

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.87+553.67

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ ПРИ 20°C

М. Г. МАНВЕЛЯН, В. Д. ГАЛСТЯН и Э. Б. ОГАНЕСЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Получено 8 XII 1972

Известно, что силикаты металлов находят широкое применение в ряде отраслей промышленности, например, при получении особо чистых оптических стекол. В этом отношении видное место занимают силикаты висмута.

Гаттов и Фрикке [1] при изучении системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ обнаружили в ней химические соединения $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{24}\text{Si}_9\text{O}_{40}$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{30}$.

В настоящей работе проведены исследования системы $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ для выяснения возможности получения силикатов висмута.

Методами физико-химического анализа, измерения растворимости, удельной электропроводности, pH растворов и кажущегося объема осадков [2] показано, что при взаимодействии метасиликата натрия с нитратом висмута в водном растворе при $\text{SiO}_3^{2-}/\text{Bi}^{+3} = 2$ в исходной смеси осаждается силикат висмута состава $\text{Bi}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, а при $\text{SiO}_3^{2-}/\text{Bi}^{+3} = 3$ выделяется соединение, отвечающее составу $\text{Bi}_2\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Осадки подверглись термографическому, рентгенографическому и кристаллооптическому анализам.

Экспериментальная часть

Методика исследования описана ранее [2].

К определенному постоянному количеству раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ добавлялись рассчитанные количества раствора Na_2SiO_3 . В качестве исходных продуктов применялись $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ марки «ч.д.а.» и $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ марки «х.ч.».

Поскольку $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ подвергается сильному гидролизу, во избежание этого были приготовлены растворы с pH 2—1, 1M растворы Na_2SiO_3 и $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$.

Исследование проводилось в интервале соотношений $\text{SiO}_3^{2-}/\text{Bi}^{+3} = 0,1\text{—}4$. После установления равновесия фильтрат отделялся от осадка и производился его анализ. Кремнезем определялся солянокислым весовым методом, висмут—комплексометрическим титрованием трилоном „Б“ [3].

До соотношения $\text{SiO}_3^{2-}/\text{Bi}^{3+} = 0,9$ происходит выделение гелеобразного SiO_2 высокой кислотности, от 0,9 до 2—осадков переменного состава. Кривая растворимости (рис. 1) показывает образование двух химических соединений: $\text{Bi}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Bi}_2\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при $\text{SiO}_3^{2-}/\text{Bi}^{3+} = 2$ и 3, что подтверждается кривыми pH, удельной электропроводности фильтратов и кажущихся объемов осадков в зависимости от отношения $\text{SiO}_3^{2-}/\text{Bi}^{3+}$ (рис. 2).

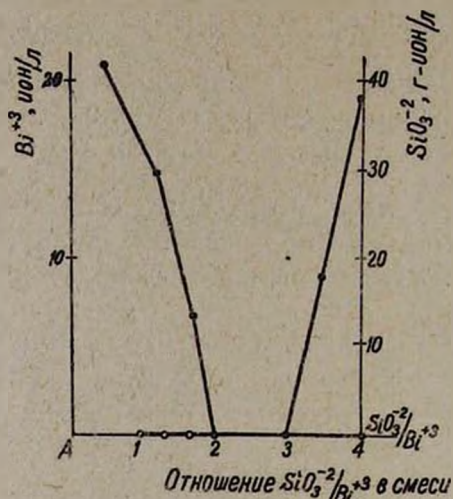


Рис. 1. Растворимость в системе $\text{BiNO}_3\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$.



Рис. 2. Зависимость pH, удельной электропроводности фильтратов и кажущихся объемов осадков в зависимости от отношения исходной смеси.

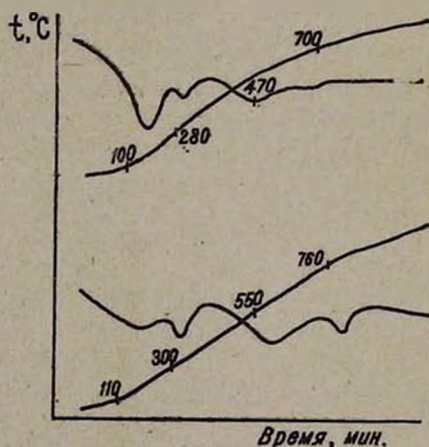


Рис. 3. Термограммы $\text{Bi}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Bi}_2\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Полученные соединения были подвергнуты термографическому, рентгенографическому и кристаллооптическому исследованиям. На термограммах $\text{Bi}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Bi}_2\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ имеется соответственно

4 эндотермических эффекта при 100, 280, 470, 700 и 1110, 300, 550, 760° (рис. 3). Первые три эффекта связаны с удалением кристаллизационной и адсорбционной воды, последние, — по-видимому, с модификационным превращением.

Рентгенограммы силикатов висмута показывают, что $\text{Bi}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ рентгенокристаллично, $\text{Bi}_2\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ рентгеноаморфно.

На основании кристаллооптических данных установлено, что выделенные соединения имеют средний коэффициент преломления: $N_{\text{с Bi}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}} = 1,734$, $N_{\text{с Bi}_2\text{Si}_6\text{O}_{15}} = 1,753$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gattow G. H. Fricke, LS anorgan. allgem. Chem. 324, 287 (1963).
2. Г. Г. Бабаян, Э. Б. Оганесян, В. Д. Галстян, ЖНХ, 14, (1969).
3. Р. Пришибиль, Комплексоны в химическом анализе, ИЛ., М., 1960.