

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.33+546.682

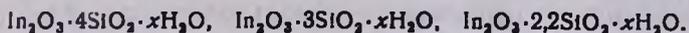
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРИДА ИНДИЯ С МЕТАСИЛИКАТОМ  
 НАТРИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Г. Г. БАБАЯН и С. С. ВОСКАНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР

Поступило 10 II 1969

Исследовано взаимодействие между метасиликатом натрия и хлоридом индия в зависимости от отношения  $\text{In}^{3+}/\text{SiO}_3^{2-}$  в интервале 0,05—2,1 методами растворимости, измерения плотности, рН, электропроводности растворов и изменения кажущегося объема осадков. Установлено, что при изменении отношения исходных компонентов  $\text{In}^{3+}/\text{SiO}_3^{2-}$  в вышеуказанных пределах имеет место образование трех соединений:



Проведен кристаллооптический анализ, сняты термограммы и ИК спектры полученных силикатов индия.

Рис. 6, табл. 1.

В настоящее время силикаты металлов находят широкое применение в различных областях техники. Сведения о синтезе гидросиликата индия в литературе отсутствуют.

Исходными веществами для синтеза силикатов индия служили хлорид индия и метасиликат натрия марки «ч. д. а.».

К постоянному объему раствора метасиликата натрия (0,4848 г  $\text{SiO}_2$ ) добавлялось возрастающее от опыта к опыту количество раствора  $\text{InCl}_3$ , смесь разбавлялась дистиллированной водой до 14 мл и выдерживалась в воздушном термостате при 20—25°.

Перемешивание осуществлялось механическим встряхиванием. Образование силиката индия происходило быстро при тщательном перемешивании. Фильтрацией отделялся осадок от раствора и определялось содержание  $\text{In}^{3+}$  и  $\text{SiO}_3^{2-}$  в фильтрате. Кремнезем определялся разложением фильтрата соляной кислотой с последующим промыванием и прокаливанием выпавшего кремнезема, индий — комплексометрическим титрованием трилоном „Б“ после осаждения кремнезема в промывных водах. Состав выпавшего осадка силиката определялся расчетным путем на  $\text{SiO}_3^{2-}$  и  $\text{In}^{3+}$  в исходной смеси и фильтрате. В фильтрате производилось измерение плотности, рН, удельной электропроводности растворов.

Из кривой, характеризующей количество индия в фильтрате (рис. 1), видно, что до отношения  $\text{In}^{3+}/\text{SiO}_3^{2-}$  в исходной смеси, равного от 0,05 до 0,3, индий полностью переходит в осадок.

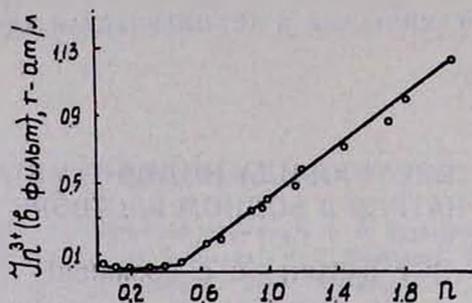


Рис. 1. Влияние отношения  $\text{In}^{3+}/\text{SiO}_3^{2-}$  в исходной смеси на переход индия в осадок.

При изменении отношения  $\text{In}^{3+}/\text{SiO}_3^{2-}$  (обозначим отношение  $\frac{\text{In}^{3+} \text{ г-ион/л}}{\text{SiO}_3^{2-} \text{ г-ион/л}}$  через  $n$ ) в исходной смеси от 0,05 до 0,3 (рис. 2)

почти весь кремнезем переходит в осадок: содержание  $\text{SiO}_3^{2-}$  в осадке составляет 0,48 г (полное взаимодействие между  $\text{InCl}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ). При дальнейшем увеличении отношения исходных веществ от 0,3 до 2,1 кривая растворимости меняет свое направление, становясь параллельной оси абсцисс; весь кремнезем связан в осадке в виде силиката индия. Кремнезем взаимодействует почти всегда полностью, а количество индия в фильтрате увеличивается.

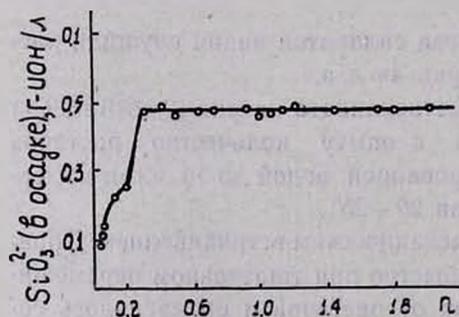


Рис. 2. Влияние отношения  $\text{In}^{3+}/\text{SiO}_3^{2-}$  в исходной смеси на переход кремнезема в осадок.

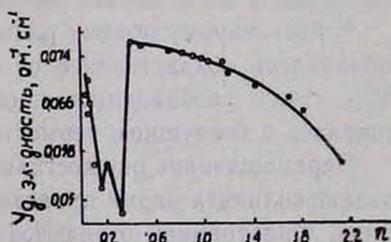


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности от отношения  $\text{In}^{3+}/\text{SiO}_3^{2-}$ .

Удельная электропроводность фильтратов определялась компенсационной схемой. На кривой зависимости удельной электропроводности от отношения  $\text{In}^{3+}/\text{SiO}_3^{2-}$  (рис. 3) имеются два резко выраженных максимума при отношении исходной смеси, равном 0,2 и 0,41.

При отношении исходных компонентов от 0,05 до 0,17 идет образование труднорастворимого соединения — силиката индия состава:  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , от 0,2 до 0,41 —  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  и от 0,5 до 2,1 —  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 2,2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Зависимость плотности раствора от  $n$  (рис. 4) выражается следующей кривой: при изменении отношения исходных компонентов от 0,5 до 0,17 наблюдается уменьшение плотности раствора, а при 0,17 и 0,41 — хорошо выраженный минимум. Дальнейшее изменение отношения исходных компонентов приводит к равномерному возрастанию плотности.

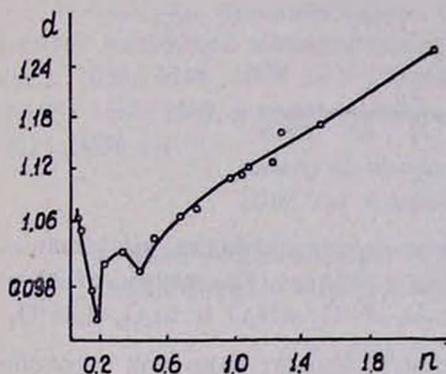


Рис. 4. Влияние отношения  $\text{In}^{3+}/\text{SiO}_3^{2-}$  в исходной смеси на плотность фильтрата.

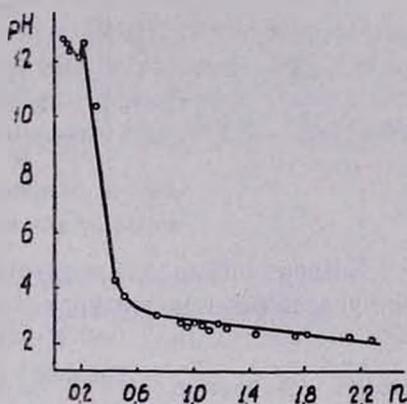


Рис. 5. Зависимость pH растворов от отношения  $\text{In}^{3+}/\text{SiO}_3^{2-}$ .

На рисунке 5 приведены данные по изменению концентрации водородных ионов в зависимости от отношения  $\text{In}^{3+}/\text{SiO}_3^{2-}$  в исходной смеси. С изменением  $n$  от 0,05 до 0,17 pH растворов медленно снижается от 12,9 до 12,2 с образованием силиката  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Резко выраженный максимум при модуле 0,2 указывает на начало образования второго силиката  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . В участке, отвечающем отношению  $\text{In}^{3+}/\text{SiO}_3^{2-}$  от 0,2 до 0,41, pH раствора резко снижается от 12,8 до 3,6. При изменении  $n$  в исходной смеси от 0,5 до 2,2 pH растворов медленно падает с 3,68 до 2,1 и образуется  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 2,2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

Для определения кажущегося объема осадков в градуированные цилиндры вводился исходный раствор метасиликата натрия в количестве 7 мл и возрастающее от опыта к опыту количество раствора хлорида индия. Содержимое цилиндра доводилось дистиллированной водой до 14 мл. Приготовленная смесь перемешивалась в течение нескольких часов. Затем цилиндры ставились в штатив и через определенное время производился отсчет осадков. Изменения кажущегося объема осадков подтверждают ранее полученные данные (рис. 6).

Таким образом, рассматривая свойства фильтратов и сравнивая с данными химического анализа, можно сделать следующий вывод: в зависимости от исходного отношения  $\text{In}^{3+}/\text{SiO}_3^{2-}$  можно синтезировать

три силиката:  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 2,2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

Были определены оптимальные условия синтеза силикатов индия в зависимости от температуры. Опыты производились при 20, 40, 60, 80°. Каких-либо изменений в полученном осадке не происходило. Полученный влажный силикат индия сушился при 20, 120, 300 и 500°.

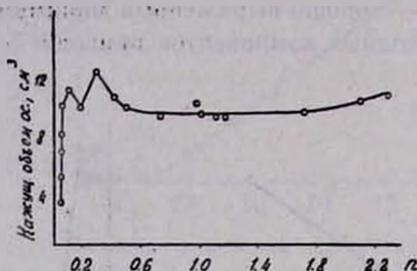


Рис. 6. Зависимость кажущегося объема осадка от мольного отношения  $\text{In}^{3+}/\text{SiO}_3^{2-}$ .

Химический анализ и удельные веса силикатов индия, высушенных при указанных температурах, приведены в таблице. Как видим, от 20 до 500° в областях  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 2,2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  отношение  $\frac{\text{In}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$  не меняется, следовательно при термической обработке до 500° удаляется только вода, другому химическому изменению соль не подвергается, однако цвет ее меняется так: при 300°  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 2,2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  имеет светло-лимонный цвет, при 500° — светло-желтый, остальные белого цвета.

Таблица

$t, ^\circ\text{C}$	Состав осадка	Уд. вес	Коеф. преломления	$t, ^\circ\text{C}$	Состав осадка	Уд. вес	Коеф. преломления
20	$\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 5,2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1,41	1,470	300	$\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 3,1\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2,85	1,511
120	"	1,76	1,540	500	"	2,86	1,542
300	$\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 5,3\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2,90	1,585	20	$\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 2,7\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2,50	1,544
500	"	2,91	1,589	120	"	2,90	1,588
20	$\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 3,0\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1,86	1,489	300	"	3,08	1,587
120	"	2,60	1,473	500	"	3,40	1,589

Высушенные при разных температурах силикаты индия были подвергнуты кристаллооптическому исследованию. В таблице приведены коэффициенты преломления полученных силикатов.

Термограмма  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  имеет два эффекта: эндотермический при 93° (начинается выделение кристаллической воды) и экзотермический при 873° (происходит внутреннее превращение).

Термограмма  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  имеет эндотермический эффект при 70°, второй — при 185°, третий — при 330°; полное обезвоживание заканчивается при 450°.

Термограмма  $In_2O_3 \cdot 2,2SiO_2 \cdot xH_2O$  имеет два эффекта при 65 и 133°.

Следует отметить, что после промывки полученных силикатов осадок меняет свой состав в сторону увеличения кремнезема. Можно предполагать, что при промывке осадков происходит гидролиз.

Были сняты ИК спектры поглощения силиката индия при 20, 120, 300 и 500°. Их запись производилась в диапазоне от 500 до 650  $cm^{-1}$ , т. е. с использованием сменных призм NaCl и LiF на спектрометре ИКС-14; были приготовлены взвеси этих силикатов в вазелиновом масле.

В спектрах силиката индия, снятых при 20, 120, 300 и 500°, наблюдаются колебания тетраэдрического иона  $SiO_4$  с полосами поглощения 1028, 1036, 1044, 1028  $cm^{-1}$ . Деформационные колебания группы OH ( $H_2O$ ) 1580, 1587, и валентные колебания группы OH ( $H_2O$ ) — 3560, 3554, 3594, 3576  $cm^{-1}$ .

**ՋՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ԻՆԴԻՈՒՄԻ ՔԼՈՐԻԴԻ ԵՎ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ Լ Ս. Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ

**Ա մ փ ա փ ա լ մ**

Ուսումնասիրված է ինդիումի քլորիդի և նատրիումի մետասիլիկատի փոխազդեցությունը կախված  $In^{3+}/SiO_3^{2-}$  հարաբերությունից (նշանակենք  $In^{3+}/SiO_3^{2-}$  հարաբերությունը  $n$ -ով)  $n = 0,05$ -ից մինչև 2,1 արժեքների միջավայրում՝ լուծելիության, լուծույթների տեսակարար էլեկտրահաղորդականության, նստվածքների թվացող ժամայինների չափման մեթոդներով:

Ապացուցված է, որ երբ  $In^{3+}/SiO_3^{2-}$ -հարաբերությունը հավասար է 0,05-ից մինչև 0,17 առաջանում է ինդիումի սիլիկատ՝  $In_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot xH_2O$  բաղադրությամբ, իսկ  $n = 0,2$ -ից մինչև 0,41 դեպքում առաջանում է  $In_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot xH_2O$  բաղադրությամբ ինդիումի սիլիկատ,  $n = 0,5$ -ից մինչև 2,1 առաջանում է  $In_2O_3 \cdot 2,2SiO_2 \cdot xH_2O$ : Բերված են կրիստալոսպտիկ, թերմոգրաֆիկ անալիզների տվյալները: