

Н. А. ТОРОНОВ и М. М. СТУКАЛОВА

ЗАМЕЩЕНИЕ НАТРИЯ В КРИСТАЛЛАХ β -ГЛИНОЗЕМА КАЛЬЦИЕМ,
СТРОНЦИЕМ И БАРИЕМ

(Представлено академиком И. В. Гребенчиковым 31 III 1940)

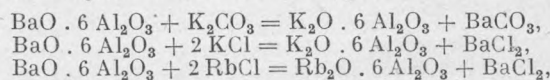
В настоящее время термином « β -глинозем» обозначают довольно многочисленную группу алюминатов, отличающихся значительным содержанием окиси алюминия, формулы которых могут быть представлены в виде $\text{MeO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MeO} \cdot 12\text{Al}_2\text{O}_3$, где $\text{MeO} = \text{Rb}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{CaO}, \text{SrO}$ и BaO . Все эти алюминаты характеризуются однотипностью своей кристаллической решетки, относящейся к полногранному классу гексагональной системы, и способностью к обмену одновалентных и двухвалентных металлов, входящих в структуру этой решетки. Замещение бария в кристаллах $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ натрием, калием и рубидием было описано в предыдущем нашем сообщении (1).

В результате этих опытов было выявлено существование щелочных алюминатов типа $\text{Me}_2\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, где $\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}$ или Na .

Алюминаты этого ряда значительно отличаются по своему химическому составу от описанных ранее Риджвеем, Клейном и О'Лири (2) и другими алюминатов $\text{Me}_2\text{O} \cdot 12\text{Al}_2\text{O}_3$ или $\text{Me}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$. Реакции замещения бария щелочными металлами осуществлялись обработкой алюмината $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ расплавленными хлористыми или углекислыми солями щелочных металлов.

Исходный алюминат $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ получался сплавлением углекислого бария и глинозема в угольных тиглях в печи Таммана при температурах порядка 1830—1850°. Рентгенографический анализ показал значительную близость кристаллической решетки исходного бариевого алюмината и полученных из него щелочных алюминатов*.

Так как параметры однотипных кристаллических решеток алюминатов $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, согласно измерениям Вестгрена и сотрудников (3,4), различаются между собой, как это можно видеть из табл. 1, весьма незначительно, а реакции обмена бария на щелочные металлы удавалось осуществлять по следующим схемам:



то мы решили подобным же методом провести синтез щелочноземельных алюминатов: $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, осуществляя его обработкой алюмината $\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{Al}_2\text{O}_3$ расплавленными хлористыми солями кальция, стронция и бария.

* Рентгенографическое исследование было проведено Р. Э. Новиковой.

Исходным материалом служили кристаллы β -глинозема из блока белого корунда, выплавленного на заводе «Ильич» в Ленинграде. Для синтеза употреблялся измельченный материал, прошедший через сито 4900 отв/см² и оставшийся на сите 10 000 отв/см².

Химический анализ исходных кристаллов натриевого β -глинозема показал содержание в них окиси натрия, равное 4,50%.

Плотность, определенная пикнометрическим путем, равнялась $3,30 \pm 0,01$. Обработка заключалась в двукратном сплавлении, каждый раз продолжительностью по одному часу, граммовой навески β -глинозема с шестикратным количеством хлористой соли щелочноземельного металла.

После однократных сплавлений получались не вполне гомогенные кристаллы, отличавшиеся наличием зональной структуры, указывавшей на то, что процесс обмена захватил лишь наружные зоны кристаллов, подвергавшихся обработке; после вторичных обработок кристаллы становились оптически вполне однородными.

Изучение физических свойств показало наличие существенной кристаллической перестройки—результата обмена одного металла на другой. Результаты исследования продуктов обработки приведены в табл. 2.

Таблица 1

Параметры кристаллической решетки алюминатов типа $MeO \cdot 6Al_2O_3$ (по Вестгрону)

Формула	Параметры в Å	
	a	c
$CaO \cdot 6Al_2O_3$	5,536	21,825
$SrO \cdot 6Al_2O_3$	5,557	21,945
$BaO \cdot 6Al_2O_3$	5,577	22,670

Таблица 2

Формула	Плотность d_{25}^4	Светопреломление		Двупреломление $N_o - N_e$	Оптический знак
		N_o	N_e		
$Na_2O \cdot 12Al_2O_3$	$3,30 \pm 0,01$	$1,678 \pm 0,002$	$1,640 \pm 0,002$	0,038	(—)
$CaO \cdot 6Al_2O_3$	$3,38 \pm 0,01$	$1,702 \pm 0,002$	$1,667 \pm 0,002$	0,035	(—)
$SrO \cdot 6Al_2O_3$	$3,538 \pm 0,005$	$1,702 \pm 0,002$	$1,680 \pm 0,002$	0,022	(—)
$BaO \cdot 6Al_2O_3$	$3,637 \pm 0,005$	$1,702 \pm 0,002$	$1,694 \pm 0,002$	0,008	(—)

Химический анализ продуктов обработки, производившийся путем определения остаточной окиси натрия и замещающего щелочноземельного окисла из отдельных навесок, дал следующие результаты.

Продукт обработки хлористым кальцием. После сплавления с бурой и троекратного выделения полуторных окислов и осаждения кальция в виде щавелевокислой соли найдено CaO 8,83%. Окись натрия определялась по методу Смита— Na_2O 0,07%.

Продукт обработки хлористым стронцием. После аналогичного же выделения полуторных окислов стронций осажден в виде углеаммониевой соли. Окиси стронция найдено 15,18%. Окиси натрия, определявшейся по Смигу, 0,82%.

Продукт обработки хлористым барием. После сплавления с бурой и тщательного отделения полуторных окислов барий осажден в виде сернокислой соли. Окиси бария 20,21%, окиси натрия 0,16%.

Расчет соотношений между основаниями и глиноземом дал следующие результаты. Продукт обработки хлористым кальцием имеет состав: CaO 5,64 Al_2O_3 , хлористым стронцием— SrO 5,21 Al_2O_3 и хлористым барием— BaO 5,816 Al_2O_3 .

Далее было произведено сравнительное рентгенографическое исследование исходного материала и продуктов его обработки. Исследование про-

Таблица 3

Исходный Na-β-Al ₂ O ₃ (завод «Ильич»)			Продукт обработки Na-β-Al ₂ O ₃ хлористым барием			Продукт обработки Na-β-Al ₂ O ₃ хлористым строн- цием			Продукт обработки Na-β-Al ₂ O ₃ хлористым каль- цием		
№ линии	d _{hkl}	Интен- сивность	№ линии	d _{hkl}	Интен- сивность	№ линии	d _{hkl}	Интен- сивность	№ линии	d _{hkl}	Интен- сивность
1	6,15	слаб.									
2	5,58	средн.									
3	4,39	оч. сл.									
4	4,02	оч. сл.									
5	3,30	слаб.									
6	3,07	оч. слаб.				1	2,85	оч. сл.	1	2,85	оч. сл.
7	2,78	слаб.	1	2,79	слаб.	2	2,73	средн.	2	2,72	средн.
8	2,67	сильн.	2	2,69	сильн.	3	2,61	сильн.	3	2,59	сильн.
9	2,48	средн.	3	2,48	сильн.	4	2,44	средн.	4	2,44	средн.
10	2,39	слаб.									
11	2,35	оч. сл.									
12	2,28	оч. сл.									
13	2,22	сильн.	4	2,25	оч. сл.	5	2,15	слаб.	5	2,18	оч. сл.
14	2,11	сильн.	5	2,42	средн.	6	2,08	сильн.	6	2,08	сильн.
15	2,07	оч. сл.									
16	2,02	сильн.	6	2,03	средн.	7	1,987	сильн.	7	1,98	сильн.
17	1,92	средн.									
18	1,82	слаб.									
19	1,74	оч. сл.									
20	1,63	оч. сл.									
21	1,57	сильн.	7	1,59	средн.	8	1,56	средн.	8	1,55	средн. оч.
22	1,55	сильн.	8	1,56	средн.	9	1,52	сильн.	9	1,52	сильн.
23	1,52	оч. сл.									
24	1,47	средн.									
25	1,40	сильн.	9	1,39	сильн.	10	1,37	оч. сильн.	10	1,37	оч. сильн.
26	1,38	сильн.									
27	1,37	оч. сл.									
28	1,36	оч. сл.									
29	1,34	оч. сл.									
30	1,33	оч. сильн.	10	1,34	слаб.	11	1,32	оч. сильн.	11	1,30	средн.
31	1,24	оч. сл.									
32	1,23	средн.	11	1,23	оч. сл.	12	1,22	слаб.	12	1,22	слаб.
33	1,21	оч. сл.									
34	1,20	слаб.									
35	1,46	оч. сл.									
36	1,14	слаб.									
37	1,12	оч. сл.									
38	1,11	оч. сл.									
39	1,10	оч. сл.									
40	1,09	оч. сл.									
41	1,06	оч. сл.							13	1,03	слаб.
42	1,05	оч. сл.									

изводилось по методу Дебая-Шерера. Источником рентгеновских лучей была трубка Хаддинга с железным антикатодом. Режим трубки—напряжение 30 kV, ток—5—40 mA. Экспозиция—15 час. Результаты исследования представлены в табл. 3, содержащей в себе списки линий, полученных на рентгенограммах. Оценка сравнительной интенсивности производилась визуально, по обычной 5-балльной шкале.

Из табл. 3 можно видеть, что все полученные нами продукты обнаруживают значительное сходство своих кристаллических структур. Также сходны они по структуре и с исходным натриевым β -глиноземом. С другой стороны, междусетчатые расстояния в полученных нами продуктах закономерно изменяются, уменьшаясь по мере перехода от бариевого алюмината к стронциевому и далее к кальциевому. Эти результаты находятся в хорошем соответствии с данными Вестгрена, приведенными в табл. 2.

Измерение параметров решетки при замене одного металла другим служит указанием на то, что металлы эти входят в структуру наших алюминатов.

Таким образом, не только барий может быть замещен щелочными металлами, как это было показано нами раньше⁽¹⁾, но и щелочноземельные металлы могут замещать натрий в решетке β -глинозема, и эти реакции замещения являются методом для синтеза щелочноземельных форм β -глинозема.

Лаборатория силикатов
Химико-технологического института
Ленинград

Поступило
3 IV 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Торопов и М. М. Стукалова, ДАН, XXIV, № 5 (1939).
- ² R. Ridgway, A. Kleina. W. O'Leary, Trans. Elec. Soc., 70, 81 (1935).
- ³ K. Wallmark a. A. Westgren, Arkiv f. kemi, 128, № 35 (1937).
- ⁴ K. Lagerquist, S. Wallmark u. A. Westgren, ZS. Anorg. Chem., 224, № 1 (1937).