

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123.6+541.78+546.32+546.33

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ  $\text{CoCl}_2\text{—KAlO}_2\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$  ПРИ  $20^\circ\text{C}$ 

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

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 VII 1971

Проведено изучение системы  $\text{CoCl}_2\text{—KAlO}_2\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$  методами растворимости, измеренном рН, удельной электропроводности фильтратов и кажущихся объемов осадков. Установлено, что при мольном соотношении в исходной смеси  $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = 2$  и более осаждается гидроалюмосиликат кобальта состава  $4\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Полученный гидроалюмосиликат кобальта подвергался термографическому, рентгенографическому и кристаллооптическому анализам. Сняты ИК спектры.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 4.

В литературе имеются работы, посвященные исследованию калиевых алюмосиликатных систем [1, 2].

Цицишвили и Андрионикашвили синтезировали кобальтовый алюмосиликат, используя ионный обмен, заключающийся в действии раствора соответствующей соли на уже полученный алюмосиликат [3].

## Экспериментальная часть

В качестве исходных продуктов были использованы  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  марки «ч.д.а.».  $\text{KAlO}_2$  был приготовлен растворением алюминиевых стружек в растворе едкого кали. Система  $\text{CoCl}_2\text{—KAlO}_2\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$  исследовалась по методике, принятой нами ранее [4]. Для упрощения условно принимаем, что в исходном растворе  $\text{KAlO}_2$  и  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  представляют собой один компонент, являющийся постоянной величиной, содержание же  $\text{CoCl}_2$  увеличивалось от опыта к опыту. При этом мольное отношение  $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ , обозначаемое через  $n$ , менялось от 0,1 до 4.

После установления равновесия фильтрат отделялся от осадка и производился анализ осадка и фильтрата на  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CoO}$ .  $\text{SiO}_2$  определялся осаждением соляной кислотой,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ —аммиаком, а  $\text{CoO}$ —сероводородом.

Из кривой растворимости (рис. 1) и данных, приведенных в таблице, следует, что при  $n=2$  осаждается гидроалюмосиликат состава  $4\text{CoO} \cdot$

$\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$ , а до отношения  $n=2$  осаждаются осадки переменного состава. Составы осадков рассчитаны методом «остаточных концентраций».

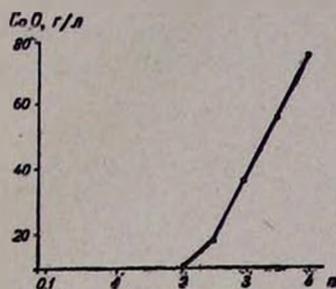


Рис. 1. Растворимость в системе  $\text{CoCl}_2\text{—KAlO}_2\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ .

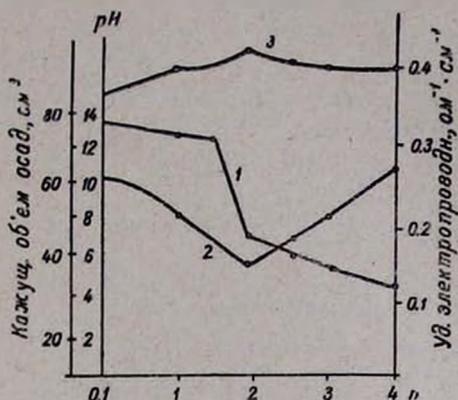


Рис. 2. Зависимости pH (1), удельной электропроводности (2) фильтратов и кажущихся объемов осадков (3) от мольного отношения  $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$  в исходной смеси.

Кривые зависимости pH, удельной электропроводности фильтратов и кажущегося объема осадков от мольного отношения  $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$  в исходном растворе также подтверждают образование соединения при  $n=2$  (рис. 2, кр. 1—3). Полученное соединение  $4\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$  промывалось дистиллированной водой до удаления  $\text{Cl}^-$ , после чего подвергалось кристаллооптическому, термографическому и рентгенографическому анализу.

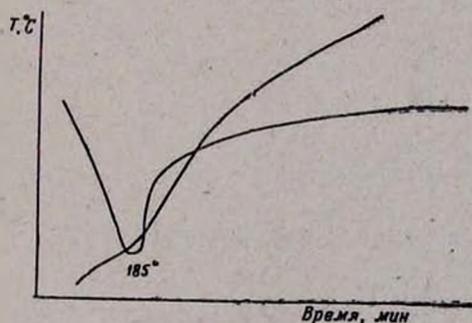


Рис. 3. Термограмма соединения  $4\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$ .

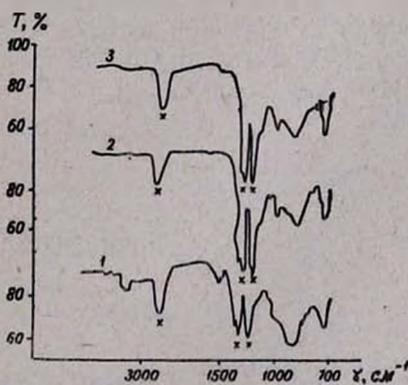


Рис. 4. ИК спектры образцов  $4\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$ , высушенных при разных температурах: 1— $20^\circ$ , 2— $300^\circ$ , 3— $500^\circ\text{C}$ .

Термограмма  $4\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$  имеет один эндотермический эффект при  $185^\circ$ , связанный с удалением адсорбционной воды (рис. 3).

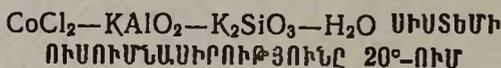
Рентгенографическое исследование показало, что  $4\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  рентгеноаморфен.  $N_{\text{ср}} = 1,67$ , форма зерен изометрическая.

Исследованы ИК спектры поглощения образцов гидроалюмосиликата кобальта, высушенных при температурах 20, 300 и 500° (рис. 4, кр. 1—3). Запись ИК спектров производилась в диапазоне от 5000 до 650  $\text{см}^{-1}$  с использованием сменных призм NaCl и LiF на инфракрасном спектрометре ИКС-14. В спектрах алюмосиликата кобальта наблюдается ряд полос в интервале 810—1088  $\text{см}^{-1}$ , которые относятся к валентным колебаниям Si—O—Si, образующих элементарное звено цепи тетраэдров  $\text{SiO}_4^{2-}$ .

Таблица

Состав исходного р-ра, г/л			Состав фильтрата, г/л				рН	Удельн. электр., $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	Кажущ. объем, $\text{см}^3$
CoO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	CoO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>			
0,1	3,75	25,5	15	не обнаружено			13,25	0,266	87
0,5	18,75	25,5	15	.	.	.	13,00	0,250	88
1,0	37,50	25,5	15	.	.	.	12,95	0,217	91
1,5	56,25	25,5	15	.	.	.	12,90	0,180	93
2,0	75,00	25,5	15	.	.	.	7,50	0,150	98
2,5	93,75	25,5	15	18,75	.	.	6,20	0,210	94
3,0	112,50	25,5	15	37,50	.	.	5,80	0,210	93
3,5	130,75	25,5	15	56,25	.	.	4,95	0,250	92
4,0	150,00	25,5	15	75,0	.	.	47,00	0,280	92

Следует отметить, что интенсивность полос деформационных и валентных колебаний сильно уменьшается при повышении температуры сушки образцов, и при 500° наблюдается полное исчезновение гидроксильных групп воды.



Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ, Է. Բ. ՉՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Վ. Դ. ԳԱԼՏՅԱՆ

Լուծելիութեան մեթոդով, ֆիլտրատների pH-ի, էլեկտրահաղորդականութեան և նստվածքների թվացող ծավալների շահման միջոցով ցույց է տրված, որ  $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$  ելանյութային լուծույթներում, երբ մոլայր հարաբերությունը հավասար է 2-ի, գոյանում է  $4\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$  ալյումոսիլիկատը: Վերջինս ենթարկվել է թերմոզրաֆիկ, ռենտգենոզրաֆիկ, բյուրեղաօպտիկական ուսումնասիրությունների:

INVESTIGATION OF THE  $\text{CoCl}_2\text{—KAlO}_2\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$   
SYSTEM AT 20°C

M. G. MANVELIAN, E. B. HOVHANISSIAN and V. D. GALSTIAN

It has been shown by solubility methods and by measurements of the filtrate pH, electrical conductance, and the apparent volume of the precipitates the alumosilicate  $4\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$  was obtained in the case of molar ratio of  $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$  equal to 2 in the initial solutions.

This alumosilicate has been subjected to thermographical, roentgenographical, and crystalloptical investigations.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. M. Barrer, *Baynham*, J. Chem. Soc., 2882, 1956.
2. М. Е. Овсепян, С. П. Жданов, Цеолиты, их синтез, свойства и применение, Материалы II Всесоюз. совещания по цеолитам, Изд. «Наука», М.—Л., 1965, стр. 140.
3. Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили, Синтетические цеолиты, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 117.
4. Г. Г. Бабалян, В. Д. Галстян, Э. Б. Оганесян, Арм. хим. ж., 23, 124 (1970).