

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.28 : 541.1 : 542.91

Г. Т. Мирзоян, Э. А. Саямян

О синтезе некоторых высокомолекулярных гидросиликатов

(Представлено чл.-корр. АН Армянской ССР К. А. Костаняном 20/V 1983)

В связи с растущей потребностью в синтетических силикатных и гидросиликатных материалах представляет интерес разработка доступных и экономически целесообразных способов их получения.

К наиболее перспективным способам получения гидросиликатов следует отнести синтез из водных растворов. При смешении водных растворов солей металлов с щелочносиликатными растворами протекает реакция обмена с образованием нерастворимых гидросиликатов. В литературе имеется достаточное число работ по синтезу гидросиликатов из водных растворов (¹⁻⁶). Однако в указанных работах не рассматривается влияние кремневого модуля исходного щелочносиликатного раствора на состав выделяющихся твердых фаз.

Целью настоящей работы является систематическое изучение условий формирования высококремнеземистых гидросиликатов металлов из водных растворов путем исследования модельных систем $MeCl_2 - Na_2O \cdot nSiO_2 - H_2O$ (где $n = 1 \div 5$, $Me - Sr, Ba, ZnMg$) и выяснение влияния кремневого модуля на состав выделяющихся твердых фаз. Выбор элементов ($Sr, Ba, ZnMg$) продиктован предполагаемыми областями применения синтезируемых гидросиликатов.

Согласно предположениям о структуре силикатных растворов основными ионами, присутствующими в щелочносиликатном растворе с отношением $SiO_2 : Na_2O = 1 : 1$ и $pH > 13,6$, являются Na^+ , OH^- и SiO_3^{2-} . Но в интервале $pH = 13,6 - 10,9$ и при отношении $SiO_2 : Na_2O = 2 : 3$ и выше основным ионом оказывается дисиликат-ион $Si_2O_5^{2-}$. Ниже $pH 10,9$ в растворе также присутствуют полимерные ионы, тогда как ниже $pH 9$ кремнезем существует главным образом в виде коллоидных частиц, находящихся в равновесии с $Si(OH)_4$ (⁷). Различные ионные разновидности в силикатных растворах можно обнаружить в форме триметилсилильных производных, выделяя последние посредством дистилляции и газовой хроматографии. Установлено (⁸⁻¹⁰) что в щелочносиликатных растворах с высоким кремневым модулем преобладают высокополимерные анионы и степень полимеризации силикатных тетраэдров увеличивается с уменьшением содержания щелочи и повышением концентрации кремнезема. Лентцем (⁸) подтверждено наличие тех же полианионов, которые присутствуют в растворе, и в твердых фазах, образованных из щелочносиликатных растворов. Это обстоятельство позволило предположить, что при взаимодействии растворимых солей металлов с высококремневыми щелоч-

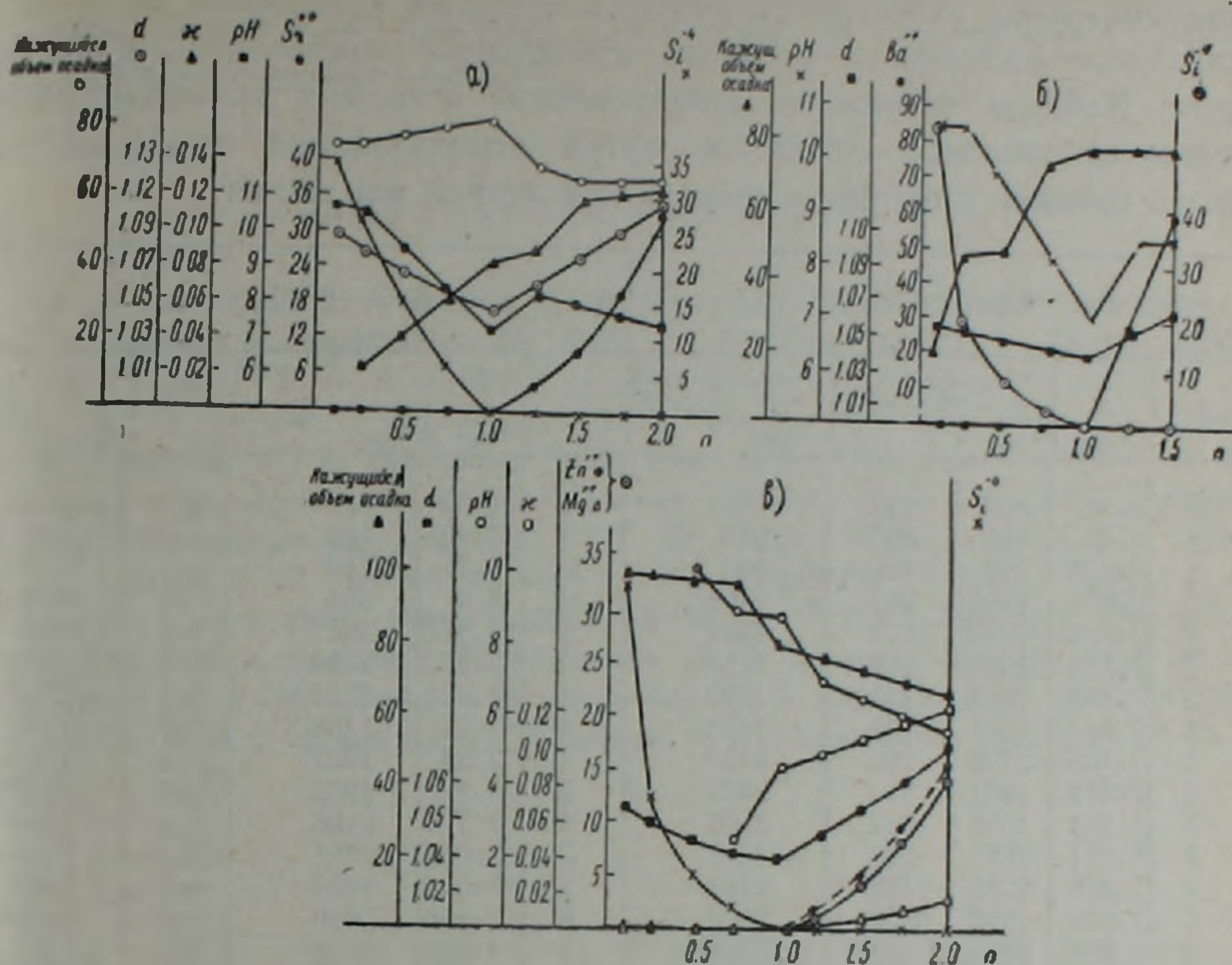
ными растворами будут осаждаться гидрополисиликаты соответствующих металлов. Подобные высокомолекулярные гидросиликаты могут найти широкое применение в силу своих свойств (высокая степень чистоты, гомогенность, низкая температура плавления), а также комплексного состава. Так как в результате взаимодействия растворимых солей металлов с щелочносиликатными растворами образуются труднорастворимые гидросиликаты, то указанные системы исследовались методом «остаточных концентраций», согласно которому состав осадков определяется по разнице между составами исходных растворов и равновесных жидких фаз (¹¹). Области образования химических соединений определены и подтверждены измерением ряда параметров равновесных жидких фаз—pH, электропроводности, вязкости, плотности. Методика исследования систем описана ранее (¹²).

Исходными веществами служили $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{BaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; ZnCl_2 ; $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки «хч» и щелочносиликатные растворы с различным кремневым модулем, приготовленные растворением аморфной двуокиси кремния в 2н. растворе NaOH или KOH. В общем не было установлено, что ионы калия ведут себя в полисиликатной системе иначе, чем ионы натрия. Однако смеси с силикатом калия более стабильны к продолжительному нагреванию, чем аналогичные смеси с силикатом натрия, имеющие тенденцию кристаллизоваться при нагревании (⁷). При исследовании кристаллизации в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 90° установлены поля кристаллизации силикатов и полисиликатов различных составов. В области кристаллизации полисиликатов выделены кристаллы составов: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 9 - 16 \text{SiO}_2 \cdot 9 - 12 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8 - 10 \text{SiO}_2 \cdot 9 - 11 \text{H}_2\text{O}$. В области кристаллизации силикатов выделены кристаллы с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2 \div 5$, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1$ (¹⁴).

В отличие от силиката натрия силикат калия не кристаллизуется из растворов при нормальных условиях давления и температуры (¹⁵). Отлично поведение иона калия и при приготовлении щелочносиликатных растворов с высоким кремневым модулем, используемых как исходное вещество при исследовании систем. Так, было обнаружено, что в 2н. растворе NaOH удастся довести кремневый модуль до $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 5$, в то время как для KOH добиться кремневого модуля выше 4 не удастся при комнатных условиях. Эта активность ионов натрия может быть объяснена более высокой напряженностью ионного поля Na^+ .

В результате исследования систем установлено, что в зависимости от исходного мольного отношения реагирующих компонентов $\text{MeCl}_2/\text{Si}_n\text{O}_{2n}$ и кремневого модуля щелочносиликатного раствора $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}$ возможно образование гидрополисиликатов составов: $\text{SrO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. $\text{BaO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $(\text{ZnMg})\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Как видно из кривых растворимости (рис. 1, а—в), при исходном мольном отношении $\text{SrCl}_2/5\text{SiO}_2 = 1$ из растворов с кремневым модулем $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 5$ осаждается $\text{SrO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. $\text{BaO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ осаждается при исходном мольном отношении $\text{BaCl}_2/4\text{SiO}_2 = 1$ из растворов с кремневым модулем $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 4$. $(\text{ZnMg})\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ осаждается из растворов с кремневым модулем $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 3$ при исходном мольном отношении $(\text{ZnMg})\text{Cl}_2/3\text{SiO}_2 = 1$. Кривые зависимости pH, χ ,

d , η (рис. 1, $a—в$) от исходного мольного отношения компонентов в точке эквивалентности имеют характерный излом, отвечающий образованию химического соединения и подтверждающий данные, полу-



Кривые зависимости pH , η , d , η от исходного мольного отношения компонентов в точке эквивалентности: a —система $SiCl_2-Na_2O \cdot n SiO_2-H_2O$; $б$ —система $BaCl_2-Na_2O \cdot n SiO_2-H_2O$; $в$ —система $(ZnMg)Cl_2-Na_2O \cdot n SiO_2-H_2O$

ченные методом „остаточных концентраций“. Индивидуальность впервые полученных гидрополисиликатов была подтверждена рентгенографическим и кристаллооптическим методами. $SrO \cdot 5SiO_2 \cdot 7H_2O$ кристаллизуется в ромбической сингонии и имеет параметры элементарной ячейки $a=5,07\text{\AA}$; $b=8,356\text{\AA}$; $c=6,02\text{\AA}$. Показатель преломления $N_{cr}=1,479$. $BaO \cdot 4SiO_2 \cdot 8H_2O$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии и имеет параметры элементарной ячейки $a=18,22\text{\AA}$; $b=8,86\text{\AA}$. Показатель преломления $N_g=1,64$, $N_r=1,625$. Двойной цинк-магниевый гидросиликат $(ZnMg)O \cdot 3SiO_2 \cdot 7H_2O$ имеет аморфную структуру с показателем преломления $n=1,5$.

Данные рентгенографического анализа полученных гидрополисиликатов приведены в таблице. Инфракрасный спектр $SrO \cdot 5SiO_2 \cdot 7H_2O$ содержит 4 колебания в области частот симметричного колебания мостиковых связей $\nu_s(SiOSi)$, которые лежат в интервале $550-800\text{ см}^{-1}$ и характеризуют наличие полианионов (¹⁶). $BaO \cdot 4SiO_2 \cdot 8H_2O$ также имеет 4 колебания $\nu_s(SiOSi)$ в интервале $600-750\text{ см}^{-1}$, характерных для сложных силикатных анионов.

На основании проведенных исследований установлена возможность получения высокомолекулярных гидросиликатов и двойных гидрополисиликатов металлов взаимодействием их растворимых солей с высокомолекулярными щелочносиликатными растворами. Выявлена закономер-

ность, выражающая связь мольного отношения компонентов в осадках гидросиликатов с исходным модулем силикатного раствора. Установлено также, что в точках эквивалентности существует прямо пропорциональная зависимость между исходными кремневым модулем силикатного раствора и мольным отношением компонентов в твердой фазе. Найдена технология приготовления исходных высокомодульных щелочосиликатных растворов путем использования аморфной двуокиси кремния и раствора гидроокисей натрия или калия.

SrO · 5SiO ₂ · 7H ₂ O					BaO · 4SiO ₂ · 8H ₂ O				
l	$\frac{d}{n_{\text{экс}}}$	$\frac{1}{d_{\text{экс}}^2} \cdot 10^{-4} \text{HKL}$	$\frac{1}{d_{\text{раср}}^2} \cdot 10^{-4}$		l	$\frac{d}{n_{\text{экс}}}$	$\frac{1}{d_{\text{экс}}^2} \cdot 10^{-4}$	HKL	$\frac{1}{d_{\text{раср}}^2} \cdot 10^{-4}$
10	3,52	807	111	808	2	4,53	486	400	480
6	3,42	852	021	849	1	4,43	509	410	510
1	3,224	962	120	962	10	3,7	730	421	727
2	3,004	1108	002	1104	1	3,4	865	520	870
2	2,829	1249	012	1247	2	3,186	985	402	989
2	2,535	1556	200	1556	1	3,037	1084	600	1081
3	2,468	1642	112	1638	1	2,815	1264	502	1259
4	2,442	1677	130	1678	4	2,61	1468	700	1470
2	2,169	2126	220	2129	4	2,58	1502	710	1500
4	2,041	2401	221	2405	2	2,280	1942	800	1920
3	1,974	1566	041	2567	4	2,139	2186	214	2188
2	1,941	2654	202	1660	2	2,094	2281	224	2278
3	1,896	2782	132	2782	2	2,041	2401	840	2400
2	1,889	2805	212	2803	3	2,016	2460	910	2460
2	1,809	3056	023	1057	3	1,933	2676	921	2677
1	1,759	3232	222	3232	1	1,672	3577	903	3577
1	1,716	3396	042	3395	1	1,647	3688	415	7692
1	1,610	3858	051	3856	1	1,627	3778	734	3778
1	1,535	4244	151	4245	1	1,554	4141	445	4142
1	1,447	4776	043	4775	1	1,513	4386	625	4382
1	1,311	5818	161	5820					
1	1,279	6113	214	6115					

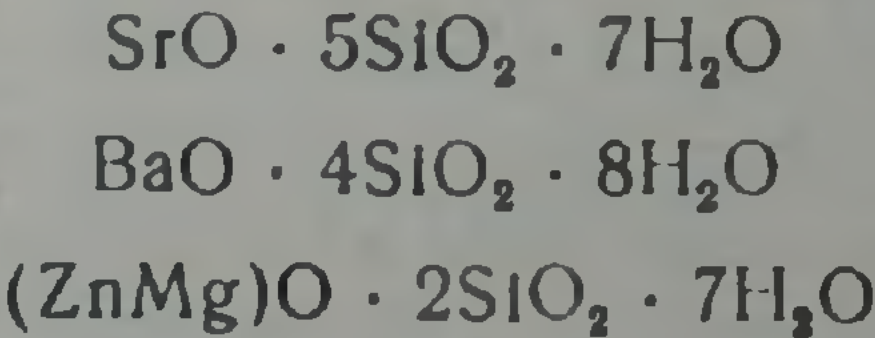
Институт общей и неорганической химии
 Академии наук Армянской ССР

Գ. Տ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ, Է. Ա. ՍԱՅԱՄՅԱՆ

Մի ֆանի բարձրամոդուլ հիդրոսիլիկատների սինթեզի մասին

Ուսումնասիրված է բարձրամոդուլ հիդրոսիլիկատների սինթեզի պայմանները, ջրալին լուծույթներից (MeCl₂—Na₂O · nSiO₂—H₂O) մոդելային սիստեմի հետազոտման միջոցով:

Հաստատված է, որ սկզբնալին ելալին նյութերի մոլլար հարաբերությունից՝ MeCl₂/Si_nO_{2n} և հիմնասիլիկատալին լուծույթի սիլիկատալին մոդուլից՝ SiO₁/R₂O կախված կարելի է ստանալ հիդրոսիլիկատներ հետևյալ բաղադրությամբ՝



Սինթեզված հիդրոսիլիկատների անհատականությունը հաստատված է ռենտգենոգրաֆիկ և բյուրեղաօպտիկ ուսումնասիրությունների միջոցով: Հիդրոսիլիկատների մեջ բարդ սիլիկատային անիոնների գոյությունը հաստատված է ինֆրակարմիր սպեկտրալ անալիզի միջոցով:

Բոլոր ուսումնասիրությունները հաստատում են նոր ստացված հիդրոսիլիկատների անհատականությունը:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ Н. В. Белов, С. В. Молчанов, Н. Е. Приходко, Тр. V совещ. по эксперим. и техн. минералогии и петрографии, М., 1958. ² Т. В. Пермякова, И. С. Лилеев, ЖНХ, т. 10, № 7 (1965). ³ Г. О. Григорян, Г. Г. Мартиросян, М. Г. Манвелян, ЖПХ, т. 39 (1966). ⁴ Г. Г. Бабаян, Э. Б. Оганесян, В. Д. Галстян, ЖНОХ, т. 14, вып. 7 (1969). ⁵ В. В. Свиридов, Г. А. Попкович, П. П. Адамович, ЖПХ, т. 45 (1972). ⁶ В. В. Багданова, А. И. Лесникович, В. В. Свиридов, ЖХН, т. 21, с. 461 (1976). ⁷ Р. Айлер, Химия кремнезема, Мир, М., 1982. ⁸ С. W. Lentz, Inorg. chem., 3, 574 (1964). ⁹ S. D. Glasser, S. K. Sharma, Br. Polym. J., 6, 283 (1974). ¹⁰ S. D. Glasser, E. E. Lachowski, I. appl. chem. Biotechnol, 27, 39 (1977). ¹¹ И. В. Таканаяв, Изв. ФХА, т. 20 (1950). ¹² Э. А. Саямян, Т. И. Карапетян, Д. П. Башугян, Арм. хим. журн., т. 30, № 11 (1977). ¹³ В. И. Ильин, Н. В. Турутина, К. П. Казаков, ДАН СССР, т. 209, № 5 (1973). ¹⁴ М. Г. Манвелян, Т. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, Изв. АН АрмССР, № 2 (1959).