществляется совместно с окклюдированным маточным пересыщенным раствором. Принятие такого механизма вызывает необходимость разделения сосаждения кальция на два взаимосвязанных процесса; совместно с окклюдированным маточным пересыщенным раствором, а также путем распределения в кристаллах $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Действительно, минимальные значения функции $x = F(y)$ в процессе снятия пересыщения изменяются по четко выраженной закономерности. Эта закономерность при разных скоростях перемешивания показана на рисунках 1—3 и 5. Воспользовавшись данными этих рисунков, легко подсчитать сосажденное количество микропримеси.

Общая концентрация кальция в системе равна $C_0 = C_p + C_t$, где C_p и C_t — концентрации микрокомпонента в растворе и твердой фазе в момент времени t . Поскольку кальций переходит в твердую фазу двумя путями, можно записать, что $C_t = C_m + C_k$, где C_m — концентрация кальция сосаждаемого с $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ совместно с окклюдированным пересыщенным раствором; C_k — концентрация кальция в кристаллах. Значения C_t получены нами при исследовании сосаждения радиоактивного изотопа кальция—Са⁴⁵ с кристаллами. Значения C_k определялись графическим путем (рис. 5).

Распределение микрокомпонента с растущими кристаллами можно описать общим уравнением [6]:

$$dx/dy = \lambda(x, y) \cdot F(C_p), \quad (1)$$

где C_p — концентрация микропримеси в объеме раствора в момент t , $F(C_p)$ — концентрация микропримеси в растворе у поверхности кристалла, $\lambda(x, y)$ — коэффициент распределения примеси между раство-

ром, прилегающим к поверхности твердого тела и кристалла в момент t .

Вид функции $F(C_p)$ зависит от режима процесса распределения. Например, в интенсивно перемешиваемых растворах можно принять

$F(C_p) = C_p$ т. е., что процесс протекает в кинетическом режиме.

Рассмотрим справедливость этого предположения. Экспериментальные данные по распределению кальция в кристаллах $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (рис. 5), в пределах ошибки опыта, описываются кинетическим уравнением мономолекулярной реакции [12].

$$X_t = \frac{A \cdot (n^{K't} - 1)}{e^{K't}}, \quad (2)$$

где X_t — количество кальция в твердой фазе в момент t , A и K' — постоянные.

Описание зависимости $X_t = F(y)$ уравнением мономолекулярной реакции, является подтверждением кинетического режима процесса.

При больших скоростях перемешивания кристаллизующего раствора ($n = 650-1000$ об/мин), распределение Са осуществляется также в кинетическом режиме, о чем свидетельствуют кривые, представленные на рис. 5. Действительно, прямо пропорциональная зависимость $X = F(y)$ может иметь место только в случае мгновенного протекания диффузии микропримеси из объема раствора к поверхности твердой фазы. Косвенным доказательством кинетического режима процесса является равенство скорости снятия пересыщения dy/dt при $n = 650-1000$ об/мин ($dy/dt = 0,16$ г/мин). Таким образом, в широком интервале изменения dy/dt взаимодействие Са с растущей поверхностью $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ осуществляется в кинетическом режиме, т. е. $F(C_p) = C_p$. Воспользовавшись значениями C_p и dx/dy по уравнению (1) легко подсчитать кинетический коэффициент распределения $\lambda(x, y)$ в каждый момент кристаллизации (рис. 6). Величины dx/dy при $n = 300$ об/мин были под-

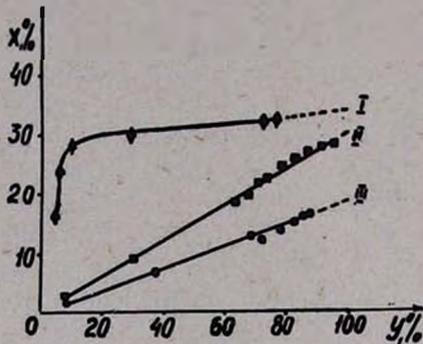


Рис. 5. Изменение минимальных значений соосажденного кальция в зависимости от $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, перешедшего в твердую фазу (I — $n=300$ об/мин, II — $n=650$ об/мин, III — $n=1000$ об/мин).

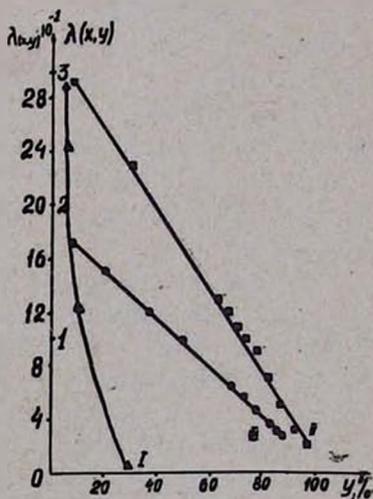


Рис. 6. Изменение коэффициента распределения $\lambda(x, y)$ в зависимости от количества твердой фазы к моменту времени t , (I — $n=300$ об/мин, II — $n=650$ об/мин, III — $n=1000$ об/мин).

считаны путем дифференцирования эмпирического уравнения схожего с уравнением (2). Значения dx/dy при $n = 650-1000$ об/мин рассчитывались по данным зависимости x от y .

Как видно из рис. 6, кальций, в известной мере, концентрируется в кристаллах $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ только в начальный момент кристаллизации. На второй стадии кристаллы практически не содержат Са. С точки зрения особенностей кристаллизации гидрометасиликата натрия, такая картина реализуется при допущении участия ионов кальция в образовании и формировании фазы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ совместно с окклюдируемым маточным раствором.

Ереванский научно-исследовательский
институт химии

Поступило 11 I 1967

ՄԻԿՐՈՆԱՌՆՈՒՐԴԻ ԲԱՇԵՄԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ԻՆՋԻՐՅԱՆ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ
ՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ԱՃՈՂ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐՈՒՄ

I. ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ԲԱՇԵՄԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄ

Ս. Գ. ԲԱՐԱՅԱՆ Ե Ս. Ս. ԻՍԱԽԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հետազոտված է կալցիումի հարակից նստեցումը $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ աճող բյուրեղների հետ: Յուլյց է տրված, որ հարակից նստեցումը մասնավորապես լիմիտավորված է օրինաչափորեն ակլյուդացված մալր լուծույթի հետ:

Հաշված են կալցիումի հավասարակշռված քանակութունները $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ աճող բյուրեղների մեջ: Յուլյց է տրված, որ տեղաբաշխման պրոցեսը ընթանում է կինետիկ ուժերով:

Կատարված է կալցիումի տեղաբաշխման հնարավոր մեխանիզմների գնահատումը: Ենթադրվում է կալցիումի հարակից նստեցումը ալլոմիխիումի հետ համատեղ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Франк-Каменский, Природа структурных примесей в минералах, ЛГУ, Ленинград, 1964, стр. 54.
2. H. A. Doerner, W. M. Hoskins, J. Amer. Chem. Soc., 47, 662 (1925).
3. В. Г. Хлопин, Тр. Гос. рад. инст., 4, 34 (1938).
4. N. Riche, Z. phys. chem., N. F., 14, 5/6, 361 (1958).
5. И. В. Мелихов, Радиохимия, 2, 5, 509 (1960).
6. И. В. Мелихов, С. Г. Бабаян, Радиохимия, 6, 2, 154 (1964).
7. L. Jmre, Kolloid Z., 116, 2, 122 (1959).
8. С. Г. Бабаян, С. С. Исаханян, М. Г. Манвелян, Арм. хим. ж., 21, 200 (1968).
9. С. Г. Бабаян, С. С. Исаханян, М. Г. Манвелян, Арм. хим. ж., 21, 467 (1968).
10. К. Н. Lieser, W. Hied, Naturwiss, 46, 21, 599 (1959).
11. И. Е. Старик, Основы радиохимии, АН СССР, Москва-Ленинград, 1960, стр. 15.
12. С. Г. Бабаян, А. М. Арутюнян, М. Г. Манвелян, Арм. хим. ж., 21, 8* (1968).

