

М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян

## Изотерма растворимости $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при $0^\circ\text{C}$

Исследование системы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$  вытекает из необходимости разработки условий отделения метасиликата натрия от метасиликата калия.

Кристаллизация силикатов натрия из растворов изучалась в широком интервале температур многими авторами [1]. Хегг [2] на основании исследования гидролиза силиката натрия показал, что  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  в водных растворах образует почти исключительно ионы  $\text{HSiO}_3^-$ . Аналогичный результат был получен [3] при исследовании электропроводности растворов силикатов натрия. Мейном [4] была изучена вязкость растворов силиката натрия с разными отношениями  $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ . Изучение светорассеивания свежеприготовленных растворов силиката натрия Дебайем и Науманом [5] показало, что даже при отношении  $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 4$  коллоидные частицы не наблюдаются.

Система  $\text{K}_2\text{O—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$  исследована сравнительно мало: имеются только проведенные в гидротермальных условиях работы Мари [6], в которых показано существование ряда гидросиликатов калия:  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Данные по изучению растворимости системы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$  в литературе отсутствуют.

### Экспериментальная часть

Изучение диаграммы растворимости системы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$  производилось методом установления равновесия исходного раствора в термостате при постоянной температуре  $0^\circ\text{C}$ .

Исходными веществами для приготовления исследуемых растворов с отношением  $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 1$  и  $\text{SiO}_2 : \text{K}_2\text{O} = 1 : 1$  были кремневая кислота марки „ХЧ“, едкие натр и кали, концентрированные растворы которых (14—15н.) подвергались выдержке для удаления карбонатов. Время установления равновесия определялось путем систематического аналитического контроля за составом жидкой фазы. Составы твердых фаз устанавливались методом „остатков“ Шрейнемакерса. При помощи полученных данных была построена изотерма растворимости системы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$  при  $0^\circ\text{C}$ .

### Изотерма растворимости при $0^\circ\text{C}$

Диаграмма растворимости (рис. 1, табл. 1) содержит три основные области кристаллизации:

1.  $H_2O$ —А—В—область ненасыщенных растворов.
2. А—Б— $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ —область смеси растворов, содержащих  $Na_2SiO_3$  и  $K_2SiO_3$ , насыщенных метасиликатом натрия с твердой фазой  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ .

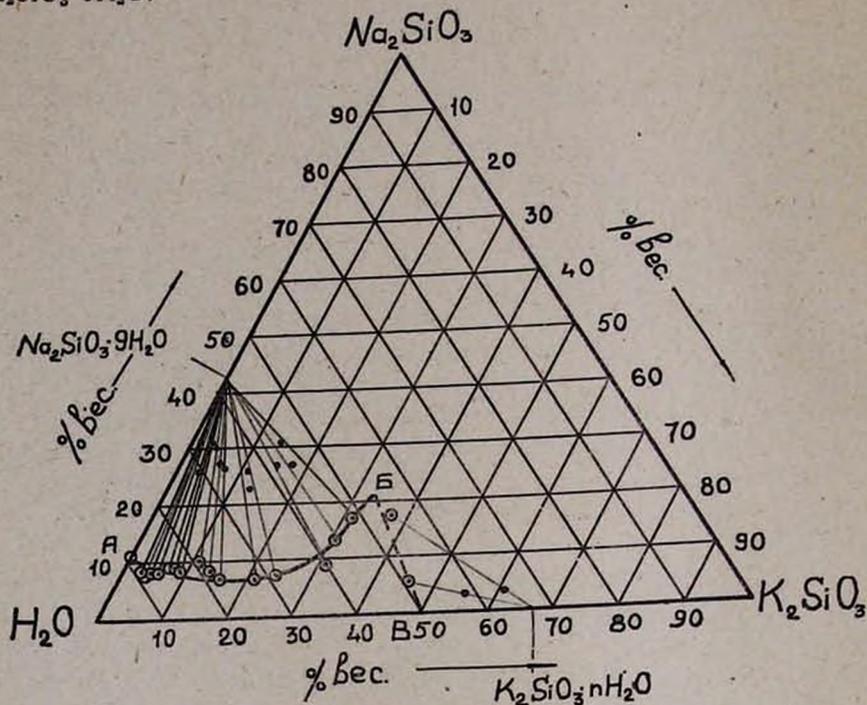


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы  $Na_2SiO_3$ — $K_2SiO_3$ — $H_2O$  при  $0^\circ C$ .

Таблица 1

Данные по растворимости системы  $Na_2SiO_3$ — $K_2SiO_3$ — $H_2O$  при  $0^\circ C$  в вес. процентах

| Фильтрат    |            | Осадок      |            |        | Донная фаза             |
|-------------|------------|-------------|------------|--------|-------------------------|
| $Na_2SiO_3$ | $K_2SiO_3$ | $Na_2SiO_3$ | $K_2SiO_3$ | $H_2O$ |                         |
| 8,75        | 2,85       | 28,60       | 2,10       | 69,30  | $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ |
| 7,48        | 3,12       | 29,68       | 2,03       | 68,29  | .                       |
| 8,34        | 3,47       | 31,40       | 2,10       | 66,50  | .                       |
| 8,11        | 5,24       | 26,48       | 3,91       | 69,61  | .                       |
| 9,03        | 6,47       | 30,99       | 2,88       | 65,13  | .                       |
| 9,67        | 7,03       | 31,60       | 3,90       | 61,50  | .                       |
| 8,19        | 8,65       | 30,40       | 4,30       | 65,30  | .                       |
| 10,36       | 11,34      | 30,33       | 4,44       | 65,25  | .                       |
| 8,36        | 13,12      | 27,71       | 6,85       | 65,44  | .                       |
| 6,8         | 15,71      | 26,99       | 7,45       | 65,56  | .                       |
| 6,31        | 21,21      | 23,0        | 14,40      | 62,60  | .                       |
| 7,22        | 24,40      | 26,30       | 16,0       | 57,70  | .                       |
| 13,58       | 30,45      | 32,20       | 15,10      | 52,70  | .                       |
| 17,62       | 31,11      | 26,35       | 16,73      | 56,92  | .                       |
| 9,35        | 31,49      | 27,10       | 15,50      | 57,30  | .                       |
| 17,45       | 38,0       | 3,60        | 59,80      | 36,60  | $K_2SiO_3 \cdot nH_2O$  |
| 5,09        | 45,30      | 3,85        | 55,50      | 40,65  | .                       |

3. В—Б— $\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  — область, отвечающая смеси растворов  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ , насыщенных  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  с донной фазой  $\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Ветвь АВ — кривая растворимости силиката калия в насыщенном растворе  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , ВВ — кривая растворимости силиката натрия в насыщенном растворе  $\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Несмотря на принятые меры (охлаждение, выпаривание, затравка и т. д.), силикат калия не удалось осадить в виде твердой фазы. Для построения ветви ВВ исходные растворы с донной фазой  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  в виде густой жидкости подвергались центрифугированию (500 об/мин), в результате чего образовались два жидких слоя: верхний отвечал фильтрату, а нижний — „остатку“. Аналогичная методика была применена Блидиным [7] для определения донной фазы в системе  $\text{BeCl}_2\text{—ZnCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ . Донные фазы, полученные как кристаллизацией в области А—Б— $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , так и из области насыщенных растворов силиката калия, были записаны на пирометре Курнакова. Температуры превращений  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  полностью совпадали с имеющимися в литературе данными [8]. Термограмма донной фазы  $\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (рис. 2) содержит три основных термических эф-

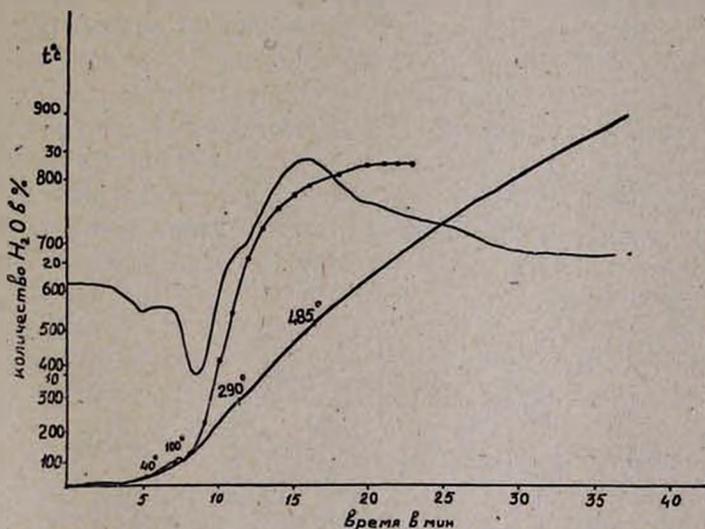


Рис. 2. Кривая нагревания донной фазы  $\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

фекта; первый эндотермический эффект при  $40^\circ\text{C}$ , природа которого неясна, связан, по всей вероятности, с окончательным плавлением кристаллогидрата силиката калия; второй эндотермический эффект начинается при  $100^\circ$  и кончается при  $290^\circ$ . Кривая термического обезвоживания  $\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (рис. 2), полученная при помощи гидрида кальция [8], в этом интервале температур имеет скачок, отвечающий удалению основного количества ( $\sim 70\%$ ) воды. Следует указать на наличие маленьких эффектов в интервале  $100\text{—}290^\circ$ ; визуальные наблюдения показывают, что происходит бурное кипение всей массы. При дальнейшем повышении температуры из жидкости образуется

белая тестообразная масса, которая затвердевает при  $485^\circ$ , и на термограмме наблюдается экзотермический эффект.

### Обсуждение результатов

Как видно из изотермы растворимости, поле кристаллизации  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  занимает значительную часть концентрационного треугольника. Это дает возможность осаждать гидрометасиликат натрия из растворов с содержанием  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  до 35%. При сравнении с ранее исследованными нами изотермами при 20 и  $35^\circ\text{C}$  можно указать, что величина поля кристаллизации  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  закономерно увеличивается с понижением температуры.

Трудность выделения силиката калия из растворов в виде твердой фазы при этих условиях ( $t = 0^\circ$ ) можно объяснить тем, что, вероятно, силикат калия находится в состоянии, аналогичном состоянию силиката натрия выше  $40^\circ\text{C}$ , т. е. отвечает жидкости с большей вязкостью. К сказанному надо добавить имеющиеся в литературе [9] указания на сильную гигроскопичность безводного метасиликата калия, который расплывается при соприкосновении с воздухом. Участок кривой БВ проведен пунктирной линией, так как нам не удалось получить твердой фазы, отвечающей кристаллизации силиката калия.

Бергом [10] была произведена классификация процессов дегидратации кристаллогидратов. Кривая термического нагрева  $\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , возможно, отвечает первой группе реакций дегидратации, т. е. удаление конституционной воды протекает с перестройкой кристаллической решетки соли.

### В ы в о д ы

1. Исследована изотерма растворимости системы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{K}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при  $0^\circ\text{C}$ .
2. Химических соединений и твердых растворов между изученными компонентами при указанной температуре не обнаружено.
3. Показано, что в широком интервале концентраций путем кристаллизации можно отделить метасиликат натрия в виде  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  от метасиликата калия (см. рис. 1).
4. Изучена кривая нагревания  $\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в присутствии гидроксида кальция. Найдено, что термограмма содержит два эндотермических эффекта при  $-40$  и  $100-290^\circ$ —и один экзотермический эффект—при  $485^\circ$ .

Մ. Գ. Սահակյան, Զ. Գ. Ռաբալյան, Է. Ա. Սալամյան, Ս. Ս. Ոսկանյան

$\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$  ՍԻՍՏԵՄԻ ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅԱՆ  
ԻԶՈԹԵՐՄԸ  $0^\circ\text{C}$ -ՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ու մ

$\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$  սիստեմի ուսումնասիրությունը հնարավորություն կտա նշել կալիումի և նատրիումի սիլիկատներն իրարից բաժանելու ուղիներ:

Գրականության մեջ  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$  սիստեմի վերաբերյալ տեղեկություններ չկան: Այս սիստեմի լուծելիության դիագրամի ուսումնասիրությունը կատարվում է սկզբնական հազեցած լուծույթը թերմոստատում  $0^\circ\text{C}$ -ում հալասարակշռության վիճակի բերելու մեթոդով: Սիստեմի հալասարակշռության վիճակի գալու ժամանակը որոշվել է հեղուկ ֆազի բաղադրությունը սիստեմատիկորեն ստուգելու միջոցով: Պինդ ֆազի բաղադրությունը որոշվել է Շրեյնմակերսի ռենացորդների մեթոդով:

Լուծելիության դիագրամը պարունակում է երեք հիմնական բնագավառ՝

1.  $\text{H}_2\text{O—A—B—B}$ -չհազեցած լուծույթների բնագավառ:

2.  $\text{A—B—Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O—Na}_2\text{SiO}_3$  և  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  պարունակող խառը լուծույթների բնագավառ, որը հազեցված է նատրիումի մետասիլիկատով և ունի  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  պինդ ֆազ:

3.  $\text{B—B—K}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  բնագավառ, որը համապատասխանում է  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  և  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ -ի լուծույթների որոշ խառնուրդին՝ հազեցված  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ -ով և  $\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  նստվածքի պարունակությամբ: Ինչպես  $\text{A—B—Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  բնագավառում ստացված նստվածքը, նույնպես և կալիումի սիլիկատով հազեցվածը, գրանցվել է Կուրնակովի ինքնագրող ապարատի վրա:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  փոխակերպման շերտաստիճանները լրիվ համընկնում են գրականության մեջ եղած տվյալներին:  $\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -ի թերմոգրամը պարունակում է երեք հիմնական թերմիկ էֆեկտներ. առաջին էնդոթերմիկ էֆեկտը՝  $40^\circ\text{C}$ -ում, երկրորդը սկսվում է  $100^\circ\text{C}$ -ում և վերջանում  $290^\circ\text{C}$ -ում, իսկ երրորդ էկզոթերմիկ էֆեկտն սկսվում է  $485^\circ\text{C}$ -ում:

ЛИТЕРАТУРА

1. G. W. Morey, J. Am. Chem. Soc. 36, 215 (1914); G. W. Morey, E. Ingerson, Am. Journ. Sci 35 A, 217 (1938); C. L. Baker, J. Jue, J. Phys. Coll. Chem. 54, 299 (1950); J. H. Wills, там же 54, 304 (1950); J. W. Spaner, D. W. Peares, J. Phys. Chem. 44, 909 (1940); C. L. Baker, J. Am. Chem. Soc. 72, 5369 (1950); О. Ф. Тумма и Н. И. Фридман, Вопросы физико-химии в минералогии и петрографии. ИЛ, Москва, 1950, 9—22; Д. Мари и Д. Хессельгессер, Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования. ИЛ, Москва, 1954, 7.
2. G. Hägg, Z. anorg. allg. Chem. 155, 21 (1926).
3. М. Г. Манвелян, Т. В. Крочоян, А. Г. Еганян, Изв. АН АрмССР, СХН 10, 225 (1957).
4. V. R. Meln, J. Phys. Chem. 30, 335 (1926).
5. R. V. Nauman, P. Debye, J. Phys. Coll. Chem. 55, 1 (1951).

6. *G. W. Morey*, J. Am. Chem. Soc. 39, 1173 (1917); *G. W. Morey, M. Fleischer*, VI. Geolog. Soc. Am. 51, 1035 (1940).
7. *В. П. Блидин*, ЖНХ 2, 1151 (1957).
8. *М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, А. А. Абрамян*, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 159 (1958).
9. *М. А. Матвеев*, Растворимость стеклообразных силикатов натрия. Промстройиздат, Москва, 1957, 41.
10. *Л. Г. Берг*, Изв. Казанского ФАН СССР, серия хим. наук 4, 133 (1957).