

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123.3+546.32+546.56

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ  $\text{CuCl}_2\text{—KAlO}_2\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$  ПРИ  $20^\circ\text{C}$ 

Г. Г. БАБАЯН, В. Д. ГАЛСТЯН и Э. В. ОГАНЕСЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР

Поступило 13 III 1969

Методом растворимости, измерением рН, удельной электропроводности, кажущихся объемов осадков показано, что при отношении  $\text{CuO/SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 1$  в исходной смеси осаждается алюмосиликат меди состава  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{CuO} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , а при ином значении  $m$  осаждаются осадки переменного состава. Осадки подверглись термографическому, рентгенографическому и кристаллооптическому анализу.

Рис. 6, библиографические ссылки 4.

Диаграмма растворимости системы  $\text{CuCl}_2\text{—KAlO}_2\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$  не изучалась.

Известно, что алюмосиликаты широко применяются как цеолиты. Их синтез осуществляется гидротермальным путем; полученный продукт имеет кристаллы размером порядка микрона. В полностью гидратированном виде они представляют собой сплошные твердые тела [1].

Неймарком и др. [2] методом катионного обмена из кристаллического алюмосиликата натрия был получен цеолит путем замены ионов натрия на ионы калия, кальция и лития. Кристаллический алюмосиликат калия состава  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  был приготовлен из растворов силиката калия и алюмината калия при  $60\text{—}80^\circ$ .

Цицишвили и Андрионикашвили был синтезирован натриевый цеолит [3] и тремя методами получен медный алюмосиликат. Кру, Грубер и другие [4] осуществили синтез цеолитов, исходя из мольного [отношения окислов исходных растворов, которые находились в пределах  $\text{Na}_2\text{O} - 2,0\text{—}5,2$ ;  $\text{SiO}_2 - 1,0\text{—}3,0$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 1,0$ ;  $\text{H}_2\text{O} - 7,4\text{—}3,7$  при температуре осаждения  $25\text{—}90^\circ$ .

## Экспериментальная часть

Методами растворимости, определения рН, удельной электропроводности, плотности фильтратов и кажущегося объема осадков была исследована система  $\text{CuCl}_2\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—KAlO}_2\text{—H}_2\text{O}$ .

Исходными продуктами были  $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  марки „ч.д.а.". Растворением алюминиевых стружек в растворе едкого кали был приготовлен раствор  $\text{KAlO}_2$ .

Условно принимается, что в исходном растворе  $\text{KAlO}_2$  и  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  представляют собой один компонент, являющийся постоянной величиной, а содержание  $\text{CuCl}_2$  увеличивалось от опыта к опыту. Моль-

ное отношение  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$  в исходной смеси, обозначаемое в дальнейшем через  $n$ , менялось от 0,1—8.

После установления равновесия фильтрат отделялся от осадка и производился их анализ. Кремнезем определялся солянокислым методом, окись меди определялась осаждением сероводородом, а окись алюминия — осаждением аммиаком.

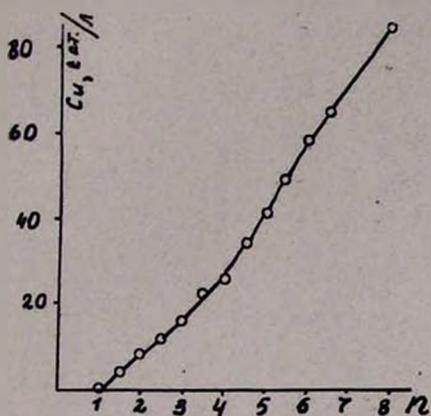


Рис. 1. Кривая растворимости в системе  $\text{CuCl}_2\text{—KAlO}_2\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ .

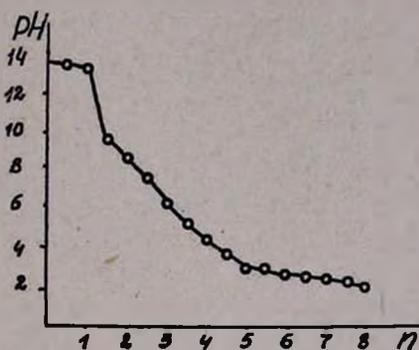


Рис. 2. Зависимость pH растворов от  $n$ .

Из кривой растворимости (рис. 1) следует, что при  $n = 1$  получается алюмосиликат меди состава  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{CuO} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , а до отношения 1 и выше получают осадки переменного состава. После  $n = 1$  вводимый  $\text{CuCl}_2$  полностью не реагирует с  $\text{KAlO}_2$  и остается в растворе. Составы осадков были рассчитаны методом „остаточной концентрации“ на основании анализов исходных растворов и фильтратов.

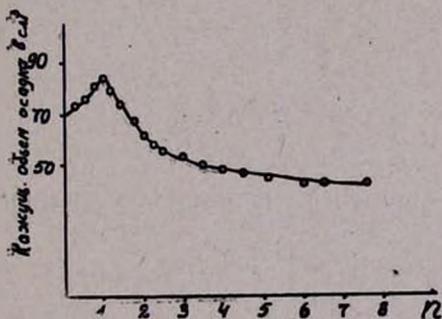


Рис. 3. Зависимость кажущегося объема осадков от  $n$ .

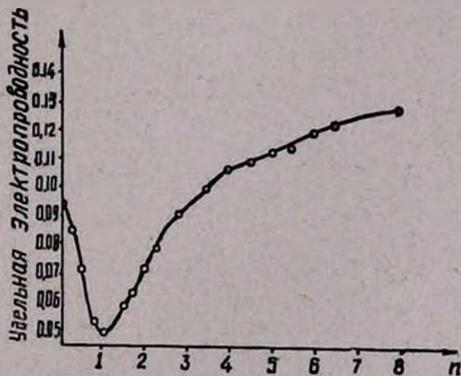


Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности от  $n$ .

Данные измерения концентрации водородных ионов равновесных растворов в зависимости от мольного отношения  $n$  в исходной смеси показывают, что при  $n = 1$  pH растворов резко уменьшается (рис. 2). Кривая зависимости кажущегося объема осадков от мольного отно-

шения имеет максимум при  $n = 1$  (рис. 3). Кривые зависимости удельной электропроводности и плотности фильтратов от мольного отношения в исходном растворе имеют изломы при отношении  $n = 1$  (рис. 4, 5). Полученные осадки подвергались термографическому, рентгенографическому и кристаллооптическому анализам. Термограмма осадка состава  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4CuO \cdot mH_2O$  имеет три эндотермических эффекта — 100, 325, 460°, по всей вероятности, связанных с обезвоживанием, и один экзотермический эффект, по-видимому, связанный с перегруппировкой алюмосиликата (рис. 6).

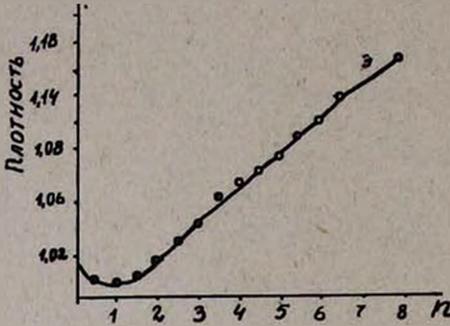


Рис. 5. Зависимость плотности фильтратов от  $n$ .

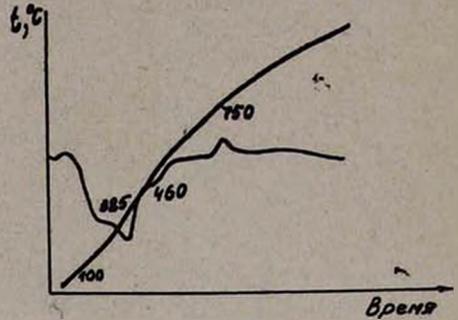


Рис. 6. Термограмма  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4CuO \cdot mH_2O$ .

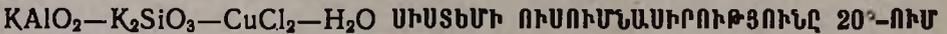
Рентгенограммы показали, что осадки кристаллические.

Показатели преломления осадков постепенно увеличиваются с увеличением мольного отношения  $n$  в исходной смеси от 1,483 до 1,624.

С целью более подробного исследования взаимодействия  $K_2SiO_3$ ,  $KAlO_2$  и  $CuCl_2$  в системе был изучен ряд разрезов концентрационного треугольника, как-то:

$$\frac{KAlO_2}{CuCl_2} = 9/1; 1/1; 3/7; 7/3.$$

Получаются плохо растворимые осадки переменного состава.



Հ. Գ. ԲԱԲՅԱՆ, Վ. Դ. ԳԱԼՏՅԱՆ և է. Բ. ՉՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ս մ

Հուծելիութիւն, pH-ի, տեսակարար էլեկտրահաղորդականութիւն, ֆիլտրատի խտութիւն, նստվածքների թվացող ծավալների չափման մեթոդներով ցույց է տրված, որ երբ սկզբնական խառնուրդներում  $CuO/Al_2O_3 + SiO_2$  մոլլար հարաբերությունը հավասար է մեկի, նստում է  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4CuO \cdot mH_2O$  բաղադրութիւմբ ալլումոսիլիկատը, իսկ մինչև մեկը և նրա-

նից հետո նստում են փոփոխական ըրադադրությամբ նստվածքներ: Ստացված նստվածքները ուսումնասիրվել են ռենտգենոգրաֆիական, տերմոգրաֆիական և բյուրեղաօպտիկական մեթոդներով:

$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4CuO \cdot nH_2O$  — միացության թերմոգրաման ունի 3 էնդոթեկ մեկ էկզոէֆֆեկտներ: Էնդոէֆֆեկտները համապատասխանում են ջրի հեռացմանը, իսկ էկզոէֆֆեկտը հավանաբար ալլումոսիլիկատի վերախմբավորմանը:

Նստվածքները բյուրեղալին են, բեկման ցուցիչները աստիճանաբար մեծանում են մոլլար հարաբերության հետ միասին 1,483-ից մինչև 1,624:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. М. Дубиник, Синтетические цеолиты, Изд. АН СССР, Москва, 1962, стр. 5.
2. И. Е. Неймарк, М. А. Пионтковская, А. Е. Лукаш, Р. С. Тютюнник, там же, стр. 49.
3. Г. В. Цицшвили, Т. Г. Андроникашвили, там же, стр. 117.
4. П. Кру, О. Грубнер, там же, стр. 136.