

менем процесса, а также условиям высокой чистоты процесса микроволновое (МВ) воздействие является одним из наиболее эффективных способов получения неорганических материалов [6], вышеприведенная система была подвергнута МВ облучению.

Данная работа посвящена изучению с помощью дифференциально-термического (ДТА; ДТА) и рентгенофазового (РФА) методов анализов взаимодействия между реагентами в системе $\text{SiO}_2\text{-NaOH-SrCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, где в качестве SiO_2 использовался гидросиликагель, выделенный из серпентина, и влияния МВ воздействия на формирование конечных продуктов.

Экспериментальная часть. В качестве кремнезема использовали гидросиликагель SiO_2 (5.8%), полученный по разработанной методике [1] из образца серпентинита, взятого с месторождения Шоржа (Армения). В реакционный сосуд вносили одновременно навеску гидросиликагеля, NaOH и $\text{SrCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Мольные соотношения исходных реагентов составляли $\text{SiO}_2\text{:Na}_2\text{O:SrCl}_2=1\text{:}1\text{:}2$, $1\text{:}2\text{:}2$, $1\text{:}3\text{:}2$, $1\text{:}4\text{:}2$. Затем добавляли дистиллированную воду в таком количестве, чтобы Т:Ж составляло $1\text{:}15$. После чего полученный раствор нагревали до температуры кипения и одновременно перемешивали приводной мешалкой в течение 15 мин. Из полученной суспензии фильтрованием через бумажный фильтр отделяли гелеобразную массу, которую затем промывали дистиллированной водой для удаления Na^+ и Cl^- ионов и выдерживали при температуре $80\text{--}100^\circ\text{C}$ в течение 24 ч в сушильном шкафу КВС G-100/250 производства фирмы Premed (Варшава, Польша). Полученные вещества подвергали РФА и ДТА от комнатной температуры до 1000°C . Конечные продукты, полученные после ДТА, также исследовались с помощью РФА. Суспензия с мольным соотношением $\text{SiO}_2\text{:Na}_2\text{O:SrCl}_2=1\text{:}4\text{:}2$ была также подвергнута МВ воздействию в микроволновой печи марки «МВ 4042G». При этом мощность печи составляла 140 и 280 Вт, 2450 МГц. Образовавшийся осадок отделялся вышеописанным способом и выдерживался 30 мин при 1000°C .

Результаты и обсуждение. Результаты рентгенофазового анализа четырех образцов, высушенных при температуре 100°C , показали, что перемешивание в течение 15 мин кипящего водного раствора, приготовленного из выделенного из серпентина гидросиликагеля, NaOH и SrCl_2 , приводит к образованию отдельной фазы гидратированной формы силиката стронция типа $2\text{SrO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Sr}_2\text{SiO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) или смеси, состоящей из двух гидратированных форм – $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($3\text{SrO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($3\text{SrO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Доказательством этого являются дифракционные пики, соответствующие $\text{Sr}_2\text{SiO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Card № 06-0315), $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Card № 06–0424) и $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Card № 06–0473), на рентгенограммах синтезированных промежуточных образцов (рис. 1, а). На дифрактограммах образцов, полученных из SiO_2 , NaOH и SrCl_2 , взятых в мольных соотношениях $1\text{:}1\text{:}2$, $1\text{:}2\text{:}2$, регистрируются главным образом рефлекс от

ражения, характерные для $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, в то время как для образцов с мольным соотношением 1:3:2, 1:4:2 наблюдаются дифракционные пики обеих форм гидратированного силиката стронция – $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Необходимо отметить, что на дифрактограмме образца с мольным соотношением 1:2:2 прослеживаются также рефлексы карбоната стронция SrCO_3 (Card № 01–0556) (рис. 1, а).

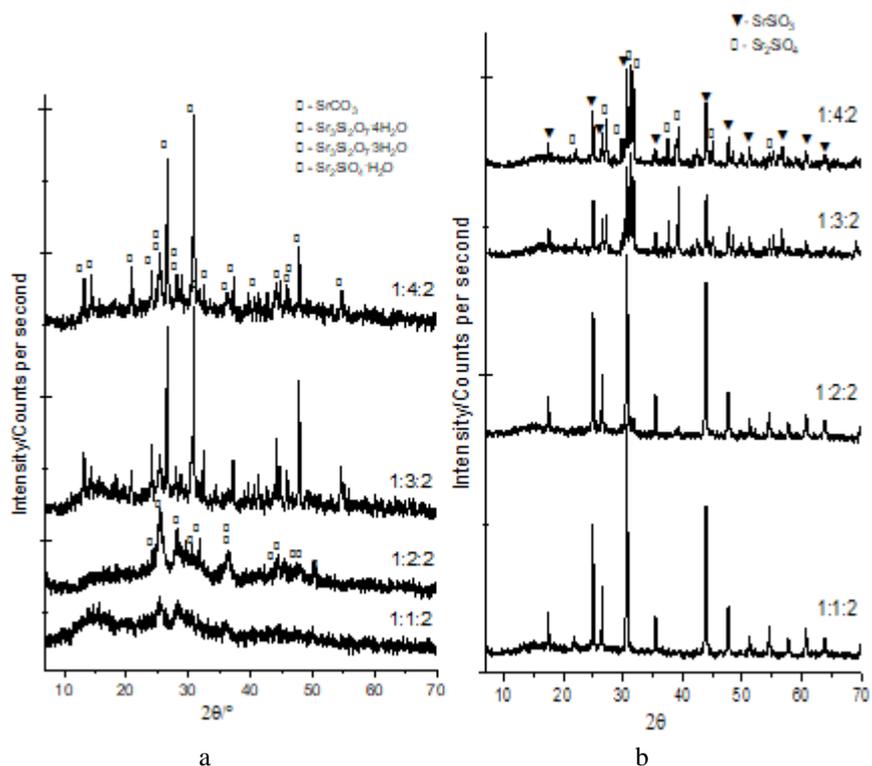


Рис. 1. Дифрактограммы образцов-осадков, полученных перемешиванием в течение 15 мин кипящей водной суспензии, приготовленной из SiO_2 , NaOH и SrCl_2 (а) и после ДТА (б).

РФА всех образцов, полученных после ДТА, показывает, что при нагреве до температуры 1000°C синтезированные формы гидратированных силикатов стронция превращаются в силикаты стронция: орто- Sr_2SiO_4 (Card № 39–1256) и метасиликат стронция SrSiO_3 (Card № 30–1302), рефлексы которых регистрируются на дифрактограммах всех конечных продуктов (рис. 1, б). Примечателен тот факт, что промежуточные образцы с мольным соотношением 1:1:2 и 1:2:2, состоящие только из одной фазы $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, при нагреве до 1000°C кристаллизуются исключительно в метасиликат стронция, а термообработка до 1000°C осадков с мольным соотношением 1:3:2 и 1:4:2, содержащих в себе две разновидности гидратированных силикатов стронция – $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ приво-

дит к образованию двух форм силикатов стронция – мета- SrSiO_3 и орто- Sr_2SiO_4 (рис. 1, b).

Сопоставляя данные ДТА и РФА, можно предположить, что экзотермические эффекты с максимумами 766 и 706°C на кривых ДТА промежуточных образцов с мольным соотношением 1:1:2 и 1:2:2, соответственно, вызваны кристаллизацией метасиликата стронция, а экзотермические эффекты с максимумами 830 и 817°C (рис. 2), фиксируемые для образцов с мольным соотношением 1:3:2 и 1:4:2, соответствуют образованию двух кристаллических фаз – SrSiO_3 и Sr_2SiO_4 . Что касается эндотермического эффекта, едва прослеживаемого при 635°C на кривой ДТА образца с мольным соотношением 1:2:2, то он, скорее всего, связан с процессом выделения углекислого газа CO_2 , вызванного взаимодействием карбоната стронция с непрореагировавшим SiO_2 (рис. 2). Доказательством этого является отсутствие на дифрактограмме конечного продукта, полученного из образца с мольным соотношением 1:2:2, рефлексов отражения SrCO_3 (рис. 1, b), которые регистрировались для промежуточного соединения (рис. 1, a). Один или два эндотермических эффекта, прослеживаемых в области низких температур до 350°C, свидетельствуют о выделении кристаллической воды из интермедиантов (рис. 2).

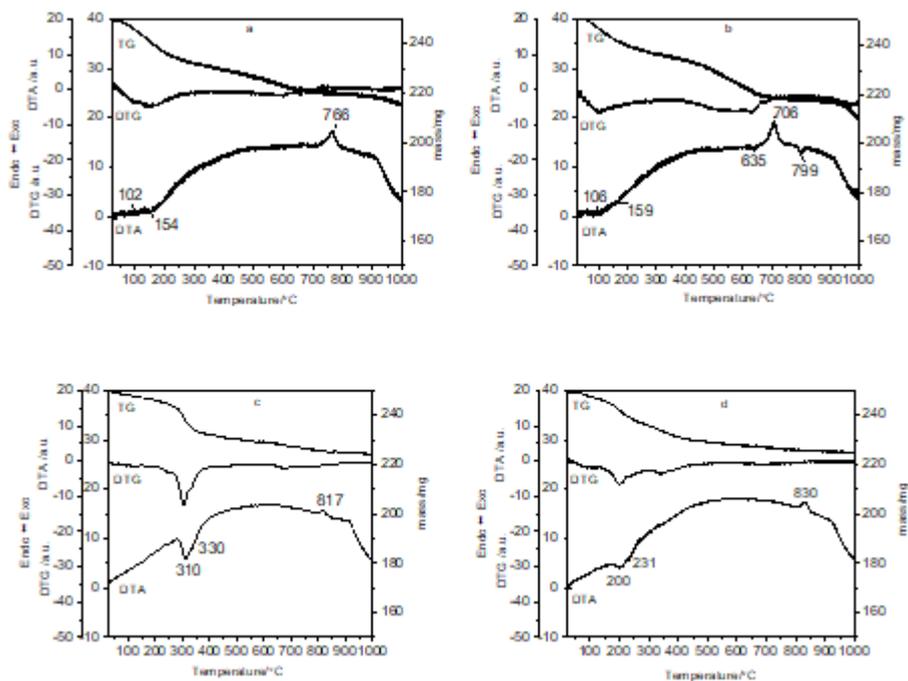


Рис. 2. Кривые ДТА образцов-осадков, полученных перемешиванием в течение 15 мин кипящей водной суспензии, приготовленной из SiO_2 , NaOH и SrCl_2 , взятых в мольных соотношениях $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{SrCl}_2 = 1:1:2$ (a), $1:2:2$ (b), $1:4:2$ (c), $1:3:2$ (d).

Как показывают результаты РФА, при мощности МВ облучения 140 Вт в суспензии образуется осадок, состоящий из гидратированной формы $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3, а), которая при нагреве до 1000°C демонстрирует преимущественно монофазу ортосиликата стронция (рис. 3, б), в то время как увеличение мощности МВ облучения до 280 Вт приводит к осаждению второй формы $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, термообработка которой до 1000°C уже протекает с формированием двух кристаллических фаз силикатов стронция – SrSiO_3 и Sr_2SiO_4 (рис. 3, б).

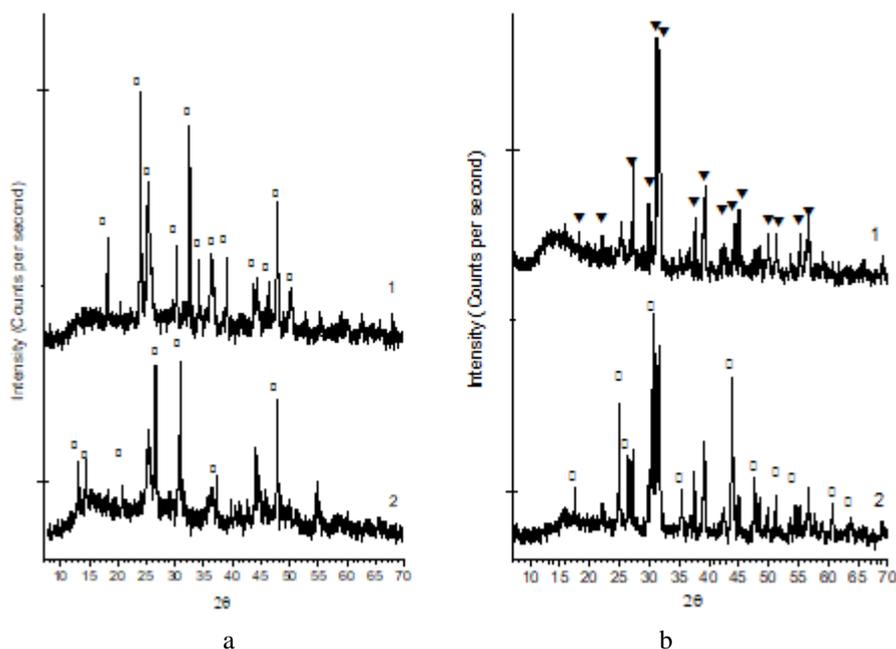


Рис. 3. Дифрактограммы образцов-осадков, полученных после МВ воздействия на суспензию, приготовленную из SiO_2 , NaOH и SrCl_2 с мольным соотношением $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{SrCl}_2=1:4:2$ перемешиванием и кипячением в течение 15 мин (а: ■ – $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; ○ – $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; ● – SrCO_3) и после термообработки при 1000°C (б: ○ – SrSiO_3 ; ▼ – Sr_2SiO_4). 1-140 Вт; 2-280 Вт.

Итак, на основе экспериментальных данных можно заключить, что для обеспечения исключительно монофазы ортосиликата стронция при нагреве интермедианта до 1000°C необходимо массу, полученную пятнадцатиминутным перемешиванием кипящей суспензии из выделенного из серпентинов гидросиликагеля, NaOH и SrCl_2 с мольным соотношением $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{SrCl}_2=1:4:2$, подвергнуть микроволновому облучению при мощности 140 Вт.

Эти исследования представляют большой практический интерес, поскольку позволяют найти оптимальные параметры для дальнейшей разра-

ботки эффективной методики получения ортосиликата стронция, который представляют собой идеальную матрицу для получения люминофоров.

Институт общей и неорганической химии РАН РА
e-mail: stella.melikyan@mail.ru

С. А. Меликян

**Получение силикатов стронция на основе гидросиликагеля,
выделенного из серпентинов под воздействием
микроволнового излучения**

Исследованы взаимодействие в водной среде между гидросиликагелем, выделенным из серпентинов $(\text{Mg}(\text{Fe}))_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, гидроксидом натрия NaOH и хлоридом стронция SrCl_2 и влияние микроволнового воздействия на формирование конечных продуктов. Перемешивание в условиях атмосферного давления в течение 15 мин кипящей водной суспензии, приготовленной из указанных реагентов, приводит к образованию интермедиантов, состоящих или из одной фазы, соответствующей гидратированной форме силиката стронция $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, или из смеси двух разновидностей – $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, которые при термообработке до 1000°C кристаллизуются в метасиликат стронция SrSiO_3 или две формы силиката стронция – орто- Sr_2SiO_4 и метасиликат стронция соответственно. Установлено, что соблюдение определенных параметров синтеза микроволнового облучения (140 Вт) обработанной суспензии способствует получению монофазы ортосиликата стронция в конечном продукте.

Մ. Ա. Մելիքյան

**Ստրոնցիումի սիլիկատների ստացումը սերպենտիններից ստացված
հիդրոսիլիկատելի միկրոալիքային ճառագայթման ազդեցությամբ**

Ուսումնասիրվել են ջրային միջավայրում սերպենտիններից $(\text{Mg}(\text{Fe}))_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ առանձնացված հիդրոսիլիկատելի, նատրիումի հիդրօքսիդի NaOH , ստրոնցիումի քլորիդի SrCl_2 փոխազդեցությունը և վերջնանյութերի ձևավորման վրա միկրոալիքային ազդեցությունը: Նշված ռեագենտներից ստացված եռացող ջրային կախույթի խառնուրդ մթնոլորտային ճնշման պայմաններում 15 րոպե բերում է միջանկյալ միացությունների առաջացման, որոնք կազմված են կամ մեկ ֆազից՝ ստրոնցիումի սիլիկատի համապատասխան հիդրատացված ձևից՝ $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, կամ երկու տեսակի խառնուրդներից՝ $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ և $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, որոնք մինչև 1000°C ջերմամշակման ժամանակ բյուրեղանում են համապատասխանաբար կամ մետասիլիկատ ստրոնցիումի, կամ ստրոնցիումի երկու ձևերի՝ օրթո- և մետասիլիկատների: Հաստատվել է, որ ստացված կախույթի միկրոալիքային սինթեզի որոշակի պարամետրեր ապահովելը (140 Վտ) նպաստում է վերջնանյութում միաֆազ ստրոնցիումի օրթոսիլիկատի ստացմանը:

S. A. Melikyan

The Influence of Microwave Assistance on the Syntheses of Strontium Silicate Species Based on Silica Hydrogel Produced from Serpentine

Both the interaction between silica hydrogel produced from serpentine ($(\text{Mg}(\text{Fe}))_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$), sodium hydroxide NaOH, and strontium chloride SrCl_2 in aqueous medium and the influence of microwave assistance on the formation of the final products have been studied. The stirring of the boiling aqueous suspension prepared from these reagents under the atmospheric pressure for 15 min yields the intermediates composed of either the one phase corresponding to hydrated strontium silicate form $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ or the mixture made up of two species: $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ whose heat-treatment up to 1000 °C is accompanied by their crystallization into strontium metasilicate SrSiO_3 or two varieties of strontium silicate: meta- and orthosilicate Sr_2SiO_4 , respectively. It has been established that the microwave assistance of the suspension treated can provide the formation of strontium orthosilicate monophase in the final product provided that the values of certain parameters of the synthesis are maintained (140 W).

Литература

1. Пат. РФ 2407704 С2 (опубл. 2010). Способ комплексной обработки серпентинитов
2. Zulumyan N., Mirgorodski A., Isahakyan A. *et al.* – J Therm Anal Calorim. 2014. V. 115(2). P. 1003-1012. doi:10.1007/s10973-013-3483-7.
3. Zulumyan N. O., Isaakyan A. R., Pirumyan P. A. *et al.* – Russ J Phys Chem A. 2010. V. 84(4). P. 700-702. doi:10.1134/S003602441004031X.
4. Isahakyan A. R., Beglaryan H. A., Pirumyan P. A. *et al.* – J Phys Chem A. 2011. V. 85(1). P. 72-75. doi:10.1134/S0036024410121015.
5. Zulumyan N., Isahakyan A., Beglaryan H. *et al.* – J Therm Anal Calorim. 2019. V. 137 (4). P. 1471-1481.
6. José Miranda de Carvalho, Cássio Cardoso Santos Pedroso, Matheus Salgado de Nichile Saula. – Molecules. 2021. V. 26(10). P. 2882. <https://doi.org/10.3390/molecules26102882>.