

НЕОРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 541.49

Н. В. ОРОБЕЙ, Г. И. НОВИКОВ

РАСТВОРИМОСТЬ ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТОВ В ВОДЕ

Белорусский государственный технологический институт

(Поступила в редакцию 30.04.2003)

Литературные данные о растворимости гексафторосиликатов противоречивы и немногочисленны. Однозначно установлено лишь то, что в их водных растворах помимо гексафторосиликата всегда содержится двуокись кремния и вода [1–3]. Вместе с тем совершенно очевидно, что знание растворимости гексафторосиликатов в воде позволило бы не только дать научное обоснование существующим техническим условиям получения гексафторосиликатов, но и, возможно, значительно улучшить их качество.

Цель настоящей работы — определение растворимости гексафторосиликатов щелочных, щелочно-земельных металлов и аммония в воде при температуре 25 °С, что обусловлено технологическими параметрами процесса синтеза указанных соединений в промышленности [4–6].

Объектами исследований были: $\text{Li}_2\text{SiF}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Na_2SiF_6 , K_2SiF_6 , Rb_2SiF_6 , Cs_2SiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, $\text{MgSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSiF}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{SrSiF}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, BaSiF_6 , на получение которых приходится около 90% общего объема производства кремнефтористых солей.

Соли для исследований были приготовлены двумя способами. Первый заключался в том, что необходимые гексафторосиликаты получали из кремнефтористоводородной кислоты реактивной квалификации (ч. д. а.) и хлоридов, карбонатов или гидроксидов соответствующих металлов такой же реактивной квалификации; второй — в том, что в отличие от первого способа, в качестве исходной кремнефтористоводородной кислоты использовали кислоту, образующуюся в процессе абсорбции фторсодержащих газов (SiF_4 и HF) при химическом полировании стеклоизделий на Борисовском хрустальном заводе [6].

Синтезированные гексафторосиликаты идентифицировали методами ИК спектроскопического и рентгенофазового анализов. Было установлено, что они содержат не менее 98,5 мас.% (первый способ) и не менее 98,0 мас.% (второй способ) основного вещества [7]. По мере расходования солей в процессе исследований приготавливались их новые порции.

По растворимости K_2SiF_6 в воде имеются литературные данные [1–3, 8]. Изучение растворимости этого соединения проводилось для установления надежности используемой для исследований методики.

Определение растворимости проводили следующим образом. В полиэтиленовый стакан емкостью 500 мл вводили избыток сухой соли K_2SiF_6 и около 150 мл дистиллированной воды. Стакан закрывали крышкой и помещали в большой водяной термостат, содержимое которого нагревали электрической спиралью. Температуру поддерживали с точностью до $\pm 0,1$ °С. Содержимое стаканов энергично перемешивали полиэтиленовой лопастной мешалкой с постоянной интенсивностью, которая приводилась во вращательное движение трансмиссией от мотора.

Предварительными опытами было установлено, что для достижения равновесия вполне достаточно 3–4-часового непрерывного перемешивания. При перемешивании в течение 5 и 7 ч концентрация гексафторосиликата калия в растворе оставалась такой же, как после 3-часового перемешивания. Мы перемешивали растворы в течение 4,5 ч при температуре 25 °С,

после чего в течение получаса давали осесть твердой фазе. Далее содержимое отфильтровывали через бумажный фильтр и отмеренные количества фильтрата титровали 0,1 н. щелочью.

Отфильтрованной жидкостью наполняли пикнометры емкостью 100 мл каждый и взвешивали их на аналитических весах. Если полученные при параллельных опытах удельные веса одних и тех же растворов различались больше, чем на четыре единицы в четвертом знаке, то эксперименты повторяли.

Для анализа растворов на содержание K_2SiF_6 брали три навески для каждого опыта (параллельные определения). За результат анализа принимали среднее арифметическое трех параллельных определений, абсолютное значение расхождения между которыми не превышало значение, равное 0,3 абс.%, которое принимали за допускаемое. Пределы допускаемого значения суммарной погрешности результата измерений $\pm 0,15\%$ при доверительной вероятности 0,95 [9].

Количество растворенного K_2SiF_6 определяли титрованием раствора этой соли 0,1 н. щелочью в присутствии спирта и хлористого калия (гексафторосиликат при этом не титруется). Затем к реакционной смеси прибавляли 100–150 мл воды, свободной от углекислоты, нагревали до 80 °С и титровали перешедший из осадка в раствор гексафторосиликат раствором гидроокиси натрия, применяя в качестве индикатора фенолфталеин. Титрование заканчивали при нагревании раствора почти до кипения. Применяемая щелочь должна быть свободна от CO_2 и SiO_2 . Таким образом, производили прямое определение SiF_6^{2-} — ионов, а следовательно, и растворимости гексафторосиликата калия.

Алкалиметрический метод определения SiF_6^{2-} в присутствии F^- по принципу, на котором он построен (выделение SiF_6^{2-} в виде труднорастворимого гексафторосиликата калия), является правильным и надежным методом [10]. В 50%-ном спирте и при избытке солей калия растворимость K_2SiF_6 очень мала и, согласно литературным данным, равна 0,0020 г в 100 мл раствора [8].

Величина растворимости K_2SiF_6 в воде, полученная нами, совпадает с данными, найденными ранее другими исследователями, в пределах нескольких единиц в третьем знаке [1]. Достигнутая точность определения подтвердила целесообразность использования описанной методики для нахождения растворимости всех исследуемых гексафторосиликатов в воде.

Определение растворимости исследуемых гексафторосиликатов (содержания SiF_6^{2-} -ионов в растворе) проводилось в общем случае следующим образом: к раствору гексафторосиликата добавляли избыток KCl (на 100 мл 50%-ного спирта прибавляли 2 г KCl), после тщательного перемешивания и выдержки в течение часа к раствору добавляли спирт (1:1). Раствор тщательно перемешивали и дополнительно охлаждали льдом до температуры близкой к 0 °С. Через 30 мин к смеси прибавляли 2–3 капли 1%-ного фенолфталеина и титровали 0,1 н. раствором $NaOH$ из микробюретки до исчезающей в течение 10–15 с малиновой окраски. Взвесь разбавляли 200 мл горячей дистиллированной воды, вводили 1 мл 1%-ного фенолфталеина и титровали до слабозеленоватого окрашивания.

Объем щелочи A (мл), израсходованный на первое титрование, эквивалентен F^- и $1/3 SiF_6^{2-}$, содержащимся в растворе; гексафторосиликат калия при этом (вследствие низкой температуры раствора и избытка ионов фтора и калия) практически весь находится в осадке. Объем щелочи B , затраченный на окончание титрования, соответствует $2/3 SiF_6^{2-}$.

Растворимость гексафторосиликатов X (г/100 мл раствора) вычисляли по формуле

$$X = (A + B) \cdot 0,005506 \cdot 10 - 11,01 \cdot Y, \quad (1)$$

где 0,005506 — масса гексафторосиликата калия, соответствующая 1 мл раствора гидроокиси натрия концентрации 0,1 моль/дм³ (0,1 н.), г/мл; 10 — коэффициент пересчета количества гексафторосиликата калия на объем раствора, равный 100 мл (при объеме пробы, отобранной на титрование, равной 10 мл); 11,01 — коэффициент пересчета массы HF на массу K_2SiF_6 ; Y — содержание F^- в растворе (в пересчете на HF), г/100 мл раствора.

За результат анализа принимали среднее арифметическое трех параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не превышало значения, равного 0,3 абс.%. Допускаемая суммарная погрешность результата измерений равна $\pm 0,15\%$ при доверительной вероятности 0,95. Содержание ионов F^- в растворе находили по формуле

$$Y = (A - 0,5 \cdot B) \cdot 0,002 \cdot 10, \quad (2)$$

где 0,002 — масса HF , соответствующая 1 мл раствора гидроокиси натрия концентрации 0,1 моль/дм³ (0,1 н.), г/мл.

За результат анализа принимали среднее арифметическое из трех параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не превышало допускаемого расхождения, равного 0,007 абс.%. Пределы допускаемого значения суммарной погрешности результата измерений составляли $\pm 0,004\%$ при доверительной вероятности 0,95 [9].

Определение растворимости исследуемых солей проводили с учетом поправки на дополнительную растворимость K_2SiF_6 в 50%-ном спирте с прибавлением насыщенного раствора KCl (2 г на 100 мл раствора), которая, как указывалось выше, составляет 0,0020 г на 100 мл.

Результаты проведенных исследований показаны в таблице (растворимость выражена в граммах безводного вещества, приходящихся на 100 г насыщенного раствора).

Растворимость гексафторосиликатов в воде при температуре 298,0 К (X)

Формула вещества	X, мас.%	Формула вещества	X, мас.%
$Li_2SiF_6 \cdot 2H_2O$	46,1600	$MgSiF_6 \cdot 6H_2O$	24,1125
Na_2SiF_6	0,7986	$CaSiF_6 \cdot 2H_2O$	0,3814
K_2SiF_6	0,1847	$SrSiF_6 \cdot 2H_2O$	4,3533
Rb_2SiF_6	0,2350	BaSiF ₆	0,0260
Cs_2SiF_6	0,7142	$(NH_4)_2SiF_6$	17,9655

Для определения состава твердой фазы осадки отделяли от насыщенных растворов, промывали на фильтре спиртом и затем высушивали на воздухе. ИК спектроскопический и рентгенофазовый анализы донных фаз указывают на то, что они содержат гексафторосиликаты (гексафторосиликаты лития, магния, кальция, стронция — соответствующие кристаллогидраты).

Данные микроскопического анализа также подтвердили идентичность кристаллов, отделенных от насыщенных растворов, с исходными солями.

Литература

1. Справочник по растворимости. Т. 1. Кн. 1. М.-Л., 1961. С. 5—287.
2. Рысс И. Г. Химия фтора и его неорганических соединений. М., 1956. С. 331—405.
3. Фтор и его соединения / Под. ред. Дж. Саймонса. Т. 1. М., 1953. С. 118—120.
4. Габриелова М. Г., Морозова М. А. Производство неорганических ядохимикатов. М., 1964. С. 113—156.
5. Позин М. Е. Технология минеральных солей. Ч. 2. Л., 1974. С. 1136—1148.
6. Оробей Н. В., Третьяк А. Н., Новиков Г. И. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2000. № 1. С. 113—115.
7. Оробей Н. В., Третьяк А. Н., Новиков Г. И. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 1999. № 4. С. 5—8.
8. Васильев А. А., Мартыанова Н. Н. // Журн. прикл. химии. 1936. Т. IX, № 1. С. 152—154.
9. Спиридонов В. П., Лопаткин А. А. Математическая обработка физико-химических данных. М., 1970. С. 69—93.
10. Винник М. М., Ербанова Л. Н., Зайцев П. М. и др. Методы анализа фосфатного сырья, фосфатных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. М., 1975. С. 75—184.

OROBEY N. V., NOVIKOV G. I.

SOLUBILITY OF HEXAFLUOSILICATES IN A WATER

Summary

The values of solubility of hexafluorosilicates of alkaline, alkali-earth elements and ammonium in a water at 298,0 K have been determined.

Formula of substance	X, mass %	Formula of substance	X, mass %
$Li_2SiF_6 \cdot 2H_2O$	46,1600	$MgSiF_6 \cdot 6H_2O$	24,1125
Na_2SiF_6	0,7986	$CaSiF_6 \cdot 2H_2O$	0,3814
K_2SiF_6	0,1847	$SrSiF_6 \cdot 2H_2O$	4,3533
Rb_2SiF_6	0,2350	BaSiF ₆	0,0260
Cs_2SiF_6	0,7142	$(NH_4)_2SiF_6$	17,9655