

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В СИСТЕМЕ $\text{MgCl}_2\text{--NaOH--Na}_2\text{SiO}_3\text{--H}_2\text{O}$ ПРИ 20°C

Н. О. ЗУЛУМЯН, Э. Б. ОГАНЕСЯН, Р. Б. ТОВМАСЯН и С. С. КАРАХАНИЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 7 VII 1999

Исследована система $\text{MgCl}_2\text{--NaOH--Na}_2\text{SiO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 20°C методами “остаточных концентраций”, растворимости, определением pH фильтратов. Показано, что в зависимости от исходного мольного отношения $\text{MgO/Na}_2\text{O+SiO}_2 < 1$ при $\text{Na}_2\text{O/SiO}_2 = 1$ образуются гидросиликаты переменного состава. При составе $\text{MgO/Na}_2\text{O+SiO}_2 < 1$ образуется гидроортосиликат магния. Проведены термогравиметрическое, рентгенометрическое и ИК спектроскопическое исследования выделенных гидросиликатов и их прокаленных образцов.

Рис. 3, табл. 1, библиографических ссылок 12.

Силикаты магния, в особенности ортосиликат магния – форстерит, находят большое применение в качестве основных компонентов в производстве особых сортов керамики, люминафоров, огнеупоров [1]. Известны синтезы при высоких температурах ортосиликата магния из смеси MgO и SiO_2 , взятых в стехиометрическом соотношении [2], из энстатита [3]. Изучена система MgO--SiO_2 . Получен метасиликат магния, SiO_2 , а также форстерит [4]. Исследование взаимодействий в системе $\text{MgCl}_2\text{--Na}_2\text{SiO}_3\text{--H}_2\text{O}$ показало образование только гидратированного метасиликата магния [5]. С другой стороны, в диаграмме растворимости четверной взаимной системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{--K}_2\text{SiO}_3\text{--NaOH--KOH--H}_2\text{O}$ при 15°C были найдены ветви кристаллизации, отвечающие сосуществованию $\text{Na}_3\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [6]. Основываясь на эти исследования, был синтезирован гидроортосиликат магния из водных растворов MgCl_2 , NaOH и Na_2SiO_3 [7].

Цель данного исследования – изучить систему $\text{MgCl}_2\text{--NaOH--Na}_2\text{SiO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 20°C в широком интервале соотношений $\text{MgO/Na}_2\text{O+SiO}_2$ при $\text{Na}_2\text{O/SiO}_2 = 1$, что позволит определить области образования гидроортосиликата магния.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Исходными веществами для исследования указанной системы были $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOH и $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ марки “х.ч.”. Для упрощения подхода условно принимаем, что в исходном растворе NaOH и Na_2SiO_3 , в разрезе молярного отношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1$, представляют собой один компонент, являющийся постоянной величиной, к которому прибавляется увеличивающееся от опыта к опыту количество раствора MgCl_2 , исходя из различных мольных отношений $\text{MgO}/\text{Na}_2\text{O}+\text{SiO}_2=0,2-4$. После установления равновесия (~7 дней) между жидкой и твердой фазами при 20°C твердая фаза отделялась от жидкой и проводился химический анализ обеих фаз. SiO_2 определялось солянокислым методом, Mg – комплексометрическим титрованием трилоном-Б, Na – титрованием с помощью соляной кислоты.

Результаты химического анализа фильтратов и осадков системы $\text{MgCl}_2\text{--NaOH--Na}_2\text{SiO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при постоянной концентрации $\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{SiO}_3$ в исходном растворе при мольном отношении $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1$ показывают, что в зависимости от исходного мольного отношения $\text{MgO}/\text{Na}_2\text{O}+\text{SiO}_2$ образуются гидросиликаты переменного состава. Так, в пределах отношения $0,2 \leq \text{MgO}/\text{Na}_2\text{O}+\text{SiO}_2 < 1$ имеет место образование осадков переменного состава. При $\text{MgO}/\text{Na}_2\text{O}+\text{SiO}_2=1$ осаждается гидроортосиликат магния состава $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Дальнейшее повышение концентрации хлорида магния приводит к образованию $\text{Mg}(\text{OH})_2$, реагируя с существующим в растворе NaOH , не влияя на состав гидроортосиликата магния (таблица).

На кривой ДТА гидросиликата магния состава $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ наблюдаются эндотермические эффекты с максимумами 120 и 340°C , которые

связаны со ступенчатым удалением адсорбционной воды (рис.1). Экзотермический эффект при 640°C , который не сопровождается потерей массы, следует приписать началу кристаллизации ортосиликата магния. На кр. 2 гидросиликата магния состава $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{OH})_2$, кроме вышесказанных эффектов, наблюдается также ярко выраженный эндотермический эффект при 490°C , соответствующий разрушению $\text{Mg}(\text{OH})_2$ на MgO и H_2O .

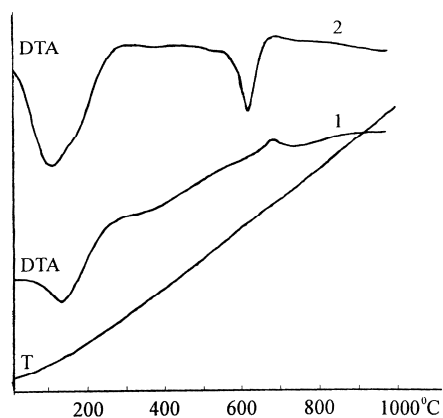


Рис. 1. Дериватограмма гидросиликатов магния: 1– $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 2– $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{OH})_2$.

Таблица

Взаимодействие в системе $\text{MgCl}_2\text{--NaOH--Na}_2\text{SiO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при постоянной концентрации $\text{NaOH+Na}_2\text{SiO}_3$ в исходном растворе при мольном отношении $\text{Na}_2\text{O/SiO}_2=1$

Молярное отношение исходных компонентов $\text{MgO/Na}_2\text{O+SiO}_2$	Исходный раствор, г/л			Фильтрат, г/л			pH фильтратов	Осадок, %			Расчетный состав осадка
	MgO	Na ₂ O	SiO ₂	MgO	Na ₂ O	SiO ₂		MgO	SiO ₂	влажность	
0,2	1	3,87	3,75	не	3,87	не	11,5	13,0	41,1	45,8	0,4MgO·SiO ₂ ·nH ₂ O
0,4	2	3,87	3,75	обн.	3,87	обн.	11,3	25,3	38,2	36,5	0,8MgO·SiO ₂ ·nH ₂ O
0,6	3	3,87	3,75	"	3,87	"	11,2	29,0	35,1	35,6	1,2MgO·SiO ₂ ·nH ₂ O
0,8	4	3,87	3,75	"	3,87	"	11,0	32,0	30,0	37,7	1,6MgO·SiO ₂ ·nH ₂ O
1,0	5	3,87	3,75	"	3,87	"	10,9	32,7	24,4	42,6	2,0MgO·SiO ₂ ·nH ₂ O
1,2	6	3,87	3,75	"	2,32	"	9,5	32,9	15,5	51,3	2,0MgO·SiO ₂ ·nH ₂ O + Mg(OH) ₂
1,4	7	3,87	3,75	"	0,77	"	7,5	34,0	17,1	48,5	2,0MgO·SiO ₂ ·nH ₂ O + Mg(OH) ₂
1,6	8	3,87	3,75	"	не	"	6,9	33,9	16,5	49,6	2,0MgO·SiO ₂ ·nH ₂ O + Mg(OH) ₂
2,0	10	3,87	3,75	0,5	обн.	"	5,5	34,1	16,9	48,8	2,0MgO·SiO ₂ ·nH ₂ O + Mg(OH) ₂
3,0	15	3,87	3,75	2,5	"	"	4,2	33,9	15,9	50,0	2,0MgO·SiO ₂ ·nH ₂ O + Mg(OH) ₂
4,0	20	3,87	3,75	7,5	"	"	3,8	34,1	16,3	49,5	2,0MgO·SiO ₂ ·nH ₂ O + Mg(OH) ₂
				12,5	"	"					2,0MgO·SiO ₂ ·nH ₂ O + Mg(OH) ₂

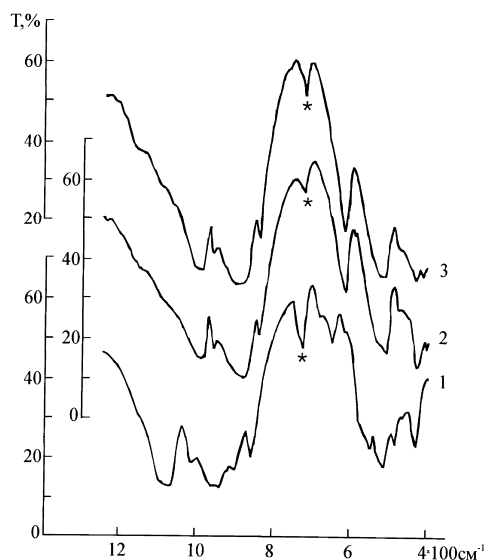


Рис. 2. ИК спектры образцов состава $m\text{MgO} \cdot n\text{SiO}_2$ (*в вазелине) спеченного при 1200°C .

На рис. 2 представлены инфракрасные спектры этих же образцов (2, 3, соответственно), прокаленных до 1200°C . При прокаливании вышеприведенных гидросиликатов синтезируется только форстерит без побочных образований других силикатов магния. На это указывают максимумы поглощения $\nu(\text{SiO}^-)$ с частотами 840, 882, 966, 990 см^{-1} [8, 9]. В спектре второго образца (1), прокаленного также до 1200°C , с мольным соотношением $\text{MgO}/\text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2 < 1$ в области частот симметричного валентного колебания $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ в участке $740-620\text{ см}^{-1}$ наблюдаются 4-5 максимумов, указывающих на образование моноклинного

пироксена – клиноэнстатита [10].

Рентгенометрические исследования указанных образцов (рис. 3) показали схожесть дифрактограмм 2 и 3, которые относятся к кристаллической структуре форстерита. Однако отметим, что на дифрактограмме 3 отчетливо наблюдаются пики, относящиеся к кристаллическому MgO (они отмечены звездочками). На дифрактограмме 1 максимумы с соответствующими межплоскостными расстояниями (d/α) указывают на существование главным образом клиноэнстатита моноклинной сингонии, а также следов кристаллических SiO_2 [11, 12].

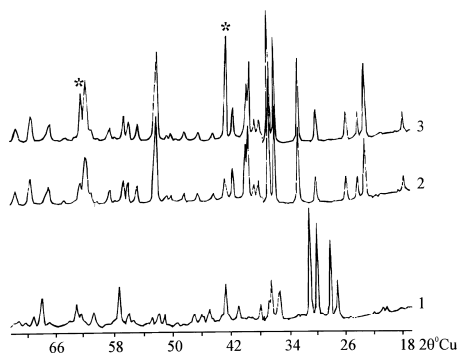


Рис. 3. Дифрактограммы образцов состава $m\text{MgO} \cdot n\text{SiO}_2$ спеченного при 1200°C .

**MgCl₂-NaOH-Na₂SiO₃-H₂O ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ 20°C-ՈՒՄ**

**Ն. Հ. ԶՈՒԼՈՒՄՅԱՆ, Է. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ,
Ռ. Բ. ԹՈՎՄԱՍՅԱՆ և Ս. Ս. ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ**

“Մնացորդային կոնցենտրացիաների”, լուծելիության, ֆիլտրատների pH-ի որոշման եղանակներով ցույց է տրված, որ $MgO/Na_2O+SiO_2 < 1$ $Na_2O/SiO_2 = 1$ դեպքում առաջանում են հիդրոսիլիկատներ փոփոխական բաղադրությամբ: Սկսած $MgO/Na_2O+SiO_2 \geq 1$ զոյանում է մագնեզիումի հիդրոօրթոսիլիկատ: Որոշ հիդրոսիլիկատները և նրանց շիկացված նմուշները ենթարկվել են թերմոգրաֆիկ, ռենտգենոմետրիկ և ԻԿ սպեկտրոսկոպիկ ուսումնասիրությունների:

INVESTIGATION OF THE MgCl₂-NaOH-Na₂SiO₃-H₂O SYSTEM AT 20°C

**N. O. ZULUMYAN, E. B. HOVHANNISYAN,
R. B. TOVMASYAN and S. S. KARAKHANYAN**

It has been shown by solubility method, by measurements of the filtrate pH and by "residual concentrations" method that at molar ratio $MgO/Na_2O+SiO_2 < 1$ and at $Na_2O/SiO_2 = 1$ hydroxysilicates variable compositions have been formed. The magnesium hydroxyorthosilicate was obtained in the case of molar ratio of $MgO/Na_2O+SiO_2 \geq 1$.

Some hydroxysilicates and their annealed samples has been subjected to thermographical, X-ray and IR-spectral studies.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Костянян К.А., Геворкян Х.О. Керамические и стеклянные диэлектрики в электронной технике. Ереван, изд. АН Арм ССР, 1984, 203 с.
- [2] Bowen N.L., Tuttle O.F. // Bull. Geol. Soc. Amer., 1949, Bd. 60, p. 38.
- [3] Марков В.К. //Изв. АН СССР, сер. геол. наук, 1965, т. 30, №7, с. 38.
- [4] Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Ляпин В.В., Курцева Н.И. Диаграмма состояния силикатных систем. Справочник, вып. 1, АН СССР, Л., Наука, 1969, с. 34.
- [5] Саямян Э.А., Карапетян Т.И., Багдасарян С.Г. Башутян Д.П., Мирзоян Г.Т. // Арм. хим. ж., 1977, т. 30, №11, с. 921.
- [6] Бабалян Г.Г., Гюнашян А.П., Оганесян Э.Б., Саямян Э.А. // Арм. хим. ж., 1966, т. 19, №3, с. 174.
- [7] Саямян Э.А., Наджарян А.К., Оганесян Э.Б., Мирзоян Г.Т., Егиазарян Дж. П., Галстян В.Д., Карапетян Т.И., Шахназарян Ф.С., Григорян С.А. А.с. 1490076 (1989) //Б.И. 1991, №4.
- [8] Moenke H. // Mineralspectren, Acad. Verl. Berlin, 1962.
- [9] Зулумян Н.О. // Арм. хим. ж., 1977, т. 30, №6, с. 465.
- [10] Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л., Наука, 1968, 347 с.
- [11] Михеев Я.Л. Рентгенометрический определитель минералов. М., Картфабрика гос. геол. тех. издата, 1957, 869 с.
- [12] Powder Diffraction File Search Manual(JCPDS)., U.S.A., Pennsylvania, 1973, 604 p.