

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.862;65;541.8.

СИНТЕЗ ГИДРОАЛЮМОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ И БАРИЯ
 ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
 $KAlO_2 + K_2SiO_3$ с $BaCl_2$ и $CaCl_2$

Э. Б. ОГАНЕСЯН, В. Д. ГАЛСТЯН, С. А. ГРИГОРЯН, Ф. С. ШАХНАЗАРЯН,
 А. Е. ГРИГОРЯН и Ж. С. ПЕТРОСЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 III 1986

Методами растворимости, измерением рН, удельной электропроводности фильтратов выяснены условия образования и состав гидроалюмосиликатов кальция и бария, синтезированных взаимодействием водных растворов алюмината и метасиликата калия с хлоридами кальция и бария.

При мольных соотношениях $CaCl_2/KAlO_2 + K_2SiO_3 = 2$; $BaCl_2/KAlO_2 + K_2SiO_3 = \frac{1}{2}$ и выше образуются гидроалюмосиликаты кальция и бария составов: $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$; $2BaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$.

С помощью химического, кристаллооптического, ИК спектроскопического, рентгенографического, термографического анализов изучены синтезированные гидроалюмосиликаты кальция, бария.

Рис. 6, табл. 2, библиографических ссылок 5.

Баррер и Денни в гидротермальных условиях синтезировали цеолиты, содержащие в качестве катиона кальций [1]; Коизуми и Рой — кальцийалюмосиликатные цеолиты [2]; Баррер и Маршал получили 4 синтетических бариевых цеолита из гидратированных гелей $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2$, в которых n менялось от 1 до 9 [3].

В литературе отсутствуют данные по синтезу гидроалюмосиликатов кальция и бария взаимодействием водных растворов $KAlO_2 + K_2SiO_3$ с $BaCl_2$ и $CaCl_2$.

Экспериментальная часть

Методами растворимости, измерением рН, удельной электропроводности фильтратов изучены системы $KAlO_2 - K_2SiO_3 - CaCl_2 - H_2O$ и $KAlO_2 - K_2SiO_3 - BaCl_2 - H_2O$ при постоянной концентрации исходных растворов $KAlO_2 + K_2SiO_3$. Изучалось влияние соотношения и концентрации реагентов на состав твердых фаз. В качестве исходных соединений взяты алюминат и метасиликат калия, приготовленные нами, $CaCl_2 \cdot 4H_2O$ и $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ марки «ч. д. а.».

Методика эксперимента приведена в работе [4]. После равновесия системы осадки и фильтраты подвергались физико-химическому анализу. Al_2O_3 , SiO_2 , BaO осаждались соответственно аммиаком, соляной кислотой и серной кислотой, а CaO определялся трилоном Б.

Таблица 1

Взаимодействие в системе $KAlO_2-K_2SiO_3-CaCl_2-H_2O$ при постоянной концентрации $KAlO_2 + K_2SiO_3$ в исходном растворе

Молярное отношение исходных компонентов $CaO/Al_2O_3 + SiO_2$	Исходный раствор, г/л			Фильтрат, г/л			Удельная электр. фильтрата, $Om^{-1} \cdot cm^{-1}$	рН фильт.	Осадок, %				Расчетный состав осадка
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃			CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	влаж-ность	
0,2	0,70	1,87	3,18	не обн.	не обн.	не обн.	0,0126	13,01	2,4	8,6	2,1	86,9	$0,33CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$
0,5	1,75	1,87	3,18	.	.	.	0,028	13,02	6,3	9,7	3,6	80,6	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$
1,0	3,50	1,87	3,18	.	.	.	0,026	12,60	6,5	5,7	2,0	83,0	$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$
1,5	5,25	1,87	3,18	.	.	.	0,023	12,39	7,8	4,1	3,0	83,1	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$
2,0	7,0	1,87	3,18	.	.	.	0,020	9,84	7,5	2,95	1,9	87,6	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$
3,0	10,50	1,87	3,18	3,55	.	.	0,027	9,4	7,4	2,75	1,60	88,15	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$
4,0	14,0	1,87	3,18	7,2	.	.	0,036	8,87	10,0	4,8	2,6	82,6	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$
5,0	15,75	1,87	3,18	12,55	.	.	0,037	8,86	9,3	5,0	3,1	82,1	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$
6,0	21,0	1,87	3,18	14,1	.	.	0,052	7,59	8,7	4,24	2,58	84,6	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$
8,0	28,0	1,87	3,18	21,2	.	.	0,062	7,41	8,5	3,2	2,3	85,6	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$
9,0	31,5	1,87	3,18	27,3	.	.	0,071	7,18	9,0	3,55	2,28	84,6	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$
12,0	42,0	1,87	3,18	35,2	.	.	0,086	7,13	14,1	6,1	4,0	76,0	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$
16,0	56,0	1,87	3,18	48,9	.	.	0,118	7,05	11,0	4,3	2,38	81,9	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$
20,0	70,0	1,87	3,18	63,1	.	.	0,131	7,23	12,1	5,1	2,7	80,2	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$

Таблица

Взаимодействие в системе $KAlO_2-K_2SiO_3-BaCl_2-H_2O$ при постоянной концентрации $KAlO_2 + K_2SiO_3$ в исходном растворе

Молярное отношение исходных компонентов $BaO/Al_2O_3+SiO_2$	Исходный раствор, г/л			Фильтрат, г/л			Удельная электр. фильтрата, $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$	рН фильт.	Осадок, %				Расчетный состав осадка
	BaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	BaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃			BaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	влажн. по разн.	
0,1	0,95	1,87	3,12	не обн.	не обн.	не обн.	0,062	13,5	—	—	—	—	0,2BaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ · nH ₂ O
0,25	2,40	1,87	3,12	.	.	.	0,063	12,8	8,9	5,3	9,8	76,0	0,5BaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ · nH ₂ O
0,5	4,78	1,87	3,12	.	*	.	0,073	12,4	16,4	6,7	10,1	67,5	BaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ · nH ₂ O
0,75	7,2	1,87	3,12	.	.	.	0,082	12,2	20,5	6,3	9,3	63,9	1,5BaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ · nH ₂ O
1,0	9,57	1,87	3,12	.	.	.	0,067	11,8	17,9	3,1	6,2	72,7	2BaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ · nH ₂ O
1,5	14,34	1,87	3,12	4,75	.	.	0,070	10,1	18,9	4,9	7,1	69,1	2BaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ · nH ₂ O
2,0	19,15	1,87	3,12	9,50	.	.	0,072	10,0	17,0	4,0	5,4	73,6	2BaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ · nH ₂ O
2,5	23,93	1,87	3,12	14,2	.	.	0,077	9,5	15,1	4,3	7,0	73,6	2BaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ · nH ₂ O
3,0	28,71	1,87	3,12	19,0	.	.	0,082	9,3	16,2	3,3	4,9	78,5	2BaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ · nH ₂ O
3,5	33,49	1,87	3,12	23,85	.	.	0,092	9,4	18,7	4,5	6,3	70,5	2BaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ · nH ₂ O
4,0	38,28	1,87	3,12	28,7	.	.	0,105	9,1	16,1	3,5	5,1	75,3	2BaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ · nH ₂ O
4,5	43,0	1,87	3,12	33,4	.	.	0,113	9,0	30,0	6,2	9,1	54,2	2BaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ · mH ₂ O

Согласно результатам химического анализа фильтратов и осадков (табл. 1, 2), составы твердой фазы при молярных соотношениях $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = 2$, $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = 1$ и выше можно представить соответственно формулами $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $2\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Составы твердых фаз рассчитаны методом «остаточной концентрации» [5]. Кривые зависимости растворимости, pH, удельной электропроводности от молярного соотношения исходных растворов также указывают на образование гидроалюмосиликатов кальция и бария (рис. 1, 2). По всем этим данным можно заключить, что в интервале молярных отношений $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = 2 \div 20$ и $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = 1 \div 4$ осаждаются соответственно гидроалюмосиликаты кальция и бария составов $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $2\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Проведены ИК спектроскопический, кристаллооптический, рентгенографический, термографический анализы вышеуказанных гидроалюмосиликатов кальция и бария. Результаты ИК спектроскопического исследования гидроалюмосиликатов кальция и бария показывают наличие в спектрах полос поглощения при $950\text{--}1250$ и $420\text{--}500 \text{ см}^{-1}$, приписываемых валентным и деформационным колебаниям Si, Al—O_4 . Кроме того, в спектрах присутствуют полосы поглощения при 1640 см^{-1} , отнесенные к деформационным колебаниям молекул воды.

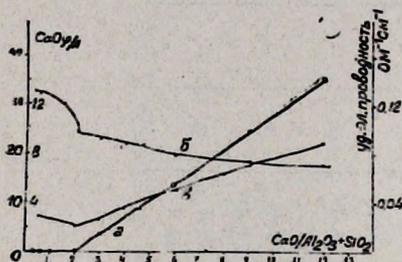


Рис. 1. Кривые зависимости растворимости (а), pH (б), уд. электропроводности (в) от молярного соотношения исходных компонентов $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$.

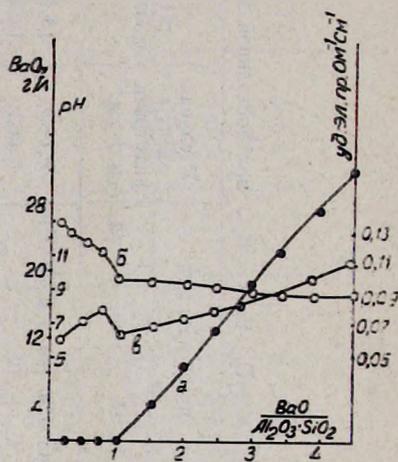


Рис. 2. Кривые зависимости растворимости (а), pH (б), уд. электропроводности (в) от молярного соотношения исходных компонентов $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$.

Несколько осадков из системы $\text{CaCl}_2\text{—KAlO}_2\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ высушивались при 100° и подвергались кристаллооптическому анализу. Это осадки сильно двупреломляющих кристаллов, которые составляют 30—40% поля, остальное поле более слабого преломления, $n_{\text{ср}} = 1,530$.

Гидроалюмосиликат бария представляет собой бесцветные, агрегированные кристаллы, местами призматической формы, а также неправильные: $n_{\text{ср}} = 1,536$. На рис. 3,4 представлены дифрактограммы гидроалюмосиликатов кальция и бария. На них видны пики с соответ-

ствующими межплоскостными расстояниями (d/a) для гидроалюмосиликатов кальция и бария.

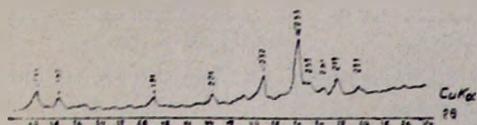


Рис. 3. Дифрактограмма гидроалюмосиликата кальция $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

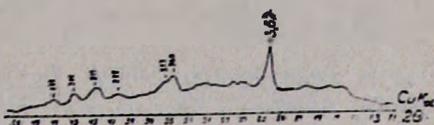


Рис. 4. Дифрактограмма гидроалюмосиликата бария $2\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Кривая дифференциального термического анализа гидроалюмосиликата бария $2\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ имеет один эндотермический эффект при 130° , связанный с удалением воды (рис. 5). Дериواتограмма (рис. 6) гидроалюмосиликата кальция $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ имеет два эндотермических и один экзотермический эффекты при 80 , 340 и 790° . Низкотемпературный эндотермический эффект при 80° связан с потерей воды, в то время как экзотермический эффект при 340° — с полиморфным превращением. При 790° происходит разрушение кристаллической решетки с образованием аморфной фазы.

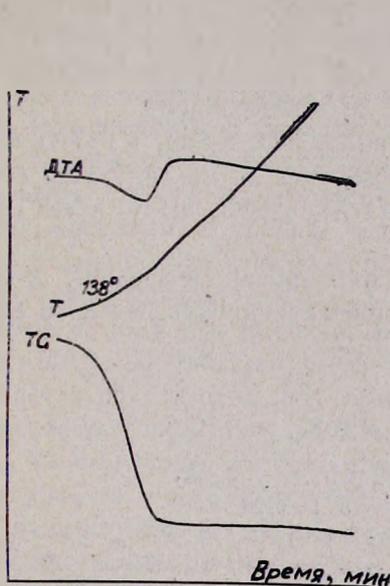


Рис. 5. Дериواتограмма гидроалюмосиликата бария $2\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

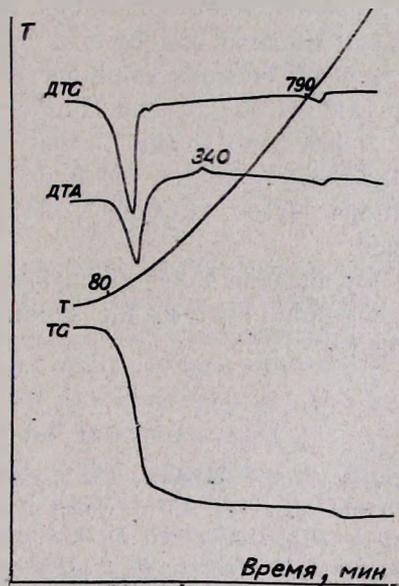


Рис. 6. Дериواتограмма гидроалюмосиликата кальция $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

ԿԱԼՅԻՈՒՄԻ ԵՎ ԲԱՐԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՈԱԼՅՈՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ.

$\text{KAlO}_2 + \text{K}_2\text{SiO}_3$ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐԻ BaCl_2

ԵՎ CaCl_2 ՀԵՏ ՓՈՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ

Է. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Վ. Դ. ԳԱԼՍՏՅԱՆ, Ս. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,

Յ. Ս. ՇԱՀԱԶԱՐՅԱՆ, Ա. Ե. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ժ. Ս. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

Լուծելիության, ֆիլտրատների pH-ի, տեսակարար էլեկտրահաղորդականության որոշման միջոցով ուսումնասիրված է կալցիումի և բարիումի հիդրո-

ալյումոսիլիկատների առաջացման պայմանները և որոշված են պինդ ֆազերի բաղադրությունները:

$$\text{Ցույց է տրված, որ } \frac{\text{CaCl}_2}{\text{KAlO}_2 + \text{K}_2\text{SiO}_3} = 2; \quad \frac{\text{BaCl}_2}{\text{KAlO}_2 + \text{K}_2\text{SiO}_3} = \frac{1}{2}$$

մոլյար հարաբերությունների ժամանակ առաջանում են կալցիումի և բարիումի հետևյալ հիդրոալյումոսիլիկատները՝ $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ և $2\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$:

Մինքեզված միացություններն ուսումնասիրված են ինֆրակարմիր, սպեկտրոսկոպիական, թերմոգրաֆիական, բյուրեղաօպտիկական և ռենտգենոգրաֆիական մեթոդներով:

SYNTHESIS OF CALCIUM AND BARIUM HYDROXYALUMOSILICATES BY INTERACTION OF AQUEOUS SOLUTIONS OF $\text{KAlO}_2 + \text{K}_2\text{SiO}_3$ AND $\text{CaCl}_2/\text{BaCl}_2$

E. B. OGANESSIAN, V. D. GALSTIAN, S. A. GRIGORIAN,
F. S. SHAKHAZARIAN, A. E. GRIGORIAN and Zh. S. PETROSSIAN

By the methods of pH and conductivity measurements and of solubility estimation the conditions of the formation as well as the composition of calcium and barium hydroxyalumosilicates synthesised by interaction of aqueous solutions of potassium aluminate and metasilicate with calcium and barium chlorides have been determined.

It has been shown that at molar ratio $[\text{CaCl}_2/\text{KAlO}_2 + \text{K}_2\text{SiO}_3 = 2;$ $\text{BaCl}_2/\text{KAlO}_2 + \text{K}_2\text{SiO}_3$ the hydroxyalumosilicates of the following compositions $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O};$ $2\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ have been formed.

By the methods of chemical, crystalloptical, R-spectral, X-ray, thermographic analysis the synthesised hydroxyalumosilicates have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Barrer R. M., Denny P. J. — J. Chem. Soc., 1961, v. 3, p. 983.
2. Koizumi M., Roy R. — J. Chem. Soc., 1953, v. 9, p. 4029.
3. Barrer R. M., Marshall D. J. — J. Chem. Soc., 1964, v. 7, p. 2296.
4. Бабаян Г. Г., Галстян В. Д., Оганесян Э. Б. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 2, с. 124.
5. Тинандев Н. В., Баусова И. В. — Химия редких элементов. М., Изд. АН СССР, 1955.