

СИНТЕЗ ГИДРОСИЛИКАТОВ МНОГОЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ГИДРОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ,
КАЛЬЦИЙ-МАГНИЯ И БАРИЯ С РАСТВОРИМЫМИ СОЛЯМИ
МЕТАЛЛОВ

1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРОСИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ (CSH)
С ВОДНЫМ РАСТВОРОМ ХЛОРИДА МЕДИ

Г. О. ГРИГОРЯН, Г. А. АРУТЮНЯН, А. Г. БАГИНОВА и А. Б. МУРАДЯН

Институт общей и неорганической химии
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 28 III 1997

Изучено влияние температуры, продолжительности опыта, концентрации раствора хлорида меди, молярного соотношения исходных компонентов CuCl_2/CSH на процесс взаимодействия CSH с водным раствором CuCl_2 и на состав полученного продукта. Установлены оптимальные параметры синтеза, обеспечивающие 100% переход CuO из раствора в осадок и 97% — CaO в раствор.

Подтверждено получение $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Определена теплота образования $\text{CuSiO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$.

Рис. 3, табл. 4, библиограф. ссылок 21.

Синтез гидросиликатов обычно осуществляется взаимодействием щелочно-кремнеземистых растворов с водными растворами солей металлов [1-3]. Недостатками метода являются потери щелочи, которая в процессе синтеза превращается в соль, а также трудность отделения твердой фазы от жидкой. Поэтому нецелесообразно использовать этот метод при комплексной

переработке щелочных алюмосиликатов, т.к. в этом случае требуется регенерировать щелочь для возврата ее в цикл.

Нами предложен метод синтеза гидросиликатов многозарядных катионов путем взаимодействия гидросиликатов кальция, кальций-магния и бария с растворимыми солями металлов. Предложенный метод исключает потери гидроксидов натрия и калия [8] и позволяет получать гидросиликаты многозарядных катионов, представляющие интерес в производстве наполнителей для композиционных материалов на основе пластмасс и резины [9,19].

Установлено, что смешанные гидросиликаты, содержащие в своем составе оксиды кальция и меди, являются эффективными наполнителями для полиэфирных связующих, увеличивающих степень отверждения последних, а также жесткость, теплостойкость и термоокислительную стабильность материалов. Кроме того, смешанные метасиликаты ускоряют процесс отверждения полиэфирных смол в такой степени, что становится возможным использовать их в рецептурах взамен нефтената кобальта, являющегося в настоящее время традиционным ускорителем отверждения [9].

Показано, что применение гидрометасиликата меди в производстве изделий телевизионной техники позволяет улучшить ряд показателей, а именно: повысить влагостойкость и стабильность, улучшить диэлектрические характеристики, расширить номенклатуру изделий, поставляемых на экспорт в страны с влажным климатом [10].

Предложенный способ получения силикатов металлов с многозарядными катионами может быть использован при очистке производственных сточных вод, а также при синтезе люминофорных составов на базе гидрометасиликата кальция, бария и стронция при внесении активаторов и добавок в их состав. В данной работе приводятся результаты исследований, полученных при взаимодействии хорошо диссоциированных растворов солей с CSH на примере раствора CuCl_2 .

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В исследованиях был использован CSH, содержащий (масс.%): CaO — 39,2; SiO_2 — 39,59; CO_2 — 6,0; ппп — 17,4.

ДТА, проведенный на дериватографе "Q-1500 Д" фирмы MOM, показал, что при нагревании CSH теряет воду в три стадии. Из общего количества воды 7,65% адсорбированной влаги теряется до 300°, 5,35% воды, находящейся между слоями CSH — до 700°, 4,4% конституционной воды при более высоких температурах (до 900°).

На основе рентгенографического анализа образцов CSH, выдержанных при температурах 500, 600, 700 и 900°, установлено, что удаление воды из гидросиликата при нагреве до 700° не приводит к резкому изменению рентгенограммы силиката. На рентгенограмме сохраняется характерная для CSH линия с $d/n=3,02 \text{ \AA}$, однако ее интенсивность уменьшается, линии с $d/n=3,82$; 2,27; 2,02 $\text{\AA}$ исчезают, кроме того, появляется ряд новых линий с межплоскостными расстояниями $d/n=4,81$; 2,61; 1,78 и 1,67 $\text{\AA}$. С целью установления химической активности CSH изучалось взаимодействие выдержанного при 100, 250, 500, 600 и 900° гидросиликата кальция с водным раствором хлорида железа (III) с концентрацией 80 г/л, при температуре 50°, в течение 1 ч и соотношении $\text{CaSiO}_3/\text{FeCl}_3=0,9$. Результаты опытов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость степени перехода CaO в раствор и Fe_2O_3 из раствора в осадок от температуры сушки CSH

Температура сушки и обжига, °C	Содержание воды в CSH после сушки и обжига, масс.%	Степень перехода, масс.%	
		CaO из CSH в р-ор	Fe_2O_3 из р-ра в осадок
100	10,38	100,0	100
250	4,45	83,8	100
500	0,90	77,3	100
600	0,00	81,1	100
900	0,00	0,0	100

Как следует из таблицы, даже после практически полного удаления воды (600°) силикат кальция не теряет реакционную способность. Из раствора Fe_2O_3 полностью переходит в осадок, однако переход CaO из осадка в раствор снижается до 81,1%. Замедление скорости перехода CaO в раствор объясняется уплотнением структуры силиката при сушке и обжиге. Силикат

теряет реакционную способность в процессе обжига при 900°, когда происходит модификационный переход — разрушение кристаллической структуры и образование воластонита. Исходя из изложенного в опытах был использован CSH, выдержанный при температурах 100-200°. Для определения произведения активности $\alpha\text{Ca}^{2+} \cdot \alpha\text{SiO}_3^{2-}$, в реакторе перемешивалась приготовленная из дистиллированной воды и CSH пульпа с масс. отношением Ж:Т=100:1. Через определенные промежутки времени в фильтрате определялось содержание Ca^{2+} , SiO_3^{2-} и pH раствора. Ион кальция определялся комплексометрическим, а ион SiO_3^{2-} — колориметрическим методами [11, 13]. Результаты опытов приведены в табл.2.

Таблица 2

Концентрация Ca^{2+} , SiO_3^{2-} и pH фильтрата

Продолжительность, ч	pH	$[\text{Ca}^{2+}]$ мг-ион/л·10 ⁻⁴	$[\text{SiO}_3^{2-}]$ мг-ион/л·10 ⁻⁴	$\text{Pr} = \alpha\text{Ca}^{2+} \cdot \alpha\text{SiO}_3^{2-} \cdot 10^{-7}$
0,08	9,80	3,00	5,40	1,62
0,30	10,00	4,00	4,80	1,72
1,00	10,10	4,50	5,10	2,29
72,00	10,25	6,50	6,00	3,90
144,00	10,65	7,12	7,20	5,12

Как следует из данных, приведенных в таблице, с увеличением продолжительности перемещения происходит постепенное насыщение раствора и произведение активности увеличивается с $1,62 \cdot 10^{-7}$ до $5,12 \cdot 10^{-7}$ за 144 ч.

В табл.3 приведены значения pH фильтрата и осадка (Ж:Т=10:1) гидросиликата, полученного при взаимодействии CSH с раствором CuCl_2 (концентрация 50 г/л, pH=5,65) при температуре 50°, продолжительности перемешивания 30 мин и соотношении CSH/ CuCl_2 от 1 до 0,1.

Как следует из значений pH табл.3, при соотношении CSH/ CuCl_2 =1,0÷0,1 среда в реакционной зоне щелочная.

Так как процесс взаимодействия CSH с растворами многозарядных катионов происходит в основном в щелочной среде, не исключено, что в определенных условиях скорость осаждения гидроксида может опережать скорость образования гидросиликата. Поэтому для выявления механизма взаимодействия

гидросиликатов катионов второй группы с хлоридами многозарядных металлов необходимо провести исследования с водными растворами солей как диссоциированных полностью, так и частично, например, с $PbCl_2$ [12].

Таблица 3

Значения pH фильтрата и осадка

Соотношение $CSH/CuCl_2$	pH фильтрата	pH осадка при Ж:Т=10:1
1,0	7,40	7,70
0,8	7,70	8,30
0,6	8,20	8,80
0,4	8,75	9,25
0,2	9,40	9,70
0,1	9,75	9,90
CSH	11,45	11,30

Опыты проводились в реакторе, снабженном пропеллерной мешалкой и обратным холодильником, а при работе с растворами $MnCl_2$ и $CdCl_2$ — в автоклаве емкостью 0,5 л, снабженном мешалкой и электроподогревом. Во избежание прилипания реакционной смеси к стенкам реактора в реактор сначала подавалась пульпа гидросиликата кальция при Ж:Т=4:1, и после подогрева пульпы до требуемой температуры, постепенно подавался подогретый раствор солей. Опыты проводились при температурах 25-180°, различных соотношениях CSH и соли с продолжительностью от одной до 180 мин. Концентрация соли менялась от 2,5 до 150 г/л. Для составления материального баланса опыта после реакции полученная пульпа фильтровалась и промывалась на воронке Бюхнера. Проводился химический анализ фильтрата, промывных вод, а также осадка до и после промывки. В исследованиях были использованы соли марки "ч.д.а.". Содержание окислов катионов определялось комплексометрическим методом [13,14].

С целью установления зависимости степени перехода CuO из раствора в осадок и CaO из гидрометасиликата в раствор от продолжительности и температуры опыта исследования проводились при температурах 20, 40 60° и продолжительности от 1 до 180 мин. Концентрация раствора $CuCl_2$ составляла 50 г/л, соотношение $CuCl_2/CSH=1,1$. Скорость процесса контролировалась изменением концентрации CuO и CaO в растворе

(рис.1,2). Как следует из полученных результатов, при температурах 40 и 80° CuO практически полностью переходит из раствора в осадок в течение 5 мин, а при температуре 20° и продолжительности опыта 180 мин такой результат не достигается (рис.1).

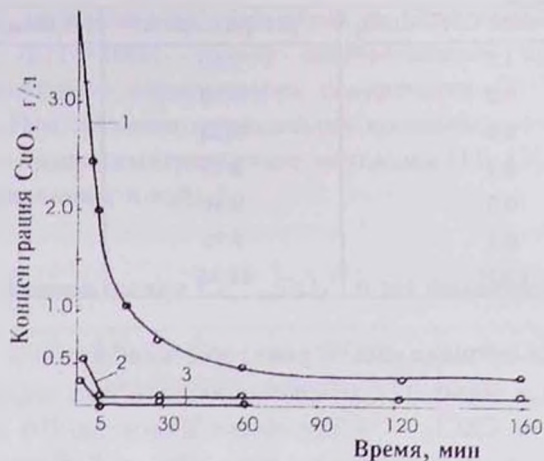


Рис. 1. Зависимость содержания CuO в фильтрате от температуры и продолжительности опыта: 1 — 20°; 2 — 40°; 3 — 80°.

Расчетная степень перехода CuO в осадок при 20, 40 и 80° соответственно составляла 92,6; 99,4 и 99,56 масс.%. Переход CaO из осадка в раствор отстает от степени перехода CuO в осадок и через 120 мин содержание CuO в продукте составило 78,4; 84,0 и 92,0 масс.%, а концентрация CaO в фильтрате — 16,07; 17,0 и 17,1 г/л (рис.2).

Отставание скорости перехода CaO в раствор объясняется адсорбцией образующегося оксида кальция синтезированным силикатом.

С целью исключения влияния скорости взаимодействия CSH с хлоридом меди на процесс перехода оксида кальция из осадка в раствор проводились опыты при избытке CSH , т.е. подавалось всего 12% хлорида меди от расчетного количества. В этом случае через минуту CuO полностью переходит в осадок, а переход CaO составляет 87%. 100% переход CaO достигается за 10 мин (рис.3).

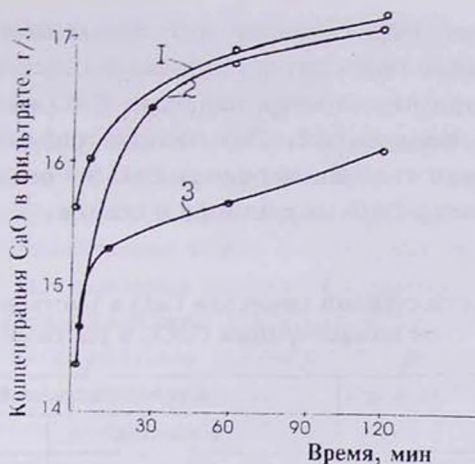


Рис.2. Зависимость содержания СаО в фильтрате от продолжительности опыта и температуры: 1 — 80°; 2 — 40°; 3 — 20°.

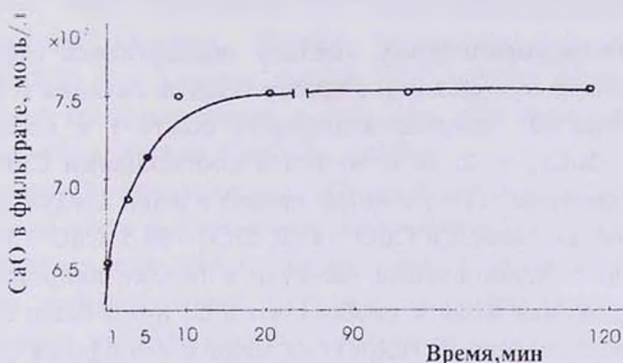


Рис. 3. Зависимость концентрации СаО в фильтрате от продолжительности опыта.

Концентрация раствора CuCl_2 в опытах менялась от 20 до 300 г/л, а соотношение $\text{CuCl}_2/\text{CaSiO}_3$ в исходной смеси — от 1,0 до 1,4. Установлено, что при соотношениях $\text{CuCl}_2/\text{CaSiO}_3 = 1,0; 1,1; 1,2$ и 1,4 (от стех.) содержание CuO в осадке соответственно составляло 41,0; 42,6; 46,0 и 50,7 масс.%, а CaO — 7,08 1,0. При этом степень перехода CuO в осадок составляла 98,3 — 94,5 масс.%, а CaO из осадка в раствор 70,0; 75; 85; 92 и 96. Соотношение CuO/SiO_2 в продукте увеличивалось от 1,11 до 1,43, а количество CaO — от 1 до 7%. Результаты влияния концентрации CuCl_2 в растворе на процесс представлены в табл.4.

Из данных табл.4 видно, что повышение концентрации CuCl_2 в растворе приводит к снижению степени перехода CaO в раствор, тогда как степень перехода CuO из раствора в осадок остается неизменной. Полученные результаты подтверждают отставание степени перехода CaO из осадка в раствор от степени перехода CuO из раствора в осадок.

Таблица 4

Зависимость степени перехода CaO в раствор и CuO в осадок от концентрации CuCl_2 в растворе

Концентрация CuCl_2 , г/л	Степень перехода, масс.%	
	CaO в раствор	CuO в осадок
20	93,7	100
50	92,0	100
100	91,0	100
300	78,7	100

Рентгенографическому анализу подвергались образцы, полученные при воздействии гидросиликатов кальция и CuCl_2 при температуре 80° , продолжительности опыта 1 ч, концентрации раствора CuCl_2 — 2; 20 и 50 г/л и соотношении $\text{CuCl}_2/\text{CaSiO}_3$ по стехиометрии. Полученный продукт имел следующий химический состав (масс.%): CuO — 41,8; SiO_2 — 29,5; CaO — 5,6.

С целью установления наличия в осадке непрореагировавшего гидроксида меди и свободного SiO_2 нами были синтезированы кристаллический гидроксид меди и аморфный SiO_2 [15], а также смесь кристаллической гидроокиси меди и аморфного SiO_2 . Условия смешивания $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и SiO_2 аналогичны условиям синтеза $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Идентификация образцов показала, что получена хорошо закристаллизованная гидроокись меди со значениями межплоскостных расстояний $d/n = 5,21; 3,69; 2,61; 2,24$ и $1,70 \text{ \AA}$, соответствующие наиболее интенсивным линиям $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [16]. Рентгенограмма смеси $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и SiO_2 подобна рентгенограмме чистой $\text{Cu}(\text{OH})_2$, однако имеются и другие линии с $d/n = 10,28; 3,07$ и $3,38 \text{ \AA}$. Сопоставление рентгенограмм образцов, полученных при различных концентрациях CuCl_2 в растворе, с данными, приведенными в работе [25], показывают идентичность интенсивных линий с линиями, характерными для $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

($d/n = 5,4; 2,73; 2,25$ и $1,81$ Å). При этом продукт, полученный при концентрации раствора CuCl_2 20 г/л, имел более выраженную кристаллическую структуру. Представляют интерес линии с $d/n = 10,65\text{--}11,05$ Å, которые обнаружены на рентгенограммах образца смеси $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и аморфного SiO_2 . Следует обратить внимание на тот факт, что линии более интенсивны на рентгенограмме при концентрации CuCl_2 в исходном растворе 2 г/л, т.е. когда скорость гидролиза велика, что приводит к увеличению скорости взаимодействия раствора CuCl_2 с CSH и тем самым создает благоприятные условия для образования SiO_2 и $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Продукту взаимодействия последних мы и приписываем наличие интенсивных линий с $d/n = 10,65; 11,05$ Å.

На рентгенограмме образца, полученного при взаимодействии CuCl_2 в течение минуты имеются те же интенсивные линии, что и на рентгенограмме образца, полученного при продолжительности опыта 1 ч ($d/n = 5,37; 2,73; 2,24$ Å), т.е. гидросиликат меди образуется при взаимодействии раствора с гидросиликатом кальция. Нужно отметить, что линии с $d/n = 10,65; 3,38$ Å в данном случае отсутствуют. Это еще раз подтверждает предположение о том, что они характерны для продукта взаимодействия $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и SiO_2 .

Увеличение концентрации CuCl_2 от 2 до 20 и 50 г/л приводит к образованию несвязанного SiO_2 ($d/n = 5,01; 3,00; 4,41$ Å). Это объясняется тем, что с увеличением концентрации CuCl_2 появляются диффузионные факторы, лимитирующие процесс синтеза, и роль конкурирующего процесса нейтрализации увеличивается, что приводит к образованию несвязанного SiO_2 .

Известно [15], что гидросиликат меди в водных растворах взаимодействует с этилендиамином (Eu) с образованием $[\text{CuEu}_2]\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ комплекса, который легко гидролизуеться в спиртовых растворах. Аналогичный результат был получен при взаимодействии синтезированного нами гидросиликата меди с этилендиамином.

Рентгенографический анализ продукта гидролиза полученного комплекса подтвердил образование $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [16].

Термогравиметрические исследования образцов проводились при скорости нагрева образцов 10 град/мин. На кривой ДТА $\text{Cu}(\text{OH})_2$ имеется эндозффект 165° , соответствующий температуре разложения $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с потерей 15% веса. Добавка

аморфного SiO_2 смещает эндоэффект к 200° , а потеря веса составляет 17%. Для гидросиликата меди характерны три эндотермических эффекта в интервале температур: $60-200^\circ$; $250-380^\circ$ (острый максимум при 320°); $450-500^\circ$ (острый максимум при 480°) и экзотермический эффект при $880-920^\circ$ (максимум при 905°). Потеря веса образца в интервале первого эндоэффекта составляла (масс.%) 3,91, второго — 9,35, а третьего — 30. Первый эндоэффект соответствует удалению кристаллизационной воды, второй — разложению $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на перекись меди $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (коричневого цвета). Потеря веса составляет 14%, что соответствует удалению из $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ одной молекулы воды и кислорода. Третий эндоэффект соответствует разложению перекиси меди на оксид меди (черного цвета).

ИК спектроскопическому исследованию подвергались смесь $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и SiO_2 , а также $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, синтезированный при температуре 80° , продолжительности опыта 1 ч, концентрации раствора CuCl_2 20 г/л.

ИК спектр смеси $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и SiO_2 представляет собой наложение спектров $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и SiO_2 , т.к. здесь имеются полосы $1000,85$ и 474 см^{-1} , характерные для аморфного SiO_2 [17], и полоса 960 см^{-1} ротационного колебания OH^- , соответствующая спектру $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [18]. Имеется также полоса 424 см^{-1} , полученная в результате взаимодействия $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и SiO_2 с характерной линией на рентгенограмме с $d/n = 10,28 \text{ \AA}$. ИК спектр образца $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеет более сложный характер. Полосы 960 и 698 см^{-1} , характерные для $\text{Cu}(\text{OH})_2$, отсутствуют, что касается полос SiO_2 , они несколько смещены, что может быть обусловлено колебанием кольцевых групп SiO_2 в силикате меди. В основном спектр аналогичен спектру плохо закристаллизованного гидросиликата меди [18]. Таким образом, результаты химического, рентгенографического, ИК спектроскопического и дифференциально-термического анализов подтверждают образование $\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Для синтеза гидросиликата меди предлагаются следующие оптимальные условия: температура — 80° , концентрация раствора CuCl_2 — 50 г/л, продолжительность опыта 90 мин, соотношение $\text{CuCl}_2/\text{CSH} = 1,1$.

Оптические исследования гидросиликата меди. Полученный продукт мелкозернистый с размером зерен от 1 до 5 μ .

часто дающий гелеобразное скопление размером 30-70 μ со светло-зеленым оттенком, характерным для аморфного состояния. Редко встречаются золотистые кристаллы метасиликата кальция. В скрещенных николях поглощения нет. Коэффициент преломления N_{cp} 1,71.

Измерение теплот образования гидросиликата меди. Синтезированный гидросиликат меди имел химический состав (масс.%): CaO — 43,69; SiO_2 — 33,11; nnn — 23,2 и соответствовал предполагаемой химической формуле $CuSiO_3 \cdot 1,5H_2O$. Дебаеграмма образца до и после его промывки спиртом имела характерные для $CuSiO_3 \cdot 1,5H_2O$ линии с $d/n=2,54; 2,32; 3,06; 5,41; 7,52$ и $3,52 \text{ \AA}$.

Теплота образования определялась по методике, описанной нами ранее [20]. Определение теплот растворения $CuSiO_3 \cdot 1,5H_2O$ в 3,69% водном растворе HCl при разбавлении 1:55 проводилось в калориметре с изотермической оболочкой при 25° . Она оказалась равной 239,9 кДж/моль. Конструкция калориметра разработана и описана в работе [21].

На основе полученных и справочных данных вычислена стандартная теплота образования гидросиликата меди, равная 1423 кДж/моль.

ԲԱԶՄԱԼԻՅՔ ԿԱՏՈՆՆԵՐԻ ՀԻԴՐՈՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ 2-ՐԴ ԽԱՐԵԻ ԿԱՏՈՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՀԻԴՐՈՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐԻ ԵՎ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ԼՈՒԾԵԼԻ ԱՂԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ

1. ԿԱԼՅՈՒՄԻ ՀԻԴՐՈՍԻԼԻԿԱՏԻ /CSH/ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ $CuCl_2$ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ՀԵՏ - $CuSiO_3 \cdot nH_2O$ ՍՏԱՅՈՒՄԸ

Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Գ. Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ,

Լ. Գ. ԲԱԳԻՆՈՎԱՆ և Ա. Բ. ՄՈՒՐԱԳՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ջերմաստիճանի, տեղողության, լուծույթի խտության, ինչպես նաև ելանյութային խառնուրդում $CuCl_2/CSH$ հարաբերության ազդեցությունը պրոցեսի ընթացքի և ստացված վերջանյութի բաղադրության վրա:

Վերջանյութի քիմիական, ջերմային, ռենտգենոգրաֆիկ, ինչպես նաև ԻԿ-սպեկտրոմետրիկ ուսումնասիրություններով հաստատվել է $CuSiO_3 \cdot nH_2O$ ստացումը:

Առաջարկված են $CuSiO_3 \cdot nH_2O$ ստացման օպտիմալ պայմանները:

Որոշված է $CuSiO_3 \cdot 1,5H_2O$ առաջացման ջերմությունը (-1423 կգ/մոլ), օգտագործելով նրա լուծման ջերմությունը (-239 կգ/մոլ), իսկ վերջինս որոշված է կոլորիմետրիկ եղանակով:

SYNTHESIS OF MULTICHARGE CATIONS' HYDROSILICATES BY THE REACTION OF Ca, Mg, Ca-Mg AND Ba-HYDROSILICATES WITH SOLUBLE SALTS

I. THE REACTION OF CALCIUM HYDROSILICATE (CSH) WITH WATER SOLUTION OF CuCl_2

G. H. GRIGORIAN, G. A. HARUTUNIAN, L. G. BAGUINOVA and A. B. MURADIAN

The influence of the reaction temperature, the process duration, concentration of CuCl_2 in the solution, molar ratio of the initial compounds on the course of the reaction of CSH with water solution of CuCl_2 as well as on the composition of the resultant product has been studied.

The optimal parameters of the reaction, corresponding to the 100% transition of CuO to the solution, have been determined.

By chemical, X-ray, UR-spectroscopy and DTA analysis, formation, of $\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ as a finished product was established.

The heat of $\text{CuSiO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ formation (-1423 kJ/mole) determined from the value of its heat of solubility (-239 kJ/mole), which was found by calorimetric method.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Vail J.G.* // Soluble Silicates, 1952, v.1, №1, p.130.
- [2] *Айлер Р.* Химия кремнезема. М., Мир, 1982, т.1, 416 с.
- [3] *Wigman J., Horte C.H.* // Silicat Technik, 1960, №8, s.380.
- [4] *Манвелян М.Г., Айрапетян А.А., Галстян В.Д.* // Изв. АН Арм.ССР (хим. науки), 1961, т.14, №1, с.15.
- [5] *Мартirosян Г.Г., Григорян Г.О.* // ЖГПХ, 1967, т.40, №1, с.36.
- [6] *Григорян Г.О., Мартirosян Г.Г., Григорян О.В.* // Арм. хим. ж., 1971, т.26, №3, с.277.
- [7] *Григорян Г.О., Манвелян М.Г., Киракосян Р.В., Мартirosян Г.Г.* А. с. 281438 (1970), СССР // Бюлл. изобр., 1970, №29.
- [8] *Григорян Г.О., Мелик-Исраелян Е.С.* А. с. 253787 (1975), СССР // Бюлл. изобр., 1969, №31.
- [9] *Ирген Л.А., Кузнецов Г.К., Манвелян М.Г., Григорян Г.О.* А. с. 489769 (1975), СССР // Бюлл. изобр., 1975, №40.
- [10] *Ирген Л.А., Кузнецов Г.К., Чайкин М.М., Дробнев Ю.П., Югикаускенс А.П., Григорян Г.О.* А. с. 755822 (1980), СССР // Бюлл. изобр., 1980, №31.
- [11] *Егорова Е.М.* Методы выделения кремневой кислоты и аналитического определения кремнезема. М., Изд. АН СССР, 1959, с.51.
- [12] *Альберт А., Сержений Е.* Константы ионизации кислот и оснований. М.-Л., Химия, 1964, 180 с.
- [13] *Конкин В.Д., Жихарева В.М.* Комплексометрический анализ. Киев, Техника, 1964, с.125.

- [14] *Шварценбах Г., Пришл Р.* Комплексометрия (сб. переводов) М., ГНТИ, хим. литер., 1958, с.92.
- [15] Руководство по препаративной неорганической химии (под ред. Георга Брауэра) М., ИЛ, 1956, с.469, 752.
- [16] ASTM. Diffraction data cards and alphabetical and grouped numerical index of X-Ray diffraction data Philadelphia: ASTM, 1967.
- [17] *Iwanova-Prichidko N.E.* // Silicat Technik, 1960, №8, s.388.
- [18] Horst Moenke Mineralspektren. Deutsche Akademie Wissensch. Verlag, Berlin, 1962.
- [19] *Рыскин Я.И., Стравицкая Г.Н.* Водородная связь и структура гидросиликатов. Л., Наука, 1972, 166 с.
- [20] *Абрамян Р.В., Григорян Г.О., Такгезян К.О.* // Изв. АН СССР (неорг. материалы), 1985, т.13, №3, с.481.
- [21] *Васильев В.П., Лобанов Г.А.* // ЖНХ, 1966, т.11, №4, с.699.