

INFLUENCE OF HEAT-TREATMENT TEMPERATURE AND PHASE COMPOSITION ON POROUS STRUCTURE OF PROCESSED SILICA

A. A. VARUZHANIAN and A. O. HOVHANNISSIAN

The porous structure of processed silica modifications has been studied by mercury pore-measuring method.

Dependences of pore sizes as well as their volumes distribution, in respect to their equivalent radiuses on conditions of the heat-treatment and phase composition have been determined. The interrelations between heat-treatment temperature, phase composition of processed silica as well as its general, loose and close porosity have been shown.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ботвинкин О. К., Запорожский А. И. — Кварцевое стекло. М., Стройиздат, 1965, с. 46.
2. Стрелов К. К. — Структура и свойства огнеупоров. М., Металлургия, 1972, с. 215.
3. Беркман А. С., Мельникова И. Г. — Пористая проникаемая керамика. Л., Стройиздат, 1969, с. 141.
4. Каплан Ф. С., Каляда Т. Л., Гаенко Н. С., Кортель А. А. — Огнеупоры, 1982, № 12, с. 49.

Армянский химический журнал, т. 42, № 8, стр. 491—496 (1989 г.)

УДК 661.862

О НЕКОТОРЫХ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЯХ ГИДРОКАНКРИНИТА

А. К. НАДЖАРЯН, К. Г. ГРИГОРЯН, С. О. БАРСЕГЯН и А. М. КАЗАНЧЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 III 1988

Исследовано влияние условий взаимодействия полевого шпата с раствором гидроксида натрия на структурные характеристики и состав образующегося гидроканкринита. Впервые показано, что при увеличении количества полевого шпата в исходной реакционной смеси и степени разложения минерала происходит увеличение параметров элементарной ячейки структуры образующегося гидроканкринита, что сопровождается увеличением молярных отношений $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ с одновременным уменьшением соотношения $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$. На основании полученных результатов сделаны выводы о кристаллохимических особенностях гидроканкринита.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылки 11.

Гидроканкринит представляет собой сложный каркасный гидроалюмосиликат натрия, в полостях и каналах структуры которого находятся катионы натрия, молекулы воды и OH-группы [1]. Благодаря особенностям строения гидроканкринит обладает характерными для цеолитов ионообменными свойствами [2], а также пьезоэлектрическими и другими ценными физическими свойствами [3], характер которых зависит от состава и структурных особенностей минерала.

Интерес исследователей к гидроканкриниту обусловлен также тем, что этот минерал образуется в значительных количествах при переработке алюмосиликатного сырья на глинозем и щелочно-силикатные продукты гидрощелочными методами [4—6].

В связи с этим исследованию гидроканкринита посвящен ряд работ [2—9], однако до настоящего времени кристаллохимические особенности указанного минерала выявлены в недостаточной степени. Так, в работе [7] получена разновидность гидроканкринита состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,4\text{SiO}_2 \cdot 0,6\text{NaOH} \cdot 0,9\text{H}_2\text{O}$. Менее кремнеземистые гидроканкриниты составов $3(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \cdot x\text{NaOH} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ получены в [8]. По мнению авторов этой работы, x и y являются переменными и, возможно, взаимозаменяемыми величинами. В отличие от указанных работ, в [6] состав полученной высококремнистой разновидности гидроканкринита выражен в виде $3(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \cdot 0,5\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. При такой форме выражения состава предполагается, что алюмокремнекислородный каркас структуры гидроканкринита характеризуется соотношением атомов Si:Al, равном 1, а избыточная часть кремния в виде силиката натрия находится в пустотах структуры минерала. При взаимодействии альбита с раствором NaOH получен гидроканкринит состава $1,3 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ [9].

В указанных исследованиях разновидности гидроканкринита получены в несодинаковых условиях и не приведены данные о влиянии условий синтеза и, особенно, состава исходной смеси на рентгенометрические характеристики и химический состав образующегося гидроканкринита, сопоставление которых могло в значительной мере расширить существующие представления о природе гидроканкринита.

В настоящей работе приводятся результаты исследования влияния изменений соотношения раствора гидроксида натрия концентрации 230 г/л Na_2O и полевого шпата состава $0,95\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5,95\text{SiO}_2$ в исходной реакционной смеси (Ж:Т) от 3 до 8; температур 160—200° и продолжительности процесса 12 ч на структурные характеристики и состав образующегося гидроканкринита.

Опыты проводились по методике, описанной в [4]. Исследования твердых продуктов реакции методами рентгенографии и химического анализа, а также результаты анализа полученных растворов показали, что при взаимодействии щелочного раствора с полевым шпатом в изученных условиях образуется гидроканкринит (рис. 1), а избыточная часть диоксида кремния исходного материала переходит в раствор. При этом состав образующегося гидроканкринита постоянен и зависит от условий синтеза (табл.). Так, при температуре 200°, соотношении Ж:Т = 3 и продолжительности реакции 1 ч около 60% исходного полевого шпата разлагается с образованием гидроканкринита и при этом в раствор переходит 114 г/л SiO_2 . Полученный гидроканкринит имеет состав $1,16\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,17\text{SiO}_2 \cdot 1,4\text{H}_2\text{O}$. Расчет дифрактограммы показал, что элементарная ячейка гексагональной структуры гидроканкринита имеет размеры: $a = 12,682$; $c = 5,164 \pm 0,002 \text{ \AA}$.

При увеличении продолжительности процесса до 6,5 ч происходит увеличение степени разложения полевого шпата до 83—87%, в

результате чего концентрация перешедшего в раствор диоксида кремния достигает 160 г/л. Это приводит к увеличению молярных отношений $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ с одновременным уменьшением молярного отношения $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ в образующемся гидроканкрините до состава $1,24\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2,4\text{SiO}_2\cdot 1,32\text{H}_2\text{O}$.

Согласно данным рентгенометрического исследования, указанные изменения состава гидроканкринита приводят к увеличению размеров элементарной ячейки структуры минерала до $a = 12,791$; $c = 5,194 \pm 0,002 \text{ \AA}$ (рис. 2).

При уменьшении количества полевого шпата в исходной смеси до соотношения Ж:Т = 8 и постоянстве остальных условий опыта про-

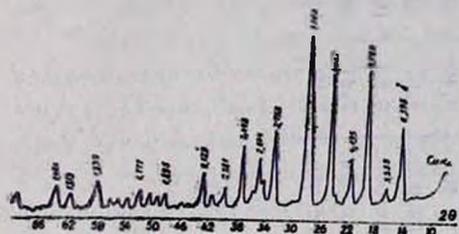


Рис. 1. Дифрактограмма полученного гидроканкринита.

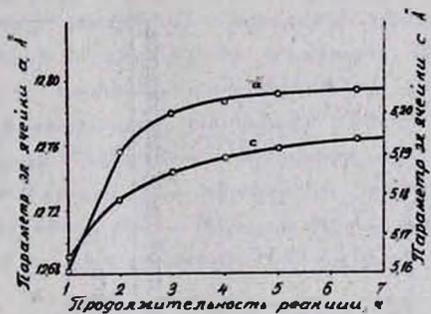


Рис. 2. Изменение параметров элементарной ячейки гидроканкринита, полученного при 200° и Ж:Т = 3.

исходит уменьшение количества перешедшего в раствор диоксида кремния до 78 г/л. Это приводит к уменьшению молярных отношений $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ с одновременным увеличением молярного отношения $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ в образующемся гидроканкрините до состава $1,16\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2,16\text{SiO}_2\cdot 1,35\text{H}_2\text{O}$. При этом размеры элементарной ячейки структуры гидроканкринита уменьшаются до $a = 12,733$; $c = 5,182 \pm 0,002 \text{ \AA}$.

Аналогичное воздействие на состав и структурные характеристики образующегося гидроканкринита оказывает понижение температуры гидротермального процесса. Так, при температуре реакции 160°, соотношении Ж:Т = 3 и продолжительности реакции 12 ч получается гидроканкринит состава $1,17\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2,18\text{SiO}_2\cdot 1,45\text{H}_2\text{O}$ с параметрами элементарной ячейки структуры $a = 12,712$; $c = 5,158 \pm 0,002 \text{ \AA}$.

Таким образом, впервые показано увеличение количества албита в исходной реакционной смеси при взаимодействии полевого шпата с раствором гидроксида натрия в гидротермальных условиях и степени его разложения, а следовательно, увеличение количества перешедшего из минерала в раствор диоксида кремния приводит к увеличению параметров элементарной ячейки структуры образующегося гидроканкринита, что сопровождается увеличением молярных отношений $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ с одновременным уменьшением отношения $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$. Эти результаты свидетельствуют о том, что увеличение молярного отношения $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ в гидроканкрините про-

Таблица

Химический анализ исходного альбита и полученных проб гидроканкринитов

Условия опыта			Результаты химического анализа, масс. %									Молярное соотношение		
темпера- тура, °С	продол- жительность, ч	соотно- шение Ж : Т	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ппп	Σ	SiO ₂	Na ₂ O	H ₂ O
												Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Исходный альбит			67,98	0,17	19,42	0,46	0,24	11,21	0,40	0,10	99,98	5,95	0,95	—
200	1	3	39,53	0,11	30,97	0,40	0,15	21,83	не обн.	7,65	100,64	2,17	1,16	1,40
200	6,5	3	41,54	0,12	29,42	0,50	сл.	22,17	не обн.	6,85	100,60	2,40	1,24	1,32
200	6,5	8	39,53	0,12	31,11	0,42	сл.	21,93	не обн.	7,41	100,52	2,16	1,16	1,35
160	12	3	39,46	0,13	30,77	0,39	0,12	21,88	не обн.	7,87	100,62	2,18	1,17	1,45

исходит не путем увеличения соотношения ионов Si:Al в каркасе структуры минерала, что характерно для цеолитов [10], а в результате внедрения соединения кремния в пустоты его структуры, поскольку замещение в каркасе ионов алюминия с радиусом 0,57 Å более мелкими ионами кремния с радиусом 0,39 Å [11] привело бы к уменьшению параметров элементарной ячейки структуры гидроканкринита, что не обнаружено в действительности.

ՀԻՊՐՈՒԱՆԿՐԻՆԻՏԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԲՅՈՒԲՆՂԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա. Կ. ՆԱԶԱՐԻԱՆ, Կ. Գ. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ, Ս. Հ. ԲԱՐՍԵԳԻԱՆ և Ա. Մ. ՂԱԶԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դաշտային շպատի նատրիումի հիդրօքսիդի լուծույթի հետ փոխհարաբերության պայմանների ազդեցությունը առաջացող հիդրոկանկրինիտի բյուրեղաքիմիական որոշ առանձնահատկությունների վրա:

Պարզված է, որ դաշտային շպատի քայքայման աստիճանի մեծացման դեպքում, երբ լուծույթում SiO_2 -ի քանակը համապատասխանաբար ավելանում է, ինչպես նաև ջերմաստիճանի բարձրացման և ռեակցիայի տևողության երկարացման դեպքում տեղի է ունենում $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ և $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$ մոլյար հարաբերությունների մեծացում և միաժամանակ $\text{H}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$ հարաբերության փոքրացում:

Քիմիական բաղադրության այդ պիոփոխությունները բերում են հիդրոկանկրինիտի կառուցվածքի էլեմենտար բջջի մեծացմանը, որը վկայում է սիլիցիումի միացություն ներդրմամբ միներալի խոռոչների մեջ:

SOME CRYSTALLOCHEMICAL PECULIARITIES OF HYDROCANCRRINITE

A. K. NAJARIAN, K. G. GRIGORIAN, S. H. BARSEGHIAN
and A. M. GHAZANJIAN

The influence of interaction conditions between feld spar and sodium hydroxide solution on composition and structural features of hydrocancrinite thus formed has been studied.

It has been shown that concentration increase of SiO_2 in the reaction zone results in the increase of $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratios as well as the decrease of $\text{H}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio and as an outcome the increase of parameters of elementary cells of hydrocancrinite structure takes place.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. — Породообразующие минералы. М., Мир, т. IV, 1966, с. 347.
2. Barrer R. M., Cole S. F., Vittger H. J. — J. Chem. Soc., Ser. „A“, 1970, № 9, p. 1523.
3. Копцик В. А., Кобяков И. Б. — Кристаллография, 1959, т. 4, вып. 2, с. 223.
4. Манвелян М. Г., Наджарян А. К. — Изв. АН АрмССР, ХН, 1963, т. 16, № 6, с. 590.
5. Китлер И. Н., Лайнер Ю. А. — Нефелины — комплексное сырье алюминиевой промышленности. М., Металлургиздат, 1962, с. 237.

6. Сажин В. С. — Новые гидрохимические способы получения глинозема. Киев, Наукова Думка, 1979, с. 45.
7. Barrer R. M., Folconer J. D. — *Proc. Roy Soc., Ser. "A", Matem. and Phys. Scien.* London, 1956, v. 236. № 1204, p. 227.
8. Торопов Н. А. — Физическая химия силикатов. М., ИЛ, 1956, с. 156.
9. Манвелян М. Г., Наджарян А. К. — *Ари. хим. ж.*, 1967, т. 20, № 11, с. 883.
10. Barrer R. M., Buttitude R. M., Kerr J. S. — *J. Chem. Soc., Ser. "A"*, 1959, № 4, p. 1521.
11. Бокий Г. В. — Кристаллохимия, Изд. МГУ, 1960, с. 164.

Армянский химический журнал, т. 42, № 8, стр. 496—505 (1989 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.461

СИНТЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

М. С. САРГСЯН, С. А. МКРТУМЯН и А. А. ГЕВОРКЯН
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 IX 1987

В работе впервые обобщены синтетические методы получения лимонной кислоты. Библ. ссылок 47.

Лимонная кислота находит широкое применение в различных областях народного хозяйства (фармакологии, пищевой промышленности и т. д.), а также служит исходным сырьем для получения итаконной кислоты [1, 2]. Круг областей применения лимонной кислоты довольно широк. Однако масштабы ее использования могли бы быть еще большими, если бы исходным соединением, из которого в настоящее время производится основное количество лимонной кислоты биохимическими методами, не являлось бы пищевое сырье. В связи с этим внимание многих химиков было обращено на разработку синтетических методов получения лимонной кислоты, основанных на применении доступного и дешевого химического сырья.

Первые попытки получения синтетической лимонной кислоты были предприняты Пекманом еще в начале века. Конденсацией диэтилового эфира шавелевой кислоты с этиловым эфиром бромуксусной кислоты в присутствии магния был получен триэтиловый эфир лимонной кислоты, который при гидролизе превращается в лимонную кислоту [3].

