ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIV, № 6, 1971

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123.3+546.35+546.284

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ $Rb_2O—SiO_2—H_2O$ при 20°C

О. А. АДЖЕМЯН и Г. Г. БАБАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило I VII 1970

Исследована диаграмма растворимости в системе $Rb_2O—SiO_2—H_2O$ при 20°. Показано, что при этой температуре изотерма имеет три поля, отвечающие выделению $RbOH·H_2O$, $Rb_2SiO_3·nH_2O$ и фаз переменного состава.
Рис. 2, библ. ссылок 5.

В литературе отсутствуют данные о синтезе метасиликата рубидия в водной среде. Политерма растворимости системы $RbOH—H_2O$ была впервые изучена Ролле [1]. Установлено существование $RbOH·2H_2O$, $RbOH·H_2O$, $RbOH·4H_2O$ и $RbOH·3H_2O$, а при 95—104°—небольшой ветви кристаллизации $3RbOH·H_2O$. Безводная гидроокись рубидия плавится при 380° и имеет полиморфное превращение при 235° [1, 2]. Система $Rb_2SiO_3—SiO_2$ изучена Алексеевой [3] в интервале от 50 до 100 мол. % SiO_2. В этой системе обнаружены следующие три соединения: $Rb_2O·SiO_2$, $RbO_2·2SiO_2$ и $Rb_2O·4SiO_2$.

Экспериментальная часть

Изучение диаграммы растворимости системы $Rb_2O—SiO_2—H_2O$ производилось методом установления равновесия исходного раствора в термостате при 20°.

Исходными веществами были гидроокись рубидия ($RbOH·H_2O$) и аморфный кремнезем (кремневая кислота—$SiO_2·nH_2O$). Время установления равновесия определялось путем систематического аналитического контроля за составом жидкой фазы. Состав твердой фазы устанавливался методом «остатков» Шрейнемакерса. При помощи полученных данных была построена диаграмма растворимости системы $Rb_2O—SiO_2—H_2O$ при 20° (рис. 1), которая содержит четыре основных поля кристаллизации:

1. $H_2O—a—b—c—d—e—f$ — ненасыщенных растворов;
2. $a—b—RbOH·H_2O$ — растворов, насыщенных гидроокисью рубидия с твердой фазой $RbOH·H_2O$ (0—10,85% SiO_2);

3. $c—d—k$ — растворов, насыщенных Rb_2SiO_3 с донной фазой $Rb_2SiO_3 \cdot nH_2O$ (13,67—20,15% SiO_2, 56,88—62,69% Rb_2O);

4. $e—f$ — растворов, насыщенных фазами переменного состава (22,40—25,44% SiO_2 и 55,63, 56—89% Rb_2O).

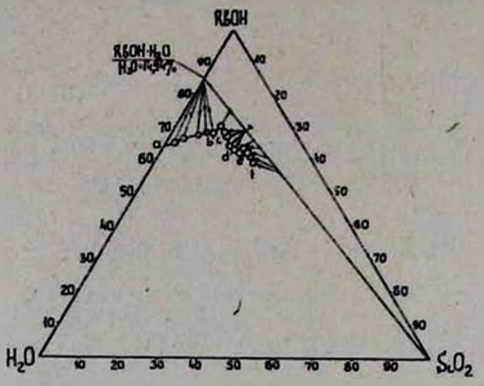

Рис. 1. Диаграмма растворимости системы $Rb_2O—SiO_2—H_2O$ при 20°.

При содержании 11,54% SiO_2 и 64,25% Rb_2O прекращается кристаллизация $RbOH \cdot H_2O$; в донной фазе совместно с гидроокисью присутствует силикат рубидия.

Точке совместного выделения $Rb_2SiO_3 \cdot nH_2O$ и фаз переменного состава отвечают примерно следующие концентрации: 20,79% SiO_2 и 58,36% Rb_2O.

В точке k гидрометасиликат рубидия имеет следующий состав: $Rb_2SiO_3 \cdot 2H_2O$.

Несмотря на принятые меры (охлаждение, выпаривание, затравка и т. д.), силикат рубидия не удалось осадить в виде твердой фазы. Для получения ветвей cd и ef мы приготовили исходные растворы с донной фазой Rb_2SiO_3 в виде жидкости с большой вязкостью и плотностью. После установления равновесия указанные растворы подвергли центрифугированию (500 *об/мин*), в результате чего получили два жидких слоя: верхний отвечал фильтрату, а нижний—«остатку». Аналогичная методика была применена Блидиным [4] в системе $BeCl_2—ZnCl_2—H_2O$, а также одним из нас [5] для определения донной фазы в системе $Na_2SiO_3—K_2SiO_3—H_2O$. Нам не удалось продолжить ветвь ef, так как после последней точки методика, которой мы пользовались, уже не применима.

Для подтверждения составов твердых фаз, определенных методом «остатков» Шрейнемакерса, были сняты термограммы осадков на пирометре Курнакова. Термические эффекты осадка из области кристаллизации моногидрата рубидия совпадают с литературными данными [1]. Термограмма донной фазы $Rb_2SiO_3 \cdot nH_2O$ (рис. 2) содержит три термических эффекта. Первый эндотермический эффект при 32,8°, по всей вероятности, связан с окончательным плавлением кристаллогидрата си-

ликата рубидия, второй начинается при 100 и кончается при 311°. В этом интервале температур удаляется основное количество воды с бурным кипением всей массы. При дальнейшем повышении температуры жидкость превращается в белую тестообразную массу, затвердевающую при 375°; на термограмме наблюдается экзотермический эффект.

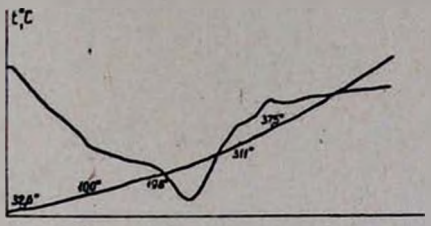

Рис. 2. Термограмма гидрометасиликата рубидия состава $Rb_2SiO_3 \cdot nH_2O$.

Трудность выделения силиката рубидия из растворов в виде твердой фазы при этих условиях (t=20°) объясняется тем, что силикат рубидия вероятно находится в состоянии, аналогичном состоянию силиката калия при 0° и силиката натрия выше 40°, т. е. является жидкостью с большой вязкостью. К сказанному надо добавить имеющиеся в литературе [3] указания на сильную гигроскопичность безводного метасиликата рубидия, который расплывается при соприкосновении с воздухом.

20С°-ՈՒՄ $Rb_2O—SiO_2—H_2O$ ՍԻՍՏԵՄԻ ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Հ. Հ. ԱՀԵՄՅԱՆ և Հ. Դ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

$Rb_2O—SiO_2—H_2O$ *սիստեմի ուսումնասիրության նպատակն է չրալին միջավայրում ստանալ ռուբիդիումի մեթասիլիկատ։*

Դրականության մեջ $Rb_2O—SiO_2—H_2O$ *սիստեմի ուսումնասիրության վերաբերյալ տեղեկություններ չկան։ Այս սիստեմի լուծելիությունն ուսումնասիրվել է սկզբնական հագեցած լուծույթը թերմոստատում 20°-ում հավասարակշռության վիճակի բերելու եղանակով։ Սիստեմի հավասարակշռության հաստատվելու ժամանակը որոշվել է հեղուկ ֆազի բաղադրությունը պարբերաբար ստուգելով։ Պինդ ֆազի բաղադրությունը որոշվել է Շրեյնեմակերսի «մնացորդների» եղանակով։*

Լուծելիության կորագրերը պարունակում են չորս հիմնական ճյուղ՝

1. *Հագեցած լուծույթների* ($H_2O—a—b—c—d—e—f$).
2. $RbOH \cdot H_2O$-*ով հագեցած* ($a—b—RbOH \cdot H_2O$).
3. $Rb_2SiO_3 \cdot nH_2O$-*ով հագեցած* ($c—d—k$).
4. *փոխհավող բաղադրության ֆազերի* ($e—f$)։

Ինչպես $a-b$—$RbOH \cdot H_2O$ դաշտում ստացված նստվածքը, այնպես էլ ռուբիդիումի մեթասիլիկատով հագեցվածը, դրանցվել են Կուռնակովի ինքնագրող ապարատի վրա։ $RbOH \cdot H_2O$ փոխակերպման ջերմաստիճանները լրիվ համընկնում են գրականության մեջ եղած տվյալներին։ $Rb_2SiO_3 \cdot nH_2O$ թերմոգրամը պարունակում է երեք հիմնական թերմիկ էֆեկտներ՝ տուաջին էնդոթերմիկ էֆեկտը 32,8°-ում, երկրորդն սկսվում է 100°-ում, իսկ երրորդն—375°-ում։

ЛИТЕРАТУРА

1. *A. P. Rollet, R. Cohen Adad*, Compt. rend., 246, 3249 (1958).
2. *R de Forcrand*, Comt. rend., 149, 1341 (1909).
3. *З. Д. Алексеева*, ЖНХ, 8, 1426 (1963).
4. *В. П. Блидин*, ЖНХ, 2, 1151 (1957).
5. *Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян*, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 12, 95 (1959).