

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 539.288.2+62.404.5+661.687

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА И АДсорбЦИИ
 СИСТЕМЕ $\text{Na}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ —РАВНОВЕСНЫЙ РАСТВОР

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

Ереванская лаборатория неорганических сорбентов
 ВНИИ «ИРЕА»

Поступило 24 IV 1972.

Исследован изотопный обмен Na между равновесным щелочно-кремнеземистым раствором и стабилизированными кристаллами $\text{Na}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Показано, что в изотопном обмене с равновесным раствором участвуют ионы Na всей твердой фазы. Изучено распределение Ca и Fe между равновесным раствором и твердой фазой. Малая величина энергии активации адсорбции Ca ($E=15,6$ ккал/моль) свидетельствует о возможности образования ограниченных твердых растворов. Показано, что распределение Fe осуществляется по адсорбционному механизму путем образования на поверхности силиката двухвалентного железа.

Рис. 5, табл. 1, библиографические ссылки 8.

В классе силикатов растворимые гидросиликаты щелочных металлов представлены малочисленной группой. Несмотря на это, ряд важнейших физико-химических характеристик силикатных соединений (способность к изотопному обмену, участие кристаллизационной воды в гетерогенных процессах, адсорбционная способность и т. д.) может быть выявлен только благодаря детальному исследованию свойств и поведения различных агрегатных состояний растворимых силикатов, в особенности в переходной области. С таких позиций интересным объектом для исследования является пятиводный метасиликат натрия, кристаллизующийся в триклинной сингонии, химическая формула которого, по данным Тило, Иоста и Гилмера, записывается в виде $\text{Na}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [1].

В структуре $\text{Na}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, содержащей гидроксильную группу, кремнекислородные тетраэдры связаны водородным мостиком, в результате чего образуются цепи, которые посредством молекул воды связываются в слои [1]. Расстояние между слоями настолько велико (наименьшие расстояния между атомами O и Na соседних слоев равны соответственно $\text{O}(7) \cdots \text{O}(7')=4,89$, $\text{Na}(2) \cdots \text{Na}(2')=4,55$ Å), что создаются условия для включения в структуру кристаллоhydrата дополнительных молекул воды. Положение и сила связи атомов натрия в элементарной ячейке являются факторами, определяющими степень изотопного обмена твердой фазы с равновесным раствором. В структурной единице оба атома Na совместно с пятью кислородными атомами находятся в слегка искаженной тетрагональной пирамиде. Таким образом обеспечивается координационное число натрия, равное пяти. Однако координационное окруже-

ние обоих атомов натрия в элементарной ячейке различно. В первом положении Na (1) связан с одной O^- и OH^- группой тетраэдров SiO_4 и тремя молекулами H_2O , во втором положении Na (2)—с одним O^- тетраэдра SiO_4 и 4 H_2O . Оба Na посредством координации принадлежат одинаковым SiO_4 тетраэдрам. Связь других кремнекислородных тетраэдров с хлорогравитиками Na осуществляется посредством молекул H_2O .

Такое положение не может не сказаться на скорости изотопного обмена натрия, протекающего на фоне и при непосредственном участии молекул кристаллизационной воды в интенсивном динамическом обмене с молекулами H_2O равновесного раствора.

Слабая связь натрия в элементарной ячейке может предопределить повышенную адсорбционную способность $Na_2[SiO_2(OH)_2] \cdot 4H_2O$ по отношению к щелочноземельным металлам, имеющим размеры, близкие к иону натрия.

Цель настоящей работы—выявление связи между структурными особенностями кристаллогидрата $Na_2[SiO_2(OH)_2] \cdot 4H_2O$ и процессами изотопного обмена и адсорбции микропримеси Ca и Fe^{2+} .

Экспериментальная часть

Пятиводный метасиликат натрия кристаллизуется из пересыщенных щелочно-кремнеземистых растворов при заданном составе в присутствии большого избытка $NaOH$. Состав раствора, из которого кристаллизуется $Na_2[SiO_2(OH)_2] \cdot 4H_2O$: $C_{NaOH} = 544$; $C_{Na_2O} = 421,6$; $C_{SiO_2} = 160,5$ г/л. Двуокись кремния вводилась в раствор совместно с расчетным количеством $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ (760 г/л). Оставшаяся Na_2O вводилась совместно с 330 г/л $NaOH$. Подготовленный пересыщенный раствор ($V=100$ мл) для определения растворимости переносился в термостатированный сосуд, в котором при интенсивном перемешивании снималось пересыщение (концентрация равновесного раствора после полного снятия пересыщения равнялась 640 г/л при 14° по Na_2SiO_3 и 736 г/л при 25° ; 32 г кристаллов $Na_2[SiO_2(OH)_2] \cdot 4H_2O$ при 14° и 14,7 г при 25° в равновесном растворе стабилизировались в течение 48 час. По мере стабилизации из гетерогенной системы отбирались пробы кристаллов и равновесного раствора и переносились на стеклянный фильтр № 3. Твердая фаза под вакуумом отделялась от маточного раствора. Микроскопически исследовался гранулометрический состав кристаллов после их непродолжительной сушки. По описанной ранее методике [2] подсчитывалось общее число кристаллов N , поверхность S и объем V твердой фазы. Результаты гранулометрических измерений представлены на рис. 1. После достижения стабильной поверхности в равновесную гетерогенную систему вносилось 0,2 мл $NaCl$ в количестве $\sim 10^{-3}$ г/л, меченого радиоактивным изотопом натрия — Na^{22} .

Первая проба из системы отбиралась через 30 сек., остальные—через определенные промежутки времени. В отобранных пробах по методике, описанной ранее [3], радиометрическим путем определялось количество радиоактивного изотопа, подсчитывался процент изотопного обмена. Результаты опытов представлены на рис. 2.

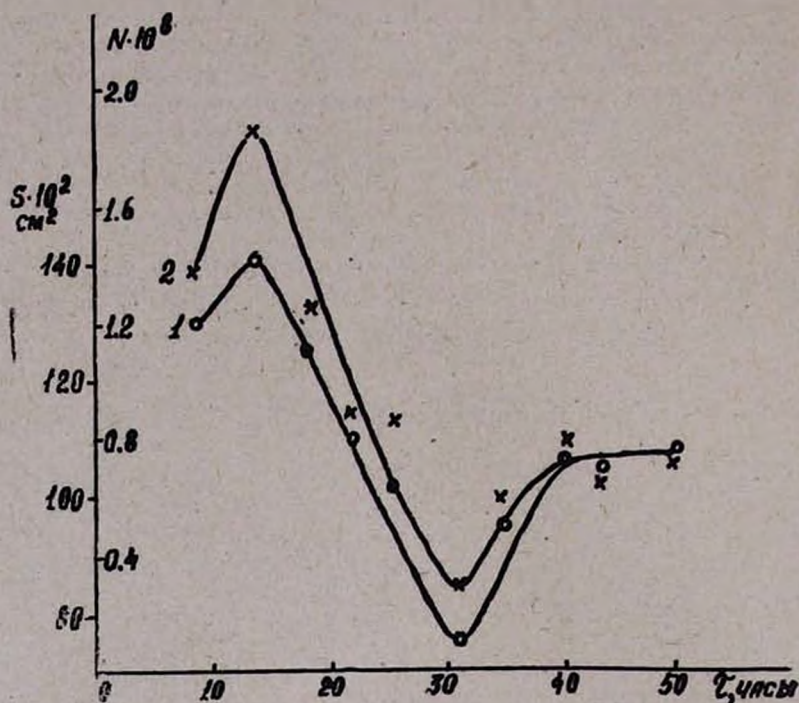


Рис. 1. Изменение числа кристаллов N (кр. 1) и поверхности S (кр. 2) в зависимости от времени стабилизации.

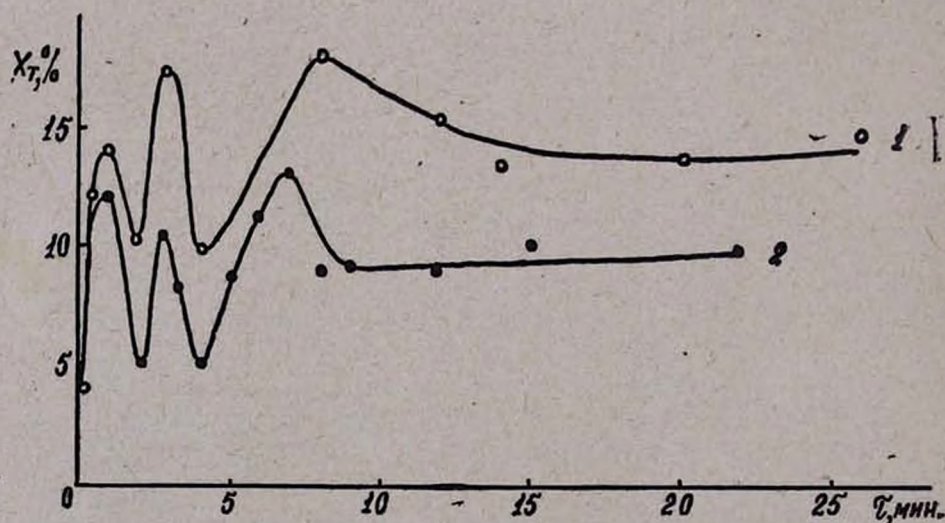


Рис. 2. Кинетика изотопного обмена Na^{23} между равновесным раствором и кристаллами $\text{Na}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1 — $t=14^\circ$, 2 — $t=25^\circ$).

Воспользовавшись данными рис. 2, можно рассчитать долю твердой фазы $\bar{z}$, участвующей в изотопном обмене:

$$\bar{z} = \frac{R}{1+R} \cdot C_{\text{об}}/C_T, \quad (1)$$

где $R = X_T/X_p$ (X_T и X_p — количество радиоактивного изотопа в твердой фазе и в растворе, %), $C_{\text{об}}$ — общее количество обменивающегося элемента, г; C_T — количество его в твердой фазе, г. Результаты расчетов внесены в таблицу.

Таблица

Доля твердой фазы ($\bar{z}$), участвующей в изотопном обмене, в зависимости от времени (τ)

$t = 14^\circ$	$\tau, \text{ мин}$	0,1	0,5	0,7	1,0	3,0	8,0	12,0	14,0	20,0	30,0	47,0	60,0	70,0
	$\bar{z}$	0,22	0,65	0,64	0,75	0,95	0,99	0,80	0,70	0,73	0,74	0,74	0,76	
$t = 25^\circ$	$\tau, \text{ мин}$	0,5	0,6	0,9	1,1	1,5	3,0	6,0	10,0	20,0	22,0	26,0	36,0	46,0
	$\bar{z}$	0,55	0,66	1,43	1,1	0,63	1,16	1,14	1,12	1,30	0,88	1,27	1,17	1,24

В следующей серии опытов исследовалась адсорбция микропримеси Са и Fe на стабилизированной поверхности кристаллов $\text{Na}_2[\text{SiO}_2 \cdot (\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с помощью радиоактивных изотопов Ca^{45} и Fe^{55-59} . Опыты производились следующим образом. По достижении стабильной поверхности прекращалось перемешивание. После оседания кристаллов пробоотборником из верхних слоев сосуда отбиралось 30 мл равновесного раствора, который нагревался в стакане до $40-50^\circ$. В зависимости от задачи в раствор вносился радиоактивный препарат $\text{Ca}^{45}\text{Cl}_2$ или $\text{Fe}^{55-59}\text{Cl}_2$ в индикаторных концентрациях $\sim 10^{-4} - 10^{-5}$ г/л в количестве $\sim 0,2$ мл. В случае появления муты растворы тщательно фильтровались через стеклянный фильтр № 3, причем предварительными опытами было показано, что радиоактивные изотопы адсорбируются на фильтре в весьма незначительном количестве 0,5—1 %. Указанная мера предосторожности продиктована тем обстоятельством, что при непосредственном внесении радиоактивного препарата в реакционный сосуд вследствие достижения местного пересыщения выпадают труднорастворимые силикаты исследуемых микропримесей, которые в дальнейшем растворяются чрезвычайно медленно, значительно медленнее, чем идет процесс кристаллизации $\text{Na}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Подготовленный гомогенный активный раствор термостатировался при температуре опыта в течение 30 мин., после чего при интенсивном перемешивании переносился в реакционный сосуд. Первая проба из гетерогенной системы отбиралась через 30 сек., остальные — через определенные промежутки времени. Маточный раствор, отделенный от кристаллов, анализировался на содержание микропримеси радиометри-

ческим путем [3]. Подсчитывался процент адсорбции. Результаты опытов представлены на рис. 3 и 4.

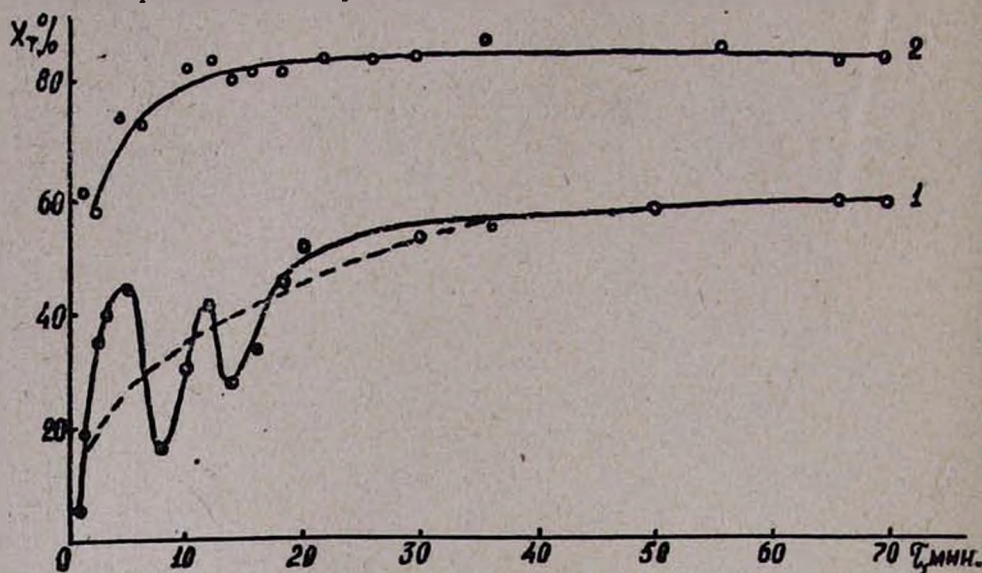


Рис. 3. Результаты исследования адсорбции Са на стабилизированной поверхности кристаллов $\text{Na}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1 — $t=14^\circ$, 2 — $t=25^\circ$).

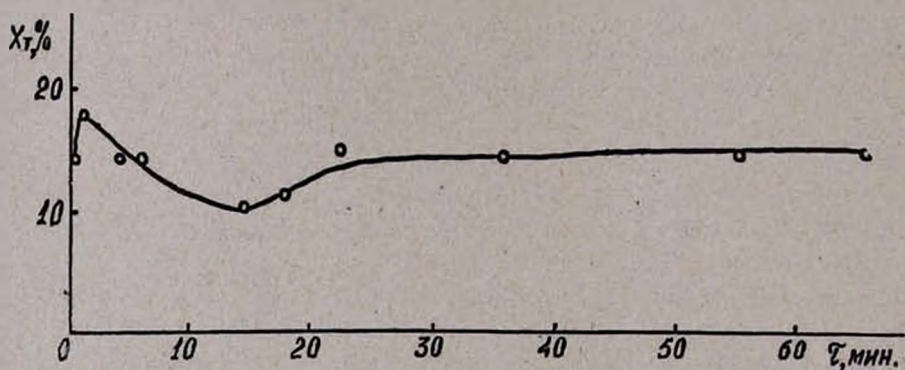


Рис. 4. Кинетика адсорбции железа на стабилизированной поверхности кристаллов $\text{Na}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($t=14^\circ$).

Обсуждение результатов

При стабилизации в течение первых 15 час. наблюдается значительное диспергирование твердой фазы, вследствие чего увеличивается число кристаллов и поверхность (рис. 1). Это явление можно объяснить, если принять во внимание, что некоторые кристаллогидраты ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и др. [4]) в процессе кристаллизации проходят через стадию образования промежуточного продукта, включающего в свой состав большое количество маточного пересыщен-

ного раствора. Выделившиеся кристаллы при данных условиях имеют неравновесную форму и при продолжительном контакте со слабопересыщенным или насыщенным раствором подвергаются интенсивной оствальдовой перекристаллизации или распаду на кристаллы размера r'_{min} , которым характеризуется гетерогенная система в начальный момент кристаллизации [5]. Дальнейшая стабилизация сопровождается интенсивной оствальдовой перекристаллизацией, вследствие чего уменьшаются величины N и S (рис. 1). В интервале 40—50 час. твердая фаза характеризуется постоянным гранулометрическим составом, равновесным при данных условиях. Таким образом, при исследовании поверхностного изотопного обмена в равновесный момент времени $t_{\text{р}}$ следует ожидать выполнения равенства

$$N'_T/N'_P = N_T/N_P, \quad (2)$$

где N'_T и N'_P — количество радиоактивного изотопа на поверхности твердой фазы и в растворе в момент времени $t_{\text{р}}$; N_T и N_P — общее количество обменивающегося иона (Na) на поверхности твердой фазы и в растворе. Число ионов натрия на поверхности твердой фазы равно $N_T = S_{\text{м}}/S_{\text{эф}}$, где $S_{\text{м}}$ — микроскопически определенная поверхность ($S_{\text{м}} = 6 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{г}$); $S_{\text{эф}}$ — эффективная поверхность молекулы ($S_{\text{эф}} = (M/\rho \cdot A)^{2/3} \simeq 19,0 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$, M — молекулярный вес Na_2SiO_3 ; ρ — плотность, A — число Авогадро). Откуда $N_T = 3 \cdot 10^{17}$ ионов $\text{Na}/\text{г}$ Na_2SiO_3 .

В момент $t_{\text{р}}$ в равновесном растворе имеется $N_P = 1 \cdot 10^{24}$ иона, следовательно $N_T/N_P = 3 \cdot 10^{-7}$. По данным радиометрического анализа $N'_T/N'_P = 0,17$. Таким образом, из произведенной оценки видно, что

$$N'_T/N'_P \gg N_T/N_P. \quad (3)$$

Из неравенства (3) следует, что в изотопном обмене с равновесным раствором могут участвовать ионы натрия всей твердой фазы. Действительно, заменив N_T значением $N_{\text{т1}}$, (где $N_{\text{т1}}$ — число ионов натрия во всей твердой фазе, равное $1,7 \cdot 10^{23}$), получим $N_{\text{т1}}/N_P = 0,17$. К аналогичному выводу можно прийти при анализе данных, представленных в таблице. Доля осадка, участвующего в обмене $\delta \rightarrow 1$, реализуется при условии участия всей массы твердой фазы в изотопном обмене. При $\delta > 1$ обменные реакции выполняются на фоне и при непосредственном участии в гетерогенных процессах самодиффузии ионов вглубь твердой фазы и структурной перекристаллизации твердой фазы [6]. Продолжая оценку можно показать, что аналогичная ситуация имеет место в случае изотопного обмена Na при 25° (табл.).

Таким образом, экспериментальные данные со всей очевидностью показывают, что высокая скорость установления изотопного равновесия является особенностью, присущей структуре $\text{Na}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Изотопный обмен осуществляется на фоне и при непосредственном участии интенсивного обмена молекул воды равновесного раствора с

твердой фазой, о чем свидетельствуют квазипериодические колебания значений X_τ (рис. 1). Возможность описания квазипериодических колебательных процессов, имеющих затухающий характер, была показана ранее с помощью уравнения

$$X_\tau = F(\tau) + d \cdot e^{-K' \cdot \tau} \cdot \cos \varphi, \quad (4)$$

где $F(\tau)$ — функция, характеризующая кинетику изотопного обмена [7].

Аналогичная картина наблюдается при исследовании адсорбции Са на стабилизированной поверхности кристаллов $\text{Na}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Вид функции $F(\tau)$ может быть определен, если проанализировать правую часть кривой 1 (рис. 3) с помощью уравнения (4). Теоретические значения X_τ представлены на рис. 3 в виде пунктирной кривой. При высоких температурах с добавлением гомогенного активного раствора гетерогенная система достаточно быстро приходит в состояние равновесия, вследствие чего множитель $d \cdot \exp(-k' \cdot \tau) \cdot \cos \varphi = 0$ (кр. 2).

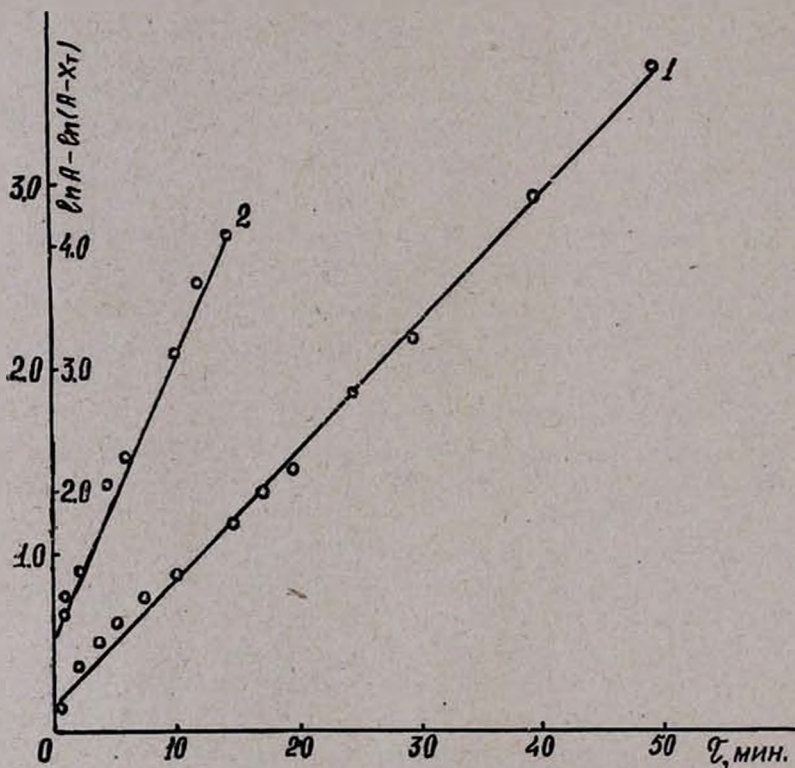


Рис. 5. Зависимость $\ln A - \ln(A - X_\tau)$ от времени τ ($A = X_{\tau\infty}$ — количество кальция в твердой фазе в момент установления равновесия). 1 — $t=14^\circ$, 2 — $t=25^\circ$.

Зависимости $X_{\tau 25^\circ} = F'(\tau)$ и $X_\tau = F''(\tau)$ хорошо описываются уравнением мономолекулярной реакции (рис. 5), имеющим вид

$$X_\tau = \frac{K_1 \cdot X_0}{K'} [1 - \exp(-K' \tau)], \quad (5)$$

где X_0 — количество адсорбируемого иона в равновесном растворе при $\tau=0$; K_1 и K' — константы скорости прямой реакции и скорости реакции соответственно (при 14° $K' = 8,4 \cdot 10^{-2}$; при 25° $K' = 2,3 \cdot 10^{-1}$ мин $^{-1}$).

Воспользовавшись значениями K' , с помощью уравнения Аррениуса легко рассчитать энергию активации процесса адсорбции Са ($E = 15,6$ ккал/моль). Малая величина энергии активации свидетельствует о том, что кальций относительно легко обменивается с ионами Na кристаллов $\text{Na}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с образованием ограниченного твердого раствора (ионные радиусы Na и Са соответственно равны: $r_{\text{Na}} = 0,95$, $r_{\text{Ca}} = 1,04$ Å).

В отличие от Са, механизм распределения Fe — адсорбционный процесс (рис. 4), который завершается уже в течение первых 2 мин. Дальнейшее его продолжение не приводит к существенному изменению содержания Fe в твердой фазе.

Ранее нами было показано, что наиболее вероятное состояние двухвалентного железа в щелочно-кремнеземистом растворе ($\text{pH} \sim 13$) — комплексное, состав — $\text{Fe}(\text{SiO}_3)_2^{2-}$ [8]. Не исключена возможность адсорбции железа на стабилизированной поверхности кристаллов $\text{Na}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в комплексной форме с последующим формированием силиката двухвалентного железа, как это наблюдается в системе $\text{FeCl}_2 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ — насыщенный раствор [8].

ԻԶՈՏՈՊԱՅԻՆ ՓՈԽԱՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ԱԴՍՈՐԲՄԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄ
 $\text{Na}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇՈՎԱԾ ԼՈՒՄՈՒՅԹ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ}$

Ս. Դ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Ա. Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Մ. Ա. ԲԱԼԱՅԱՆ

Հետազոտված է Na-ի իզոտոպային փոխանակությունը սիլիկահողի հիմնային լուծույթների և $\text{Na}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ կայունացված բյուրեղների միջև: Ցույց է տրված, որ հավասարակշռված լուծույթի հետ իզոտոպային փոխանակությանը մասնակցում են պինդ ֆազում եղած Na-ի բոլոր իոները:

Ուսումնասիրված է Ca-ի և Fe-ի բաշխումը հավասարակշռված լուծույթի և պինդ ֆազի միջև: Կալցիումի ադսորբման ակտիվացման էներգիայի մեծության փոքրությունը ($E = 15,6$ կկալ/մոլ) վկայում է սահմանափակ պինդ լուծույթներ գոյացնելու հնարավորության մասին:

Ցույց է տրված, որ Fe-ի բաշխումն ընթանում է ադսորբման մեխանիզմով, բյուրեղների մակերեսին երկարժեք երկաթի սիլիկատ առաջացնելով:

INVESTIGATION OF ISOTOPE EXCHANGE AND ADSORPTION IN THE SYSTEM $\text{Na}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{EQUILIBRIUM SOLUTION}$

S. G. BABAYAN, A. M. HAROUTYUNIAN and M. A. BALAYAN

Isotope exchange of Na between the equilibrium alkali-siliceous solution and stabilized crystals $\text{Na}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ has been studied. It

has been shown that the isotope exchange of Na takes place along the solid phase.

The distribution of Ca and Fe between the equilibrium solution and the solid phase has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. K. Iost, W. Hilmer, *Acta Crystallographica*, **21**, 583 (1966).
2. С. Г. Бабаян, А. М. Арутюнян, М. Г. Манвелян, *Арм. хим. ж.*, **21**, 210 (1968).
3. С. Г. Бабаян, А. М. Арутюнян, М. Г. Манвелян, *Арм. хим. ж.*, **21**, 81 (1968).
4. С. Г. Бабаян, С. С. Исаханян, *Арм. хим. ж.*, (в печати).
5. С. Г. Бабаян, С. С. Исаханян, М. Г. Манвелян, *Арм. хим. ж.*, **21**, 200 (1968).
6. А. Валь, Н. Броннер, *Использование радиоактивности при химических исследованиях*, Изд. ИЛ, 1954, стр. 252.
7. С. Г. Бабаян, А. М. Арутюнян, М. А. Балаян, *Арм. хим. ж.*, **25**, 9 (1972).
8. С. Г. Бабаян, К. А. Торосян, Э. М. Саргсян, *Арм. хим. ж.*, **25**, 3, (1972).