

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ $MgCl_2-Na_2O \cdot SiO_2-H_2O$ И $MgCl_2-Na_2O \cdot nSiO_2-H_2O$ ПРИ $20^\circ C$

Э. А. САЯМЯН, Т. И. КАРАПЕТЯН, С. Г. БАГДАСАРЯН,
 Д. П. БАШУГЯН и Г. Т. МИРЗОЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 V 1977

Исследованы системы $MgCl_2-Na_2O \cdot SiO_2-H_2O$ и $MgCl_2-Na_2O \cdot nSiO_2-H_2O$ при 20° методами «остаточных концентраций», определены pH, удельные электропроводности растворов, кажущиеся объемы осадков и растворимости, а также условия образования гидросиликатов магния.

Показано, что в зависимости от исходного мольного отношения MgO/SiO_2 и кремнеземистого модуля щелочного раствора SiO_2/Na_2O возможно образование гидросиликатов различного состава— $MgO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ и $MgO \cdot 3SiO_2 \cdot mH_2O$.

Проведены кристаллооптическое, термографическое, рентгенографическое и ИК спектроскопическое исследования выделенных гидросиликатов, подтвердивших их индивидуальность.

Рис. 2, библи. ссылок 9.

Синтез гидросиликатов взаимодействием растворимых солей металлов с щелочными силикатами и их применение в качестве наполнителей описаны в [1, 2]. В работах [3—5] описаны способы получения ряда гидросиликатов—меди, никеля, кобальта, кадмия, цинка и др. Однако выяснение влияния исходного модуля щелочного раствора на состав выделяющихся твердых фаз в этих работах не проводилось. Цель данного исследования—установить возможность и условия синтеза высокомодульных гидросиликатов магния из водных растворов.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В качестве исходных продуктов для исследования указанных систем использовались $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ марки «х.ч.» и раствор силиката натрия, приготовленный растворением кремневой кислоты в NaOH. Были приготовлены щелочно-силикатные растворы с различным кремнеземистым модулем $SiO_2/Na_2O=1-3$ для выяснения его влияния на состав твердых фаз.

Системы исследовались при постоянной концентрации щелочного раствора, к постоянному количеству которого прибавлялось увеличивающееся от опыта к опыту количество раствора $MgCl_2$, исходя из различных мольных отношений $SiO_2/MgO=0,25-5$.

После равномерного, рапообъемного сливания и перемешивания исходных составляющих реакционные емкости-цилиндры ставятся в вертикальное положение до установления равновесия, что определялось усадкой осадка.

После установления равновесия осадок отделялся от фильтрата, промывался до удаления ионов Cl , затем проводился химический анализ обеих фаз: SiO_2 —осаждением соляной кислотой, MgO —комплексометрически [6].

Состав осадков устанавливался по методу «остаточных концентраций» на основании анализа исходных растворов и фильтратов. Построены кривые зависимости удельной электропроводности, pH фильтратов, растворимости и кажущегося объема осадков от мольного отношения исходной смеси (n).

Результаты исследования систем при постоянной концентрации щелочного раствора показывают, что в зависимости от исходного мольного отношения SiO_2/MeO образуются гидросиликаты различного состава. Так, для системы $\text{MgCl}_2\text{—Na}_2\text{O—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ до и после достижения отношения $\text{SiO}_2/\text{MgO}=1$ имеет место образование осадков переменного состава, при $\text{SiO}_2/\text{MgO}=1$ осадок отвечает составу $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Дальнейшее повышение исходного мольного отношения приводит к переходу избыточного SiO_2 в раствор. Изломы кривых подтверждают образование гидротетрасиликата магния при $n=1$ (рис. 1).

В системе $\text{MgCl}_2\text{—Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ до и после достижения $\text{SiO}_2/\text{MgO}=3$ образуются осадки переменного состава, при $\text{SiO}_2/\text{MgO}=3$ осадок отвечает составу $\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Изломы кривых подтверждают образование гидротрисиликата магния при $n=3$ (рис. 2).

При сравнении результатов проведенных исследований замечено, что в случае, когда мы исходим из щелочного раствора с кремнеземистым модулем $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$, переменный состав осадков находится в пределах отношения $\text{SiO}_2/\text{MgO}=1\text{—}1,7$ даже при исходном отношении $\text{SiO}_2/\text{MgO}=4$.

При отношении $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ в исходном растворе $=2\text{—}3$, переменный состав осадков находится в пределах $2,1\text{—}3$. Образования метасиликата в данном случае не наблюдается. По-видимому, это объясняется отсутствием простейшего силикатного иона SiO_3 в исходном щелочно-силикатном растворе. Эти предположения согласуются с работами Гармана [7], который, определяя числа переноса при электролизе водных растворов силикатов натрия, установил в этих растворах наличие простых ионов Na , OH и SiO_3 в случае отношения $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1:1$. В водных растворах силикатов натрия при отношениях $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1:2$, $1:3$ и $1:4$ силикатный ион уже не является простым ионом SiO_3 , а представляет собой комплексный ион или же агрегацию простого иона с коллоидным кремнеземом.

Учитывая вышеизложенное, следует считать, что в щелочно-силикатном растворе с отношением $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2=1:2$ и выше отсутствие

простейшего иона SiO_3^{--} исключает возможность осаждения метасиликата магния из такого раствора и, наоборот, объясняет возможность получения осадков с отношением $\text{SiO}_2/\text{MgO}=2\text{—}3$.

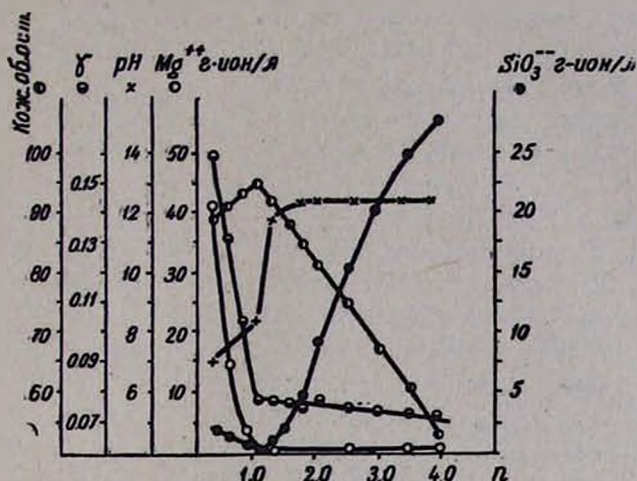


Рис. 1. Кривые зависимости pH, уд. электропроводности фильтратов, кажущегося объема осадков и растворимости от n в системе $\text{MgCl}_2\text{—Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$.

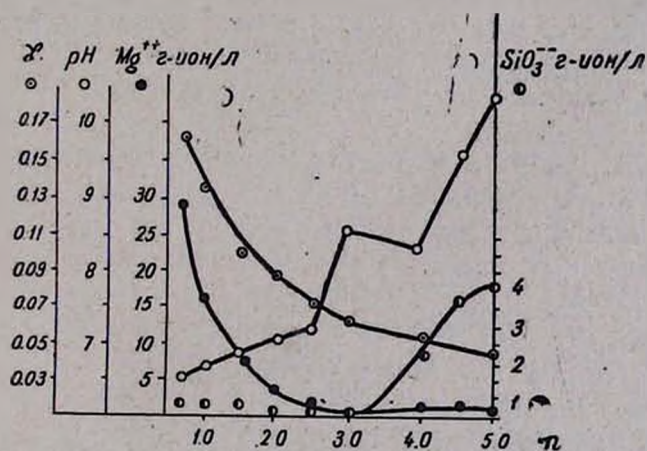


Рис. 2. Кривые зависимости pH, уд. электропроводности фильтратов и растворимости от n в системе $\text{MgCl}_2\text{—Na}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$.

Таким образом, при получении гидросиликатов на основе щелочно-силикатных растворов в зависимости от кремнеземистого модуля $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ и исходного мольного отношения SiO_2/MeO выделяются гидросиликаты различного состава $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ или $\text{MgO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$.

Выделенные гидросиликаты после тщательной промывки от С были исследованы кристаллооптически, термографически и рентгенографически. Сняты ИК спектры высушенных при 120° гидросиликатов. Осадки рентгеноаморфны. Согласно кристаллооптическим данным, гидросиликаты магния представляют собой агрегаты круглой формы размером от 1 до 3,7 мк. Агрегаты бесформенные, размером 10—20 мк. Показатель преломления гидрометасиликата магния = 1,487, гидротрисиликата магния = 1,457. Была снята дериватограмма для гидрометасиликата и термограмма для гидротрисиликата магния.

На кривой ДТА гидрометасиликата магния наблюдаются слабо выраженные эндотермические эффекты при 70, 320, 530 и 680° . Эффекты при 70 и 320° соответствуют потере незначительного количества адсорбционной воды с потерей массы 0,8% от массы исходного образца. Эффекты при 530 и 680° , по-видимому, можно отнести к ступенчатому удалению адсорбционной воды, т. к. при этом на кривой ТГ наблюдается потеря массы, составляющая основную часть всей потери.

Общая потеря массы при нагревании образца до 900° составляет 25,2% от массы исходного образца. При 800° на кривой ДТА наблюдается ярко выраженный экзотермический эффект, который не сопровождается потерей массы. Этот эффект следует приписать началу кристаллизации силиката.

Термограмма осадка состава $\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ характеризуется наличием двух эндотермических эффектов при 100 и 280° , связанных со ступенчатым удалением адсорбционной воды.

Высокотемпературные эффекты у этого гидросиликата отсутствуют.

Сняты ИК спектры синтезированных гидросиликатов, которые записывались на спектрометре ИКС-14А. Образцы готовились в виде взвеси в вазелиновом масле. Запись спектра производилась в диапазоне волновых чисел от 400 до 4000 см^{-1} с помощью сменных призм NaCl, LiF, KBr.

В спектре гидрометасиликата магния наблюдаются полосы поглощения при 445, 462, 860, 890, 950, 1020, 1520, 1750 и 2810 см^{-1} .

Полосы поглощения в интервале $860\text{--}1020 \text{ см}^{-1}$ характерны для валентного асимметрического колебания связи ν_{as} (Si—O) в тетраэдре (SiO_4). Полосы с максимумом при 1520, 1750 и 2810 см^{-1} соответствуют деформационным δ (ОН) и валентным ν (ОН) колебаниям группы ОН воды. Полоса поглощения в области 445 и 462 см^{-1} может быть приписана колебаниям связи Si—O—(Mg^{2+}) и отчасти деформационным колебаниям групп (SiO_4) [8].

В ИК спектре гидросиликата состава $\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ имеются полосы поглощения с максимумами при 445, 460, 475, 765, 1010, 1520 и 2840 см^{-1} .

Отличием данного спектра является наличие полосы поглощения в области 765 см^{-1} .

Согласно литературным данным [9], колебание с максимумом при 765 см^{-1} может быть отнесено к симметричному валентному колебанию групп Si—O—Si .

Полоса с максимумом при 1010 см^{-1} соответствует валентным асимметричным колебаниям Si—O в тетраэдре (SiO_4). Полосы поглощения при 445 и 460 см^{-1} относятся к колебаниям связи $\text{Si—O—(Me}^{2+})$.

Из приведенных ИК спектроскопических исследований можно заключить, что осадок состава $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ представляет собой гидрометасиликат магния, а наличие связи Si—O—Si в осадке состава $\text{MgO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$ дает возможность подтвердить, что в данном случае мы имеем гидротрисиликат магния.

$\text{MgCl}_2\text{—Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ եւ $\text{MgCl}_2\text{—Na}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$
ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ 20°—ՈՒՄ

Է. Ա. ՍԱՅԱՄՅԱՆ, Տ. Ի. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ս. Գ. ԲԱԴԴԱՍՏՅԱՆ,
Զ. Գ. ԲԱՇՈՒԴՅԱՆ և Գ. Տ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ

Ֆիզիկո-քիմիական անալիզի մեթոդներով ուսումնասիրվել է $\text{MgCl}_2\text{—Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ և $\text{MgCl}_2\text{—Na}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ համակարգերը 20°—ում : Պարզվել է, որ կախված ելանյութերի MgO/SiO_2 և $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ մոլային հարաբերություններից առաջանում են տարբեր բաղադրությւն հիդրոսիլիկատներ՝ $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ և $\text{MgO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$: Կատարվել է ստացված հիդրոսիլիկատների բյուրեղաօպտիկ, թերմոգրաֆիկ, ռենտգենոգրաֆիկ ուսումնասիրությունները: Այդ միացությունների ինքնատիպությունը հաստատված է ինֆրակարմիր-սպեկտրոսկոպիկ եղանակով:

INVESTIGATION OF $\text{MgCl}_2\text{—Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ AND $\text{MgCl}_2\text{—Na}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ SYSTEMS AT 20°C

E. A. SAYAMIAN, T. I. KARAPETIAN, S. G. BAGHDASSARIAN,
J. P. BASHUGHIAN and G. T. MIRZOYAN

The title systems were investigated at 20°C by methods of physical and chemical analysis. It was established that hydrosilicates $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$ of different composition may be formed depending on the molar ratios of the initial compounds MgO/SiO_2 and those of $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$.

The individuality of the precipitated hydrosilicates was proved by crystallooptical, thermographical, X-ray, and infrared spectroscopic investigations.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. К. Айлер, Коллоидная химия кремнезема и силикатов, М., Изд. Госстройиздат, 1959, стр. 175.

2. В. В. Свиридов, Г. А. Попкович, П. П. Адамович, ЖПХ, 45, 2738 (1972).
3. Н. В. Белов, В. С. Молчанов, Н. Е. Приходько, Тр. V совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии, М., 1958, стр. 38.
4. В. В. Богданова, А. И. Лесникович, В. В. Свиридов, ЖНХ, 21, 461 (1976).
5. Г. Г. Бабалян, Э. Б. Оганесян, В. Д. Галстян, ЖНХ, 14, 1950 (1969).
6. Р. Пришибил, Комплексоны в химическом анализе, ИЛ, М., 1960, стр. 304.
7. М. А. Матвеев, Растворимость стеклообразных силикатов натрия, Промстройиздат, М., 1957, стр. 19.
8. И. Н. Плюснина, Инфракрасные спектры силикатов, Изд. МГУ, 1967, стр. 70, 111.
9. А. Н. Лазарев, Колебательные спектры и строение силикатов, Изд. «Наука», Л., 1968, стр. 84.