

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 54—128.4+542.63+546.33

ИССЛЕДОВАНИЕ САМОДИФФУЗИИ КАТИОНОВ В РАСТВОРАХ  
МЕТАСИЛИКАТА НАТРИЯ. II.

С. Г. БАБАЯН, Л. Е. ПОГОСЯН и К. А. ТОРОСЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР

Поступила 18 III 1968

Исследована самодиффузия ионов натрия, кальция и железа в растворах метасиликата натрия. В широком диапазоне изменения концентрации  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  указанные катионы пребывают в растворе в ионном состоянии. Аномальная подвижность ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  может быть удовлетворительно объяснена при допущении неучастия их в организации упорядоченности раствора. О справедливости последнего допущения свидетельствуют малые значения энергии активации процесса самодиффузии.

Рис. 7, табл. 1, библиографические ссылки 12.

При исследовании процессов самодиффузии ионов в концентрированных растворах электролитов диффундируемая частица может претерпеть большое воздействие со стороны потока окружающих частиц.

В частности, этим обусловлена приближенность применения уравнения Стокса-Эйнштейна для описания процессов самодиффузии ионов [1]. Если применимость этого уравнения сомнительна, возможность использования его в потоке доказана различными авторами [2].

При исследовании процессов самодиффузии ионов кальция в растворах  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  различных концентраций нами было показано, что обнаруженная аномальная подвижность  $\text{Ca}^{2+}$  удовлетворительно может быть объяснена только при допущении участия основной массы частиц растворителя в организации упорядоченности раствора совместно с полимеризованным силикатным анионом [3].

В настоящей работе с помощью радиоактивных изотопов  $\text{Na}^{22}$ ,  $\text{Ca}^{45}$  и  $\text{Fe}^{55-59}$  капиллярным методом [3] исследовалась самодиффузия ионов натрия, кальция и железа в растворах  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  различных концентраций. Исследование велось при температурах 14, 25, 35 и 50°. Результаты опытов показаны на рисунках 1—3. Коэффициент самодиффузии  $D$  рассчитывался с помощью уравнения:

$$\frac{J}{J_0} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4l^2}}, \quad (1)$$

где  $J_0$  — начальная активность раствора в капиллярах (и.м./мин);  $J$  — конечная активность раствора в капиллярах (и.м./мин);  $l$  — длина ка-

пильяра ( $l = 1,40$  см);  $t$  — время диффузии в сутках;  $D$  — коэффициент самодиффузии ( $\text{см}^2/\text{сутки}$ );  $n$  — числа 0, 1, 3, ...

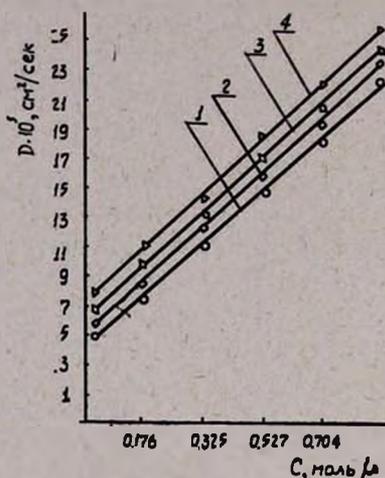


Рис. 1. Зависимость коэффициента самодиффузии натрия от концентрации раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , моль/л. (○ —  $t = 14^\circ\text{C}$ ; □ —  $t = 25^\circ\text{C}$ ; ◇ —  $t = 35^\circ\text{C}$ ; △ —  $t = 50^\circ\text{C}$ .)

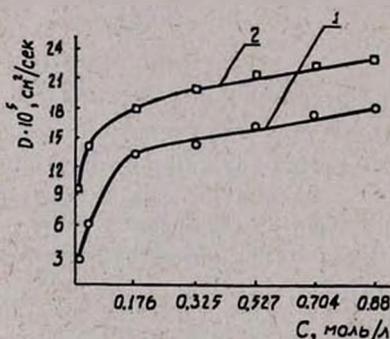


Рис. 2. Зависимость коэффициента самодиффузии кальция от концентрации раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , моль/л. (○ —  $t = 14^\circ\text{C}$ ; □ —  $t = 50^\circ\text{C}$ .)

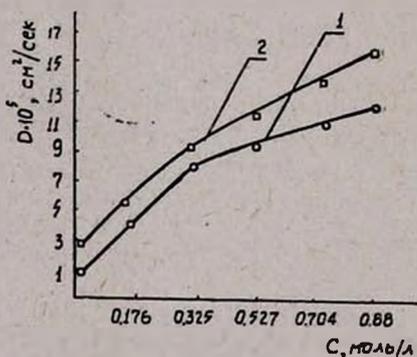


Рис. 3. Зависимость коэффициента самодиффузии железа от концентрации раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , моль/л. (○ —  $t = 14^\circ\text{C}$ ; □ —  $t = 35^\circ\text{C}$ .)

Анализ точности эксперимента ( $\pm 5\%$ ) позволяет при разложении уравнения (1) в ряд ограничиться первым членом ряда. Ионные радиусы, подсчитанные с помощью уравнения Стокса-Эйнштейна ( $t = 14^\circ$ ), занесены в таблицу.

Кристаллографические радиусы исследуемых ионов соответственно равны  $r_{\text{Na}} = 0,98$ ,  $r_{\text{Ca}} = 1,04$ ;  $r_{\text{Fe}} = 0,67 \text{ \AA}$  [4].

С помощью уравнения  $D = D_0 \exp(-E/RT)$  подсчитывалась энергия активации самодиффузии (рис. 4).

Таблица

Ионные радиусы натрия, кальция и железа, вычисленные с помощью экспериментальных данных

$r, \text{ \AA}$	$C_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}, \text{ моль/л}$						
	0,00352	0,0352	0,176	0,352	0,528	0,704	0,880
$r_{\text{Na}}$	0,486	0,295	0,187	0,100	0,060	0,035	0,021
$r_{\text{Ca}}$	0,660	0,100	0,087	0,065	0,047	0,030	0,028
$r_{\text{Fe}}$	2,201	0,432	0,335	0,112	0,083	0,055	0,039

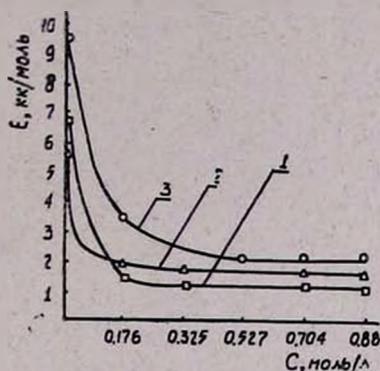


Рис. 4. Изменение энергии активации самодиффузии ионов натрия, кальция и железа в зависимости от концентрации раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . ( $\Delta$  —  $E_{\text{Na}}$ ;  $\square$  —  $E_{\text{Ca}}$ ;  $\circ$  —  $E_{\text{Fe}}$ ).

### Обсуждение результатов

Анализ экспериментальных данных приводит к выводу, что поведение катионов является функцией состояния системы и находится в косвенной зависимости от концентрации растворенного вещества и вязкого течения окружающих частиц. Действительно, с увеличением концентрации растворенного вещества и, следовательно, вязкости следует ожидать соответствующего уменьшения подвижности ионов вследствие усиления тормозного эффекта. Результаты опытов (рис. 1—3) свидетельствуют об обратном. Как видно из рисунков, с увеличением концентрации раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  коэффициент самодиффузии  $D$  возрастает примерно в два раза. Интересным представляется факт увеличения  $D$  с повышением температуры. Возрастание подвижности ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  не может быть объяснено с точки зрения зависимости  $\eta$  от температуры, так как температурная зависимость  $D$  незначительна.

Аномальная подвижность ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  может быть удовлетворительно объяснена при допущении, что указанные катионы не участвуют в организации упорядоченности раствора. Подобная мысль, связанная с понятием отрицательной гидратации, высказанная нами в

качестве рабочей гипотезы при исследовании процессов самодиффузии  $\text{Ca}^{2+}$  в растворах  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  [3], из-за отсутствия другой информации не может претендовать на исчерпывающее описание аномальной подвижности катионов, но в первом приближении может быть полезна при интерпретации экспериментальных данных.

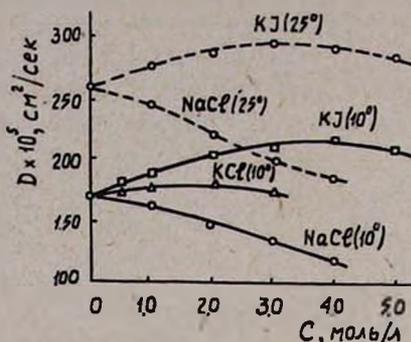


Рис. 5. Коэффициенты самодиффузии воды в растворах электролитов.

В связи с этим интересно сравнить анализируемые выше данные с экспериментальными данными, полученными Ваном [5] при исследовании самодиффузии воды в водных растворах  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{KJ}$  (рис. 5). Результаты опытов, представленные на рисунке 5, являются наиболее характерным случаем отрицательной гидратации ионов. В создавшейся ситуации применимость уравнения Стокса-Эйнштейна  $D = KT/6\pi \cdot \eta \cdot r$  не может вызвать особых возражений, так как теоретические представления расходятся с экспериментальными данными при наличии значительного влияния вязкого течения окружающей среды на диффундирующую частицу.

Оценка ионных радиусов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  с помощью уравнения Стокса-Эйнштейна показала, что только в разбавленных растворах  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  их значения соответствуют кристаллографическим  $r_{\text{кр}}$ . Последний факт реализуется в условиях некоторого гидролиза раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (по данным Гармана [6] 0,025 *н* раствор метасиликата натрия гидролизован на 23,5%). Соответствие  $r_{\text{Na}}$ ,  $r_{\text{Ca}}$  и  $r_{\text{Fe}}$ , подсчитанных с помощью экспериментальных данных, с кристаллографическими свидетельствует, что указанные ионы не взаимодействуют с продуктами гидролиза.

В концентрированных растворах уравнение Стокса-Эйнштейна может быть использовано для количественной оценки, так как, согласно подсчетам,  $r_c \ll r_{\text{кр}}$ . Принято считать, что при  $r_c < r_{\text{кр}}$  ионы в растворах электролитов не подвержены гидратации [7]. В разбираемом случае такая картина может реализоваться при допущении, что в концентрированных растворах  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  основная масса частиц растворителя связана с полимеризованным силикатным анионом.

Так, например, по Айлеру [8], при растворении  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  в воде происходит полимеризация силикатного аниона путем связывания OH-групп. Следует отметить, что стремление к полимеризации является одной из характерных особенностей растворов (расплавов) метасиликата натрия. Понижение температуры замерзания  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при добавлении  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  [9], а также фазовая диаграмма системы  $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{SiO}_3$  [10] свидетельствуют, что  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  образует комплексы в виде колец, состоящих из четырех тетраэдров  $\text{SiO}_4$ .

Деполимеризация анионного комплекса не наблюдается даже в случае значительных количеств  $\text{F}^-$ . Силикатный анион деполимеризуется в момент начала кристаллизации пересыщенного раствора, а также при уменьшении концентрации  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . При разбавлении происходит разрушение упорядоченности раствора, высвободившиеся частицы растворителя участвуют в процессе гидратации катионов, вследствие чего подвижность последних падает [3]. Если степень упорядоченности находится в прямой связи с концентрацией  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  [7], то линейное изменение коэффициента самодиффузии натрия  $D_{\text{Na}}$  (рис. 1) может служить свидетельством справедливости этого предположения.

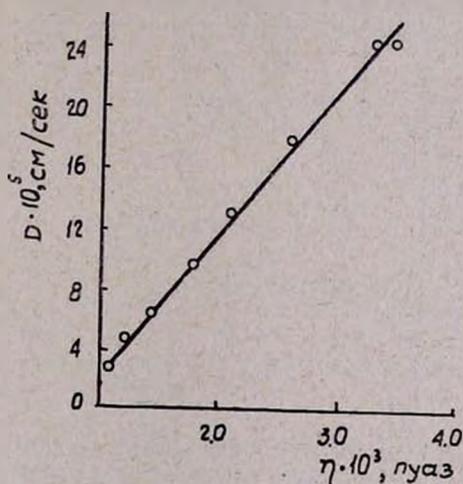


Рис. 6. Зависимость коэффициента самодиффузии натрия от вязкости раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ( $t = 14^\circ\text{C}$ ).

Из теории абсолютных скоростей известно, что коэффициент самодиффузии находится в обратной зависимости от вязкости  $\eta$ . В концентрированных растворах величина вязкости  $\eta$  зависит от степени взаимодействия частиц и является важной характеристикой системы. Для растворов  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  в первом приближении можно принять, что вязкостное течение системы определяется полимеризованным силикатным анионом и частицами растворителя, т. е. степенью упорядоченности. С усилением последней, а следовательно, и с увеличением  $\eta$  коэффициент самодиффузии  $D_{\text{Na}}$  вследствие уменьшения гидратации должен линейно расти (рис. 6).

Анализ экспериментальных данных показывает, что на всем протяжении изменения коэффициента диффузии  $D$  справедливо отношение  $D_0/D$  (где  $D_0$  — коэффициент самодиффузии  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{Fe}^{3+}$  при бесконечном разбавлении рис. 7). Голик с сотрудниками [11] для характеристики связи отрицательной гидратации и отрицательной вязкости пользуется отношением  $\eta/\eta_0$  (где  $\eta$  и  $\eta_0$  — вязкость раствора и чистого растворителя). Представление об отрицательной гидратации в растворах  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , очевидно, связано со степенью упорядоченности, но не с разрушением структуры чистого растворителя. Следовательно, отношение  $D_0/D$  в большей мере может отражать стремление системы к упорядоченности. Правомерность замены отношения  $\eta/\eta_0$  величиной  $D_0/D$  очевидна при ознакомлении с экспериментальными данными, представленными на рисунке 7. Отношение  $D_0/D$  является величиной, качественно характеризующей степень дегидратации катионов, растущей по мере связывания частиц растворителя с полимеризованным силикатным анионом.

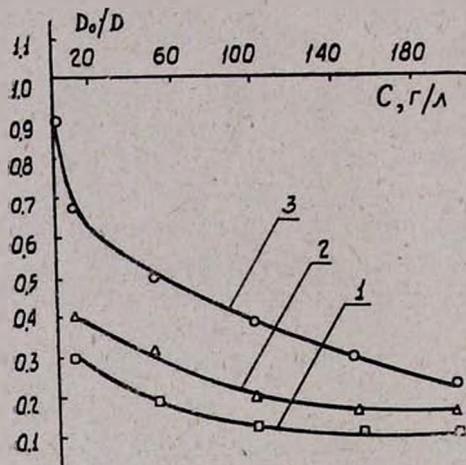


Рис. 7. Изменение отношения  $D_0/D$  в зависимости от концентрации раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , моль/л. (○—Na; △—Ca; □—Fe;  $t=14^\circ\text{C}$ ).

Определившаяся закономерность изменения  $D_0/D$  ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  (рис. 7) в зависимости от концентрации раствора указывает на большую зависимость подвижности многозарядного иона от процесса дегидратации. Этот вывод подтверждается при сравнении энергии активации самодиффузии  $E$  (рис. 4) исследуемых ионов. Как видно из рисунка 4, в интервале изменения концентрации  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $3,5 \cdot 10^{-3} - 8,8 \cdot 10^{-1}$  моль/л величина  $E_{\text{Fe}}$  изменяется от 9,4 до 2,3 ккал/моль.

В указанном интервале концентраций  $E_{\text{Na}}$  и  $E_{\text{Ca}}$  изменяются в близких пределах.

Малые значения энергии активации самодиффузии  $E$  являются дополнительным фактором, свидетельствующим о перемещении катионов в

растворе в виде отдельных ионов. Этот вывод находится в согласии с экспериментальными данными Вана [12] по исследованию самодиффузии воды с применением 99,8%  $D_2O$ . Величина энергии активации самодиффузии равнялась 4,6 ккал/моль, исходя из чего Ван делает вывод о самодиффузии молекул воды.

ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ԼՈՒՇՈՂՅԹՆԵՐՈՒՄ  
ԿԱՏԻՈՆՆԵՐԻ ԻՆՔՆԱՂԻՖՈՒԶԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ, II.

Ս. Գ. ԲԱՐԱՅԱՆ, Լ. Ա. ՊՈՂՈՍՅԱՆ և Կ. Ա. ԹՈՐՈՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է նատրիումի մետասիլիկատի լուծույթներում նատրիումի, կալցիումի և երկաթի իոնների ինքնաղիֆուզիան:

Ցույց է տրված, որ  $Na_2SiO_3$  կոնցենտրացիայի փոփոխության լայն միջակայքում նշված կատիոնները լուծույթում գտնվում են իոնական վիճակում:

$Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  և  $Fe^{3+}$  իոնների անոմալ շարժունակությունը կարող է բացատրվել կերպով բացատրվել, եթե ընդունենք, որ նրանք շեն մասնակցում լուծույթի կարգավորման կազմակերպման մեջ:

Ինքնաղիֆուզիայի պրոցեսի ակտիվացման էներգիայի փոքր արժեքները վկայում են վերջին ենթադրության ճիշտ լինելու մասին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. I. C. Li, P. Chaug, J. Chem. Phys., 23, 518 (1955).
2. E. C. Collins, H. J. Raffel, J. Phys. Chem., 23, 1454 (1955).
3. С. Г. Бабаян, К. А. Петросян, М. Г. Манвелян, Арм. хим. ж., 21, 89 (1968).
4. Г. Б. Бокий, Кристаллохимия, Изд. МГУ, Москва, 1960, стр. 164.
5. I. H. Wang, J. Phys. Chem., 58, 686 (1954).
6. R. Harman, J. Phys. Chem., 30, 1100 (1926).
7. О. Я. Самолов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов; Изд. АН СССР, Москва, 1957, стр. 78.
8. Р. К. Айлер, Коллоидная химия кремнезема и силикатов, Изд. ИЛ, Москва, 1959, стр. 52.
9. T. Forland, J. Am. Ceram. Soc., 41, 524 (1958).
10. H. S. Booth, B. A. Starrs, J. Phys. Chem., 35, 3553 (1931).
11. А. З. Голик, А. В. Орищенко, А. И. Артеменко, ДАН УССР, 6, 453 (1954).
12. I. H. Wang, J. Am. Chem. Soc., 73, 510 (1951).