

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123.3+546.33+546.56

ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ $\text{CuCl}_2\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ ПРИ 20°C

Г. Г. БАБАЯН, В. Д. ГАЛСТЯН, Э. Б. ОГАНЕСЯН и Е. В. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР

Поступило 14 X 1969

Изучена система $\text{CuCl}_2\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ методами растворимости, измерения электропроводности, определения pH, плотности и кажущегося объема осадков при 20° . Установлено, что при мольном отношении $\text{Cu}^{+2}/\text{SiO}_3^{2-}=1$ и более образуется метасиликат меди, а при $\text{Cu}^{+2}/\text{SiO}_3^{2-}$ до 1—соединения переменного состава.

Полученные осадки подвергались кристаллооптическому, термографическому, термograviметрическому исследованиям, сняты ИК спектры.

Рис. 6, библи. ссылок 4.

Ввиду возрастающей необходимости получения силикатов разных металлов нами была изучена система $\text{CuCl}_2\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 20° методами физико-химического анализа—растворимости, определения pH, измерения электропроводности, плотности фильтратов и кажущегося объема осадков. В литературе отсутствуют данные по систематическому изучению системы $\text{CuCl}_2\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ и синтезу силиката меди из водных растворов.

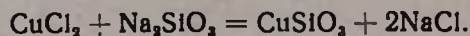
Однако в природе известны минералы состава $\text{CuSiO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (хризокол) и $\text{CuSiO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ (аширит), относительно условий образования и изучения свойств которых ничего не указывается [1].

Экспериментальная часть

Изучение системы $\text{CuCl}_2\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ проводилось по методике, описанной ранее [2, 3]. Были поставлены опыты при 20° с постоянным содержанием метасиликата натрия, а хлорную медь прибавляли от опыта к опыту. Мольное отношение $\text{Cu}^{+2}/\text{SiO}_3^{2-}$ в исходной смеси, обозначаемое в дальнейшем через n , варьировалось от 0,1 до 1,6. Применялись хлорная медь марки „ч. д. а.“ и метасиликат натрия марки „х. ч.“.

Состав осадка рассчитывался по разнице между концентрациями исходной смеси и фильтрата. Жидкие фазы и воздушно-сухие осадки анализировались на содержание меди—трилонометрическим титрованием, Cl^- — раствором азотнокислого серебра, SiO_2 — весовым методом, обработкой соляной кислотой.

В основе образования гидросиликата меди лежит следующая реакция:



Из кривой растворимости (рис. 1) видно, что по мере повышения мольного отношения $\text{Cu}^{+2}/\text{SiO}_3^{2-}$ в исходной смеси от 0,1 до 1 происходит уменьшение количества SiO_3^{2-} иона и образования химического соединения не наблюдается. При дальнейшем изменении n от 1 до 1,6 происходит увеличение количества ионов меди в растворе. Состав получающегося осадка соответствует формуле $\text{CuSiO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, метасиликат меди образуется в интервале отношений исходных компонентов от 1 до 1,6.

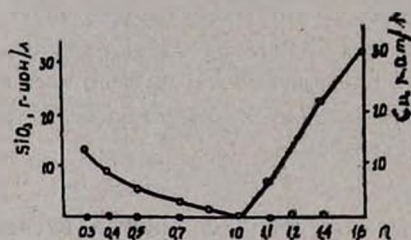


Рис. 1. Растворимость в системе $\text{CuCl}_2\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$.

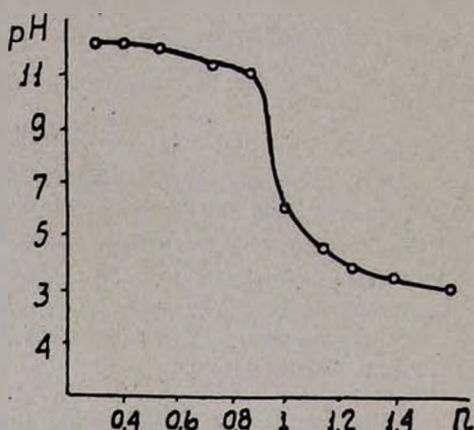


Рис. 2. Зависимость pH раствора от n .

Данные измерения pH равновесных растворов при 20° (рис. 2) показывают, что pH среды резко изменяется при n 0,85—1,1, дальнейшее же повышение n на него не влияет.

Кривая электропроводности растворов (рис. 3а) меняет направление при отношении $n=1$, после чего электропроводность раствора непрерывно возрастает. Примерно аналогичный вид имеют кривые зависимости кажущегося объема осадков и плотности фильтратов от n (рис. 3 б, в).

Таким образом, рассматривая в совокупности все свойства фильтратов и сравнивая их с данными химического анализа, приходим к выводу, что в зависимости от исходного мольного отношения $\text{Cu}^{+2}/\text{SiO}_3^{2-}$ можно синтезировать метасиликат меди состава $\text{CuSiO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, где m , по данным химического анализа воздушно-сухого осадка, колеблется в пределах 3—6 молей.

Кривая зависимости n_1 от n (рис. 4), где n_1 —мольное отношение $\text{Cu}^{+2}/\text{SiO}_3^{2-}$ в осадке, увеличивается до $n=1$, и, начиная с единицы, идет параллельно оси абсцисс. Из этого следует, что при значении $n < 1$ полученные осадки имеют переменный состав, а при значении $n=1$ и выше получающийся осадок имеет постоянный состав, соответствующий метасиликату меди.

Были проведены опыты по определению оптимальных условий и синтезу гидросиликата меди в зависимости от температуры ($20-80^\circ$) и нормальности (до 4 н раствора) исходных растворов. Как показали результаты опытов, независимо от температуры и нормальности исходных растворов получается одно и то же соединение—гидрометасиликат меди.

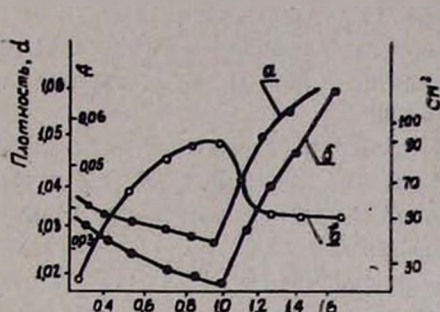


Рис. 3. А — удельная электропроводность, $\text{ом}^{-1}, \text{см}^{-1}$, а — зависимость удельной электропроводности от n ; б — зависимость кажущегося объема осадка от n ; в — зависимость плотности растворов от n .

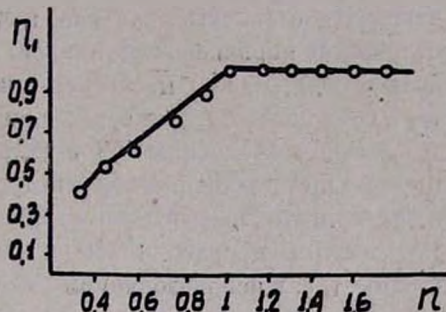


Рис. 4. Зависимость n_1 от n .

Полученный гидрометасиликат меди после промывки подвергался гермогравиметрическому исследованию на кварцевых весах [4]. Как видно по кривой обезвоживания гидрометасиликата меди, небольшой излом наблюдается при 62,5%-ном содержании воды. Полное обезвоживание достигается при 500° (рис. 5).

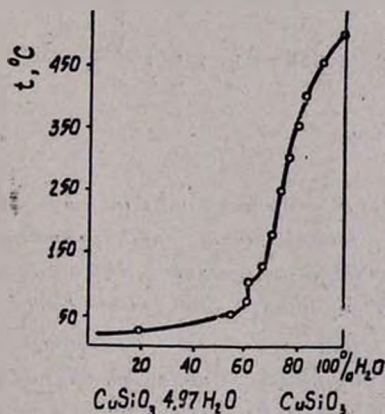


Рис. 5. Кривая термического обезвоживания.

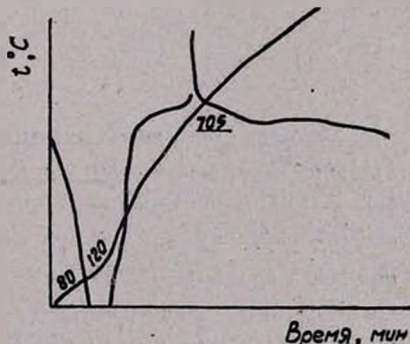


Рис. 6. Термограмма $\text{CuSiO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

Термографическое исследование гидрометасиликата меди (рис. 6) показало наличие трех термических эффектов. Первые два эндотермиче-

ских эффекта связаны с удалением воды, третий же—экзотермический—возможно, соответствует превращению, которое связано с удалением воды и перестройкой решетки силиката.

Удельный вес метасиликата меди с повышением температуры сушки возрастает следующим образом: 1,572 при 20°, 2,300—120°, 2,880—200°/0,6 мм и 3,223—250°/0,8 мм. При высоких температурах сушка производится в вакууме, так как, начиная с 300°, цвет метасиликата меди становится коричневым, а при 500°—черным, в то время как при вакуум-сушке (250°/0,6 мм) цвет продукта остается голубым, а содержание воды в соли соответствует сушке при 500°/680 мм.

Были исследованы ИК спектры поглощения силикатов меди, высушенных при различных температурах (90, 120, 200, 250 и 500°), для чего были приготовлены взвеси $\text{CuSiO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ в вазелиновом масле. Запись ИК спектра производилась в диапазоне от 5000 (2 μ) до 650 cm^{-1} (15 μ), т. е. с использованием сменных призм NaCl и LiF на ИКС-14, частичной компенсацией вазелинового масла. В спектрах силиката меди, взятого при температурах 20, 120, 200, 250°, наблюдаются колебания тетраэдрического иона SiO_4^{2-} —984, 924, 916, 892 cm^{-1} , деформационные колебания группы OH (H_2O)—1620, 1625, 1624, 1691 cm^{-1} и валентные колебания группы OH (H_2O)—3215, 3280, 3357 cm^{-1} . Однако с возрастанием температуры сушки от 20 до 250° пики деформационных колебаний сильно уменьшаются и уже при 500° совсем исчезают, так что в спектре $\text{CuSiO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, высушенного при 500°, наблюдается только одна полоса поглощения тетраэдрического иона SiO_4^{2-} —915 cm^{-1} .

$\text{CuCl}_2\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ ՍԻՍՏԵՄԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ 20°C-ՈՒՄ

Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Վ. Դ. ԳԱԼՏՅԱՆ, Է. Բ. ՂՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Ե. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ֆիզիկա-քիմիական անալիզի մեթոդներով լուծելիություն, տեսակարար էլեկտրահաղորդականություն, ֆիլտրատների խտություն ու նրանց ջրածնական իոնների ու նստվածքների թվացող ծավալների որոշման մեթոդներով ուսումնասիրված է $\text{CuCl}_2\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ սիստեմը 20°C-ում: Ցույց է տրված, որ $\text{Cu}^{+2}/\text{SiO}_3^{2-} = 1$ հարաբերության դեպքում ստացվում է $\text{CuSiO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ բաղադրությամբ պղնձի հիդրոսիլիկատ: Ստացված հիդրոմետալիկատը ուսումնասիրվել է թերմոգրաֆիական և թերմոգրավիմետրական մեթոդներով, որոշված են նրա տեսակարար կշիռն ու բեկման ցուցիչը, նկարահանված է ինֆրակարմիր սպեկտրը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Бетехтин, Курс минералогии, Москва, 1961, стр. 395.
2. Г. Г. Бабаян, С. В. Геворкян, Д. Г. Асланян, С. Г. Костанян, ЖНХ, 14, 6 (1969).
3. Э. Н. Дейчман, И. В. Тананаев, Химия редких элементов, 3, 73 (1957).
4. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, А. А. Абраамян, Изв. АН АрмССР, ХН, 3, 159 (1958).