

УДК 542+546.34+553.67

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ
Li₂O—Na₂O—Al₂O₃—SiO—H₂O ПРИ 280°**

С. Д. Дементьева, Н. М. Вислогузова, В. Ф. Шабанов, А. И. Волковская

Цель данной работы — исследовать влияние гидроксида лития на состав твердой фазы, образующейся в натриевой алюмосиликатной системе. В качестве исходных веществ использовали химически чистые гидроксиды лития, натрия, алюминия и кремневую кислоту. Суммарная концентрация R₂O во всех растворах была постоянной и составляла в пересчете на Na₂O 400 г/дм³, а соотношение щелочных оксидов изменялось от 100 мол. % Na₂O до 100 мол. % Li₂O. Молярные отношения компонентов в растворе составляли R₂O : Al₂O₃ = 9 : 1 и SiO₂ : Al₂O₃ = 2 : 1. Расчетные количества сухих реактивов загружали в автоклав, добавляли необходимое количество воды и выдерживали систему при 280° в течение трех часов. Затем разделяли жидкую и твердую фазы, последнюю промывали горячей водой для удаления адсорбированного гидроксида и обе фазы анализировали.

Состав твердой фазы системы Li₂O—Na₂O—Al₂O₃—SiO₂—H₂O

Соотношение в исходном растворе, мол. %		Химический состав, %					Молекулярное отношение оксидов
Li ₂ O	Na ₂ O	Li ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O	
0	100	—	25,1	32,1	37,3	7,4	1,38·Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2,1SiO ₂ ·1,4H ₂ O
5	95	2,2	23,9	27,4	38,7	7,7	0,26Li ₂ O·1,46Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2,46SiO ₂ ·1,65H ₂ O
10	90	6,8	19,4	24,9	42,2	6,1	0,96Li ₂ O·1,3Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2,92SiO ₂ ·1,42H ₂ O
20	80	17,3	12,3	22,1	43,1	5,1	2,71Li ₂ O·0,9Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·3,38SiO ₂ ·1,33H ₂ O
25	75	23,0	3,21	23,7	44,3	5,3	3,30Li ₂ O·0,21Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·3,17SiO ₂ ·1,26H ₂ O
30	70	26,7	0,92	25,8	42,1	4,5	3,52Li ₂ O·0,04Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2,8SiO ₂ ·0,96H ₂ O
40	60	27,1	0,63	28,1	40,2	3,9	3,33Li ₂ O·0,03Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2,44SiO ₂ ·0,81H ₂ O
60	40	28,9	0,56	27,5	37,9	4,4	3,55Li ₂ O·0,03Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2,33SiO ₂ ·0,88H ₂ O
70	30	29,2	0,41	27,9	38,7	4,1	3,73Li ₂ O·0,02Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2,78SiO ₂ ·0,84H ₂ O
90	10	29,1	0,28	28,1	38,3	4,4	3,59Li ₂ O·0,01Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2,33SiO ₂ ·0,88H ₂ O
100	0	27,4	—	29,1	39,4	4,0	3,51Li ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃ ·2,33SiO ₂ ·0,78H ₂ O

Химический и молекулярный состав осадка (таблица) свидетельствует о том, что в системе без лития образуется натриевый алюмосиликат С₂. С введением лития в систему в твердой фазе наряду с натриевым появляется литиевый алюмосиликат.

При накоплении в растворе 30 мол. % Li₂O и выше в осадке образуется только литиевый алюмосиликат состава 3,5 Li₂O·Al₂O₃·2,5SiO₂·0,87 H₂O.

Зависимость содержания образующихся в твердой фазе алюмосиликатов от соотношения щелочных оксидов в системе показана на рис. 1. Полученные кривые свидетельствуют о скачкообразном переходе

при кристаллизации натриевого и литиевого алюмосиликатов в интервале 10—25 мол. % Li_2O .

Аналогичная зависимость наблюдается при тех же условиях в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, только скачок происходит в интервале 30—50 мол. % K_2O [1]. Соотношения компонентов (Li_2O и Na_2O , K_2O и Na_2O), при которых наблюдается резкий переход в кристаллизацию алюмосиликатов разного состава, соответствуют такому же соотношению компонентов эвтектики в диаграммах плавкости систем $\text{LiOH} - \text{NaOH}$ и $\text{KOH} - \text{NaOH}$ [2]. Очевидно, и в рас-

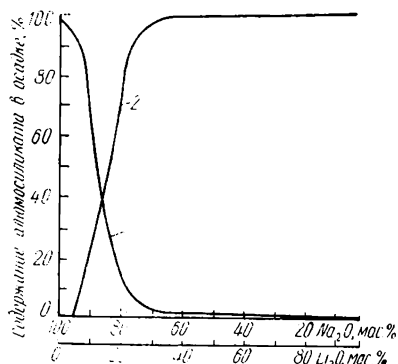


Рис. 1. Зависимость состава твердой фазы от соотношения щелочных оксидов в системе: 1 — натриевый алюмосиликат; 2 — калиевый.

плаве и в растворах действуют одни и те же закономерности образования фаз постоянного состава.

Кристаллооптические исследования образующихся осадков показали, что при введении Li_2O в систему наряду с фазой C_2 начинают одновременно кристаллизоваться две новые фазы, находящиеся в тесном



Рис. 2. Микрофотография осадка, состоящего из двух совместно кристаллизующихся литиевых фаз.

прорастании. Одна из них изотропна с $N=1,595$, вторая — анизотропна с яркой интерференционной окраской, ее показатель светопреломления измерить не удалось из-за сильного взаимного прораствания фаз. При увеличении содержания Li_2O в системе обе фазы остаются, несколько изменяется их соотношение и степень кристаллизации. При содержании в системе 30—70 мол. % Li_2O преобладает анизотропная фаза в виде четко откristализованных сферолитов, а при 80—90 мол. % Li_2O — больше изотропной фазы. При 100 %-ном содержании Li_2O кристаллизация обеих фаз опять ухудшается. На рис. 2 представлена микрофотография осадка, в котором мельчайшие зерна анизотропной фазы проросли на неправильной формы зернах изотропной фазы.

В исследуемых условиях образующиеся литиевые фазы разделить не удалось, поэтому в таблице приведен их суммарный состав. В литературе имеются сведения об образовании близкого по составу алюмосиликата $3,6 \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,9 \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ из растворов высоких и средних концентраций LiOH [3], но с другой кристаллооптической характеристикой.

1. Сажин В. С. Новые гидрохимические способы получения глинозема.— Киев : Наук. думка, 1979.—104 с.
2. Диаграммы плавкости солевых систем : Справочник / Под ред. В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеевой.— М. : Мсталлургия, 1977.—Ч. 2. 304 с.
3. Баркова Ф. Ф. и др. Взаимодействие β -сподумена с растворами щелочных реагентов.— В кн.: Редкие щелочные элементы. Пермь : Изд-во политехн. ин-та, 1969, с. 296—301.