

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.68+41

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{CaCl}_2\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ ПРИ 20°C

В. Д. ГАЛСТЯН и Э. Б. ОГАНЕСЯН

Институт общей и неорганической химии
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 XII 1977

Исследована система $\text{CaCl}_2\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 20°. Показано, что осаждаются два соединения—гидрометасиликат $\text{CaSiO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ при $\text{SiO}_2/\text{CaO}=1$ и гидродисиликат $\text{CaSi}_2\text{O}_6 \cdot q\text{H}_2\text{O}$ при $\text{SiO}_2/\text{CaO}=2$. Сняты ИК спектры полученных гидросиликатов. Они изучены рентгенографически, термографически, кристаллооптически.

Рис. 5, табл. 1, библиографические ссылки 7.

Силикаты кальция, получаемые взаимодействием щелочно-кремнеземистых растворов с хлористым кальцием, находят применение в технике [1]. Система $\text{CaO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ исследована в работах [2—4], однако данные по исследованию системы $\text{CaCl}_2\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ в литературе отсутствуют.

Экспериментальная часть

Изучены условия образования гидросиликатов кальция методами растворимости, определением рН, удельной электропроводности фильтратов и кажущихся объемов осадков. В качестве исходных веществ использованы девятиводный метасиликат натрия и шестиводный хлористый кальций марки «х.ч.». Методика эксперимента описана ранее [5].

Равновесие в системе достигалось через 6 час., после чего твердая фаза отделялась от жидкой фильтрованием.

Во избежание карбонизации силикатов на воздухе процесс фильтрования и приготовления осадков на анализ производился в инертной среде в отсутствие углекислого газа. Полученные влажные осадки подвергались химическому анализу. Кремнезем определялся солянокислым методом, кальций—титрованием трилоном Б [6].

Данные химического анализа, кривые растворимости (рис. 1, табл.), рН, удельной электропроводности (рис. 2а, б) и кажущихся объемов осадков (рис. 3) в зависимости от мольного соотношения

SiO_2/CaO (в дальнейшем обозначаемое через n) в исходной смеси дают основание судить об образовании двух гидросиликатов кальция. При $n=1$ осаждается $\text{CaSiO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. При образовании гидрометасиликата кальция pH равен 7,5. При отношении $n=2$ осаждается гидродисиликат кальция $\text{CaSi}_2\text{O}_5 \cdot q\text{H}_2\text{O}$. При этом в фильтрате SiO_2 не обнаруживается, т. е. добавляемый метасиликат натрия полностью реагирует с хлористым кальцием. Однако pH фильтрата равняется 11,9, что говорит о протекающей следующей реакции:

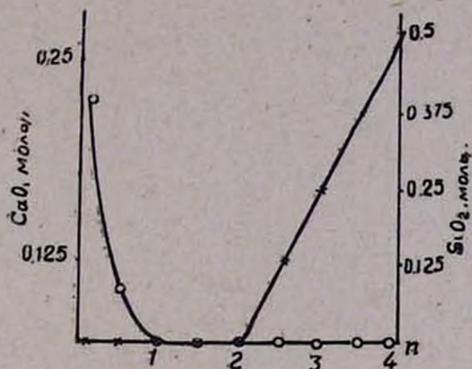
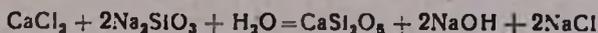


Рис. 1. Кривая растворимости системы $\text{CaCl}_2\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$.

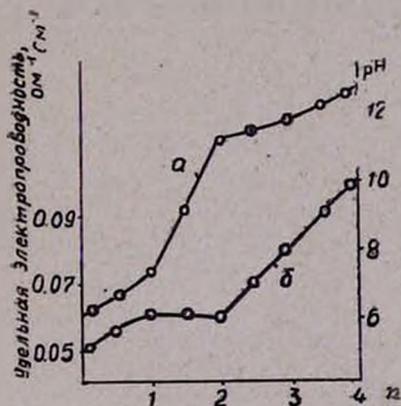


Рис. 2. *a* — Зависимость pH фильтратов от SiO_2/CaO в исходной смеси, *б* — зависимость удельной электропроводности фильтратов от SiO_2/CaO в исходной смеси.

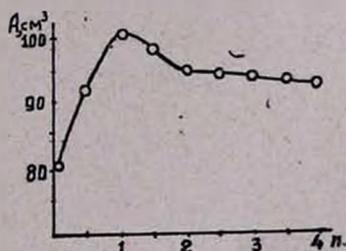


Рис. 3. Зависимость кажущегося объема осадка (A , см^3) от SiO_2/CaO в исходной смеси.

Синтезированные гидросиликаты кальция подвергались кристаллооптическому, рентгенографическому и термографическому анализам.

Гидросиликаты кальция представляют собой агрегаты мельчайших зерен. Показатели преломления гидросиликатов кальция $\text{CaSiO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSi}_2\text{O}_5 \cdot q\text{H}_2\text{O}$ соответственно равны $N_{\text{ср}}=1,529$, $N_{\text{ср}}=1,538$. Полученные силикаты кальция рентгеноаморфны.

Таблица

Результаты исследования взаимодействия в системе $\text{CaCl}_2\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 20°C

Исходный раствор, моль/л			Жидкая фаза					Твердая фаза			
CaO	SiO ₂	SiO ₂ / CaO	состав, моль/л		рН	удельная электропро- водность, ом ⁻¹ ·см ⁻¹	кажущ. объем осадков, см ³	состав, масс. %			расчетный состав осадков
			CaO	SiO				CaO	SiO ₂	H ₂ O	
0,25	0,025	0,1	0,21	не обн.	6,2	0,052	82,0	30,8	23,5	45,6	1,6CaO·SiO ₂ ·mH ₂ O
0,25	0,125	0,5	0,11	.	6,5	0,057	93,0	32,8	27,1	40,1	1,1CaO·SiO ₂ ·mH ₂ O
0,25	0,250	1,0	не обн.	.	7,5	0,610	100	40,0	42,8	21,2	CaO·SiO ₂ ·mH ₂ O
0,25	0,375	1,5	.	.	9,2	0,600	99,0	10,8	24,0	65,2	CaO·1,5SiO ₂ ·qH ₂ O
0,25	0,500	2,0	.	.	11,3	0,600	95,0	9,9	22,1	68,1	CaO·2SiO ₂ ·qH ₂ O
0,25	0,625	2,5	.	0,125	11,5	0,070	94,0	8,9	20,1	71,0	.
0,25	0,750	3,0	.	0,250	11,9	0,790	93,0	7,2	14,8	78,0	.
0,25	0,875	3,5	.	0,375	12,0	0,880	92,0	12,7	26,4	60,9	.
0,25	1,000	4,0	.	0,500	12,4	0,096	92,0	11,3	26,0	62,7	.

Термограмма гидротетрагидросиликата кальция (рис. 4) имеет два эндотермических эффекта при 100 и 410°, связанных, по-видимому, с удалением адсорбционной воды. Экзоэффект при 790° соответствует превращению метасиликата кальция в волластонит.

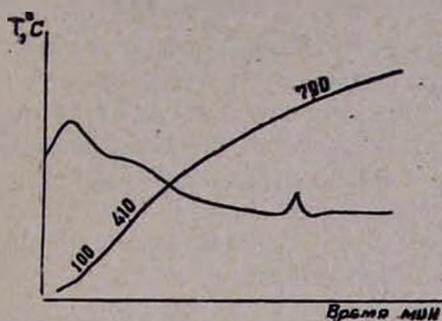


Рис. 4. Термограмма гидротетрагидросиликата кальция.

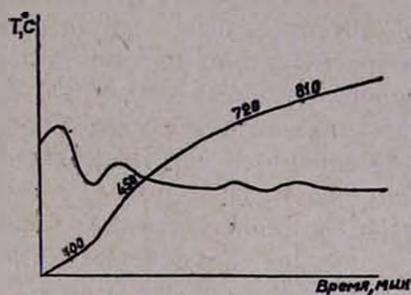
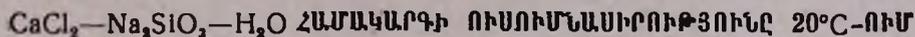


Рис. 5. Термограмма гидродисиликата кальция.

Первые два эффекта термограммы гидросиликата кальция (рис. 5) также связаны с удалением воды. Экзоэффекты при 720 и 810° относятся, по-видимому, к модификационному превращению. Определены удельные веса силикатов кальция при 20°. Удельный вес гидротетрагидросиликата кальция 2,108 г/см³, гидродисиликата кальция 1,705 г/см³. Сняты ИК спектры на ИКС-14а с призмами из бромистого калия, хлористого натрия, фтористого лития. Спектры поглощения этих силикатов характеризуются присутствием полосы в области 400—500 см⁻¹, которые можно приписать симметричным валентным колебаниям мостиков Si—O—Si, образующих элементарное звено цепи. В спектрах также наблюдаются деформационные и валентные колебания группы OH(H₂O) 1560—1600 и 2800 см⁻¹. С возрастанием температуры сушки пик деформационных колебаний изменяется [7].



Վ. Դ. ԳԱՍՅՅԱՆ ԵՎ Է. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Լուծելիության, ֆիլտրատների տեսակարար էլեկտրահաղորդականության, pH-ի, նստվածքների թվացող ծավալների ուսումնասիրության մեթոդներով հետազոտված է $\text{CaCl}_2 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ համակարգը: Ցույց է տրված, որ ելանյութային լուծույթներում $\text{SiO}_2/\text{CaO} = 1$ դեպքում առաջանում է կալցիումի մեթասիլիկատը՝ $\text{CaSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, իսկ $\text{SiO}_2/\text{CaO} = 2$ դեպքում առաջանում է կալցիում դիսիլիկատը՝ $\text{CaSi}_2\text{O}_5 \cdot m\text{H}_2\text{O}$:

Կատարված է ստացված սիլիկատների ռենտգենոգրաֆիկ և թերմոգրաֆիկ ուսումնասիրությունները: Հանվել են այդ սիլիկատների ինֆրակարմիր ճառագայթների կլանման սպեկտրները:

INVESTIGATION OF THE SYSTEM $\text{CaCl}_2\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ AT 20°C

V. D. GALST'AN and E. B. HOVHANESSIAN

The system $\text{CaCl}_2\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ has been investigated by methods of physicochemical analyses. Solubility, pH, filtrate specific electrical conductivity, and apparent volume of precipitate curves have been plotted against the molar ratio of SiO_2/CaO in the initial mixture. It was shown that calcium metasilicate $\text{CaSiO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ precipitated out when this ratio was equal to 1, while calcium disilicate $\text{CaSi}_2\text{O}_7\cdot m\text{H}_2\text{O}$ was isolated when this ratio became equal to 2. The precipitates thus obtained were investigated crystallographically, roentgenographically, and thermographically. Besides their infrared, spectra have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. К. Адлер, Коллоидная химия кремнезема и силикатов, Гос. изд. лит. по строительству, архитект. и строит. матер., М., 1959, стр. 177.
2. А. М. Крягова, ЖПХ, № 8, 1246 (1938).
3. P. S. Roller, G. Ervin, J. Am. Chem. Soc., 1940, 62.
4. O. S. Ralston, G. N. Stern, U. S. Bur, Mines Rept., 1941, 3599.
5. Г. Г. Бабаян, Э. Б. Оганесян, В. Д. Галстян, ЖНХ, 7, 1952, (1969).
6. Р. Прибил, Комплексоны в химическом анализе, ИЛ, М., 1960.
7. А. Н. Лазарев, А. П. Миргородский, И. С. Игнатъев, Колебательные спектры сложных окислов, Изд. «Наука», 1975, стр. 166.