

В. Ф. ЗАВАДСКАЯ, Н. Д. ТОПОР, О. И. ЛУКЬЯНОВА,
академик | П. А. РЕБИНДЕР |

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЮМИНАТНО-СИЛИКАТНЫХ ГЕЛЕОБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ

При взаимодействии растворов алюмината и силикатов натрия в широком интервале молярных отношений $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(S/A)$ образуются пространственные дисперсные структуры — гели на основе выделяющейся твердой фазы. Процесс в целом экзотермичен, но нет сведений о вкладе в тепловой эффект отдельных стадий: химического взаимодействия в растворах, выделения новой фазы гидросиликатов и собственно гелеобразования. Задачей данной работы была количественная оценка тепловых эффектов каждой из этих стадий, для чего необходим высокочувствительный калориметр, пригодный для длительных наблюдений тепловыделения.

Предварительные исследования, выполненные на диатермическом калориметре с постоянной скоростью теплообмена, обнаружили значительный тепловой эффект, завершающийся до начала гелеобразования. При этом не удалось выявить тепловыделения, связанного с самим образованием геля. Последующие измерения проводились на высокочувствительном калориметре Кальве фирмы «Сетарам» с регистрацией тепловыделения на самописце с усилителем типа АРТ фирмы «Сефрам» (¹). Калибровка велась по эффекту Джоуля двумя способами: с достижением наибольшего постоянного отклонения (по мощности) и баллистическим методом (по энергии) в условиях, максимально приближающихся к условиям опыта. Оба метода дали близкие значения для чувствительности калориметра $P = 2,519 \pm 0,128$ мВ/мВт, константа времени калориметрической системы τ составляла ~ 3 мин.

Исходные растворы алюмината натрия с каустическим модулем 1,62 (достаточно устойчивые растворы) приготовлены из металлического алюминия ч.д.а. и едкого натра х.ч., растворы силиката натрия с силикатным модулем 3,33 приготовлены из х.ч. гидратов окисей. Исследованы смеси растворов в интервале отношений S/A от 0,53 до 40, который определялся как условиями изученного ранее нами процесса гелеобразования (²), так и задачей установления стехиометрии химического взаимодействия растворов. Важная характеристика кинетика гелеобразования — индукционные периоды гелеобразования, в данном интервале S/A принимали значения от 9 мин. до 72 час. Это позволяло широко варьировать скорости взаимодействия растворов, в частности, разделять во времени химическое взаимодействие, выделение новой фазы и гелеобразование при исследовании термогенеза. Последние два процесса оценивались по кинетике изменения оптической плотности D и нарастанию прочности дисперсной структуры (³). Вариация отношения S/A осуществлялась в нескольких сериях составов с постоянными концентрациями Al_2O_3 и возрастающим содержанием SiO_2 .

Во всех опытах экзотермический тепловой эффект наблюдался сразу после смешивания растворов, был невелик по абсолютной величине, поэтому для правильной его оценки потребовалось установить долю в нем теплот разведения исходных растворов. В каждом случае проводились контрольные опыты с разбавлением до постоянного конечного объема растворов алюмината водой, а силиката — раствором щелочи с concentra-

цией, равной концентрации свободной щелочи в растворе алюмината. Как видно из данных табл. 1, вклад теплот разбавления был значителен, а в некоторых случаях достигал половины измеряемого экзотермического эффекта. Суммарный тепловой эффект, однако, значительно превосходил теплоты смешения жидкостей, химически не реагирующих (табл. 1).

В составах с длительным индукционным периодом гелеобразования тепловыделение заканчивалось задолго до образования геля (рис. 1, 2). Следовательно, измеренный тепловой эффект не связан непосредственно с образованием дисперсной структуры. Этот тепловой эффект, по-видимому, не имеет отношения и к выделению твердой фазы, так как, несмотря на частичное перекрывание во времени кривых тепловыделения и оптической плотности, наиболее интенсивное выделение твердой фазы наблюдается по окончании выделения тепла (рис. 1). Таким образом, калориметр с достаточно высокой чувствительностью все же не позволяет определить теплоты собственно гелеобразования и образования новой твердой

Таблица 1

$[\text{SiO}_2]$, мол/л · 10 ²	S/A	Q_1 , кал/мл · 10 ³	Q_2 , кал/мл · 10 ³	Q_3 , %
1,44	0,40	63,1	38,7	1,16
3,30	0,90	114	54,1	0,8
5,05	1,4	142	58,1	0,44
19,1	5,3	419	94,4	0,15
22,5	6,2	471	112	0,13
24,6	6,8	485	119	0,13
38,4	10,6	591	221	0,10
50,6	14,0	654	235	0,10
101	27,9	621	235	0,10

Примечание. Q_1 — общий тепловой эффект на 1 мл смеси при взаимодействии 2,8 мл раствора алюмината натрия с каустическим модулем 1,62 и концентрацией (на Al_2O_3) 0,0362 мол/л и 1,5 мл растворов силиката натрия (модуль 3,33) различных концентраций; Q_2 — вклад в общий тепловой эффект, вносимый разбавлением растворов силиката и алюмината натрия до объема смеси; Q_3 — тепловой эффект разбавления свободной щелочи в процентах от общего теплового эффекта.

фазы (в данном случае аморфной) в смесях растворов алюмината и силиката натрия с преобладанием как алюминатной, так и силикатной составляющих. Это справедливо по крайней мере для чувствительности в 262 мккал, выбор которой связан с наименьшей величиной измерявшихся суммарных эффектов. Найденные тепловые эффекты, следовательно, обусловлены химическим взаимодействием алюмината и силиката в растворе, предшествующим выделению новой фазы и гелеобразованию.

Анализ зависимости тепловых эффектов и кинетики тепловыделения от состава взаимодействующих растворов дает некоторые сведения о характере этого взаимодействия. На рис. 2 изображены кривые тепловыделения (кривые 1) для S/A 0,9 и 27, т. е. для смесей с избытком алюмината и силиката натрия соответственно. В том и в другом случае регистрация теплового эффекта заканчивается много раньше, чем выделение твердой фазы и гелеобразование. Химическое взаимодействие в растворе протекает необратимо до конца, поскольку в противном случае выделение труднорастворимой новой фазы вызывало бы смещение равновесия с соответствующим увеличением теплового эффекта.

Исправленные значения тепловых эффектов были отнесены поочередно к содержанию Al_2O_3 и SiO_2 в смешанных растворах, и рассмотрена зависимость этих значений от S/A в растворе. Как видно из рис. 3, на кривых четко выделяются два участка — до и после достижения $S/A = 8$: участок, параллельный оси абсцисс, при отнесении теплового эффекта на моль SiO_2 соответствует малым, а при отнесении к моль Al_2O_3 — большим

значениям S/A . Эти данные можно использовать для установления стехиометрии реакции. При низких значениях S/A , т. е. при избытке алюмината натрия, имеющийся в растворе силикат натрия реагирует полностью, и тепловой эффект реакции зависит только от содержания силиката натрия. После достижения стехиометрического соотношения $S/A = 8$ увеличение концентрации силиката не влияет на величину теплового эффекта, который определяется теперь только содержанием алюмината натрия. Для

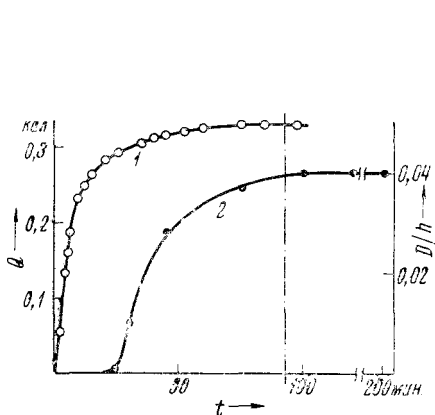


Рис. 1

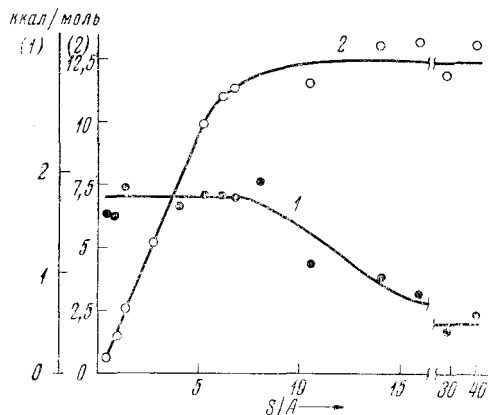


Рис. 3

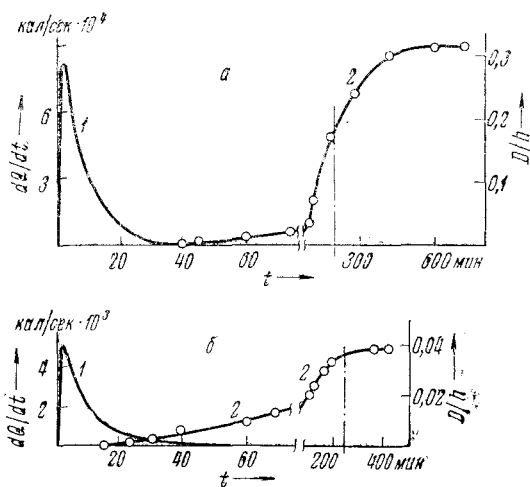


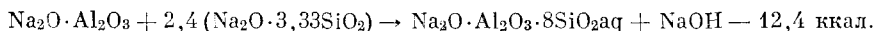
Рис. 2

Рис. 1. Тепловыделение (1) и изменение оптической плотности (2) для смеси растворов силиката и алюмината натрия с $S/A = 1,4$, $C_{SiO_2} = 0,0505$ мол/л. Пунктир — время гелеобразования

Рис. 2. Скорость тепловыделения и изменение оптической плотности для смесей растворов силиката и алюмината натрия. а — для $S/A = 0,90$; $C_{SiO_2} = 0,0332$ мол/л; б — для $S/A = 28$; $C_{SiO_2} = 1,01$ мол/л. Пунктир — время гелеобразования

Рис. 3. Зависимость теплового эффекта на моль SiO_2 (1) и на моль Al_2O_3 (2) от отношения S/A в реагирующей смеси

оценки роли $NaOH$ достаточно распространить на взаимодействующие растворы правило Ловенштейна. Изучение зависимости теплового эффекта от состава взаимодействующих растворов приводит таким образом к следующему уравнению реакции:



Этот вывод находится в кажущемся противоречии с известным фактом переменного состава гидроалюмосиликатов натрия, выделяющихся из пересыщенных растворов при различном соотношении концентраций алюмината и силиката натрия. Однако противоречие снимается, если продукт реакции при $S/A = 8$ рассматривать как предельный алюмосиликатный комплекс в ряду комплексов с переменным содержанием лиганда. Вполне вероятно его образование на основе алюминатного оксианиона $[Al(OH)_4]^-$ — в результате замещения OH^- на силикат-анионы как моно-

или би-(три-)дентатные лиганды. Для трехвалентных ионов с завершённой оболочкой характерна координация лигандов через кислород (⁴), поэтому возможно такое замещение с достижением в пределе $S/A = 8$. Степень замещения может быть и более низкой при меньших относительных содержаниях силиката в растворе, что, по-видимому, и обуславливает выделение гидроалюмосиликатов переменного состава. Вклад в суммарный тепловой эффект каждого последующего замещения не обязательно одинаков, он может убывать, возрастать или проходить через максимум с увеличением числа замещений (⁵). Однако достаточно распространён и случай с тепловой образований комплексного иона, не зависящей от числа лигандов. Линейная зависимость теплового эффекта на моль Al_2O_3 от отношения S/A в рассмотренном нами случае (рис. 3, 2) позволяет предположить существование именно этого простого соотношения. Такой вывод полезен при кинетической обработке данных. Тепловой эффект рассмотренной реакции близок по величине к ранее изученным случаям комплексообразования при смешении растворов (⁶).

Таким образом, изучение кинетики тепловыделения при взаимодействии растворов силиката и алюмината натрия, ее сопоставление с процессами выделения новой фазы гидроалюмосиликатов натрия и телеобразования на их основе, а также рассмотрение зависимости теплового эффекта от состава взаимодействующих растворов позволяет внести значительные уточнения в представления об этих процессах. Очевидно, что основной тепловой эффект, сопровождающий это взаимодействие, относится к стадии процесса, предшествующей выделению новой фазы и тем более телеобразованию, и обусловлен химической реакцией в гомогенной системе. Наблюдающиеся закономерности хорошо согласуются с представлениями о характере этой реакции, как о комплексообразовании (образовании малодиссоциированного комплекса) на основе оксидионов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
10 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Д. Гопор, И. А. Киселева, Л. В. Мельчакова, Вести. Московск. унив., сер. хим., № 6 (1970). ² О. И. Лукьянова, В. Ф. Завадская, П. А. Ребиндер, Матер. VII Всесоюзн. совещ. по закреплению и уплотнению грунтов, Л., 1971, стр. 171. ³ О. И. Лукьянова, В. Ф. Завадская, П. А. Ребиндер, Колл. журн., 33, № 3 (1971). ⁴ К. Б. Яцмирский, Химия комплексных соединений редкоземельных элементов, Киев, 1968. ⁵ К. Б. Яцмирский, Термохимия комплексных соединений, М., 1951; Константы нестойкости комплексных соединений, М., 1959. ⁶ К. Б. Яцмирский и др., ЖНХ, 7, 1, 62 (1962).