

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ЖЕЛЕЗА В РАСТВОРАХ МЕТАСИЛИКАТА НАТРИЯ. I

С. Г. БАБАЯН, К. А. ТОРОСЯН и Э. М. САРГСЯН

Ереванская лаборатория неорганических сорбентов ВНИИ ИРЕА

Поступило 28 X 1969

Исследовано состояние железа в растворах метасиликата натрия в широком диапазоне изменения концентрации, а также чисел переноса путем определения диффузионной способности капиллярным методом.

Рассчитаны эффективные радиусы  $r_{Fe^{3+}}$  и  $r_{Fe^{2+}}$  в растворах  $Na_2SiO_3$  при бесконечном разбавлении. Произведена оценка чисел сольватации валентных состояний железа. В разбавленных растворах наиболее вероятным состоянием железа являются комплексы  $Fe(SiO_3)_2^-$  и  $Fe(SiO_3)_2^{2-}$ . В концентрированных растворах  $Fe^{2+}$  сохраняет, частично, свою форму. Наиболее вероятным состоянием трехвалентного железа является истинный коллоид силиката железа.

Рис. 2, библиограф. ссылок 13.

Состояние микропримеси в пересыщенных растворах, из которых происходит кристаллизация кристаллогидратов,—один из основных факторов, определяющих соосаждение микропримеси.

От состояния примеси зависит скорость ее движения в растворе и, следовательно, скорость поступления примеси на стабильную или растущую поверхность кристалла. Степень удержания примеси этой поверхностью определяется сольватацией (гидратацией) частиц примеси и силой связи сольватированной и десольватированной примеси с поверхностью твердой фазы [1].

Степень перехода адсорбированной примеси в объем кристаллов макрокомпонентов определяется формой ее пребывания в пересыщенном растворе, размером и подвижностью сольватированных частиц примеси, а также их устойчивостью, если при переходе в объем твердого тела происходит десольватация примеси [2].

Исследование состояния Fe в растворах метасиликата натрия, принятое в настоящей работе, продиктовано тем, что в процессе кристаллизации пересыщенных растворов  $Na_2SiO_3$  микроколичества Fe соосаждаются с кристаллами  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$  и загрязняют их.

Поскольку  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$  используется для синтеза некоторых особо чистых материалов и силикатов ряда металлов, в производстве специальных видов стекол и в полупроводниковой промышленности, присутствие железа уже в количествах  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  % сильно влияет на некоторые физические свойства конечного материала.

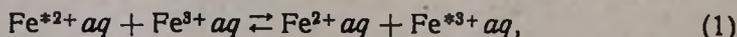
Состояние железа в растворах  $Na_2SiO_3$  исследовалось с помощью радиоактивного изотопа железа  $Fe^{55-59}$  путем определения диффузионной способности капиллярным методом и чисел переноса, а также вязко-

сти раствора. Методика определений описана нами ранее [3]. Радиоактивный препарат  $\text{FeCl}_2$  был получен восстановлением  $\text{Fe}^{3+}$  амальгмированным цинком в редукторе Джонса [4]. Восстановленный раствор получился бесцветным, что указывало на отсутствие примесей других элементов. Концентрация вводимого в систему  $\text{FeCl}_2 \sim 3 \text{ г/л}$ . Для предотвращения выпадания осадка, вследствие образования местного пересыщения, радиоактивные препараты железа вводились совместно с расчетным количеством дистиллированной воды при интенсивном перемешивании; когда в исходном растворе наблюдалось образование мути, гетерогенный раствор пропускался через стеклянный фильтр № 3.

Данные по измерению чисел переноса, вследствие отсутствия точных сведений о содержании железа в растворах  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , поскольку последние готовились двойной кристаллизацией технического  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , представлены в виде значений активности в анолите и выражены в процентах (см. рис. 1 и 2).

С помощью данных рисунка 1 (при  $t = 35^\circ$ ) и результатов измерений  $D_{\text{Fe}^{2+}}$  в растворе  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  концентрации  $1 \text{ г/л}$ , по уравнению Стокса-Эйнштейна [5], оценены эффективные радиусы  $r_{\text{Fe}^{3+}}$  и  $r_{\text{Fe}^{2+}}$  в бесконечно разбавленных растворах:  $r_{\text{Fe}^{3+}} = 2,7$ ,  $r_{\text{Fe}^{2+}} = 2,8 \text{ \AA}$  (кристаллографические радиусы Fe соответственно равны:  $r_{\text{KFe}^{3+}} = 0,67$ ,  $r_{\text{KFe}^{2+}} = 0,83 \text{ \AA}$ ).

В сильно щелочной среде ( $\text{pH} > 13$ ) окислительно-восстановительное равновесие  $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$  сдвинуто в сторону  $\text{Fe}^{3+}$ . Если же железо находится в растворе в гидратной форме, при внесении радиоактивного препарата  $\text{Fe}^{2+}$  следует ожидать установления равновесия по уравнению:



где  $\text{Fe}^*$  — радиоактивный изотоп.

Поскольку гидрированные ионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  сильно отличаются друг от друга, и полное совпадение атомных координатных конфигураций маловероятно, согласно принципу Франка-Кондона, реакция изотопного обмена по уравнению (1) потребует сравнительно длительного времени [6]. С другой стороны, состояние железа в растворах  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  может быть значительно сложнее, чем гидратная форма. Допущение сложной формы железа в еще большей мере может затруднить окислительно-восстановительный процесс и реакцию изотопного обмена.

С помощью данных рисунков 1 и 2 трудно однозначно судить о состоянии железа в растворах  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и тем более объяснить аномально высокую подвижность Fe. Действительно, как это видно из рисунка 1, с увеличением концентрации раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , а следовательно и вязкости, коэффициент самодиффузии  $D$  проявляет тенденцию к возрастанию. Только при резком увеличении  $\mu$  в интервале  $4,0-24,0 \text{ н}$ ,  $D$  сохраняет постоянство ( $D_{\text{Fe}} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ ).

Коэффициент самодиффузии  $D_{Fe}$ , в указанном интервале, на порядок больше значений  $D$  для большинства ионов в растворах [7]. Объяснить этот факт с точки зрения сложившихся представлений о гидратации, и тем более сольватации, не представляется возможным, так как в любом случае с увеличением концентрации раствора, а следовательно и вязкости, следовало бы ожидать уменьшения подвижности ионов, в особенности комплексных.

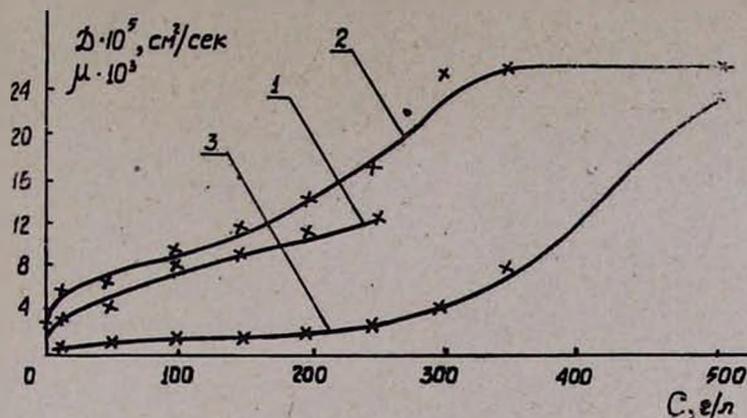


Рис. 1. Зависимость коэффициента самодиффузии железа (1 —  $t = 14^\circ$ , 2 —  $t = 35^\circ$ ) и вязкости (3 —  $t = 30^\circ$ ) от концентрации раствора.

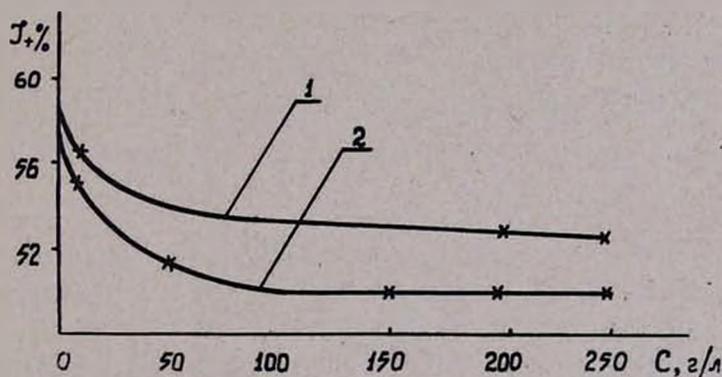


Рис. 2. Значение активности в анолите в зависимости от концентрации раствора: 1 —  $\text{Fe}^{2+}$ ; 2 —  $\text{Fe}^{3+}$ .

Возможно, что аномальная подвижность железа является проявлением специфических особенностей структурированных растворов силиката натрия, в частности, в области больших концентраций, близких к границе полной сольватации [8].

Согласно представлениям Укихаси, в концентрированных растворах силиката натрия ( $>1M$ ) силикатные ионы связываются посредством водородной связи, а также механическим смешением, образуя квазикристаллическую ажурную структуру. С увеличением концентрации степень структурированности возрастает. Соответственно уве-

личивается подвижность катионов, обеспечивающих, в основном, все транспортные свойства раствора [9]. С таких позиций находит свое объяснение аномальная подвижность Fe, что, однако, не решает вопроса о его состоянии.

Более определенные сведения о состоянии  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  можно получить измерением чисел переноса. Как видно из рисунка 2 в разбавленных растворах Fe проявляет тенденцию концентрироваться в анолите, что со всей определенностью указывает на наличие отрицательного заряда у комплексов железа. С увеличением концентрации раствора  $Na_2SiO_3$  в широком интервале (100—250 г/л), силикат  $Fe^{3+}$  переходит в состояние истинных коллоидов. Даже в концентрированных растворах  $Fe^{2+}$  частично сохраняет свою форму (рис. 2). Было показано, что в системе  $FeCl_3-Na_2SiO_3-H_2O$  при  $20^\circ$ , с отношением  $Fe_2O_3/SiO_2 = 0,6$  в растворе образуется силикат железа, состава  $Fe_3Si_2O_3 \cdot mH_2O$  [10]. Ковтун с сотрудниками установили, что в щелочной среде ( $pH = 12,9$ ) при большом избытке силиката натрия образуется  $Fe_3Si_2O_{12}$ . В менее щелочной среде, при  $pH < 10$  и небольшом избытке силиката натрия выпадает осадок  $Fe_3SiO_4$  [11].

Указанные работы позволяют произвести оценку состава комплексов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , взяв за основу представление об образовании силикатов железа в широком интервале изменения концентрации раствора. Имея значения  $r_{Fe^{2+}}$  и  $r_{Fe^{3+}}$ , легко рассчитать объем сольватированного иона железа  $v = 4/3\pi r^3$  [12], при  $r_{Fe^{3+}} = 2,7 \text{ \AA}$ ,  $v_{Fe^{3+}} \approx 80$ ;  $r_{Fe^{2+}} = 2,8 \text{ \AA}$ ,  $v_{Fe^{2+}} \approx 92$ . Сравнивая  $V$  с объемом несольватированного иона железа  $v' = 4/3\pi r'^3$ , который подсчитывается из кристаллографических радиусов  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  ( $v'_{Fe^{3+}} = 1,2$ ,  $v'_{Fe^{2+}} = 2,3$ ), можно получить объем сольватных оболочек  $\Delta v$ ,  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ .

$$\Delta v = 4/3\pi r_{Fe}^3 - 4/3\pi r'^3 \quad (2)$$

$$(\Delta V_{Fe^{3+}} = 79, \Delta V_{Fe^{2+}} = 90).$$

Принимая Fe сольватированным силикатными радикалами  $SiO_3^{2-}$ , которые присутствуют в разбавленном растворе  $Na_2SiO_3$  [13], и разделив объем сольватной оболочки на объем силикатного радикала, подсчитанный с помощью значения радиусов  $SiO_3^{2-}$  (по данным Укихаси  $r_{SiO_3^{2-}} \sim 2,2 \text{ \AA}$  [9]), можно оценить число сольватации ионов железа  $\Delta V/V$ ; для  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  число сольватации равно  $\sim 2$ . Таким образом, оценка с помощью данных по диффузии приводит к выводу, что в диапазоне концентраций  $Na_2SiO_3$  1—50 г/л для  $Fe^{3+}$  и 1—250 г/л для  $Fe^{2+}$  наиболее вероятным состоянием железа являются комплексы составов  $Fe(SiO_3)_2^-$  и  $Fe(SiO_3)_3^{2-}$ .

При высоких концентрациях раствора  $Na_2SiO_3$  на основе комплексной формы  $Fe(SiO_3)_2^-$  может формироваться истинный коллоид силиката трехвалентного железа, о чем свидетельствует отсутствие переноса  $Fe^{3+}$  в области концентраций 100—250 г/л (рис. 2, кр. 2).

При концентрациях раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 > 100 \text{ г/л}$  непосредственный обмен электрона по реакции (1) значительно затрудняется, вследствие конкурирующего участия других процессов, обуславливающих значительную часть обмена. Как следствие, между комплексными и коллоидными состояниями  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  может установиться сложное равновесие, определение которого с помощью данных, имеющихся в нашем распоряжении, не представляется возможным.

ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԵՐԿԱԹԻ ՎԻՃԱԿԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ս. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Կ. Ա. ԹՈՐՈՍՅԱՆ և Է. Մ. ՍԱՐԳՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է երկաթի վիճակը նատրիումի մետասիլիկատի լուծույթներում կոնցենտրացիայի փոփոխության լայն ինտերվալում: Ուսումնասիրությունները կատարված են կապիլյար մեթոդով դիֆֆուզիայի ունակության, ինչպես նաև փոխանցման թվերի որոշմամբ:

Անսահման նոսրացված  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -ի լուծույթներում հաշված են էֆֆեկտիվ շառավիղները՝  $r_{\text{Fe}^{3+}}$  և  $r_{\text{Fe}^{2+}}$ : Կատարված է երկաթի վալենտական վիճակի սուլատացման թվերի գնահատում:

Ցույց է տրված, որ նոսր լուծույթներում երկաթի հավանական վիճակը կոմպլեքսային է հետևյալ բաղադրություններում  $\text{Fe}(\text{SiO}_3)_2^{2-}$  և  $\text{Fe}(\text{SiO}_3)_2^-$ . Կոնցենտրիկ լուծույթներում  $\text{Fe}^{2+}$  պահպանում է, մասնակիորեն իր ձևը: Նույնպես երկաթի ամենահավանական վիճակը հանդիսանում է երկաթի սիլիկատի իսկական կոլոիդը:

THE STATE OF IRON IN THE SODIUM METASILICATE SOLUTIONS. I.

S. G. BABAYAN, K. A. TOROSSIAN and E. M. SARGSIAN

S u m m a r y

By measuring the diffusion coefficients and the transference numbers the state of iron in the sodium metasilicate solutions in a wide range of concentrations has been studied. The effective radii  $r_{\text{Fe}^{3+}}$  and  $r_{\text{Fe}^{2+}}$  were calculated at infinite dilution.

Most probably  $\text{Fe}^{+++}$  is in true colloidal state.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. В. Мелихов, Радиохимия, 6, 137 (1964).
2. И. В. Мелихов, М. С. Меркулова, Радиохимия, 1, 6 (1959).
3. С. Г. Бабаян, К. А. Торосян, Радиохимия, 13, 20 (1971).
4. В. Ф. Гиллебрандт, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман, Практич. рук.-ство по неорганическому анализу, Изд., «Химия», Москва, 1964.
5. F. C. Collins L. J. Raffel, J. Phys. Chem., 23 (1955).
6. М. Сиенко, Р. Плейн, Р. Хостер, Структурная неорганическая химия, Изд., «Мир», М., 1968.
7. О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. Изд., АН СССР, М., 1957.
8. К. П. Мищенко, Г. М. Полторацкий, Вопросы термодинамики и строение водных и неводных растворов электролитов, Изд., «Химия», Л., 1968.
9. Н. Ukihashi, VI. Chem. Soc. Japan., 30, 414 (1957).
10. Г. Г. Бабаян, Э. Б. Оганесян, В. Д. Галстян, ЖНХ, 14, 219 (1969).
11. В. Ф. Ковтун, И. Н. Заболоцкая, П. М. Ивина, Ю. А. Тарин, ЖНХ, 10, 2737 (1965).
12. С. Г. Бабаян, И. В. Мелихов, М. С. Меркулова, Радиохимия, 4, 381 (1962).
13. R. Hartman, J. Phys. Chem., 90, 705 (1926).