

Х.А.Черчес, Н.И.Близнюк, Л.Г.Дашинский

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ХЛОРИДА ЛАНТАНА С СИЛИКАТОМ
НАТРИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Реакции между растворимыми силикатами и электролитами широко используются в технике. Они явились предметом большого числа исследований. Такие реакции лежат в основе получения различных строительных материалов, адсорбентов и катализаторов, используются в процессе упрочнения грунтов и т.д. В последние годы разрабатываются способы получения шихт для высококачественных стекол и огнеупорной керамики методом соосаждения, в основе которого лежат эти реакции.

Нами проводятся исследования по синтезу силикатов редкоземельных металлов (РЗМ) из шихты, полученной методом соосаждения, и изучению продуктов взаимодействия растворов силикатов натрия и солей РЗМ. Известны единичные работы, посвященные этому вопросу [1].

В данной работе приведен материал по изучению осадков, имеющих состав метасиликата лантана и полученных методом соосаждения.

Н.А.Торопов и И.А.Бондарь путем термической обработки оксидов La_2O_3 и SiO_2 синтезировали орто- $2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ оксиорто- $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и пиро- $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ силикаты [2].

При изучении ИК-спектров этих соединений было установлено, что спектр ортосиликата является результатом суперпозиции спектров, оксиорто- и пиросиликата [3]. В работе [4] описано образование оксиорто- и пиросиликата лантана при спекании сульфата лантана с силикатом натрия. Авторы предполагают, что реакция протекает через образование промежуточного соединения метасиликата лантана.

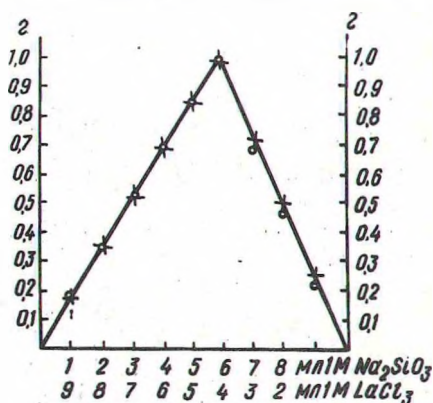
Осадки, составы которых отвечают метасиликату лантана ($\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$), были получены путем смешения различных количеств 1М растворов шестиводного лантана (ч.д.а.) и девятиводного силиката натрия (ч.). Содержание SiO_2 в силикате натрия контролировалось. Полученные в отдельных опытах осадки количественно переносили на беззольный фильтр и промывали водой до удаления ионов натрия и хлора. Осадки были сильно увлажнены. Они высушивались в течение 3 ч при $125-150^\circ\text{C}$. При дальнейшем прогреве образцов до $1100-1200^\circ\text{C}$ в течение 2 ч потеря их веса за счет связанной воды

составляла 13,2–13,3%. На рис. 1 приведены объемные соотношения растворов, взятых в реакцию, рассчитанный и фактический вес полученных осадков.

Образцы, доведенные до постоянного веса путем прокаливания до 1100–1200°C, подвергали анализу. Лантан определяли в растворе после обработки осадка соляной кислотой трилонометрическим методом, кремний – весовым, а натрий – пламенноспектроскопически.

Результаты анализа подтверждают, что в пределах ошибок опытов во всех осадках (независимо от объемов взятых в реакцию реагентов) молярное отношение $\text{La}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ составляет 1:3, а первоначально осажденные вещества, прогретые до 150°C, имеют метасиликатный состав $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Содержание натрия в осадках в пересчете на $\text{Na}_2\text{O} \sim 0,03\%$.

Рис. 1. Вес продуктов, образующихся при взаимодействии хлорида лантана и силиката натрия: х — расчетные, о — опытные данные.



По мнению ряда исследователей, продуктами реакций, протекающих в растворах между солями поливалентных металлов и силикатами, например Na_2SiO_3 , являются химические соединения — силикаты соответствующих металлов. [5]. Другие авторы считают, что здесь имеет место образование осадков благодаря адсорбции ионов металла на геле кремнезема или за счет совместной коагуляции положительно заряженной коллоидной гидроокиси металла и отрицательно заряженного коллоидного кремнезема [5].

В последнем случае при смешении растворов хлорида лантана и силиката натрия в образующемся осадке должен быть обнаружен в значительных количествах хотя бы один из компонентов, например кремневая кислота. Известно, что SiO_2 , содержащаяся в силикатных материалах в свободном аморфном

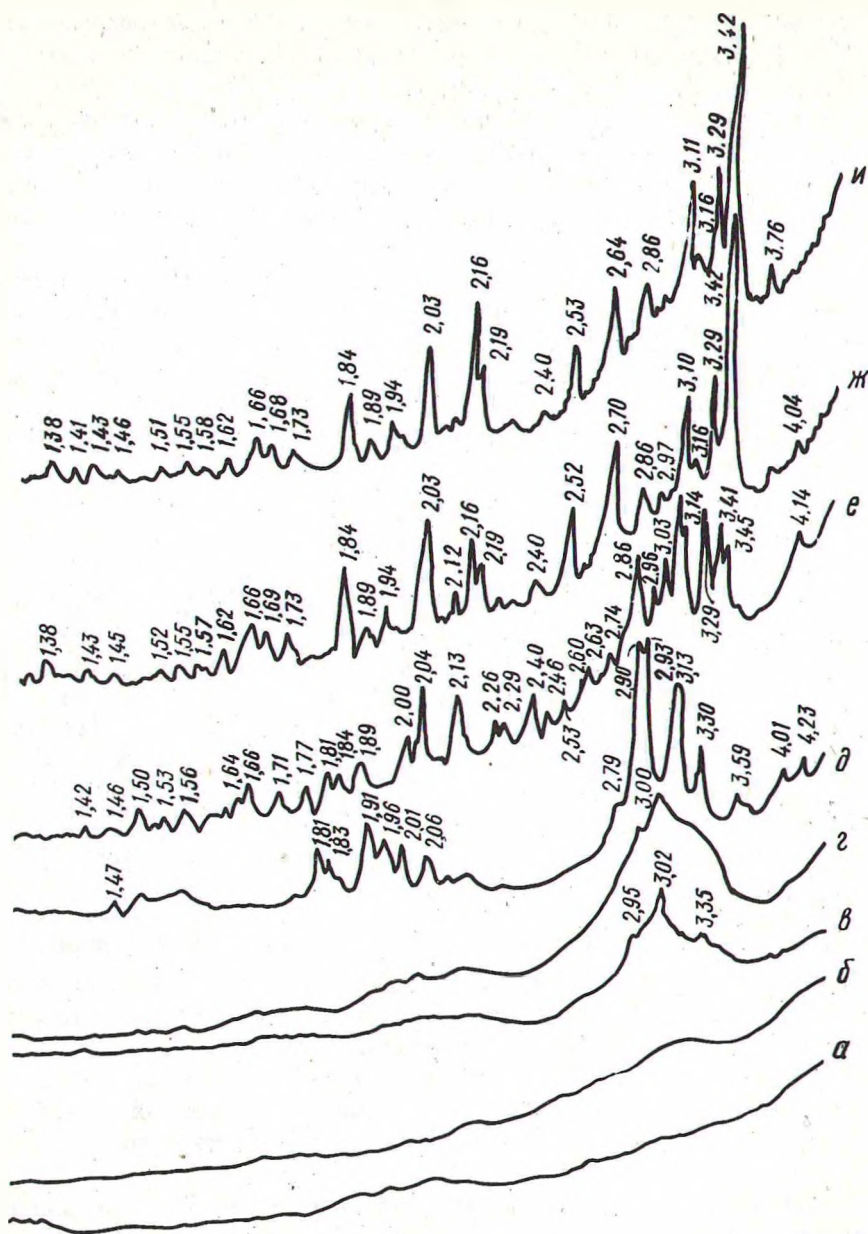


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов, полученных при взаимодействии хлорида лантана и силиката натрия, прогретых при: а — 200°C; б — 400; в — 600; г — 800; д — 1000; е — 1200; ж — 1300; и — 1400°C.

состоянии, реагирует с растворами карбонатов щелочных металлов. На этом основан метод определения свободного SiO_2 , [6].

Нами определено содержание свободного SiO_2 в осадках, прогретых при 200–1200°C. Оказалось, что в пересчете на безводные осадки содержание свободного SiO_2 достигало при прогреве образцов 200°C – 34,2% (теоретическое количество SiO_2 в H_2SiO_3 – 35,6%), а при прогреве образцов до 400, 800, 1000 и 1200°C – соответственно 33,3; 29,1; 14,2; 11,2%.

Эти данные свидетельствуют о том, что первоначально выпавшие осадки состава $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ содержат SiO_2 в виде кремневой кислоты. При повышении температуры содержание свободной SiO_2 уменьшается в связи с наступающими процессами силикатообразования.

Это подтверждается результатами рентгенофазового анализа. Из рис. 2 видно, что исходные осадки, прогретые приблизительно до 400°C, рентгеноаморфны. В интервале температур 600–800°C начинается процесс силикатообразования. При 1000–1200°C отчетливо выявляются рефлексы неидентифицированных силикатов лантана или их смесей. Можно допустить и образование не описанного в литературе метасиликата лантана состава $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$. Рентгенограмма с образца, прогретого при 1300°C, соответствует пиросиликату [2].

Таким образом, сопоставляя приведенный экспериментальный материал, можно утверждать, что при взаимодействии растворов солей лантана и силиката натрия выпадает труднорастворимый осадок $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в образовании которого важную роль играют коллоидно-химические процессы. Из такой соосажденной шихты можно получить пиросиликат лантана, содержащий некоторое количество кремнезема, при температуре значительно ниже, чем при получении его из расплавов соответствующих оксидов.

Л и т е р а т у р а

1. Джаниашвили В.В., Бахтадзе И.Г., Нонобашвили Е.М. Исследование реакции образования метасиликатов лантаноидов. Мат-лы конф. молодых сотрудников. Тбилиси, 1977, с. 41. 2. Торопов Н.А., Бондарь И.А. Силикаты редкоземельных элементов. – Изв. АН СССР. хим. наук, 1961, №5, с. 739–744. 3. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л., 1968, с. 254. 4. Пермякова Т.В.,

Лилеев И.С., Получение силикатов лантана. - ЖНХ, 1964, 9, №5, с. 925-930. 5. Айлер Р.К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М., 1959, с. 175-177. 6. Методы изучения осадочных пород. М., 1957, 2, с. 63-65.

УДК 661.536

В.М.Ступенева, А.А.Челноков

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ШИХТЫ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$

В работах [1-4] изложены результаты исследований структурных превращений в стекле системы $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ в зависимости от термообработок. Более полные сведения о процессе кристаллизации стекла можно получить лишь при исследовании явлений, протекающих в расплаве и кристаллизующемся стекле в тесной связи с процессами, происходящими в нагреваемой шихте [5]. Для исследования шихты приготавливались из реактивов: песок, Al_2O_3 , TiO_2 , MgCO_3 и CaCO_3 (квалификации "х.ч." и "ч.д.а.").

Нами проведено термогравиметрическое исследование шихты оптимального состава системы $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ на дериватографе системы Паулик и Эрдей производства ВНР. Нагрев образца проводили со средней скоростью 11 град/мин. Одновременно регистрировались температура образца (Т), разность температур образца и эталона (ДТА), изменение массы исследуемого вещества (ТГ) и скорость изменения массы образца (ДТГ). Все кривые записывались одновременно на одном листе бумаги (рис. 1).

При температуре 140°C происходит удаление сорбированной влаги шихты. Дальнейшее нагревание сопровождается удалением кристаллизационной воды. Максимальные скорости удаления воды наблюдаются при температурах 220 и 300°C . Содержание общей влаги в шихте составляет 1,05%. В интервале $300\text{-}460^\circ\text{C}$ на линии ДТА появляется максимум, что связано с изменением теплопроводности образца при повышении температуры. При температуре 460°C начинается процесс диссоциации карбоната магния. На этой стадии выделяется 36,5% углекислого газа от общего его количества в этом соединении. Скорость разложения карбоната магния максимальна при 508°C . Повышение температуры образца сопровождается дальнейшей