

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.11/12

ПОЛУЧЕНИЕ ЦИНКОСИЛИКАТА НАТРИЯ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ РАСТВОРОВ ХЛОРИСТОГО  
ЦИНКА И СИЛИКАТА НАТРИЯ В ПРИСУТСТВИИ  
ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

Э. А. САЯМЯН, Дж. П. ЕГИАЗАРЯН, Т. И. КАРАПЕТЯН и Г. Т. МИРЗОЯН

Институт общей и неорганической химии  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 V 1986

Показано, что при взаимодействии эквимольных растворов хлористого цинка и силиката натрия в присутствии гидроксида натрия в концентрационном интервале 0,75—1,25 моль/л (по  $\text{Na}_2\text{O}$ ) при  $90^\circ$  образуются осадки состава  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  кристаллической структуры.

Приведенные кристаллооптические, термографические, рентгенографические и ИК спектроскопические исследования твердых фаз подтвердили их индивидуальность.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 12.

Реакции осаждения ионов поливалентных металлов силикатными анионами в водной среде широко исследованы [1—3, 5]. При этом большинство силикатов получают аморфной структуры [2, 3, 5]. Осадки силикатов кристаллической структуры можно получить нагреванием аморфных осадков под маточным раствором [4].

Известно, что при взаимодействии эквимолекулярных растворов хлористого цинка и силиката натрия образуется аморфный осадок [2, 5]. Предполагая, что при избытке щелочи это взаимодействие может привести к образованию кристаллических продуктов—натриевых цинк-силикатов, мы провели исследование взаимодействия хлористого цинка с силикатом натрия в избытке щелочи при постоянном соотношении компонентов  $\frac{\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2}{\text{ZnCl}_2} = 1$ .

При этом мы исходили из тех соображений, что избыток  $\text{NaOH}$  должен оказывать деполимеризующее действие на высокомолекулярные формы силикатных анионов в растворе, и одновременно вызывать деполимеризацию ионов цинка, которые в щелочных растворах в силу амфотерности проявляют тенденцию к образованию простых анионных форм типа  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  (цинкатных анионов). Взаимодействие анионных форм цинка с силикат-анионами может привести к образованию смешанных цинк-силикатных анионов, натриевые производные которых могут давать кристаллические соединения [6—8].

Для исследования были приготовлены одномолярный раствор хлористого цинка, щелочно-силикатный раствор с кремневым модулем  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2$  и растворы гидроксида натрия от одно- до четырехмолярного.

Методика исследования состояла в следующем: к постоянному количеству раствора хлористого цинка и щелочно-силикатного раствора (объемом по 25 мл каждый) добавлялось по 25 мл раствора гидроксида натрия. Цилиндры, куда вносилась смесь, встряхивались, объем смеси в них доводился до 100 мл, затем цилиндры герметично закрывались и термостатировались при 90° с периодическим перемешиванием. По истечении 20 суток система достигала динамического равновесия по постоянству химического состава жидкой фазы.

После установления равновесия твердые фазы отделялись от жидкой фильтрованием, затем влажные осадки заворачивались в плотную ткань, отжимались под прессом досуха и анализировались на соответствующие компоненты:  $ZnO$ ,  $SiO_2$ ,  $Na_2O$  [9, 10].

Составы твердых фаз рассчитывались по разности между данными химических анализов исходных растворов и равновесных жидких фаз (МОК). Как видно из составов жидких фаз (табл.), при отношении исходных растворов = 1 в присутствии гидроксида натрия образуются химические соединения состава  $Na_2O \cdot ZnO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$  ( $n=1-2$ ).

Твердые фазы подвергались кристаллооптическому, рентгенографическому, ИК спектроскопическому и термогравиметрическому анализам. Кристаллооптическое исследование твердой фазы состава  $Na_2ZnSiO_4 \cdot H_2O$  показало, что исследуемый образец представляет собой агрегатизированный кристалл с показателем преломления  $n_{ср} = 1,519$ . Соединение кристаллизуется в кубической сингонии.

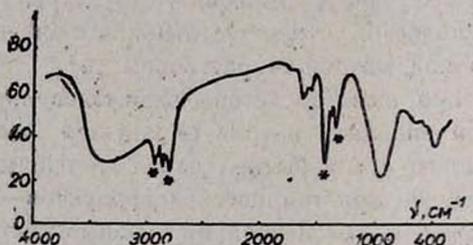


Рис. 1. ИК спектр  $Na_2ZnSiO_4 \cdot H_2O$ .

ИК спектр этого соединения характеризуется наличием следующих полос поглощения: 2800—3500  $см^{-1}$ , характерная для валентных ОН колебаний молекул воды, связанной сильной водородной связью; острая полоса с частотой 1410  $см^{-1}$ , предположительно относится к деформационным колебаниям SiOH связей, сильная полоса при 1000  $см^{-1}$ , характерная для изолированных  $SiO_4$  групп, полоса с частотой 520  $см^{-1}$ , соответствующая деформационным колебаниям углов OSiO в тетраэдре  $SiO_4$  (рис. 1) [11].

Индивидуальность указанного соединения подтверждается рентгенографическим исследованием (рис. 2) [12]. На рис. 3 приведена дериватограмма  $Na_2ZnSiO_4 \cdot H_2O$ , высушенного при 110°. На кривой ДТА имеются один эндотермический эффект в области 270—290° и два экзотермических эффекта в областях 550—600° и 740—780°.

Таблица

Влияние концентрации NaOH на процесс взаимодействия хлористого цинка с силикатом натрия.  
Молярное отношение  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 : \text{ZnCl}_2 = 1$

Состав исходной смеси, моль/л			Состав равновесного раствора над осадком					Переход в твердую фазу					Состав твердой фазы
SiO <sub>2</sub>	ZnO	Na <sub>2</sub> O	моль/л			г/л		моль/л			(n')	(n'')	
			SiO <sub>2</sub>	ZnO	Na <sub>2</sub> O	Zn <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	SiO <sub>2</sub>	ZnO	Na <sub>2</sub> O	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{ZnO}}$	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{ZnO}}$	
0,5	0,25	0,50	0,12	0,01	0,28	0,64	12,88	0,38	0,24	0,22	0,92	1,60	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,9\text{ZnO} \cdot 1,6\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
0,5	0,25	0,62	0,20	0,01	0,37	0,64	17,02	0,30	0,24	0,25	1,04	1,25	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{ZnO} \cdot 1,25\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
0,5	0,25	0,75	0,27	0,02	0,51	1,28	23,92	0,23	0,23	0,24	1,04	1,00	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
0,5	0,25	0,87	0,27	0,02	0,63	1,28	28,98	0,23	0,22	0,24	1,07	1,01	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
0,5	0,25	1,00	0,28	0,03	0,70	1,96	32,23	0,21	0,22	0,23	1,04	0,97	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
0,5	0,25	1,12	0,29	0,04	0,89	2,56	41,20	0,21	0,21	0,23	1,09	1,01	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
0,5	0,25	1,25	0,29	0,05	1,03	3,27	47,38	0,21	0,20	0,22	1,10	1,05	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ( $x=1-2$ )

Эндотермический эффект соответствует удалению воды, полная дегидратация образца наступает при 480°. Первый экзотермический эффект предположительно следует отнести к перестройке структуры, второй же соответствует плавлению образца (рис. 3). Как видно из составов жидких фаз (табл.), при отношении исходных растворов = 1 в присутствии гидроксида натрия образуются химические соединения состава  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1-2$ ).

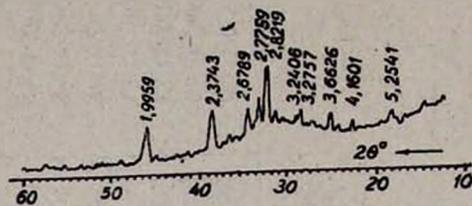


Рис. 2. Дифрактограмма  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

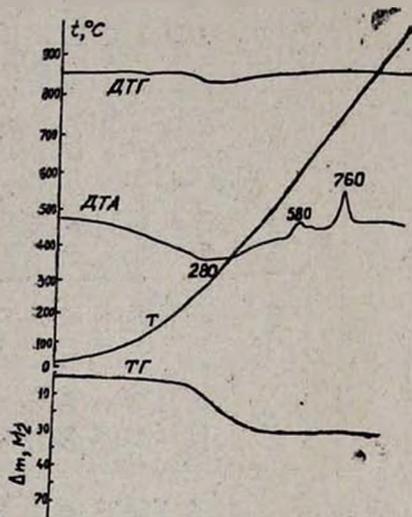


Рис. 3. Дериватограмма  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

**ՆԱՏՐՈՒՄԻ ԳԻՆԿԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԳԻՆԿԻ ՔԼՈՐԻԴԻ ԵՎ ՆԱՏՐՈՒՄԻ ՍԻԼԻԿԱՏԻ ԼՈՒՍՈՒՅՑՆԵՐԻ ՓՈՆԱԶԳԻՑՈՒԹՅԱՄԲ ՆԱՏՐՈՒՄԻ ՉԻԴՐՈՔՍԻԴԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ**

Է. Ա. ՍԱՅԱՄՅԱՆ, Զ. Գ. ԵՂԻՍՋԱՐՅԱՆ, Տ. Ի. ԿԱՐԱՊԵՅՅԱՆ և Գ. Տ. ՄԻՐՋՈՅԱՆ

«Բաղադրությունների մնացորդային» մեթոդով ուսումնասիրված է հիմնային լուծույթների ազդեցությունը  $\text{ZnCl}_2 - \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$  փոխազդեցության վրա 90°-ում:

Ցույց է տրված, որ  $\text{ZnCl}_2$ -ի և  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  էկվիմոլային լուծույթների փոխազդեցության ժամանակ նատրիումի հիդրօքսիդի առկայությամբ առաջանում է  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  բաղադրության նստվածք, որն ունի բյուրեղական կառուցվածք: Կատարված է ստացված նոր նյութի բյուրեղաօպտիկական, թերմոգրավիմետրիական, ռենտգենոգրաֆիական և իկ-պեկտրոսկոպիական ուսումնասիրություններ:

# A STUDY OF INTERACTION IN $ZnCl_2-Na_2O \cdot SiO_2-NaOH-H_2O$ SYSTEM

E. A. SAYAMIAN, J. P. EGHIAZARIAN, T. J. KARAPETIAN  
and G. T. MIRZOYAN

By the method of "residual concentrations" the influence of alkaline solutions, particularly NaOH, on the character of interaction in  $ZnCl_2-Na_2O \cdot SiO_2-NaOH-H_2O$  system at 90°C has been studied,

It has been shown that on interaction of equimolecular solution of  $ZnCl_2$  and sodium silicate in the presence of 0,75—1,25 mol/l concentration range of NaOH (in terms of  $Na_2O$ )  $Na_2Zn + SiO_4 \cdot nH_2O$  precipitate with crystalline structure forms.

Crystalloptical, thermogravimetical, X-ray and IR-spectral analysis of the synthesised materials have been carried out.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Айлер Р. — Химия кремнезема. М., Мир, 1982, т. 1, 223 с.
2. Егиазарян Дж. П. — Синтез высококремнеземистых гидратированных силикатов Ca, Mg и Zn из различного кремнийсодержащего сырья и их применение. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. М., ИОНХ АН СССР, 1985.
3. Мартиросян Г. Г., Григорян Г. О., Манвелян М. Г. — ЖПХ, 1966, т. 39, с. 266.
4. Белов И. В., Молчанов В. С., Приходько Н. С. — В тр. Пятое совещание по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. М., 1958, АН СССР, с. 38.
5. Бабаян Г. Г., Галстян В. Д., Оганесян Э. Б. — Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 2, с. 117.
6. Dyer Alan, Mehta Bharti J. — J. Chem. Res. Pt. S. Synop. 1982, № 3.
7. Белов И. В. — Очерки по структурной минералогии. Мюн. сб., 1953, №7, с. 3.
8. Белов И. В. — Очерки по структурной минералогии. Мюн. сб., 1961, № 15, с. 5.
9. Пономарев И. — Методы химического анализа силикатных карбонатных пород. М., АН СССР, 1961, 413 с.
10. Пришибил Р. — Комплексоны в химическом анализе. М., ИЛ, 1960, 553 с.
11. Лазарев В. И. — Колебательные спектры и строение силикатов. М., Наука, 1968, 163 с.
12. Михеев В. И. — Рентгенометрический определитель минералов. М., Госгеониздат, 1957, 867 с.