

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Г. М. СМЕРНОВ и О. П. МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН

**О ПРОДУКТАХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СУЛЬФАТА БАРИЯ С ОКИСЬЮ
АЛЮМИНИЯ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 1200—1400° С**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 9 XI 1948)

Взаимодействие BaSO_4 с Al_2O_3 в твердой фазе приводит при температурах выше 1200° к образованию алюмината бария⁽¹⁾. При химико-минералогическом изучении системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ Н. А. Тороповым⁽²⁾ установлено существование соединений: $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; $3\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$. При исследовании диаграммы плавкости той же системы Х. Вартенберг и Х. Ройш⁽³⁾ обнаружили с достоверностью лишь один монобариевый алюминат. Ряд других авторов также расходится во мнении о виде алюминатов, получающихся при взаимодействии соединений бария с глиноземом. Разноречивые данные по этому вопросу можно встретить и в патентной литературе.

Для технологии получения бариевых соединений из барита и для некоторых способов извлечения глинозема представляет значительный интерес выяснение состава первичных продуктов реакции сульфата бария с различными окислами, в том числе и с глиноземом. Установление состава таких первичных продуктов при технологическом спекании компонентов, а не при получении их соединений из расплава позволит выяснить, соответствует ли первичный продукт одному из вышеуказанных соединений или же, как можно предположить, исходя из необычайно большой величины энергии активации⁽¹⁾ реакции взаимодействия BaSO_4 с Al_2O_3 , в результате спекания получают устойчивые промежуточные продукты⁽⁴⁾ с химической формулой, отличной от приведенных выше стехиометрических соединений.

Для исследования, смеси барита ($98,3\%$ BaSO_4) и глинозема ($99,6\%$ Al_2O_3), составленные в соотношениях 1:1, 2:1 и 3:1 (молярные смеси и смеси с избытком сульфата), обжигались при $1350 \pm 20^\circ\text{C}$. Продукты обжига были подвергнуты химическому анализу и микроскопическому изучению.

В табл. 1 сведены данные для исходных смесей и результаты исследования, причем четные номера представляют средние данные для верхней (слабо спекшейся) части содержимого тиглей, а соответствующие нечетные — для нижней (рыхлой) части тех же тиглей. Рассмотрение данных табл. 1 показывает, что во всех смесях, исключая смесь № 2, наблюдается образование алюмината одного вида с приближенной формулой $\text{BaO} \cdot 0,7\text{Al}_2\text{O}_3$.

В смеси № 2 образуется алюминат иного состава. Условия обжига этой смеси способствуют наиболее полному протеканию реакции и разложению сульфата.

Ни для одного из указанных алюминатов показатели преломления не сходятся с установленными при изучении смесей окиси бария с

Таблица 1

№ смеси	Исходное соотношение $\frac{\text{BaSO}_4}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	% разложения сульфата	Формула алюмината, выведенная из результатов растворения продуктов обжига в 1% растворе соляной кислоты	Микроскопическая характеристика порошков
1	1/1	42	$\text{BaO} \cdot 0,7\text{Al}_2\text{O}_3$	Кристаллы барита и, очевидно, алюмината бария с преобладанием последнего. У большинства кристаллов алюмината $N_g' < 1,661$; $N_p' > 1,6515$.
2	1/1	93	$2,9 \text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Весьма мало кристаллов с показателем преломления $> 1,663$ (около 1%) Малое количество барита и мутный изотропный алюминат с показателем преломления $< 1,663$ и $> 1,661$. Весьма незначительное количество кристаллов (около 1%) с показателем преломления $N_p' > 1,663$
3	2/1	27	$\text{BaO} \cdot 0,8\text{Al}_2\text{O}_3$	Барит и алюминат с преобладанием первого; барита больше, чем в № 1 и № 2. Показатели преломления алюмината $N_g' < 1,661$ и $N_p' > 1,6515$
4	2/1	54	—	Преобладает алюминат с теми же показателями преломления, как в № 3. Незначительное количество кристаллов с показателем преломления $> 1,661$
5	3/1	15	$\text{BaO} \cdot 0,7\text{Al}_2\text{O}_3$	Барита еще больше и больше, чем алюмината. Константы последнего, как в №№ 1 и 3
6	3/1	33	$\text{BaO} \cdot 0,7\text{Al}_2\text{O}_3$	Преобладает барит; алюминат с константами, как в №№ 1, 3 и 5

глиноземом, нагретых до плавления⁽²⁾ или многократно спеченных⁽⁵⁾. Однако, вне зависимости от соотношения и условий обжига, в различных продуктах обнаружены одинаковые алюминаты.

Таким образом, оправдывается сделанное предположение об образовании в данной системе в интервале температур 1200—1400° устойчивых промежуточных соединений, для одного из которых весьма вероятно формула $\text{BaO} \cdot 0,7\text{Al}_2\text{O}_3$.

С целью проверки сделанного вывода, смесь № 1 была подвергнута вторичному нагреву в корундовом тигле до 1900+50° с выдержкой при температуре в течение 1/2 часа. Микроскопическое исследование спека обнаружило изотропные зерна с показателем преломления $> 1,671$ и $< 1,683$, т. е. близким к установленному Н. А. Тороповым⁽²⁾ для монобариевого алюмината.

Сделанное наблюдение подтверждает факт образования в интервале температур 1200—1400° устойчивых промежуточных продуктов.

Поступило
7 IX 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. И. Августиник и О. П. Мчедлов-Петросян, ЖПХ, 20, 11, 1125 (1947). ² Н. А. Торопов, ДАН, 1, 2, 147 (1935). ³ H. v. Wartenberg u. H. J. Reusch, Z. anorg. allg. Chem., 207, 1, 1 (1932). ⁴ G. F. Hüttig, Handbuch der Katalyse, 6, 468, 1943. ⁵ В. Ф. Журавлев, Приложение периодического закона Д. И. Менделеева к классификации ряда химических соединений по их вяжущим свойствам, Докторск. диссертация, Л., 1940.