

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123.3+546.34+546.284

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ
 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ПРИ 20, 40 И 80°C

О. А. АДЖЕМЯН и Г. Г. БАБАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 1 VII 1970

Исследованы диаграммы растворимости в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 20, 40 и 80°. Изотермы при 20 и 40° имеют три поля кристаллизации, отвечающие выделению: $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{SiO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и твердых растворов, а при 80° — также три поля кристаллизации: $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, безводного метасиликата лития и твердых растворов.

Рис. 6, библиограф. ссылок 7.

В настоящее время в литературе описано несколько способов получения метасиликата лития.

И. В. Гусевой [1] было показано, что из водных растворов, содержащих гидроокись лития и кремнезем, при мольных отношениях $\text{Li}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ от 10:1 до 1:1 выделяется $\text{Li}_2\text{SiO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$, а при отношениях от 1:2 до 1:5 — силикаты лития переменного состава, соответствующего исходной смеси.

Метасиликат лития является относительно малорастворимым соединением и содержание кремнезема в холодных растворах гидроокиси лития несколько выше, чем в горячих. Это согласуется с указанием Верстерберга [2] о лучшей растворимости кремнезема в гидроокиси лития при комнатной температуре, чем при нагревании. Растворимость аморфного кремнезема в воде изменяется линейно в зависимости от температуры и приближается к нулю при температуре немного ниже 0° [3,4].

Система $\text{LiOH}-\text{H}_2\text{O}$ изучена Здановским [5] в широком интервале температур. Установлено существование только моногидрата лития состава $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. В системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ образуются следующие твердые фазы: $2\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ и $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ [6].

Экспериментальная часть

Изучение диаграммы растворимости системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ производилось методом установления равновесия исходного раствора в термостате при 20, 40 и 80°.

Исходными веществами были $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и аморфный $\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Было приготовлено для каждой изотермы 35—40 растворов. Время установления равновесия определялось путем систематического аналитического контроля за составом жидкой фазы: растворы выдерживались в среднем 20—25 дней, контрольные образцы — более одного месяца.

Состав твердой фазы устанавливался методом «остатков» Шрейнемакерса. При помощи полученных данных были построены диаграммы растворимости системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 20, 40 и 80°, в которых для наглядности количество SiO_2 в жидкой фазе увеличено в 100 раз. Диаграмма растворимости при 20° (рис. 1) содержит три ветви кристаллизации. Первая ветвь *ab* отвечает кристаллизации моногидрата гидроокиси лития. Поле выделения одноводной гидроокиси лития ограничивается содержанием SiO_2 от 0,0317 до 0,141% и Li_2O от 7,17 до 7,595%. Вторая *bc* отвечает кристаллизации гидрометасиликата лития в пределах концентраций 0,11—0,19% SiO_2 и 6,31—0,41% Li_2O . Третья *cd* — кристаллизации твердых растворов. Твердые растворы выделяются в пределах концентраций: 0,25—1,92% SiO_2 и 0,47—1,44% Li_2O . Эвтонической точке совместной кристаллизации $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + твердого раствора отвечает примерно следующий состав: 0,19% SiO_2 и 0,41% Li_2O .

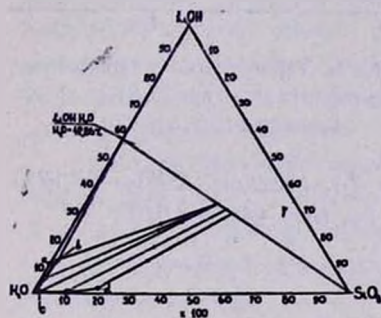


Рис. 1. Изотерма растворимости при 20°.

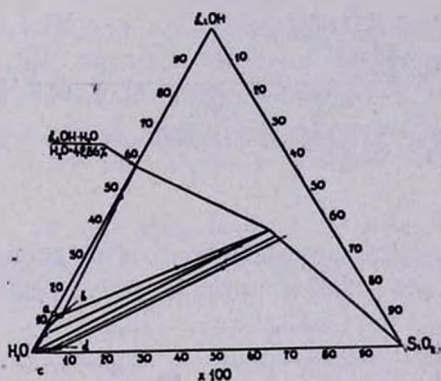


Рис. 2. Изотерма растворимости при 40°.

Изотерма растворимости при 40° (рис. 2) имеет также три ветви кристаллизации с составами фаз, аналогичными изотерме при 20°. Поле выделения одноводной гидроокиси лития ограничивается содержанием (%): SiO_2 0,053—0,20 и Li_2O 7,04—7,11, гидрометасиликата лития состава $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 0,076—0,16, Li_2O —0,494—6,64 и твердого раствора — SiO_2 0,18—0,65 и Li_2O 0,57—0,91.

Изотерма растворимости при 80° (рис. 3) имеет три ветви кристаллизации. Первая кривая *ab* отвечает кристаллизации моногидрата гидроокиси лития, вторая *bc* — выделению безводного метасиликата лития в пределах концентраций 0,042—0,107% SiO_2 и 0,401—7,03% Li_2O , третья *cd* — кристаллизации твердых растворов, выделяющихся в пределах концентраций: 0,107—0,230% SiO_2 и 0,62—1,10% Li_2O .

Для подтверждения составов твердых фаз, определенных методом «остатков» Шрейнемакерса, сняты термограммы осадков из всех трех полей кристаллизации при 20, 40 и 80°. Термограмма осадка из области

кристаллизации моногидрата гидроокиси лития совпадает с литературными данными [7].

Термограмма метасиликата лития, полученного при 20° (рис. 4), имеет три эффекта—при 106 , 637 и 1201° . Первый эффект отвечает выделению адсорбционной и частично кристаллизационной воды, 637° —полному обезвоживанию, а 1201° —температуре плавления метасиликата лития.

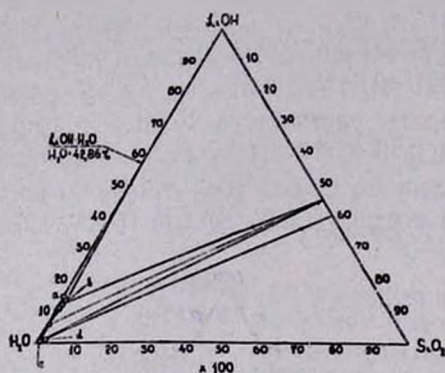


Рис. 3. Изотерма растворимости при 80° .

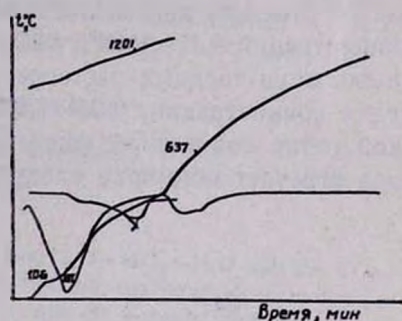


Рис. 4. Термограмма гидрометасиликата лития состава $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученного при 20° .

Термограмма твердого раствора (рис. 5) состава SiO_2 — $28,12\%$, Li_2O — $12,62\%$ имеет четыре эффекта—при 88 , 618 , 848 и 1040° .

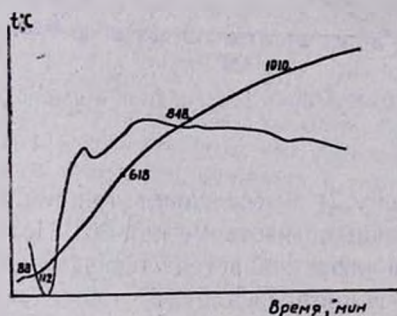


Рис. 5. Термограмма твердого раствора, полученного при 20° .

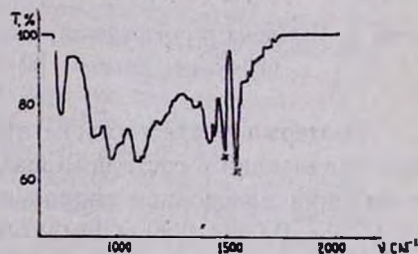


Рис. 6. Кривая ИК спектра метасиликата лития состава $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Термограмма метасиликата лития, полученного при 80° , имеет эндотермический эффект до 100° , отвечающий удалению адсорбционной воды, и экзотермический эффект при 1201° —температуре плавления метасиликата лития.

ИК спектр метасиликата лития (рис. 6) состава $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ имеет полосы поглощения в области 907 – 976 (тетраэдрический ион SiO_4^{4-}), 1183 (связь типа $\text{Si}-\text{OH}$), а также 778 см^{-1} (связь $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$).

Рентгенографическое исследование показало, что твердые фазы, полученные при 20° из растворов, содержащих 0,11—0,19% SiO_2 , в основном представлены метасиликатом лития с характерными линиями межплоскостных расстояний, хорошо совпадающими с литературными данными [1]. Осадки, полученные из растворов, содержащих SiO_2 выше 0,19%, имеют переменный состав и рентгеноаморфны. Нагревание таких силикатов выше 600° приводит к их агрегации.

20, 40 և 80° -ում $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ սիստեմի լուծելիության և թուփման և ստորադրման

Ո. Հ. ԱՆՏՈՆՅԱՆ և Հ. Դ. ԲԱՐԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

$\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ սիստեմի լուծելիությունն ուսումնասիրվել է սկզբնական հագեցած լուծույթը թերմոստատում $20, 40$ և 80°C -ում հալասարակչության վիճակի բերելու եղանակով: Սիստեմի հալասարակչության հաստատվելու ժամանակը որոշվել է հեղուկ ֆազի բաղադրությունը պարբերաբար ստուգելով: Պինդ ֆազի բաղադրությունն որոշվել է Շրենքմակերսի «մնացորդների» մեթոդով:

Լուծելիության կորագրերը 20 և 40° -ում պարունակում են չորս հիմնական դաշտեր՝ 1 — չհագեցած լուծույթների, 2 — $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ -ով հագեցած, 3 — $\text{Li}_2\text{SiO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ -ով հագեցած, 4 — պինդ լուծույթի:

Լուծելիության կորագրերը 80° -ում նույնպես պարունակում են չորս հիմնական դաշտեր՝ 1 — չհագեցած լուծույթների, 2 — $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ -ով հագեցած, 3 — ջրազուրկ լիթիումի մեթասիլիկատի, 4 — պինդ լուծույթների:

Բոլոր դաշտերի նստվածքները գրանցվել են Կուռնակովի ինքնագրող ապարատի վրա: Ցույց է տված, որ պինդ լուծույթների թերմոգրամը տարբերվում է $\text{Li}_2\text{SiO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ թերմոգրամից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. В. Гусева, Н. Е. Приходько, И. С. Лилиев, ЖНХ, 6, 1029 (1961).
2. К. А. Versterberg, Z. anorg. Chem., 110, 48 (1920).
3. C. Struckman, Lieb. Ann., 94, 341 (1855).
4. J. Axelsson, E. Puret, Ind. Eng. Chem., 42, 665 (1850).
5. А. Б. Здановский, Справочник по растворимости солевых систем, Москва, 1961.
7. В. И. Перельман, Краткий справочник химика, Москва, 1954 стр. 72.