

lex compounds of nitrogen-containing carbon have been studied. It has been shown that the high selective mechanism of hydroperoxide formation is stimulated by an increase of chain length of the corresponding hydroperoxide formed.

The correlation between the reaction rate and the bond energy of the surface oxygen in the corresponding oxide has been found.

Based on the results obtained, some principles have been formulated for the search of the effective catalysts of liquidphase oxidation to the correspondent hydroperoxides acting in the regime of chain radical reaction.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Мадзус Э. К. — Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., Наука, 1965.
2. Скибида И. П., Сахаров А. М., Эмануэль О. Н. — Кия. и кат., Итоги науки и техники. М., ВИНТИ АН СССР, 1986, с. 110.
3. Sätze L., Kende I., Nemeth A., Gal D. — Magy. Kem., 1971, vol. 77, p. 571.
4. Гордон А., Форд Р. — Спутник химика. М., Мир, 1976, с. 438.
5. Эмануэль Н. М., Гал Д. — Окисление этилбензола. Модельная реакция. М., Наука, 1984.
6. Тавадян Л. А., Мордюк В. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., [1986, т. 39, № 3, с. 137.
7. Блюмберг Э. А., Нориков Ю. Д. — Кия. и кат., Итоги науки и техники, М., ВИНТИ АН СССР, 1984, с. 3.
8. Эмануэль Н. М., Гагарина А. Б. — Усп. хим., 1966, т. 35, вып. 4, с. 619.

Армянский химический журнал, т. 40, № 10, стр. 618—624 (1987 г.)

#### НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.833.361(088.8)

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАСИЛИКАТА НАТРИЯ С ФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТОЙ

С. А. САГАРУНЯН и С. С. КАРАХАНИЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 1 VII 1986

Ранее было установлено, что взаимодействие метасиликата натрия с фтористоводородной кислотой протекает стадийно, с образованием фтористого натрия и аморфного кремнезема на первой стадии и кремнефтористого натрия на второй стадии.

Последовательность указанных реакций подтверждена по значениям их термодинамических величин, определенных при температурах 25 и 40°.

Табл. 3, библиограф. ссылок 7.

В качестве эффективного абсорбента фтористого водорода рекомендован раствор метасиликата натрия концентрации 31 г/л по  $\text{Na}_2\text{O}$  [1].

С целью определения закономерностей взаимодействия метасиликата натрия с фтористоводородной кислотой в раствор метасиликата.

натрия концентрации 31 г/л по  $\text{Na}_2\text{O}$  добавляли различное количество фтористоводородной кислоты.

Химическим анализом жидкой и твердой фаз, а также установлением состава твердых фаз методами термовесового, рентгенографического, кристаллооптического, ИК спектроскопического анализов и исследованием растворимостей в системах  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaF—H}_2\text{O}$  и  $\text{NaF—Na}_2\text{SiF}_6\text{—H}_2\text{O}$  при 25 и 40° ранее было доказано, что при взаимодействии метасиликата натрия с фтористоводородной кислотой протекают следующие последовательные реакции [2, 3]:

1.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{HF} + (n - 1) \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaF} + \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
2.  $2\text{NaF} + \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 4\text{HF} = \text{Na}_2\text{SiF}_6 + (n + 2) \text{H}_2\text{O}$
3.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 6\text{HF} = \text{Na}_2\text{SiF}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$

В настоящей работе определены термодинамические величины реакции метасиликата натрия с фтористоводородной кислотой.

### Экспериментальная часть

Константы равновесия определяли изотермическим методом нахождения в равновесных концентрациях компонентов в воздушном термостате при 25 и 40° во фторопластных бомбах, закрепленных на специальном вращающемся приспособлении ( $n = 7 \text{ мин}^{-1}$ ).

При определении равновесия реакции 1 в качестве исходных веществ использовали девятиводный метасиликат натрия, синтезированный из гидроксида натрия и аморфного кремнезема марки «х. ч.» по методике [4], и плавиковую кислоту марки «ос. ч.»

При исследовании равновесия реакции 2 в качестве исходных веществ применяли фтористый натрий, аморфный кремнезем марки «х. ч.» и плавиковую кислоту марки «ос. ч.». Концентрации исходных реагентов выбирали исходя из условия полного перехода в раствор растворимых компонентов (концентрация исходного метасиликата натрия 0,5 моль/л, а NaF 0,08 моль/л). Время установления равновесия определяли путем систематического контроля состава жидкой фазы.

После установления равновесия определяли количества исходных реагентов и конечных продуктов в трех параллельных пробах.

При изучении равновесия реакции 1 в жидкой фазе не было обнаружено исходных реагентов (раствор был нейтрален), что указывает на полноту протекания реакции.

При исследовании равновесия реакции 2 обнаружено, что жидкая фаза имеет кислый характер. Исходя из обнаруженных количеств фтористоводородной кислоты и кремнефтористого натрия при допущении, что изменения объема не происходит, было подсчитано содержание исходных и конечных компонентов реакции.

Результаты анализов и расчетных данных приведены в табл. 1.

Таблица 1

Содержание компонентов в фильтрате при равновесии реакции 2

Температура, °C	Состав жидкой фазы, моль/л			Выход продукта реакции, масс. %
	NaF	HF	Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	
25	0,00040	0,00080	0,040	99,5
40	0,00192	0,00384	0,039	97,6

На основании полученных данных были рассчитаны константы равновесия реакции 2 при температурах 25 и 40°.

$$K_{25} = 6,103 \cdot 10^{17}, \quad K_{40} = 4,87 \cdot 10^{13}$$

Изменение величин свободных энергий реакции при 25 и 40° определили по формуле:

$$\Delta G_T = -RT \ln K_c, \quad \Delta G_{25} = -101,65 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль},$$

$$\Delta G_{40} = -82,17 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}.$$

Так как константа равновесия реакции 1 стремится к минус бесконечности, а реакции 2—конечное число, то можно утверждать, что сначала протекает реакция 1 и после ее завершения—реакция 2.

Тепловые эффекты реакции определяли по методике, описанной в работе [5].

Все части калориметра, соприкасающиеся с фторсодержащим раствором, были изготовлены из монель-металла, который вполне устойчив к действию растворов плавиковой кислоты и щелочей [6, 7].

Точность калориметра проверяли по теплоте растворения хлористого калия в воде, значение которой 17501, 66 + 33,44 Дж/моль, полученное при 25° и разбавлении 1 : 1500, хорошо согласуется с литературными данными [5].

Для определения теплового эффекта реакции 1 был приготовлен раствор метасиликата натрия концентрации 18,0 г/л по Na<sub>2</sub>O.

Плавиковую кислоту концентрации 1,411 г/л получали разбавлением 40% плавиковой кислоты марки «ос. ч.».

5,002 мл HF поместили в калориметрический сосуд, дистиллированной водой объем его довели до 50 мл. В калориметрический сосуд поместили также ампулу с навеской раствора метасиликата натрия (0,6447 г, плотность 1,0385 г/см<sup>3</sup>) с избытком 2% от стехиометрически необходимого по реакции 1.

Опыты повторяли 2 раза. Определяли также теплоту разбавления навески раствора метасиликата натрия в 50 мл дистиллированной воды, значение которой учли при расчете теплового эффекта реакции.

Калибровку калориметра проводили перед опытом и после него. Количество выделившегося тепла (Дж) определяли по формуле:

$$Q = \frac{Q_{\text{калибр}} \cdot l_{\text{оп}}}{l_{\text{калибр}}}$$

где  $Q_{\text{калибр}}$  — количество сообщенного тепла при калибровке;  $Q_{\text{калибр}} = R I^2 \tau$  Дж·с (при первой калибровке  $Q_1$ , при второй —  $Q_2$ );  $R$  — сопротивление электронагревателя ( $R = 92,312 \text{ Ом}$ );  $I$  — сила поданного при калибровке тока,  $A$  (при первой калибровке  $I_1$ , при второй —  $I_2$ );  $\tau$  — время нагрева калориметрической жидкости, с (при первой калибровке  $\tau_1$ , при второй —  $\tau_2$ );  $l_{\text{оп}}$  — перепад температуры опыта, мм;  $l_{\text{калибр}}$  — перепад температуры при калибровке, мм (при первой калибровке  $l_1$ , при второй —  $l_2$ ).

Для определения теплоты разбавления ( $Q''$ ) взяли ту же навеску раствора метасиликата натрия (0,6447 г), разбавили в калориметрическом стакане дистиллированной водой до объема 50 мл. Измерение и расчеты проводили по вышеуказанной методике.

Вычитывая теплоту разбавления от количества полученного при опыте тепла, подсчитали теплоту реакции  $Q$  (1).

Тепловой эффект реакции 1 подсчитали по формуле:

$$\Delta H^{(1)} = \frac{Q_{\text{реакц}}}{G_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}}$$

где  $G_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}$  — количество метасиликата натрия, вступившее в реакцию, моли.

Для проверки полученного значения теплового эффекта реакции опыт 1 был проведен при избытке метасиликата натрия 3% от стехиометрического количества реакции.

Результаты опытных и расчетных данных приведены в табл. 2.

Как видно из этой таблицы, значение  $\Delta H$  (1) почти совпадает с первым опытом (разница составляет меньше одного процента).

Для определения теплового эффекта реакции 3 взяли 16 мл раствора фтористоводородной кислоты концентрации 1,411 г/л (103% от стехиометрического количества), поместили в калориметрический стакан и дистиллированной водой довели объем до 50 мл. В ампулу поместили 0,6523 г раствора метасиликата натрия ( $C_{\text{Na}_2\text{O}} = 18,0 \text{ г/л}$ ,  $d = 1,0385 \text{ г/см}^3$ ). Опыты и расчеты проводили вышеуказанным способом.

Для проверки полученного значения теплового эффекта реакции 3 второй опыт проводили при избытке HF 7% от стехиометрического количества.

Результаты опытных и расчетных данных приведены в табл. 2.

Тепловой эффект реакции 2, рассчитанный по закону Гесса, составил:

$$\Delta H_2 = \Delta H_3 - \Delta H_1 = -19553 - (-9022) = -10531 \text{ Дж/моль.}$$

На основании полученных данных рассчитали изменение энтропии реакции 2 по формуле:

$$\Delta S_T = - \frac{\Delta G_T - \Delta H}{T}$$

где  $\Delta G_T$  — изменение свободной энергии реакции, Дж/моль;  $\Delta H$  — тепловой эффект реакции, Дж/моль;  $T_{(2)}$  — абсолютная температура, К;  $\Delta S_{25} = -12,28 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ .

Таблица 2

## Опытные и расчетные данные тепловых эффектов реакций 1 и 3

№ опытов	Опытные данные							Расчетные данные							
	$J_1, A$	$\tau_1, c$	$l_1, \text{калибр. мм}$	$J_2, A$	$\tau_2, c$	$l_2, \text{калибр. мм}$	$l_{оп}, \text{мм}$	Кол-во прореак- ровавшего $Na_2SiO_3$ , моль·10 <sup>4</sup>	$Q_1, Дж$	$Q_2, Дж$	$Q_{ср. опыта}, Дж$	$Q_{ср. разб.}, Дж$	$Q_{разгп.}, Дж$	$\Delta H, Дж/моль$	$\Delta H_{ср.}, Дж/моль$
1	0,070001	60,7	177,6	0,070001	60,5	171,8	89,6	1,7645	28,36	27,37	-14,29	1,55	-15,84	-89,8	-90,2
2	0,070001	39,9	118,7	0,070003	39,8	119,0	95,1	1,7645	18,05	18,00	-14,42	1,57	-15,99	-90,6	
3	0,090014	42,9	141,9	0,090014	57,2	188,0	150,8	1,8236	32,09	42,77	-34,21	1,56	-35,77	-196,1	
4	0,070000	64,0	189,6	0,070026	59,3	172,7	265,8	2,1977	28,95	26,84	-40,95	1,89	-42,84	-195,0	

Примечание:  $Q_{ср. опыта} = \frac{Q_1 + Q_2}{2}$ , где  $Q_1$  и  $Q_2$  количества выделившегося тепла, рассчитанное соответственно при первом и втором опытах.

Учитывая, что в интервале 25—40° тепловой эффект реакции остается постоянным, подсчитали изменение энтропии реакции 2 при 40°.

$$\Delta S_{40}^{(2)} = -73,89 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К.}$$

Значения термодинамических величин реакции приводятся в табл. 3.

Таблица 3

Значения термодинамических величин реакции метасиликата натрия с фтористоводородной кислотой

Температура, К	$\Delta H$ , кДж/моль			$K_p$ , реакции 2	$\Delta G$ , Дж/моль, реакции 2	$\Delta S$ , Дж/моль, реакции 2
	реакция 1	реакция 2	реакция 3			
298,15	-90,2	-105,3	-195,5	$6,10 \cdot 10^{19}$	-101,65	-12,28
313,15				$4,87 \cdot 10^{14}$	-82,17	-73,89

ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ԵՎ ՖՏՈՐԱՋՐԱՄԵՆԱԿԱՆ ԹԹՎԻ  
ՓՈՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

Ս. Ա. ՍԱՀԱՐՈՒՆԻԱՆ Լ Ս. Ս. ԿԱՐԱԽԱՆԻԱՆ

Հնդուկ և պինդ ֆազերի քիմիական անալիզով և պինդ ֆազերի ռենգենոգրաֆիական, բյուրեղագրական, սպեկտրոսկոպիական անալիզի մեթոդներով հետազոտված է նատրիումի մետասիլիկատի և ֆտորաջրածնական թթվի փոխազդեցությունը:

Հաստատված է, որ ռեակցիան ընթանում է երկու փուլով, առաջացնելով նատրիումի ֆտորիդ և ամորֆ սիլիցիումի դիօքսիդ առաջին փուլում ու հերթաֆտորսիլիկատ՝ երկրորդ փուլում:

Նշված ռեակցիաների հաջորդականությունը հաստատված է նաև 25 և 40°-ում որոշված նրաց թերմոդինամիկական մեծություններով:

A STUDY OF INTERACTION BETWEEN SODIUM METASILICATE  
AND HYDROFLUORIC ACID

S. A. SAHARUNIAN and S. S. KARAKHANIAN

An interaction between sodium metasilicate and hydrofluoric acid has been studied by liquid and solid phase chemical analysis as well as by solid phase X-ray, crystalloptical and IR spectral analysis. It has been established that the reaction proceeds in two steps, including the formation of amorphous silice and sodium fluoride followed by the formation of sodium fluosilicate. The reaction sequences have been proved by values of thermodynamical parameters determined at 25° and 40° C.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. 472900 (1975), СССР /Караханян С. С., Сагарунян С. А.—Бюлл. изобр. 1978, № 21.
2. Караханян С. С., Сагарунян С. А., Закарян С. В., Геворкян З. А.—Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 11, с. 905.

3. Караханян С. С., Сагарунян С. А.—Арм. пим. ж., 1975, т. 28, № 1, с. 20.
4. Карякин Ю. С., Ангелов Н. И.—Чистые химические вещества. М., Химия, 1977, 407 с.
5. Васильев В. А., Лобанов Г. А.—ЖНХ, 1965, № 11, с. 699.
6. Леонидов В. Я., Медведев В. А.—Фторная калориметрия. М., Наука, 1978, 296 с.
7. Воробьев Г. Я.—Коррозионная стойкость материалов. М., Химия, 1967, 386 с.

*Армянский химический журнал, т. 40, № 10, стр. 624—628 (1987 г.)*

УДК 666.1893

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВСПЕНИВАНИЯ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2\text{—Me}_2\text{O}_3\text{—MeO—Me}_2\text{O}$ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ШИХТЫ

Л. О. ШАТИРЯН и Т. С. АЗАТЯН

Научно-производственное объединение «Камень и силикаты», Ереван

Поступило 31 X 1985

Исследованы процессы вспенивания системы  $\text{SiO}_2\text{—Me}_2\text{O}_3\text{—MeO—Me}_2\text{O}$  непосредственно после смешения исходных компонентов, а также после гидрохимической обработки шихты. Изучены физико-технические свойства полученных материалов. Показано, что выбор способа приготовления шихты определяется свойствами получаемого теплоизоляционного материала и областью его применения.

Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылок 7.

Проблема экономии материальных и энергетических ресурсов весьма актуальна в производстве пеностекла, где расходы на сырье и топливо особенно велики. Относительно высокая себестоимость пеностекла по сравнению с другими теплоизоляционными материалами сдерживает развитие его производства, в то время как неорганический состав пеностекла, физико-технические показатели, большой срок службы выгодно выделяют его среди теплоизоляционных материалов [1].

В НПО «Камень и силикаты» разработаны составы для получения пеностекла методом непосредственного вспенивания на основе горных пород вулканического и осадочного происхождения [2, 3].

В настоящей работе отражены результаты исследования процессов образования пеностекла оптимального состава системы  $\text{SiO}_2\text{—Me}_2\text{O}_3\text{—MeO—Me}_2\text{O}$  при непосредственном вспенивании. Изучение данной системы—известково-алюминатно-щелочных стекол представляет значительный интерес, т. к. на ее основе могут быть получены ячеистые стекла с повышенными прочностными показателями, термостойкостью и химической стойкостью.

Для приготовления пенообразующих смесей использованы следующие материалы (%): перлит арагацкий—83, гидроксид натрия—9 (в пересчете на  $\text{Na}_2\text{O}$ ) и оксид кальция—8. Образцы для вспенивания готовились как путем предварительной гидротермальной обработки (ГТО) шихты, так и без ГТО тщательным смешением компонентов. Тонина помола исходных материалов не более 0,125 мм. Образцы вспенивались в