

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 539.183.2+62-404.5+661.683

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА МЕЖДУ
 ПОВЕРХНОСТЬЮ КРИСТАЛЛОВ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ И
 РАСТВОРОМ МЕТАСИЛИКАТА НАТРИЯ. I.

С. Г. БАБАЯН, А. М. АРУТЮНЯН и М. Г. МАНВЕЛЯН

Разработана методика исследования реакций гетерогенного поверхностного изотопного обмена силикатных систем с использованием радиоактивного изотопа натрия Na^{22} . Показано, что реакция поверхностного изотопного обмена протекает в кинетическом режиме и является реакцией первого порядка.

Усиление степени изотопного обмена связано, по всей вероятности, с участием в обмене ионов натрия, расположенных в более глубоких слоях твердой фазы.

Количественное исследование реакций гетерогенного изотопного обмена между поверхностью твердой фазы и раствором является сложной проблемой, поскольку реакции эти зависят от большого числа факторов [1], не всегда поддающихся учету.

К наиболее доступным и изученным видам подобных реакций относятся реакции гетерогенного изотопного обмена [2]. Однако даже в этом случае, несмотря на кажущуюся простоту кинетики, не всегда получают однозначные результаты [3], что связано с диффузией обменивающихся ионов в твердую фазу [4], рекристаллизацией поверхности [5], а также влиянием чужеродных ионов, адсорбированных на поверхности [6].

При исследовании силикатных систем задача еще более усложняется, так как силикаты в подавляющем большинстве характеризуются чрезвычайной устойчивостью и прочностью связей между ионами [7].

Интересным объектом для исследований являются кристаллогидраты силикатных соединений, в частности, метасиликата натрия. Роль воды в структуре последних до настоящего времени окончательно не установлена [8]. Однако, в первом приближении можно принять, что, вода, располагаясь закономерно в структуре метасиликата, значительно расслабляет межионные связи, что проявляется в способности кристаллогидратов метасиликата натрия хорошо растворяться в воде. Детальное исследование изотопного обмена в указанной системе позволяет судить о характере поверхностных сил, состоянии поверхности, наличии дефектов на последней, а также о роли воды в формировании поверхности и т. д.

При обработке экспериментальных данных по гетерогенному поверхностному обмену имеет большое значение выявление режима реакции. Есть основание полагать, что в интенсивно перемешиваемом растворе диффузная часть двойного электрического слоя срывается,

а толщина диффузионного слоя суживается до размеров в $10^{-5} - 10^{-6}$ см (при размере кристаллов $10^{-3} - 10^{-4}$ см). На поверхности кристалла сохраняется пленка раствора, обладающая свойствами адсорбционной фазы Фольмера [10]; при этом скорость поступления ионов из объема раствора на поверхность твердой фазы достаточно малая величина, значительно меньше скорости взаимодействия ионов с поверхностью твердой фазы [11].

Следовательно, можно считать, что в интенсивно перемешиваемом растворе суммарная скорость процесса лимитируется скоростью поверхностной реакции, т. е. процесс протекает в кинетическом режиме [12].

В простейшем случае, допуская, что обменивающийся ион находится в растворе в виде одной формы, а суммарная скорость изотопного поверхностного обмена складывается из скоростей прямой и обратной реакций (адсорбция и десорбция), можно вывести уравнение кинетики изотопного гетерогенного обмена:

$$\frac{dx}{dt} = K_1 X_p - K_2 X_T \quad (1)$$

где X_T и X_p — концентрации обменивающегося радиоактивного изотопа соответственно на поверхности твердой фазы и в растворе в момент времени t ; K_1 и K_2 — константы скоростей прямой и обратной реакций.

Поскольку $X_0 = X_T + X_p$ (X_0 — концентрация радиоактивного изотопа при $t = 0$), подставив значение X_p в уравнение (1), получим:

$$\frac{dx}{dt} = (K_1 + K_2) (A - X_T) \quad (2)$$

где $A = \frac{K_1 \cdot X_p}{K_1 + K_2}$, или $A = \frac{K X_0}{1 + K}$, где K — константа равновесия ($K = K_1/K_2$). Произведя разделение переменных, интегрируя уравнение (2) и потенцируя, получим:

$$X_T = \frac{K_1 X_0}{K'} [1 - e^{k't}] \quad (3)$$

где $K' = K_1 + K_2$.

При кинетическом режиме уравнение гетерогенной реакции для случая, когда переход примеси на поверхность кристалла и ее десорбция являются реакциями первого порядка, имеет следующий вид [3]

$$X_T = \frac{K_1 X_0}{K_1 + K_2} [1 - e^{-(k_1+k_2)t}] + X_{T_0} \cdot e^{-(k_1+k_2)t} \quad (4)$$

где X_{T_0} — количество примеси в осадке в момент $t = 0$.

При поверхностном изотопном обмене количество радиоактивного изотопа в объеме твердой фазы на всем протяжении реакции равно нулю и уравнение (4) преобразуется в (3).

При установлении динамического равновесия скорости прямой и обратной реакций равны ($\frac{dx}{dt} = 0$), следовательно, $X_{T_{\infty}} = A$ или

$$X_{T_{\infty}} = \frac{KX_0}{1+K} \quad (5)$$

где $X_{T_{\infty}}$ — концентрация радиоактивного изотопа на поверхности твердой фазы в момент равновесия.

Выведенное уравнение (3) справедливо для случая, когда в процессе обмена участвуют только ионы поверхности. При рекристаллизации или медленной диффузии обменивающегося иона вглубь твердой фазы гетерогенный обмен описывается дифференциальным уравнением второго порядка и решается для частного случая, когда количество обменивающегося иона в растворе во много раз больше, чем в твердой фазе.

Экспериментальная часть

Очистка $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ производилась по методу, разработанному в ЕрНИИХИМе. При добавлении в концентрированный раствор метасиликата натрия (275 г/л при 75–80°C) окиси кальция выпадает хорошо образованный осадок метасиликата кальция. Твердая фаза в процессе образования соосаждает из раствора растворимую примесь и труднорастворимые силикаты Fe и Mg. Однако количество ионов кальция в растворе несколько увеличивается вследствие растворимости CaSiO_3 , что, без сомнения, основной недостаток применяемого метода.

Для исследования полноты извлечения кальция из раствора нами использовался радиохимический метод. В качестве индикатора применялся радиоактивный кальций — Ca^{45} с периодом полураспада 180 дней.

Радиоактивный кальций вводился в исследуемый раствор Na_2SiO_3 (концентрации 275 г/л, $t = 14^\circ\text{C}$) вместе с носителем в виде $\text{Ca}^{45}\text{Cl}_2$ и CaO в количестве 0,24 г. Для измерения активности использовалась радиометрическая установка типа „Б-2“ с торцовым счетчиком Т-25-БФЛ.

По активности и весу каждой пробы, отобранной в момент времени t , рассчитывалась удельная активность образцов в им./мин·г.

Количество радиоактивного кальция, перешедшего в твердую фазу, рассчитывалось по формуле:

$$X = 100 - Y/Y_0 \cdot 100 \quad (6)$$

где X — количество Ca^{45} , перешедшего в твердую фазу в %, Y_0 — удельная активность раствора в начальный момент времени, Y — удельная активность раствора в данный момент времени.

Результаты измерений показаны на рис. 1.

Получение кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ со стабильной поверхностью. Опыты по получению кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и стабилизации поверхности производились на установке, показанной на рисунке 2. Готовилось 100 мл пересыщенного раствора Na_2SiO_3 концентрации 275 г/л. Растворение твердой фазы осуществлялось в отдельном стакане нагреванием гетерогенной смеси до 80° . Горячий однородный раствор переносился в сосуд (3), заключенный в термостат (2), в котором циркулировала термостатированная вода ($t=14^\circ$),

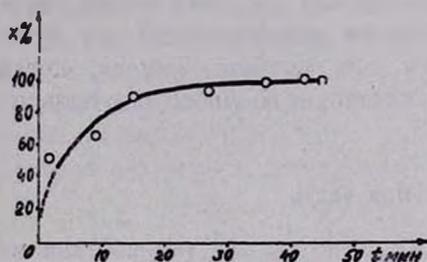


Рис. 1. Зависимость образования метасиликата кальция от времени.

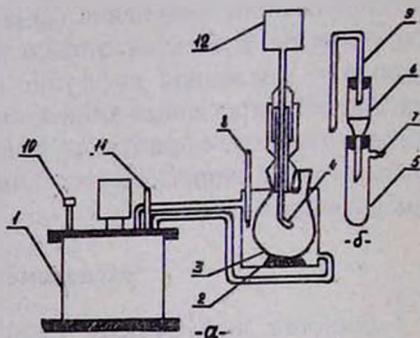


Рис. 2. Установка, с помощью которой исследовался изотопный обмен (а). Пробоотборник со стеклянным фильтром и пробиркой (б).

поступающая из ультратермостата У8 (1). Раствор в сосуде (3) интенсивно перемешивался в течение 30—45 минут, после чего вводилась затравка очищенной соли $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и в течение 2,5—3 часов полностью снималось пересыщение. Концентрация насыщенного раствора — 135 г/л. В твердую фазу переходит 32,6 г $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. После полного снятия пересыщения количество маточного раствора резко уменьшается, что, затрудняя равномерную стабилизацию кристаллов, препятствует перемешиванию. Для пополнения количества маточного раствора в отдельной колбе готовилось 100 мл насыщенного раствора Na_2SiO_3 . Раствор термостатировался при 14° в течение 30 минут, после чего переносился в сосуд (3). Стабилизация твердой фазы осуществлялась в течение 48 часов. Предварительными специальными опытами было показано, что по истечению этого времени поверхность кристаллов практически остается неизменной. По окончании стабилизации, пробоотборником б отбиралась проба маточного раствора и кристаллов. Отобранная проба переносилась на стеклянный фильтр № 3 и тщательно отфильтровывалась в вакууме и осторожно сушилась на фильтровальной бумаге в течение 3—4 часов при комнатной температуре. Высушенные кристаллы исследовались под микроскопом МИ-8 и с помощью рисовального аппарата РА-2 ссисывались проекции 800—1000 кристаллов. Принимая во внимание, что кристаллы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ имеют форму, близкую к прямоугольной призме, по методике, описанной в литературе [14], определялось

число кристаллов N , объем V см³, поверхность S см² и масса m г. Число кристаллов N рассчитывалось по формуле:

$$N = \frac{m}{V\rho} \quad (7)$$

где ρ — плотность кристаллов, $\rho = 2,2$ г/см³.

Ошибка методики микроскопических измерений не превышает 5–6%. Результаты измерений занесены в таблицу 1.

Таблица 1
Масса m , число кристаллов N , объем V см³ и поверхность S см² твердой фазы, стабилизированной в течение 48 часов, $t=14^\circ$

№ п/п	m	$N \cdot 10^{-8}$	$\Sigma V \cdot 10$ см ³	$\Sigma S \cdot 10^{-2}$ см ²
1	0,104	0,38	0,47	3,20
2	0,895	0,81	4,07	15,15
3	0,826	0,37	3,75	12,75
4	3,035	0,77	13,39	34,47
5	0,973	0,14	4,41	10,08
6	1,435	0,18	6,52	12,67
7	1,271	0,10	5,77	10,30
8	0,708	0,05	3,23	5,05
9	0,805	0,04	3,65	5,36
10	1,489	0,04	7,33	8,87
11	0,455	0,01	2,20	2,43
12	0,441	0,01	1,92	1,82
13	0,557	0,01	4,43	2,11
		2,91	61,14	124,26

Исследование кинетики изотопного обмена. Кинетика изотопного обмена со стабильной поверхностью девятиводного метасиликата натрия исследовалась с помощью радиоактивного натрия — Na^{22} (циклотронного) при 14° . Период полураспада 2,6 года. В качестве носителя применялся Na^{22}Cl . С помощью микропипетки 0,15 мл активного раствора Na^{22}Cl вводилось при интенсивном перемешивании в сосуд (3) с неактивным насыщенным раствором метасиликата натрия и стабилизированными кристаллами $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. По истечении 15 секунд отбиралась первая проба. Остальные пробы отбирались через установленные промежутки времени.

По описанной выше методике определялась удельная активность образцов и подсчитывался процент изотопного обмена. Результаты опытов показаны на рис. 3.

Данные, приведенные на рисунке 3 позволяют рассчитать поверхность стабилизированных кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ радиохимическим методом. Расчет производился по методу, описанному ранее в литературе [15].

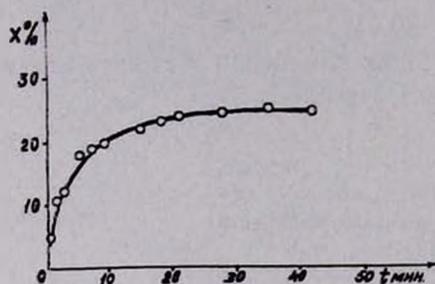


Рис. 3. Зависимость изотопного обмена от времени.

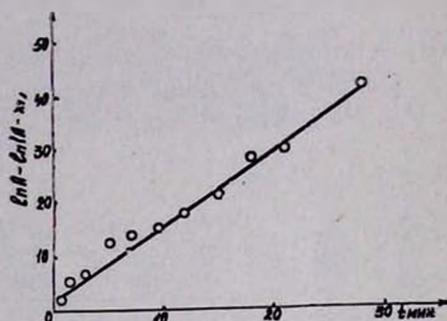


Рис. 4. Зависимость логарифма количества изотопа Na^{22} , участвующего в обмене со стабилизированной поверхностью $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, от времени.

Обсуждение результатов

Расчет экспериментальных данных по изотопному обмену производился с помощью уравнения (3). Как видно из рисунка 3 кинетика поверхностного изотопного обмена в пределах ошибки опыта (3—4%) хорошо описывается приведенным уравнением, что является бесспорным подтверждением кинетического режима реакции первого порядка.

При установлении динамического равновесия $X_{\tau_{\infty}} = A$, или

$$X_{\tau_{\infty}} = \frac{KX_0}{1+K} \quad (5)$$

В уравнении константа равна сумме констант скоростей прямой и обратной реакций: $K = K_1 + K_2$. Значение K' рассчитывалось по наклону кривой, представленной на рисунке 4, а также с помощью уравнения (3). $K = 0,214$. Воспользовавшись уравнением (5), можно рассчитать константу равновесия K , $K = K_1/K_2 = 0,331$, а следовательно, K_1 и K_2 ; $K_1 = 0,163 \pm 0,004$, $K_2 = 0,053 \pm 0,004$.

Константа K_1 является важным показателем процесса, характеризующим скорость перехода натрия на поверхность осадка $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; она зависит от поверхности осадка S и пропорциональна концентрации натрия в растворе. Поскольку поверхность девятиводного метасиликата натрия в значительной степени обусловлена поверхностью кристаллизационной воды (57,1%), правильнее считать, что константа K_1 зависит не от величины S , а от числа ионов натрия на поверхности твердой фазы.

Поверхности хорошо образованных стабильных кристаллов, рассчитанные по данным радиохимических и микроскопических измере-

ний, совпадают в пределах ошибки опыта [16]. Для стабилизированных кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ следует ожидать аналогичного совпадения и для числа ионов натрия на поверхности S_p и S_m (где S_p и S_m — поверхности $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, рассчитанные по данным радиохимических и микроскопических измерений). При радиохимическом методе определения поверхности в обмене участвуют только ионы натрия, фактически определяется поверхность Na_2SiO_3 , тогда как при микроскопических измерениях определяется полная поверхность $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Для сравнения значение S_m пересчитывалось на безводный метасиликат: $S_p = 15,9 \cdot 10^6 \text{ см}^2/\text{г Na}_2\text{SiO}_3$, $S_m = 0,9 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{г Na}_2\text{SiO}_3$. С помощью S_m легко подсчитать число атомов натрия на поверхности N_{Na_m} ; $N_{\text{Na}_m} = \frac{S}{S_{\text{эф}}}$, где S — поверхность твердой фазы, определенная микроскопическим или радиохимическим методом, $S_{\text{эф}}$ — эффективная поверхность молекулы Na_2SiO_3 . Числа N_{Na_p} и N_{Na_m} рассчитывались по значениям S_p и S_m ; $N_{\text{Na}_m} = 4,8 \cdot 10^{27}$ ионов $\text{Na}/\text{г Na}_2\text{SiO}_3$; $N_{\text{Na}_p} = 8,5 \cdot 10^{21}$ ионов $\text{Na}/\text{г Na}_2\text{SiO}_3$. Из приведенных данных видно, что число ионов натрия N_{Na_p} в $1,8 \cdot 10^4$ раза больше N_{Na_m} . Такое несоответствие величин N_{Na_p} и N_{Na_m} , а также S_p и S_m , по-видимому, связано с повышением степени изотопного обмена за счет ионов Na , расположенных в более глубоких слоях. Действительно, кристаллизационная вода, размещенная в тетраэдрических пустотах $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, вследствие поляризующего действия ионов растворителя может легко обмениваться с раствором, обнажая более глубокие слои поверхности и создавая благоприятные условия для участия в обмене дополнительных количеств ионов натрия.

Ереванский научно-исследовательский
институт химии

Поступило 22 XI 1966

ԻԶՈՏՈՊԱՅԻՆ ՓՈԽԱՆԱԿՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ ՄԱԿԵՐԵՍԻ ԵՎ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ
ԼՈՒՄՈՒՅԹԻ ՄԻՋԵՎ

Ս. Գ. ԲԱՐԱՅԱՆ, Ա. Մ. ՉԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մշակված է սխիկատային սխտեմներում հետերոգեն մակերեսային իզոտոպային փոխանակման ռեակցիայի հետազոտման մեթոդիկան: Աշխատանքում օգտագործվել է Na^{22} ռադիոակտիվ իզոտոպը:

Ցույց է տրված, որ իզոտոպային մակերեսային փոխանակման ռեակցիան ընթանում է կինետիկ ռեժիմում և հանդիսանում է առաջին կարգի ռեակցիա: Իզոտոպային փոխանակման աստիճանի մեծացումը, ամենայն հավանականությամբ, կախված է ավելի խորը շերտերում գտնվող նատրիումի իոնների փոխանակման մեջ մասնակցությունից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *И. В. Мелихов, Е. К. Киркова*, Радиохимия, 6, вып. 1, 5 (1964).
2. *А. Валь, Н. Воннер*, Использование радиосактивности при химических исследованиях, ИЛ, Москва, 1954, стр. 34.
3. *J. Kolthoff, S. Rosenblum*, J. Am. Chem. Soc., 58, 116 (1936).
4. *J. Kolthoff, F. Eggestsen*, J. Am. Chem. Soc., 63, 1412 (1941).
5. *N. Halssinsky, M. Cottin, B. Varjabettan*, J. Chem. Phys., 45, 212 (1948).
6. *A. Langer*, J. Chem. Phys., 11, 11 (1943).
7. *В. Эйтель*, Физическая химия силикатов. ИЛ, Москва, 1963.
8. *М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, С. Г. Газарян*, Изв. АН АрмССР, 17, 4 (1964).
9. *А. А. Чернов*, Сбор. Рост кристаллов, т. 3, АН СССР, Москва, 1961, 52.
10. *M. Volmer*, Z. phys. Chem., 102, 267 (1922).
11. *L. Imre*, Kolloid Z., 154, 2, 119 (1957).
12. *A. C. English, M. Dalg*, J. Amer. Chem. Soc., 75, 3900 (1953).
13. *Н. М. Рогидин, Э. Н. Рогидина*, Последовательные химические реакции, АН СССР, Москва, 1960.
14. *И. В. Мелихов, С. Г. Бабаян*, Радиохимия, 6, вып. 2, 153 (1964).
15. *Л. Герфорт, Г. Кох*, Практикум по радиохимии, ИЛ, Москва, 1963, стр. 3, 357.
16. *В. Г. Хлопин, М. С. Меркулова*, ЖТФ, 43, 9, 1232 (1939).