

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРООКИСИ ЛИТИЯ С МЕТАСИЛИКАТОМ НАТРИЯ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

О. А. АДЖЕМЯН и Г. Г. БАБАЯН

Ереванский государственный университет,  
 Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 1 VII 1970

Методами растворимости, измерения плотности, pH, удельной электропроводности растворов, кажущегося объема осадков исследовано взаимодействие в системе  $\text{LiOH}-\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{H}_2\text{O}$  при  $20^\circ$ , в зависимости от мольного отношения  $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$  ( $n$ ) в интервале значений от 0,1 до 4,0.

Доказано, что при мольном отношении  $n$ , равном от 0,1 до 1,0, образуется метасиликат лития состава  $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , а при  $n$  от 2,0 до 4,0 выделяется рентгеноаморфный дисиликат лития состава  $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$ .

Рис. 7; библиограф. ссылок 5.

В литературе подробно описаны получение и свойства метасиликата лития.

Так, Ордвей [1] получил смешанные силикаты натрия и лития взаимодействием концентрированных растворов хлористого лития и натриевого растворимого стекла. В процессе испарения над серной кислотой растворов, содержащих кремнезем и гидроокись лития, были выделены силикаты лития составов  $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ ;  $10\text{Li}_2\text{O}\cdot 23\text{SiO}_2$  и др. Позднее Верстерберг [2] получил гидросиликат лития состава  $\text{Li}_2\text{SiO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$  путем нагревания до  $80-90^\circ$  эквимолекулярных растворов хлористого лития и силиката натрия или раствора силиката лития, содержащего избыток гидроокиси лития. В ряде работ [3, 4] описано получение метасиликата лития из кремнезема и гидрата окиси лития гидротермальным путем при  $300^\circ$ . Гусева [5] синтезировала силикат лития двумя способами: а) взаимодействием кремнезема и гидроокиси лития в водных растворах; б) взаимодействием гидроокиси лития с силикатом натрия.

В данной статье описывается система  $\text{LiOH}-\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{H}_2\text{O}$  при  $20^\circ$ . Взаимодействие гидроокиси лития с метасиликатом натрия приводит к образованию труднорастворимых соединений; поэтому растворы данной системы исследованы методами растворимости, измерения плотности, определения pH и удельной электропроводности, а осадки—методами ИКС и измерения кажущегося объема.

### Экспериментальная часть

С целью выяснения условий образования силиката лития исследовано взаимодействие метасиликата натрия с гидроокисью лития в водном растворе.

В качестве исходных продуктов взяты 1,77 М раствор метасиликата натрия («ч.д.а.») и 1,77 М раствор гидроокиси лития («х.ч.»). в градуированные 50-миллилитровые пробирки бралось 10 мл раствора гидроокиси лития и все возрастающее количество метасиликата натрия, соответствующее мольному отношению  $n$  от 0,1 до 4,0 с интервалом 0,25. Смесь перемешивалась 20—30 минут. Выдержка этих растворов при 20° (в течение месяца) показала, что в данных условиях они достаточно устойчивы и не выделяют каких-либо осадков. Все пробы нагревались при одинаковых условиях на кипящей бане 50—60 минут, что приводит к выделению осадков. После этого они разбавлялись водой до метки (50 мл) и оставлялись до установления равновесия, определяемого постоянством содержания  $\text{Li}_2\text{O}$ .

Фильтрат отделялся от осадка, производился анализ фильтрата и осадка. Состав выпавшего осадка определялся двумя методами: а) расчетным путем по разнице между данными анализа исходной смеси и раствора, б) анализом осадка. Для подтверждения состава получающегося соединения измерялась удельная электропроводность, кажущийся объем осадков, рН и плотность фильтрата.

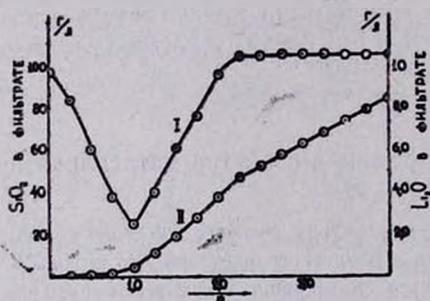


Рис. 1. Кривые растворимости системы  $\text{LiOH}-\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{H}_2\text{O}$ .

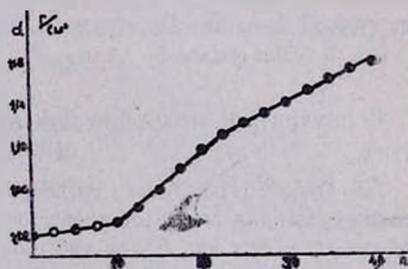


Рис. 2. Зависимость плотности фильтрата от  $n$ .

Данные по растворимости в системе  $\text{LiOH}-\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{H}_2\text{O}$  (рис. 1) показывают, что при изменении мольного отношения  $n$  от 0,1 до 1,0 кривая падает и в точке  $n=1,0$  имеет минимум; при  $n=2,25-4,0$  концентрация  $\text{SiO}_2$  в фильтрате мало меняется.

Кривая зависимости плотности фильтрата от исходного отношения  $\text{SiO}_2$  к  $\text{Li}_2\text{O}$  (рис. 2) имеет излом при  $n=1,0$ , а при отношении  $n=2,25$  кривая изгибается незначительно.

Данные изменения рН в зависимости от отношения  $n$  (рис. 3) указывают, что с изменением  $n$  от 0,1 до 1,0 рН раствора меняется медленно от 12,63 до 12,90, при  $n$  от 1,0 до 2,25—12,90—12,99; при  $n$  от 2,25 до 4,0 кривая почти параллельна оси абсцисс. Следует отметить и тот факт, что в системе изменение рН невелико.

На кривой зависимости удельной электропроводности растворов от мольного отношения исходных компонентов (рис. 4) также имеются два излома при  $n=1,0$  и 2,25.

Данные зависимости кажущегося объема осадков от  $n$  (рис. 5) имеют максимум в точке  $n=1,0$  и перегиб в точке  $n=2,25$ . Изменение  $n$  от 2,25 до 4,0 не приводит к заметному изменению кажущегося объема осадков.

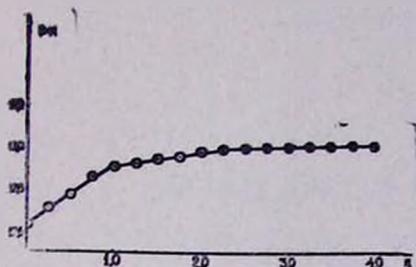


Рис. 3. Зависимость pH растворов от  $n$ .

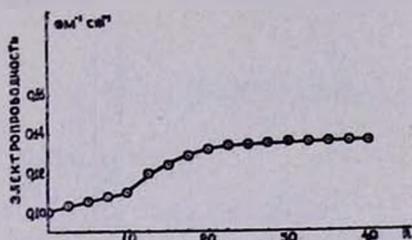


Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности растворов от  $n$ .

На основании приведенных данных можно сделать следующее заключение: при взаимодействии метасиликата натрия с гидроокисью лития идет образование метасиликата лития состава  $Li_2O \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$  при отношении исходных компонентов от 0,1 до 1,0, что подтверждается кривыми зависимости плотности и электропроводности раствора, кажущегося объема осадков и pH раствора от  $n$ . При  $n=2,0-4,0$  образуется второе химическое соединение — дисиликат лития состава  $Li_2O \cdot 2SiO_2 \cdot mH_2O$ .

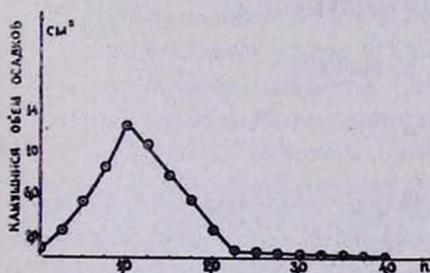


Рис. 5. Зависимость кажущегося объема выпавших осадков от  $n$ .

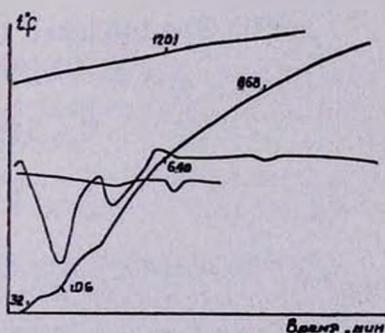


Рис. 6. Термограмма метасиликата лития состава  $Li_2O \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ .

Полученные осадки подвергались термографическому, кристаллооптическому и рентгенографическому анализам.

На термограмме метасиликата лития (рис. 6) имеются четыре эффекта. Первый—эндотермический эффект  $106^\circ$ —отвечает выделению адсорбционной и частично кристаллизационной воды, второй— $640^\circ$ —полному обезвоживанию. При  $868^\circ$  происходит перегруппировка кристаллической решетки, связанная с удалением воды, а эффект  $1201^\circ$  отвечает точке плавления метасиликата лития.

Данные кристаллооптического анализа показали, что метасиликат лития, высушенный при комнатной температуре, представляет собой

дисперсный кристаллический продукт белого цвета со средним коэффициентом светопреломления 1,55.

Дисиликат лития рентгеноаморфный и для осадков состава  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  кристаллическая структура образуется после нагревания до  $800^\circ$ .

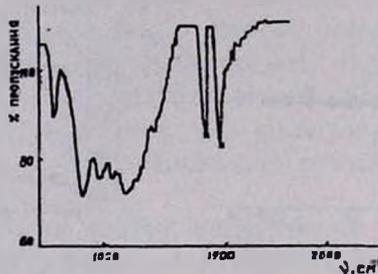


Рис. 7. Кривая ИК спектра осадка, полученного при  $n$ , равном 1,0.

ИК спектр метасиликата лития (рис. 7) состава  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  имеет поглощения в области  $903\text{--}1036\text{ см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям тетраэдрического иона  $\text{SiO}_4^{4-}$ , полосу поглощения  $1227\text{ см}^{-1}$ , характерную для связи типа  $\text{Si—OH}$ , а также в области низких частот  $774\text{ см}^{-1}$  колебания связи  $\text{Si—O—Si}$ .

### ՋՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ԼԻԹԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՕՔՍԻԴԻ ԵՎ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՄԵԹԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ՓՈՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ

Օ. Հ. ԱՃԵՄՅԱՆ և Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ճիդիկա-քիմիական անալիզի եղանակներով՝ լուծելիությունը, ֆիլտրացանքի pH-ը, տեսակարար էլեկտրահաղորդականությունը և խտությունն որոշելով և նստվածքների թվացող ժավալները չափելով պարզված է, որ  $\text{LiOH—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$  համակարգից ստացվում են երկու սիլիկատներ. ա) լիթիումի մեթասիլիկատ՝  $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  և բ) երկսիլիկատ՝  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ։

Ստացված սիլիկատներն ուսումնասիրված են ռենտգենազրաֆիական, բյուրեղաօպտիկական և թերմոզրաֆիական եղանակներով։

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. M. Ordway, J. Am. Chem. Soc., 24, 473 (1907).
2. K. A. Versterberg, Z. anorg. Chem., 110, 48 (1920).
3. G. Fiedel, Bull. Soc. Min., 24, 141 (1901).
4. R. M. Barrer, E. A. D. White, J. Chem. Soc., 1951, 1267.
5. И. Е. Гусева, Н. Е. Приходько, И. С. Лилиев, ЖНХ, 6, 1029 (1961).