

position rate is about 7—8 times greater than that under stationary layer conditions.

The decomposition product was not calcinated at 1200°C, providing a significant increase in the productivity of the apparatus.

Roentgenographical investigations of the decomposition product show that β -CaSiO₃ is formed at 1100°C during the decomposition of the mixture within twenty minutes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. М. Хечумян, Л. А. Гюламирян, Д. И. Алумян, Г. О. Григорян, Арм. хим. ж., 32, 939 (1979).
2. С. И. Вольфкович, В. А. Жукова, Л. М. Бердеха, Н. А. Рублева, Хим. пром., 2, 113 (1969).
3. С. И. Вольфкович, В. А. Жукова, Р. Г. Азиев, В. М. Кутняшенко, Хим. пром., 2, 107 (1971).
4. Р. О. Куусик, А. А.-М. Нууси, М. А. Вейдерма, Доклады научно-техн. информации «Минеральные удобрения и их применение в сельском хозяйстве», Варна, 1978, стр. 142.
5. Анализ минерального сырья, под ред. Ю. Н. Кшиповича и Ю. В. Марачевского, Госхимиздат, М., 1956, стр. 176.
6. А. И. Пономарев, Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород, Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 326.
7. В. И. Михеев, Рентгенографический определитель минералов, Госгеологиздат, М., 1957, стр. 675.
8. П. П. Будников, Гипс и его исследование и применение, Стройиздат, 1943.

Армянский химический журнал, том 35, 1982, № 1, стр. 21—26

УДК 541.123.6+541.78+546.32+546.33

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ BaCl₂—Na₂SiO₃—H₂O ПРИ 20°C

В. Д. ГАЛСТЯН, Э. Б. ОГАНЕСЯН, С. А. ГРИГОРЯН,
Ф. С. ШАХНАЗАРЯН и Н. О. ЗУЛУМЯН

Институт общей и неорганической химии
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 II 1979

Проведено изучение системы BaCl₂—Na₂SiO₃—H₂O методами растворимости, измерением pH, удельной электропроводности фильтратов и кажущихся объемов осадков, в результате которого установлено, что при молярном соотношении в исходной смеси SiO₃⁻²/Ba⁺²=1 и выше осаждается гидрометасиликат бария BaSiO₃·5H₂O.

Исследование проводилось в интервале молярного соотношения исходной смеси SiO₃⁻²/Ba⁺²=0,1÷6. Гидрометасиликат бария подвергался термографическому, рентгенографическому, кристаллооптическому анализам. Сняты ИК спектры.

Рис. 6, табл. 1, библиограф. ссылок 11.

Исследование возможности получения различных силикатов бария проводилось в ряде работ [1—8].

Для получения гидрометасиликата бария из водных растворов $BaCl_2$ и Na_2SiO_3 в [5] синтез проводился в гидротермальных условиях. Было показано, что гидросиликат бария с отношением $BaO/SiO_2=1$ образуется при $t > 100^\circ$, при $t < 100^\circ$ получают аморфные осадки с отношением $BaO/SiO_2 < 0,9$.

Для выяснения вопроса о характере взаимодействия солей щелочноземельных металлов с силикатом натрия в водных растворах автор [6] подвергал рефрактометрическому исследованию реакции между силикатом натрия, солями магния, кальция, стронция и бария.

Рефрактометрическое исследование показало, что вышеуказанные соли (хлориды, нитраты) реагируют с Na_2SiO_3 в молекулярных отношениях, близких 1 : 1 [6].

Для увеличения выхода конечного продукта—гидросиликата бария люминофорного состава (последний в определенной мере гидролитически расщепляется в горячей воде), синтез из $BaCl_2$ и Na_2SiO_3 проводился при 20° в спирто-щелочно-водной среде [8]. Это позволило авторам [6] получить кристаллический силикат бария с выходом до 95%.

Реакционная способность гидросиликата бария по отношению к CO_2 была показана в [7]: $BaSiO_3 \cdot 5,3H_2O$ в присутствии CO_2 разлагается, по-видимому, через стадию гидролитического расщепления до $BaCO_3$. Имеющиеся в литературе данные несколько разобщены и, кроме того, отсутствуют данные о физико-химических свойствах выделенных силикатов бария [5, 8]. Целью настоящей работы является детальное физико-химическое исследование системы $BaCl_2 \cdot Na_2SiO_3 \cdot H_2O$.

Экспериментальная часть

Исследование проводилось методами изучения растворимости, измерением рН, удельной электропроводности фильтратов, кажущихся объемов осадков.

Методика эксперимента описана нами ранее [9]. Применялся 2-водный хлористый барий марки «ч.д.а.» и девятиводный метасиликат натрия марки «х. ч.». Фильтраты и хорошо отмытые дистиллированной водой, высушенные при комнатной температуре осадки (полученный осадок практически не растворим в воде) анализировались на SiO_2 и BaO , осаждаемые соответственно соляной и серной кислотами (табл.).

Построенная по данным таблицы кривая растворимости (рис. 1) показывает, что при взаимодействии хлористого бария с метасиликатом натрия образование соединения происходит при молярном соотношении исходной смеси $SiO_3^{-2}/Ba^{+2}(n)=1$. Составы осадков рассчитаны методом «остаточных концентраций». При $n=1$ осаждается гидрометасиликат бария $BaSiO_3 \cdot 5,3H_2O$ (рис. 1, табл.).

Повышение концентрации метасиликата натрия ($n > 1$) не влияет на состав осадка, т. к. последующие вводимые количества метасиликата натрия не реагируют с хлористым барием.

Таблица

Взаимодействие в системе $\text{BaCl}_2\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при постоянной концентрации BaCl_2 в исходном растворе 0,25 моль/л

Исходный раствор			Жидкая фаза				Твердая фаза			Состав осадка	
состав, моль/л		исход. моляр. отнош. $\text{SiO}_3^{-2}/\text{Ba}^{+2}$	состав, моль/л		удельная электропроводность, $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	рН	кажущ. объем осадка, см^3	состав, масс. %			
SiO_3^{-2}	Ba^{+2}		SiO_3^{-2}	Ba^{+2}				SiO_2	BaO		H_2O
0,025	0,25	0,10	не обн.	0,180	0,035	6,2	57	—	—	—	$2,8\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{mH}_2\text{O}$
0,625	0,25	0,25	.	0,150	0,045	6,4	65	—	—	—	$1,5\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{mH}_2\text{O}$
0,125	0,25	0,50	.	0,094	0,044	6,8	72	—	—	—	$1,28\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{mH}_2\text{O}$
0,187	0,25	0,75	.	0,040	0,047	7,1	81	—	—	—	$1,1\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{mH}_2\text{O}$
0,250	0,25	1,00	.	не обн.	0,05	7,7	91	18,1	50,2	31,7	$\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
0,312	0,25	1,25	0,0131	.	0,07	10,6	91,5	—	—	—	$\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
0,375	0,25	1,50	0,124	.	0,079	10,8	91	18,1	48,2	32,6	$\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
0,437	0,25	1,75	0,184	.	0,091	10,9	91,5	—	—	—	$\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
0,500	0,25	2,00	0,250	.	0,095	11,1	91,2	21,0	54	25	$\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
0,562	0,25	2,25	0,315	.	0,103	11,25	92	—	—	—	$\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
0,625	0,25	2,50	0,376	.	0,112	11,75	91,5	—	—	—	$\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
0,685	0,25	2,75	0,439	.	0,115	11,8	91,5	—	—	—	$\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
0,750	0,25	3,00	0,500	.	0,120	12,0	91	19,77	51,0	29,33	$\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
0,875	0,25	3,50	0,625	.	0,125	12,0	91,3	—	—	—	$\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
1,000	0,25	4,00	0,750	.	0,132	12,2	91,2	—	—	—	$\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
1,125	0,25	4,50	0,875	.	0,135	12,65	91	—	—	—	$\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
1,250	0,25	5,00	1,000	.	0,139	12,5	91	19,2	53	27,8	$\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
1,500	0,25	6,00	1,25	.	0,141	13,5	90	—	—	—	$\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Если сравнить кривые рН, удельной электропроводности фильтратов и кажущегося объема осадка в зависимости от n , то легко заметить, что при $n=1$ все эти кривые (рис. 2 а,б,в) имеют изгиб, что подтверждает образование гидротетрагидроксида бария.

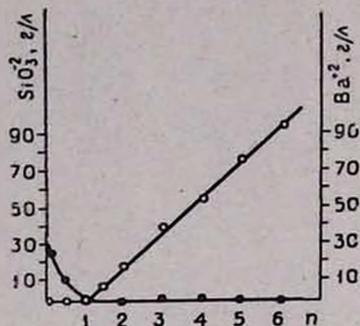


Рис. 1. Кривая растворимости системы $BaCl_2-Na_2SiO_3-H_2O$ при 20° .

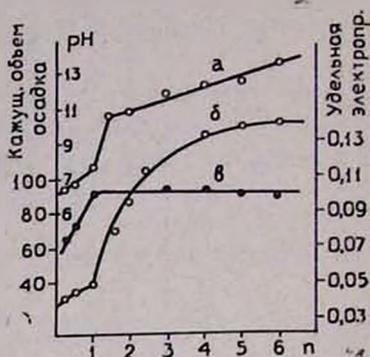


Рис. 2. а—зависимость рН фильтратов от n . б—зависимость удельной электропроводности фильтратов от n . в—зависимость кажущегося объема осадков от n .

Проведен термо- и рентгенографический, кристаллооптический анализы пятиводного гидротетрагидроксида бария. Сняты ИК спектры. Термограмма имеет эндотермический эффект при 80° , связанный с удалением воды, и экзотермический при 920° , по-видимому, связанный с перекристаллизацией (рис. 3). Гидротетрагидрооксид бария—кристаллический. Его

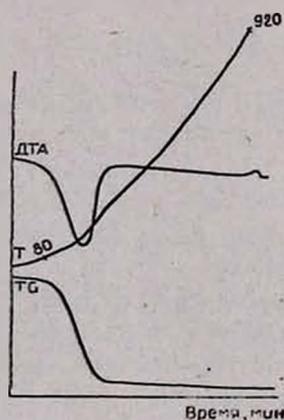


Рис. 3. Кривая нагревания гидротетрагидроксида бария.

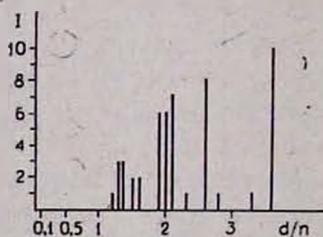


Рис. 4. Дебаеграмма гидротетрагидроксида бария.

рентгенографические данные приводятся на рис. 4. Кристаллооптический анализ показал, что величина призматических зерен приблизительно равно 87 мк , показатель преломления $N=1,579$. ИК спектры поглощения синтезированного силиката бария $BaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ рассматривали с учетом литературных данных [10—12]. Спектр исследуемого силиката (рис. 5а) содержит сложную группу, не менее чем из 3—4 частич-

но перекрывающихся сильных полос между $900\text{--}1160\text{ см}^{-1}$, отвечающих колебаниям ν_{as} SiOSi $\cdot \nu_{as}$ и ν_s OSiO ($1155, 1017, 1004, 940\text{ см}^{-1}$), и другую группу интенсивных полос ниже 550 см^{-1} , относящихся к деформационным колебаниям Si—O ($470, 420\text{ см}^{-1}$). В интервале частот $720\text{--}780\text{ см}^{-1}$ обнаруживается группа менее интенсивных полос. Их можно приписывать симметричным колебаниям мостиков Si—O—Si. Число максимумов и частоты колебаний ν_s SiOSi (773 и 727 см^{-1}) дают основание полагать, что анион представляет собой метасиликатную цепь, т. е. синтезирован гидрометасиликат бария $\text{BaSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

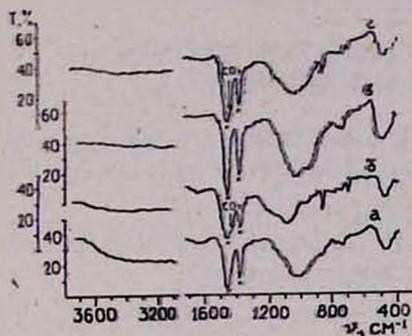


Рис. 5. ИК спектры метасиликата бария.

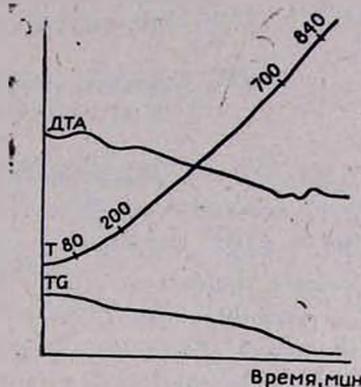


Рис. 6. Кривая нагрева высушенного на воздухе метасиликата бария.

Согласно литературным данным, кристаллы силиката бария $\text{BaSiO}_3 \cdot 5,3\text{H}_2\text{O}$ разлагаются в присутствии углекислого газа до BaCO_3 [7]. Нами также наблюдался процесс карбонизации метасиликата бария в присутствии углекислого газа воздуха. Так, свежеприготовленный, высушенный в вакууме гидрометасиликат бария содержит $0,3\text{--}0,4\%$ CO_2 , а высушенный на воздухе за $72\text{--}92\text{ ч}$ — $14,5\text{--}15,8\%$. Заключение о карбонизации силиката бария было сделано на основании не только химического, но и термического и кристаллооптического анализов, а также посредством изучения ИК спектров.

Кристаллооптический анализ высушенного на воздухе метасиликата бария показал наличие двух фаз, одна из них представлена призматическими зернами, показатель преломления $N=1,579$, а вторая—бесцветными точечными зернами, $N=1,498$. Второй фазы больше 10% .

Термограмма высушенного на воздухе метасиликата бария имеет новый эндотермический эффект при 700° , связанный с удалением CO_2 ; наблюдаются потери веса на кривой TG. Термограмма свежеприготовленного силиката бария такого эффекта не имеет (рис. 6).

Исследование ИК спектров высушенного на воздухе метасиликата бария показывает, что, кроме ожидаемых, в спектре присутствуют также полосы поглощения анионов CO_3^{2-} карбоната бария ($1454, 861, 697\text{ см}^{-1}$).

Отметим, что в спектрах *a* и *б* наблюдаются полосы поглощения молекулы воды (узкий интервал спектра $1620-1660 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ и широкий интервал— 3670 см^{-1} и ниже $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$). В пользу того, что в области валентных колебаний молекулы воды нет другой прикрывающей полосы, отвечающей валентным колебаниям гидроксильных групп других веществ, говорит тот факт, что спектры чистого и карбонизированного метасиликата бария, высушенного до 250° (рис. 5 в, г), в этой области не содержат ни одной полосы.

$\text{BaCl}_2-\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{H}_2\text{O}$ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ 20°C -ՈՒՄ

Վ. Դ. ԳԱԼՍՏՅԱՆ, Է. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ս. Ա. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ,
Ֆ. Ս. ՇԱԿՆԱԶԱՐՅԱՆ և Ն. Օ. ԶՈՒԼՈՒՄԻԱՆ

Լուծելիություն, ֆիլտրատների pH-ի, տեսակարար էլեկտրահաղորդականության, նստվածքների թվացող ծավալների որոշման մեթոդներով ուսումնասիրված է $\text{BaCl}_2-\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{H}_2\text{O}$ համակարգը 20°C -ում:

Ցույց է տրված, որ $\text{SiO}_3^{-2}/\text{Ba}^{+2} = 1$ հարաբերության դեպքում առաջանում է բարիումի հիդրոմեթասիլիկատը՝ $\text{BaSiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:

Ստացված միացությունը ուսումնասիրված է թերմոդրաֆիկ, բյուրեղաօպտիկ, ռենտգենոգրաֆիկ մեթոդներով, հանված է ինֆրակարմիր սպեկտրը:

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

V. D. GALSTIAN, E. B. OGANESSIAN, S. A. GRIGORIAN,
F. S. SHAKHNAZARIAN and N. O. ZULUMIAN

The title system has been investigated at 20°C by methods of physical and chemical analyses. The solubility curves, the pH of the filtrates, the specific electrical conductivity and the apparent volume the precipitate depending on the $\text{SiO}_3^{-2}/\text{Ba}^{+2}$ ratio in the initial mixture have been evaluated. It has been shown that barium hydrometasilicate ($\text{BaSiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) is formed when this ratio is equal to 1. The latter compound has been investigated crystallographically, roentgenographically, thermographically and spectroscopically.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Eskola, Am. J. Si, (5) 4, 345 (1922).
2. W. Jander, J. Wuhler, Z. anorg. chem., 226, 225 (1936).
3. G. Grube, R. Trucksess, Z. anorg. chem., 203, 78 (1931).
4. Э. Келлер, В. Б. Глушкова, ЖНХ, 1, 2283 (1956).
5. Н. Функ, Z. anorg. chem., 296, 46 (1958).
6. И. П. Кондратьева, ЖНХ, 11, 2207 (1966).
7. H. Liebsch, K. Dornberger-Schiff, Acta crystallogr., 11, 371—372 (1958).

8. М. Г. Манвелян, А. С. Саркисян, Г. М. Сагателян, Изв. АН Арм. ССР, 14, 425 (1961).
9. Г. Г. Бабалян, Э. Б. Оганесян, В. Д. Галстян, И. М. Юзбашян, Арм. хим. ж., 22, 586 (1969).
10. Н. Моспке, Mineral-spektren, Akad-Verleg, Berlin, 1962.
11. Н. Моспке, Mineral-spektren, Akad-Verleg, Berlin, 1966.

Армянский химический журнал, том 35, 1982, № 1, стр. 27–31

УДК 546.92+543.25+688.8

ОСНОВНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ КАК АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ

IV. АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ ТЕТРАМЕТИЛТИОНИНОМ

Е. Н. ОВСЕПЯН, Г. Н. ШАПОШНИКОВА и ЧАН КИМ ТЬЕН

Ереванский государственный университет

Поступило 11 XII 1980

Исследовано взаимодействие платины (IV) с тетраметилтионином (ТМТ). Найдены оптимальные условия амперометрического определения. На фоне 0,1 н NaCl и 0,1 н H₂SO₄ возможно определение $1,2 \cdot 10^{-3}$ — $4 \cdot 10^{-5}$ М растворов платины (IV). Определено стехиометрическое отношение платины к тетраметилтионину, равное 1 : 2. Изучено влияние посторонних ионов и разработана методика амперометрического определения платины.

Рис. 3, табл. 2, библиографических ссылок 8.

Работы, посвященные амперометрическому определению платины, основаны на реакциях окисления-восстановления. Для восстановления платины (IV) предложены йодид калия и тиокарбамид [1—4], окисление платины (II) проводят сульфатом церия [5, 6] и перманганатом калия [7]. Однако в них не представлены реакции осадкообразования. Между тем известен целый ряд соединений, называемых «твердофазными», которые образуются при взаимодействии анионных комплексов с органическими основными красителями.

Данная работа посвящена изучению взаимодействия галогенидных комплексов платины (IV) с основным красителем триазинового ряда—тетраметилтионином (ТМТ).

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Исследование взаимодействия галогенидных комплексов платины (IV) с ТМТ проводили на собранной амперометрической установке. В качестве индикаторного электрода был применен платиновый микроэлектрод, электрод сравнения—ртуть-ртутьхлоридный. Раствор платины готовили растворением в царской водке определенного количества «х.ч.»