

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.65+546.33

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОСАДКОВ
 ГИДРОМЕТАСИЛИКАТА НАТРИЯ
 В НАСЫЩЕННОМ РАСТВОРЕ. II.

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

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР

Поступило 18 III 1968

Исследована возможность перекристаллизации кристаллов пяти- и девятиводного метасиликатов натрия в насыщенных растворах. Показано, что уменьшение числа $N_{\min}$ и $\bar{N}$ нельзя удовлетворительно объяснить с точки зрения остальдовой перекристаллизации. Сделан вывод о возможном механизме уменьшения $N_{\min}$ и $\bar{N}$ путем распада кристаллов размера $r_{\min}$ и $\bar{r}$ на кристаллы $r'_{\min}$, образовавшиеся на начальной стадии процесса кристаллизации, с последующим отложением на кристаллах размера $r_{\max}$.

Рис. 4, табл. 2, библиографические ссылки 14.

При исследовании гетерогенных процессов перекристаллизация твердой фазы и рекристаллизация поверхности являются важнейшими факторами.

Роль фактора состояния поверхности особенно велика при исследовании процессов распределения элементов в микроколичествах на растущей в стационарных условиях или стабильной поверхности кристалла. На способности кристаллов трудно-растворимых солей к многократной перекристаллизации основан закон Хлопина о возможности установления истинного термодинамического равновесия при изотермическом исследовании процесса распределения микрокомпонента [1].

При исследовании гетерогенных процессов на растущей поверхности хорошо растворимых солей фактор многократной перекристаллизации не является столь значительным [2]. Но и в этом случае пренебрежение им может привести к значительным ошибкам при интерпретации экспериментальных данных.

Благодаря способности твердой фазы в насыщенных растворах к перекристаллизации или рекристаллизации становятся возможными большие скорости гомогенного распределения микропримеси в объеме твердого тела, адсорбированного ранее на поверхности, стабилизация поверхности, залечивание микродефектов поверхности и т. д.

При исследовании соосаждения микроколичеств радиоэлементов с кристаллами макрокомпонента роль перекристаллизации особенно велика, так как радиохимия оперирует элементами, находящимися в крайне разбавленных состояниях. В подобной ситуации незначительные изменения состояния адсорбируемой поверхности приводят к побочным процессам.

Несмотря на ряд теоретических и экспериментальных работ [3, 4] и наличие некоторых разработанных методических указаний [5, 6], единой точки зрения относительно процессов перекристаллизации не имеется. В каждом конкретном случае на основании экспериментальных данных приходится в индивидуальном порядке исследовать способность твердой фазы к перекристаллизации и учитывать влияние этого фактора на процесс распределения.

В настоящей работе исследовалась перекристаллизация пяти- и девятиводного метасиликатов натрия в процессе стабилизации в насыщенных растворах.

Экспериментальная часть

Гранулометрический состав твердой фазы исследовался по методике, описанной нами ранее [7]. Результаты опытов представлены в таблицах и на рисунках 1 и 2.

Таблица 1

Изменение массы минимальных $y_{\min}$, средних y и максимальных кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в процессе стабилизации; t — время стабилизации

t , часы	$y_{\min}$, г	y , г	$y_{\max}$, г	$\bar{V}_{\min} \cdot 10^9$, см ³
17,1	1,67	27,19	3,73	8,0
25,8	1,63	22,22	8,74	10,0
33,2	1,06	22,13	9,40	8,0
41,2	0,65	20,51	9,40	9,0
48,8	0,68	16,48	15,43	8,0
51,8	0,61	17,13	14,85	9,0

Таблица 2

Изменение массы минимальных $y_{\min}$, средних y и максимальных кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в процессе стабилизации

t , часы	$y_{\min}$, г	y , г	$y_{\max}$, г	$\bar{V}_{\min} \cdot 10^9$, см ³
8,8	2,09	26,23	2,94	2,0
14,1	1,67	25,41	4,21	2,5
18,1	1,58	25,23	4,47	2,5
22,0	1,09	24,84	5,36	3,0
25,8	1,05	23,90	6,59	2,5
30,8	0,69	22,43	8,78	2,5
34,8	0,57	23,33	7,88	2,0
39,8	0,39	21,60	9,50	2,5
42,8	0,30	21,77	9,34	2,5
49,3	0,26	21,86	9,46	2,5

Часть отобранных проб твердой фазы после специальной подготовки подвергалась микроскопическим исследованиям. Подготовка пробы производилась следующим образом. Кристаллы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, выделенные из насыщенного раствора в момент времени, соответствующий установлению стабильной поверхности, подвергались естественной карбонизации в течение 120 часов. Карбонизированные кристаллы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ переносились на предметное стекло и после нанесения иммерсионной жидкости с помощью покровного стекла подвергались незначительным механическим усилиям. Подготовленные образцы исследовались под микроскопом и с помощью фотонасадки изготавливались микрофотографии кристаллов.

Обсуждение результатов

Высказанные Оствальдом предположения о растворении частиц малого размера, имеющих большую поверхностную энергию и рост частиц с размером, соответствующим нормальной растворимости, послужили предпосылкой для развития теории перекристаллизации [8].

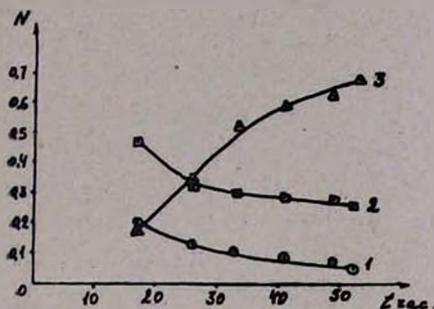


Рис. 1. Изменение числа кристаллов $N_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в процессе стабилизации (1 — $N_{\min} \cdot 10^{-8}$; 2 — $\bar{N} \cdot 10^{-8}$; 3 — $N_{\max} \cdot 10^{-7}$).

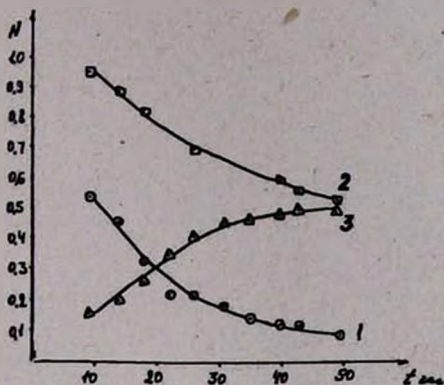


Рис. 2. Изменение числа кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в процессе стабилизации (1 — $N_{\min} \cdot 10^{-8}$; 2 — $\bar{N} \cdot 10^{-8}$; 3 — $N_{\max} \cdot 10^{-7}$).

Кристаллы, образующиеся в насыщенном растворе в разные моменты кристаллизации t , имеют неодинаковые радиусы r и, следовательно, отличную растворимость. Раствор для таких кристаллов по-разному пересыщен [9]. Наличие в кристаллизуемом растворе частиц размера $r_{\min} \leq r_1 \leq r_{\max}$ (где r_1 — критический размер) является причиной оствальдовой перекристаллизации.

Оценку вероятности перекристаллизации твердой фазы можно произвести, если исходить из соотношений размеров кристаллов пяти- и девятиводного метасиликатов натрия, выделенных на начальной и конечной стадиях процесса кристаллизации.

Если имеются две частицы с радиусом $r_1 = 2 \cdot 10^{-3}$ см и $r_{\max} = 2 \cdot 10^{-2}$ см, растворимости которых равны соответственно S_1 и S_2 , то работу перевода некоторого количества вещества от первых частиц ко вторым, по Фрейндлиху [10], можно выразить следующим образом:

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{S_2}{S_1} = \frac{2\sigma}{d} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_{\max}} \right), \quad (1)$$

где M — молекулярный вес кристаллов, d — плотность, σ — поверхностное натяжение на границе раздела твердое тело — жидкость.

Когда $r_{\max} \gg r_1$ (табл. 1 и 2), S соответствует нормальной растворимости S_0 , формулу (1) можно переписать в виде:

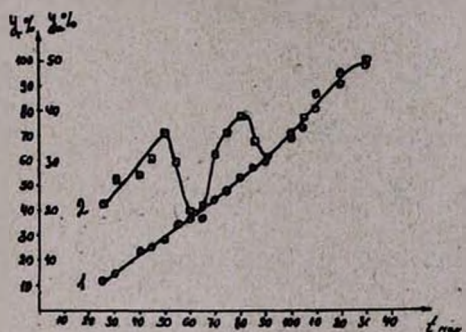
$$\frac{RT}{M} \ln \frac{S_s}{S_0} = \frac{2\sigma}{d \cdot r} \quad \text{или} \quad S_r = S_0 \exp \left(\frac{2\sigma \cdot M}{RT \cdot d \cdot r} \right). \quad (2)$$

При $R = 8,3 \cdot 10^7$ эрг/град, $M = 284$, $d = 2,3$ г/см³, $\sigma \approx 100$ эрг/см² [11], $T = 287^\circ \text{K}$, $r_1 = 2 \cdot 10^{-3}$ см, подставляя численные значения в уравнение 2, получим: $S_s \approx S_0$.

При таком соотношении растворимостей $r_{\max}$ и r_1 различие поверхностной энергии не является разительным. Следовательно, если $r_{\min} \gg r_1$, можно принять, что твердая фаза в процессе стабилизации не подвергается обычной оствальдовой перекристаллизации, а если и подвергается, то в весьма незначительной степени. Приведенная оценка свидетельствует, что в насыщенных растворах кристаллы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (очевидно, что подобная оценка справедлива и для кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) размером $r_{\max}$ и $r_{\min}$ могут сосуществовать в течение продолжительного времени без существенных изменений параметров. С другой стороны, при оствальдовой перекристаллизации растворение кристаллов размера $r_{\min}$ должно сопровождаться сдвигом кривой распределения кристаллов в сторону укрупнения. В действительности же, несмотря на значительное уменьшение числа кристаллов пяти- и девятиводного метасиликатов натрия (рис. 1 и 2), минимальный размер сохраняет постоянство на всем протяжении процесса стабилизации (табл. 1 и 2). Более того, на конечной стадии процесса стабилизации числа кристаллов $N_{\min}$, $\bar{N}$ и $N_{\max}$ стремятся к постоянным значениям. Этот факт не может получить удовлетворительного объяснения с точки зрения оствальдовой перекристаллизации. Очевидно, причину этого явления следует искать в особенностях процесса кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Ранее при использовании радиоактивного изотопа натрия— Na^{23} для исследования кинетики кристаллизации было показано, что кристаллы в процессе роста окклюдировывают закономерно в больших количествах маточный пересыщенный раствор [12]. Количество окклюдированного маточного раствора на начальной стадии процесса кристаллизации превышает массу кристаллов почти вдвое (рис. 3). Как видно из рисунка, на всем протяжении процесса кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ твердая фаза характеризуется включением значительного количества маточного пересыщенного раствора. В процессе стабилизации кристаллов следует ожидать обратного перехода окклюдированного маточного раствора в насыщенный раствор. Причем переход может осуществляться либо путем диффузии, либо растворением, скорее, распадом части кристаллов размера $r_{\min}$ и $\bar{r}$ на кристаллы размера $r'_{\min}$, которые образуются в пересыщенном растворе Na_2SiO_3 в момент начала кристаллизации ($r'_{\min} = 0,8 \cdot 10^{-3}$ см). С таких позиций включение большого количества маточного пересыщенного раствора в объем растущих кристаллов может быть удовлетворительно объяснено при допущении роста кристаллов размера $r_{\min}$ и $\bar{r}$ также

путем агрегирования кристаллов минимального размера $r_{\min}^*$, образовавшихся на начальной стадии кристаллизации. Результаты опытов по микроскопическому исследованию кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, отобранных на конечной стадии стабилизации, свидетельствуют в пользу этого довода. Действительно, при естественной карбонизации наличие жидкой фазы в кристаллах $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ может в большей степени способствовать процессу диффузии CO_2 в объем кристаллов. И если процесс карбонизации идет, в первую очередь, по границе блоков и трещин, заполненных маточным пересыщенным раствором [13], то при некотором механическом усилии следует ожидать распада кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ на кристаллы размера $r_{\min}^*$. Измерение размеров таких кристаллов показывает их полную идентичность с размерами кристаллов, выделенных на начальной стадии процесса кристаллизации ($r_{\min}^* = 0,8 \cdot 10^{-3}$ см).

Рис. 3. Кинетика снятия пересыщения $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, исследованная с помощью радиоактивного изотопа натрия — Na^{22} . ($n = 1000$ об/мин, $t = 14^\circ$, 1 — y_T — количество $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, перешедшее в твердую фазу в момент времени t , регистрированное титрованием; 2 — $y_{\text{ак}}$ — путем измерения радиоактивности раствора в процессе кристаллизации).



Число кристаллов пяти- и девятиводного метасиликатов натрия размера $r_{\min}$ и $\bar{r}$ уменьшается по одному и тому же механизму (рис. 1 и 2), о чем свидетельствует факт описания зависимости величин $N_{\min}$ и $\bar{N}$ от времени уравнением, имеющим вид

$$N_{\min}(\bar{N}) = A \cdot e^{-b \cdot t}, \quad (3)$$

где t — время стабилизации, A и b — постоянные (точность расчета $\pm 30\%$). Уравнение (3) показывает, что процесс уменьшения кристаллов размера $r_{\min}$ и $\bar{r}$ — процесс первого порядка. Очевидно, что аналогичная зависимость должна существовать между величинами $y_{\min}$ и $\bar{y}$ и временем стабилизации.

В разбавленных и недонасыщенных растворах растворение кристалла, описываемое уравнением реакции первого порядка, может быть объяснено, если допустить некоторую аналогию между процессами роста и растворения. Как правило, кристалл растворяется со значительно большей скоростью, в отдельных случаях превышающей скорость роста $\bar{f}$ более чем в 16 раз [14]. С другой стороны, процессы роста имеют порядок несколько больший, чем первый, а для некоторых солей он протекает по второму порядку.

Представляет интерес сравнение максимальных значений скорости роста кристаллов и скорости снятия пересыщения, полученных при исследовании кинетики кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($t = 14^\circ$, $n = 1000$ об/мин, $\bar{f} = 0,9 \cdot 10^{-5}$ см/сек, $dy/dt = 0,13$ г/мин [12]) со значениями $dy_{\min}/dt$ для пяти- и девятиводного метасиликатов натрия, которые наблюдаются при стабилизации твердой фазы.

Значения $dy_{\min}/dt$ для пяти- и девятиводного метасиликатов натрия легко рассчитать путем дифференцирования уравнения (3)

$$y'_{\min} = A'e^{-b' \cdot t} \quad (4)$$

Для $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ значения постоянных равны: $A' = 2,88$, $b' = -5,0 \cdot 10^{-4}$; для $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $A' = 3,51$, $b' = -3,8 \cdot 10^{-4}$.

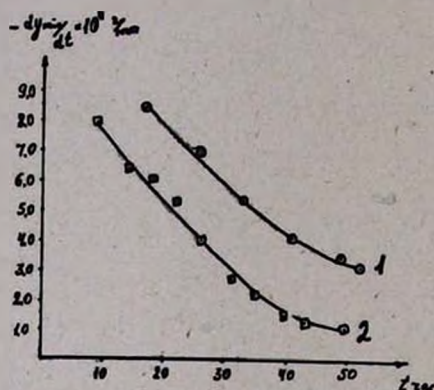


Рис. 4. Зависимость скорости уменьшения массы кристаллов минимального и среднего размеров от времени стабилизации. (1 — $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; 2 — $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Изменения $dy_{\min}/dt$ по времени показаны на рисунке 4. Как видно из рисунка, $dy_{\min}/dt \ll dy/dt$, что является дополнительным фактором, свидетельствующим о протекании процесса уменьшения числа $N_{\min}$ и $\bar{N}$ по механизму, отличному от процессов роста и растворения кристаллов твердой фазы.

ՀԱԳԵՅԱԾ ԼՈՒՄՈՒՅՔՆԵՐՈՒՄ ՆԱՏՐՈՒՄԻ ՀԻԴՐՈՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ՆՍՏԱՎԱԾՔՆԵՐԻ ՎԵՐԱԲՅՈՒՐԵՂԱՅՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ: II:

Ս. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Ա. Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ Է Մ. Ա. ԲԱԼԱՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ուսումնասիրված է հազեցած լուծույթներում $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ և $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ բյուրեղների վերաբյուրեղացման հնարավորությունը, ծուլց է տրված, որ $N_{\min}$ և $\bar{N}$ թվերի նվազելուն Օստվալդյան վերաբյուրեղացման տեսակետից դրական բացատրություն տալ չի կարելի:

Փորձնական տվյալների վերլուծումը հնարավորություն է տալիս ենթադրել $N_{\min}$ և $\bar{N}$ նվազման հնարավոր մեխանիզմի մասին: $r_{\min}$ և $\bar{r}$ չափսեր ունեցող բյուրեղները տրոհվում են $r'_{\min}$ չափսեր ունեցող բյուրեղների, որոնք առաջանում են բյուրեղացման պրոցեսի առաջին աստիճանում և հետագայում շերտավորվում են $r_{\max}$ չափսեր ունեցող բյուրեղների վրա:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Г. Хлопин, Тр. Гос. Радиового ин-та, 4, 34 (1938).
2. И. В. Мелихов, С. Г. Бабаян, Радиохимия, 8, 153 (1964).
3. D. Balazew, Frieberger Forschungch., A 123, 2, 333 (1959).
4. B. V. Enustun, J. Turkewich, Radiolotops phys. Sci. and Ind., 3, 531, Acad. Vienna (1962).
5. В. И. Гребенщикова, Р. В. Бризгалова, ЖНХ, 3, 36 (1958).
6. М. С. Меркулова, И. В. Мелихов, ЖФХ, 34, 3, 633 (1960).
7. С. Г. Бабаян, А. М. Арутюнян, М. Г. Манвелян, Арм. хим. ж., 21, 81 (1968).
8. W. Ostwald, Z. Phys. Chem., 34, 495 (1900).
9. H. Freundlich, Kapillarchemie, 1, 125. Leipzig. Acad. Werl.-Ges. (1930).
10. H. Freundlich, Colloid and Capillar. Chem., 2, 295 (1926).
11. В. А. Кузнецов, Кристаллы и кристаллизация, Изд. техн.-теор. лит., Москва, 1954, стр. 134.
12. С. Г. Бабаян, С. С. Исаханян, М. Г. Манвелян, Арм. хим. ж., 21, 200 (1968).
13. В. И. Архаров, Тр. ин-та физ. металлов, 14, 15 (1954).
14. Дж. В. Маллин, Кристаллизация, Изд. металлургия, Москва, 1965, стр. 36.