

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 532.739.2 : 541.11/12

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ  
 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Fe}_2(\text{SiO}_3)_3\text{—H}_2\text{O}$  ПРИ 35°C

М. С. МОВСЕСЯН, М. Е. МАНУКЯН и Ш. К. МАНУКЯН

Институт общей и неорганической химии  
 АН Армянской ССР, Ереван

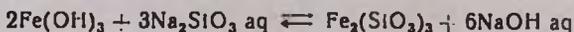
Поступило 1 VII 1980

Исследована растворимость в системе  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Fe}_2(\text{SiO}_3)_3\text{—H}_2\text{O}$  при 35°. Установлено образование двойных силикатных соединений  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 1,6\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ , подтвержденное физико-химическими методами исследования.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 6.

Растворы девятиводного метасиликата натрия (ДМН), полученные при автоклавной гидротермальной обработке щелочных алюмосиликатных пород [1], содержат в незначительном количестве соединения тяжелых металлов (железа, марганца и др.), что затрудняет получение щелочно-силикатных материалов (ереванитов) без предварительной очистки [2].

Одним из возможных путей образования силиката железа может быть взаимодействие гидроксида железа и метасиликата натрия в водных средах по уравнению



Реакция эта протекает во взаимно-четверной системе. В данной работе нами изучена определенная область указанной системы, т. е. растворимость в тройной системе  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Fe}_2(\text{SiO}_3)_3\text{—H}_2\text{O}$  при 35°.

Исследование велось в гидротермальных бомбах [4], в которых термостатировались растворы различной концентрации, насыщенные  $\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Силикат железа синтезировался нами из растворов хлористого железа при взаимодействии с  $\text{CaSiO}_3$ . Осадок хорошо промывался до исчезновения ионов хлора и высушивался в термостате при 100°.

Для полного перехода системы в равновесное состояние растворы в гидротермальных бомбах перемешивались 25–30 сут. После установления равновесия бомбы открывались и содержимое фильтровалось в низ-

ком вакууме через двойной слой фильтрующей бумаги (синья лента) при 35°.

Проводился анализ жидкой и твердой фаз. Железо определялось методом, описанным в [5], натрий—пламенной фотометрией. Результаты изображены на треугольной диаграмме Гиббса (рис. 1).

Как следует из рис. 1, растворимость метасиликата железа в растворах метасиликата натрия увеличивается с увеличением концентрации последнего. Данная система нами изучена в определенных интервалах концентраций  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  до области, описанной в [6, 7].

Методом «остатков» Шрейнемакера установлено, что в указанной системе образуются двойные соли состава:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 1,6\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$  с областями кристаллизации ОМР и РМ<sub>1</sub>Н.

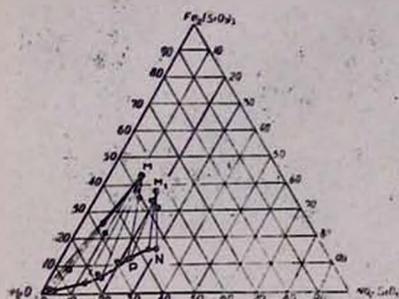


Рис. 1. Диаграмма растворимости в системе  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Fe}_2(\text{SiO}_3)_3\text{—H}_2\text{O}$  при 35°.

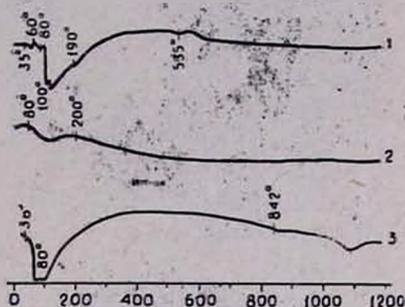


Рис. 2. Кривые ДТА исходных компонентов и двойных силикатных солей натрия и железа (ДССН и Ж): 1— ДССН и Ж, 2— $\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 3— $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

Указанные двойные силикатные соли железа и натрия неустойчивы, красно-бурого цвета, плавятся инконгруэнтно, легко разлагаются в воде, частично гидролизуются, образуя силикат и гидроокиси железа, плавятся при 35°.

*Исследование фазового состава.* Исходные продукты и полученные осадки подвергались термографическому, рентгенографическому и кристаллооптическому анализам.

На рис. 2 приведены кривые ДТА исходных компонентов и двойных силикатных солей натрия и железа. Как следует из кривых нагревания (кр. 1), двойные силикатные соли имеют эндотермические эффекты при 35, 60, 80, 100, 190 и 535°, тогда как на кривых ДТА исходных компонентов часть указанных эффектов отсутствует (кр. 1, 2). Эндотермический эффект при 35° соответствует температуре плавления двойных силикатных солей натрия и железа, при которой часть связанной воды отщепляется. Вероятно, остальная ее часть отщепляется из обеих двойных силикатных солей натрия и железа при 100 и 535°. Эндотермические эффекты при 60 и 190° близки к эффектам метасиликата железа, а при 80°—к температуре разложения  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

Пробы с двойными силикатными солями натрия и железа, полученные при термостатировании растворов ДМН с концентрацией по  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ниже 5% и  $\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , имеют кристаллы призматической формы, местами игольчатой и неправильной формы, оранжевого цвета. Кристаллы образуют агрегаты величиной от 7 до 100 мк и показатели преломления  $N_g = 1,682$  и  $N_p = 1,678$  (рис. 3а).

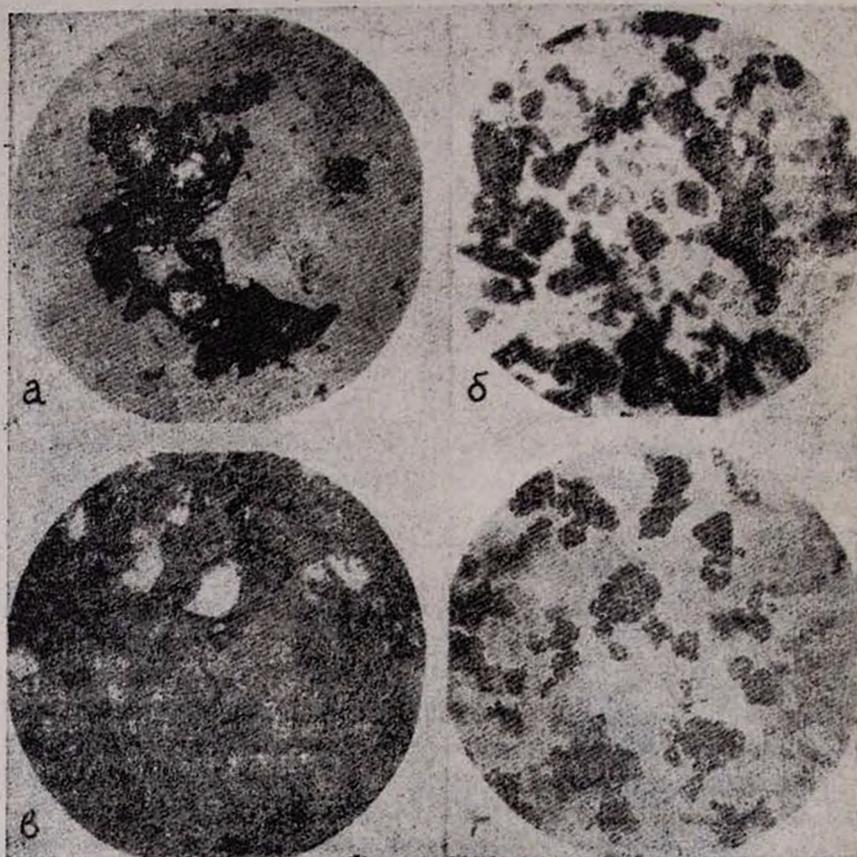


Рис. 3. Микрофотографии исходных компонентов и ДССН и Ж: а— $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$   $\times 40$ , б—ДССН и Ж  $\times 212$ , в—ДССН и Ж  $\times 212$ , г— $\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   $\times 212$ .

Осадок, полученный из растворов ДМН с концентрацией по  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ —15% и  $\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , состоит из кристаллов неправильной формы с желтой окраской. Средняя величина отдельных кристаллов 7 мк, показатели преломления  $N_g = 1,678$  и  $N_p = 1,674$  (рис. 3б).

Осадки, полученные из растворов ДМН (20%  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), имеют серый, местами желтый цвет и состоят из кристаллов неправильной формы, местами призматической.

Средняя величина агрегатов 50 мк. Показатели преломления  $N_g = 1,464$  и  $N_p = 1,460$  (рис. 3в).

Фаза, полученная из растворов ДМН с концентрацией по  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  свыше 25%, желтовато-красного цвета. Показатели преломления  $N_g = 1,471$  и  $N_p = 1,468$ , тогда как для соли  $\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  средний показатель преломления  $N_{\text{ср.}} = 1,665$  (рис. 3г).

Таблица

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		Двойная силикатная соль натрия и железа		$\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	
$J$	$d/n$	$J$	$d/n$	$J$	$d/n$
9	5,8517	12	5,1852	40	3,6686
63	4,9552	12	4,7702	10	2,7143
9	3,8538	16	4,4088	15	2,7143
3	3,2243	8	4,1907	100	2,6384
100	2,9214	16	3,9935	15	2,6367
18	2,7798	8	3,7855	70	2,5081
32	2,7519	8	3,5147	10	2,2347
15	2,6595	10	3,3386	20	2,2017
15	2,5779	50	2,8666	10	2,0804
63	2,4987	100	2,8191	35	1,83577
5	2,3209	42	2,7385	40	1,68224
5	2,2924	16	2,6473	20	1,48554
4	2,2085	12	2,5355	30	1,4527
90	2,1659	16	2,4106		
10	2,1462	16	2,3441		
70	1,99345	8	2,2432		
5	1,94499	10	2,2168		
5	1,90652	4	2,1609		
13	1,81728	4	2,1175		
12	1,72346				
2	1,58262				
6	1,50332				
4	1,46086				
3	1,35757				
15	1,30370				
16	1,29753				
6	1,27799				
6	1,27651				

При сравнении данных межплоскостных расстояний и интенсивностей интерференционных максимумов для исходных продуктов и осадков двойных силикатных соединений натрия и железа выясняется, что порошкограмма, кроме линий межплоскостных расстояний 2,74; 2,64; 2,16, соответствующих  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и 2,24— $\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , имеет линии с межплоскостными расстояниями 5,18; 4,77; 4,41; 3,99 3,78; 3,51;

2,86; 2,82; 2,54; 2,41; 2,34; 2,21; 2,12. Предполагается, что данные соответствуют межплоскостным расстояниям двойных силикатных солей натрия и железа (табл.).

ԼՈՒՍԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Fe}_2(\text{SiO}_3)_3\text{—H}_2\text{O}$   
ՍԻՍՏԵՄՈՒՄ 35°C-ՈՒՄ

Մ. Ս. ՄՈՎՍԵՍՅԱՆ, Մ. Ե. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ և Շ. Կ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ

Հետադրուած է Լուծելիությունը  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Fe}_2(\text{SiO}_3)_3\text{—H}_2\text{O}$  սիստեմում 35°C-ում:

Շրջանակներսի «նստւածքների» մեթոդով հաստատուած են նատրիումի և երկաթի կրկնակի աղերի գոլացումը  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 1,6\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  և  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$  բաղադրությամբ:

Թերմոգրաֆիկ, ռենտգենոգրաֆիկ և կրիստալլոօպտիկ մեթոդներով հաստատուած են նատրիումի և երկաթի կրկնակի սիլիկատային աղերի առաջանալը:

SOLUBILITY STUDIES IN THE SYSTEM  
 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Fe}_2(\text{SiO}_3)_3\text{—H}_2\text{O}$  AT 35°C

M. S. MOVSESIAN, M. E. MANUKIAN and Sh. K. MANUKIAN

The solubility in the system  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Fe}_2(\text{SiO}_3)_3\text{—H}_2\text{O}$  at 35°C has been studied.

The formation of double sodium and ferrum silicate salts of  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 1,6\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$  compositions has been established by the Schranemakers "Precipitate" method.

The formation of the double sodium and ferrum silicate salts has been proved by thermographical, roentgenographical and chrystallooptical methods.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. С. Мовсесян, Арм. хим. ж., 30, 986 (1977).
2. М. С. Мовсесян, М. Г. Манвелян, Авт. свид. СССР № 605790, Бюлл. изобр. № 17 (1978).
3. Пат. США, кл. 23—110, № 2940829 от 14.06. 1960.
4. М. С. Мовсесян, Г. О. Григорян, А. А. Хачатрян, Арм. хим. ж., 23, 568 (1970).
5. А. Н. Пономарев, Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород, Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 42, 60.
6. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян, Изв. АН Арм. ССР, ОХН, 12, 95 (1959).
7. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, С. С. Восканян, Изв. АН Арм. ССР, ОХН, 13, 25 (1960).