

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Н. А. ТОРОПОВ и М. М. СТУКАЛОВА

ОБМЕН ОСНОВАНИЙ В КРИСТАЛЛАХ  $\beta$ -ГЛИНОЗЕМА*(Представлено академиком Ф. Ю. Левинсон-Лессингом 26 V 1939)*

При исследовании кристаллических фаз бинарной системы окись бария—глинозем нами был открыт <sup>(1)</sup> алюминат бария с весьма высоким содержанием глинозема. Состав этого алюмината достаточно удовлетворительно укладывался в формулу  $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Структурная и химическая аналогия этого алюмината с описанными ранее разновидностями  $\beta$ -глинозема заставила нас тогда же высказать гипотезу о принадлежности нашего алюмината к особой, ранее неизвестной, бариевой разновидности  $\beta$ -глинозема.

Рентгеновский анализ в дальнейшем подтвердил это предположение. Необычным в нашем алюминате являлось, однако, высокое молекулярное содержание основания, а именно окиси бария, сравнительно с другими формами  $\beta$ -глинозема.

Согласно наблюдениям Риджвея, Клейна и О'Лири <sup>(2)</sup>, содержание  $\beta$ -глинозема в белом плавленом корунде, изготовляемом на заводах Нортон Алундум Компани, оказывается пропорциональным содержанию в нем окиси натрия.

Так как при содержании окиси натрия в 4.76% материал нацело состоит из  $\beta$ -глинозема, то последнему и придается формула  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Аналогичный же результат был получен и для калиевой формы  $\beta$ -глинозема, где у чистых разновидностей содержание окиси калия равнялось 6.94%, что соответствует формуле  $\text{K}_2\text{O} \cdot 12\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Детальные рентгеноскопические исследования Брагга, Готтфрида и Веста <sup>(3)</sup>, Биверса и Брехальта <sup>(4)</sup> и Биверса и Росса <sup>(5)</sup> показали, что соотношения между плотностью и данными структурного анализа находятся в гораздо более удовлетворительном соответствии с формулами  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{K}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ , отвечающими содержанию окиси натрия в 5.23% или окиси калия в 7.75%.

Вестгрен, Лагерквист и Валлмарк <sup>(6)</sup> описали аналогичные фазы в системах  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , выразив состав этих фаз в виде  $3\text{CaO} \cdot 16\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $3\text{SrO} \cdot 16\text{Al}_2\text{O}_3$ .

В дальнейшем, Адельскольдом <sup>(7)</sup> составы эти были идентифицированы с нашей формулой  $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ .

В нашей работе <sup>(1)</sup> было высказано предположение о том, что окись бария в пространственной решетке  $\beta$ -глинозема образует своеобразный твердый раствор. Об этом свидетельствовала выше отмеченная структур-

ная близость щелочных и щелочноземельных форм  $\beta$ -глинозема, рассматриваемых как особая полиморфная модификация окиси алюминия.

При дальнейшем изучении кристаллов бариевого  $\beta$ -глинозема нами была открыта еще одна замечательная их особенность, заключающаяся в наличии у этих кристаллов способности к обмену основаниями при обработке их расплавленными солями щелочных и щелочноземельных металлов.

Сплавляя кристаллы бариевого  $\beta$ -глинозема с углекислым натрием, мы прежде всего констатировали весьма незначительную их растворимость в этом реагенте.

Дальнейшее исследование оптических свойств кристаллов бариевого  $\beta$ -глинозема, обработанного расплавленным углекислым натрием и отмытого затем водой и HCl (1 : 1), обнаружило резкое изменение у них величины двойного лучепреломления и светопреломления.

Оптические свойства кристаллов  $\beta$ -глинозема

	Исходные кристаллы бариевого $\beta$ -глинозема	Те же кристаллы, обработанные расплавленной содой
Оптический знак	Отрицательный	Отрицательный
Характер эллипсоида	Одноосный	Одноосный
$N_o$ . . . . .	$1.702 \pm 0.002$	$1.683 \pm 0.002$
$N_e$ . . . . .	$1.694 \pm 0.002$	$1.655 \pm 0.002$
$N_o - N_e$ . . . . .	0.008 —	0.028 —

Изучение плотности обоих материалов дало следующие результаты: у исходного  $D_{25}^{40} = 3.63 - 0.01$ , после обработки  $D_{25}^{40} = 3.34 \pm 0.01$ .

Естественно было предположить изменение и химического состава этих кристаллов. Анализ растворов, полученных при обработке соляной кислотой сплава соды с бариевым  $\beta$ -глиноземом, показал следующее содержание в нем окиси бария:

	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3
BaO в растворе . . .	17.72%	16.51%	15.90%

Наибольшие трудности представлял анализ нерастворимого остатка, так как определение щелочей в кристаллах  $\beta$ -глинозема, разложимых, подобно корунду, только лишь весьма энергичными реагентами, в данном случае требовало применения реагентов, свободных от щелочей.

Первоначально определение щелочей производилось путем предварительного сплавления  $\beta$ -глинозема с борной кислотой и  $CaCO_3$ , свободными от щелочей, с последующим удалением борного ангидрида в виде борнометилового эфира. В дальнейшем оказалось возможным применять несколько модифицированный метод Лоуренса Смита. Материал после весьма тщательного измельчения спекается, при сильном нагревании, со смесью хлористого аммония и углекислого кальция, и далее щелочи обычным путем определяются в виде хлоридов.

Нами были произведены анализы двух образцов, обработанных расплавленной содой и отмытых затем HCl. Результат анализа оказался весьма неожиданным, так как полученные цифры содержания окиси натрия в кристаллах оказались значительно превышающими не только предельные практические цифры Риджвея, Клейна и О'Лири, но и теоретическое количество  $Na_2O - 5.23\%$ , требуемое формулой  $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ . В наших образцах содержание окиси натрия равнялось 6.70% (BaO 30%) в первом и 6.52% (BaO 0.70%) во втором. Еще более резкие расхождения с нашими предшественниками мы получили при исследованиях кристаллов бариевого  $\beta$ -глинозема, обработанных расплавленным углекислым калием.

Подвергнув тонкоизмельченные кристаллы бариевого  $\beta$ -глиносема двукратному сплавлению с поташом, взятым в шестикратном количестве относительно навески глиносема, мы получили продукт замещения, анализ которого дал следующий результат: окиси калия 10.16% и окиси бария 4.18%.

Детальное микроскопическое исследование этого продукта показало полную его гомогенность и значение оптических констант, промежуточное между  $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{K}_2\text{O} \cdot 12\text{Al}_2\text{O}_3$ . Именно, мы получили следующие значения показателей светопреломления этих кристаллов:  $N_o = 1.696 \pm 0.003$ ,  $N_e = 1.660 \pm 0.003$ ,  $N_o - N_e = 0.036$ . Плотность этих кристаллов, определенная пикнометрически, дала следующие цифры:  $D_{25}^{40} = 3.393$  и  $D_{25}^{40} = 3.403$ , а в среднем  $D_{25}^{40} = 3.398 \pm 0.005$ , что также представляет величину, промежуточную между значениями плотностей для  $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{K}_2\text{O} \cdot 12\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Вычисление химического состава полученного однородного продукта дало нам следующее значение отношения между основаниями  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{BaO}$ , с одной стороны, и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , с другой: 0.1348 : 0.8388; это соответствует формуле  $(\text{K}_2, \text{Ba})\text{O} \cdot 6.22 \text{Al}_2\text{O}_3$  или 0.964  $(\text{K}_2, \text{Ba})\text{O} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$ .

Следующий опыт заключался в трехкратном сплавлении навески бариевого  $\beta$ -глиносема с поташом. Полученный продукт имел следующий химический состав:  $\text{K}_2\text{O}$  13.75% и  $\text{BaO}$  0.22%. Соответствующие пересчеты дали следующие соотношения между основаниями  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{BaO}$  и глиноземом в продукте:  $(\text{K}_2, \text{Ba})\text{O} \cdot 5.72\text{Al}_2\text{O}_3$  или 1.048  $(\text{K}_2, \text{Ba})\text{O} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$ .

Третий опыт из этой же серии заключался в замещении окиси бария в  $\beta$ -глиноземе окисью рубидия. Сплавление производилось один раз и взято было трехкратное относительно бариевого  $\beta$ -глиносема количество хлористого рубидия, так как реакции замещения с хлористыми солями протекают аналогично реакциям с углекислыми солями. В результате вышеописанной обработки был получен продукт замещения, анализ которого дал следующий результат:  $\text{BaO}$  11.63%,  $\text{Rb}_2\text{O}$  6.33%. Пересчет на отношения между основаниями и глиноземом и в этом случае дал результат  $(\text{Ba}, \text{Rb}_2)\text{O} \cdot 6.37 \text{Al}_2\text{O}_3$  или 0.800  $(\text{Ba}, \text{Rb}_2)\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ . Во всех этих случаях мы получили значительно более высокое содержание щелочных атомов в решетке  $\beta$ -глиносема, чем это указывалось другими авторами.

Сопоставляя полученные значения для составов различных  $\beta$ -глиноземов между собой, а также общее их происхождение из бариевого  $\beta$ -глиносема, в котором отношение оснований к глинозему равняется шести, мы, естественно, приходим к заключению о наличии не только щелочно-земельных форм  $\beta$ -глиносема, состав которых может быть выражен в виде  $\text{MeO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ , где  $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Ba}$  или  $\text{Sr}$ , но что и для щелочных форм  $\beta$ -глиносема возможно получение кристаллов состава  $\text{Me}_2\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ , где  $\text{Me} = \text{K}, \text{Na}$  или  $\text{Rb}$ . В настоящее время нами изучаются реакции обмена между бариевым  $\beta$ -глиноземом и углекислым свинцом.

Краснознаменный  
химико-технологический институт  
Ленинград

Поступило  
26 V 1939

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. А. Торопов, ДАН, 1, 2—3, 147 (1935). <sup>2</sup> R. Ridgway, A. Klein-W. O'Leary, Trans. Elec. Soc., 70, p. 71 (1937). <sup>3</sup> W. L. Bragg, C. Gottfried a. J. West, Zeit. Krist., 73, 225 (1931). <sup>4</sup> C. A. Beevers a. S. Brohult, Zeit. Krist., 95, 472 (1936). <sup>5</sup> C. A. Beevers a. M. Ross, Zeit. Krist., 97, 59 (1937). <sup>6</sup> K. Lagerquist, S. Wallmark u. A. Westgren, Zeit. Anorg. Chem., 224, H. 1, S. 1 (1937). <sup>7</sup> V. Adelsköld, Arkiv. f. kemi. Bd. 12A, № 29, 1 (1938).