

МИНЕРАЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР П. П. БУДНИКОВ и А. М. ЧЕРЕПАНОВ

К СИНТЕЗУ ФЕНАКИТА

В системе $\text{BeO} - \text{SiO}_2$ известно только одно соединение, которое соответствует формуле $2\text{BeO} \cdot \text{SiO}_2$ — минерал фенакит. Попытки синтезировать фенакит предпринимались неоднократно. Так, Добре⁽¹⁾ воздействовал при красном калении струею хлористого кремния на BeO ; Эбельман⁽²⁾ сплавлял кремнекислоту и BeO в присутствии буры; Штейн⁽³⁾ тщательно смешивал кварцевый песок, не содержащий пыли, с про-каленным карбонатом бериллия, расплавляя смесь в пробирке из графита. Однако свойства полученных продуктов во всех случаях не вполне соответствовали фенакиту. Дельтер⁽⁴⁾ сплавлял 2 г двуокиси кремния с 10 г азотнокислого бериллия в присутствии фтористого аммония, получив кристаллы, по роду и величине светопреломления близкие к фенакиту. Махачки⁽⁵⁾ при 5-часовом прокаливании при 1350° окислов $\text{BeO} : \text{SiO}_2 = 2 : 1$ рентгенографически установил наличие фенакита, далее разлагавшегося выше 1500° , однако Морган и Гаммел⁽⁶⁾ не подтвердили результатов Махачки о возможности получения фенакита без минерализаторов.

По сообщению Геллера, естественный фенакит разлагается около 1720° на BeO и SiO_2 ; смесь же обоих окислов в соответствующем фенакиту соотношении после часового нагревания при 1700° не содержала и следа фенакита. Морган и Гаммел из смеси $\text{BeO} : \text{SiO}_2 = 2 : 1$ синтезировали фенакит с помощью 0,5—2,0% виллемита (Zn_2SiO_4), выдерживая образцы 5 час. при 1500° . При этом рентгенограммы указывали на фенакит, впоследствии разлагавшийся при 1560° .

Для синтеза фенакита нами были применены:

а) BeO химического состава: BeO 98,82%; MgO 0,66%; CaO 0,44%; нерастворимый в HCl остаток 0,08%; величина частиц: преобладающая 6—10 μ , максимальная до 20 μ ;

б) чистый кварц, после разлома в стальной мельнице подвергавшийся тщательной очистке соляной кислотой; величина частиц: преобладающая 12—16 μ , максимальная до 30 μ .

Из указанных исходных материалов были составлены смеси, стехиометрически соответствующие фенакиту.

В качестве минерализаторов были применены: $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; $2\text{CdO} \cdot \text{SiO}_2$ и MnO_2 .

$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ был приготовлен нами из хорошо перемешанных в стехиометрическом соотношении аморфного кремнезема и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ путем обжига смеси на 1400° ; при этом достигалось полное связывание CaO , что устанавливалось определением свободной CaO по глицератному методу.

$2\text{CdO} \cdot \text{SiO}_2$ был приготовлен сплавлением при 1400° аморфного кремнезема с $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, которые были взяты в соотношении, соответствующем $2\text{CdO} \cdot \text{SiO}_2$.

Порошкообразная MnO_2 была получена нами из Института химических реагентов.

По исследованиям П. П. Будникова и К. М. Шмуклер (⁷), MnO является наиболее эффективным минерализатором при синтезе муллита, снижая температуру его образования на 100—200°. И. С. Смелянский (⁸) по аналогии с предыдущей работой показал, что окислы марганца в динасе являются хорошими минерализаторами при полиморфных превращениях кварца в тридимит.

Составленные смеси $2BeO + SiO_2$ без минерализаторов: $2BeO + SiO_2 + 2\%$ (по весу) $2CaO \cdot SiO_2$; $2BeO + SiO_2 + 2\%$ (по весу) $2CdO \cdot SiO_2$ и $2BeO + SiO_2 + 2\%$ (по весу) MnO_2 были спрессованы в стальной форме двустороннего прессования под давлением 1000 кГ/см² в образцы цилиндрической формы высотой 15 мм и диаметром 13 мм, высушены при 110° в течение суток, а затем были обожжены в криптовой печи при 1400, 1500 и 1600° с 2-часовой выдержкой при конечной температуре обжига, за исключением составов с MnO_2 , которые в одном случае нагревались до 1475° в течение 2,5 час. (в процессе термического анализа) без выдержки при конечной температуре, в другом — при 1500° с выдержкой при конечной температуре в 1,5 часа и в третьем — при 1600° с выдержкой в 30 мин. Подъем температуры производился в течение 6 час. до 1400°, далее со скоростью 100° в час. Атмосфера печи окислительная (воздух). После обжига образцы охлаждались в печи со скоростью ее естественного охлаждения в течение ~10 час.

Обожженные образцы были подвергнуты петрографическому (Э. И. Фрид) и рентгеновскому (А. И. Китайгородский) анализу*. С образцов с MnO_2 были сняты также термограммы.

Микрошлифы образцов синтеза фенакита без минерализаторов, с $2CaO \cdot SiO_2$ и $2CdO \cdot SiO_2$, обожженных на 1400°, не имеют между собой существенных различий. В них присутствуют BeO (бромеллит), кварц и стекло. Зерна бромеллита имеют изометричную форму, размер зерен 6—12 μ ; светопреломление близко к таковому природного бромеллита: $N'_p = 1,718 \pm 0,002$, $N'_g = 1,722 \pm 0,002$. Стекло в образцах неоднородно: помимо стекла вокруг кварцевых зерен, присутствует в значительно большем количестве стекло, окружающее бромеллит. Фенакит в шлифах не обнаружен.

Микрошлифы этих же образцов, но обожженных на 1500°, также друг от друга существенно ничем не отличаются. В шлифах наблюдаются изометричные зерна бромеллита и остроугольные зерна кварца. Зерна кварца оплавлены, вокруг них образовался кристобалит ($N = 1,491 \pm 0,002$), ширина каемки кристобалита вокруг кварца 10—12 μ . В иммерсии заметно присутствие значительного количества стекла. Фенакит не обнаружен, за исключением единичных зерен с показателем преломления, близким к 1,663, которые можно отнести к фенакиту.

Микрошлифы тех же образцов, но обожженных на 1600°, почти не отличаясь друг от друга, отличаются от предыдущих образцов ($t = 1500^\circ$) почти полным превращением кварцевых зерен в кристобалит. Кристаллы бромеллита изометричны, реже имеют призматическую форму. Кристобалит имеет характерно чешуйчатое строение, изотропен, показатель преломления $1,487 \pm 0,003$. В иммерсии встречаются единичные кристаллы с показателем преломления, близким к 1,667, которые можно отнести к фенакиту.

В микрошлифе образца $2BeO + SiO_2$ с 2% по весу MnO_2 , обожженного на 1500°, присутствуют бромеллит, фенакит, кварц, а также имеется стекло и кристобалит. Кристаллы фенакита группируются

* Все рентгенограммы были выполнены в абсолютно идентичных условиях.



Рис. 1. Микрофото шлифов образцов синтеза фенакита с MnO_2 : α — до разложения (обжиг на 1500°), β — после разложения (обжиг на 1600°). $\times 60$. Николи скрещены.

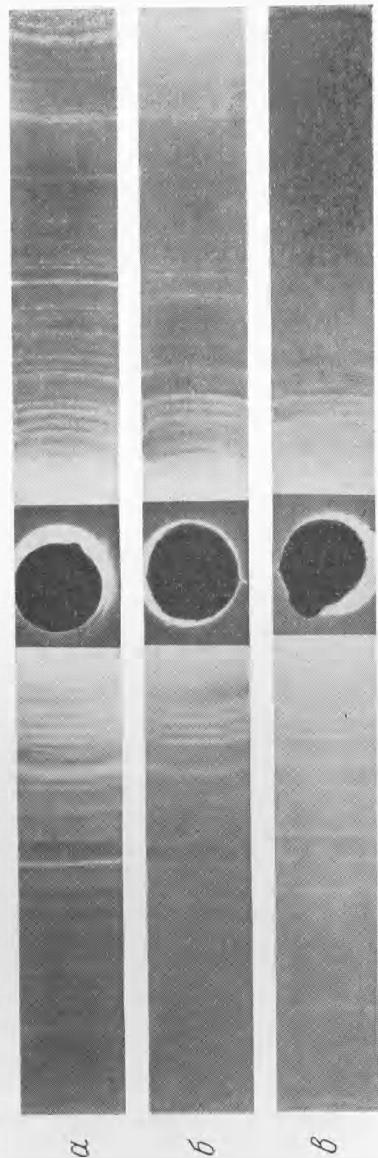


Рис. 2. Дифрактограммы природного фенакита (α), синтезированного с MnO_2 — обжиг на 1500° (β) и обжиг на 1600° (γ)

в скопления, беспорядочно расположенные среди кристаллов бромеллита. Фенакит в шлифе занимает примерно 1/3. В участках фенакита наблюдаются включения стекла размером от 15 до 40 μ , окрашенные в желтый и темножелтый цвета. Кристаллы бромеллита имеют изометричную форму. Среди бромеллита встречается в незначительном количестве кварц, реже кристобалит ($N = 1,490$). Кристаллы фенакита имеют изометричную форму, размеры кристаллов от 8 до 16 μ ; их свето-преломление $N_g = 1,633$ и N_p немного ниже. Часть кристаллов фенакита имеет несколько повышенный показатель преломления, видимо, за счет MnO_2 .

Образец синтеза фенакита с 2% MnO_2 , оставшийся после снятия термограммы (до 1475°, см. рис. 3) и представлявший собой рыхлый спек, также содержал в своем составе в большом количестве идиоморфные призматические кристаллы фенакита с показателем преломления $N'_p = 1,659$ и $N'_g = 1,667$. Средняя величина кристаллов 40 × 20 μ . Кроме кристаллов фенакита, имеются многочисленные зерна BeO , а также кварца и стекло.

Микрошлиф образца синтеза фенакита с 2% MnO_2 , обожженного при 1600°, характеризуется полным превращением кварца в кристобалит и отсутствием фенакита.

Очевидно, фенакит разлагается в интервале температур между 1500 и 1600°, что находится в соответствии с работой Моргана и Гаммела (6), установивших температуру диссоциации фенакита 1560°.

На рис. 1(см. вклейку) показаны микрошлифы образцов синтеза фенакита с MnO_2 до разложения (температура обжига 1500°) и после разложения (температура обжига 1600°).

Дебаеграммы образцов синтеза фенакита без минерализаторов, а также с минерализаторами $2CaO \times SiO_2$ и $2CdO \cdot SiO_2$ для всех температур обжига подтверждают петрографические исследования, не указывая на присутствие фенакита. Дебаеграмма образца фенакита, синтезированного с MnO_2 , обожженного на 1500°, при визуальном ее сравнении с дебаеграммой природного фенакита указывает на значительное преобладание в образце фенакита, что находится в соответствии с исследованием микрошлифов образцов синтеза фенакита с MnO_2 .

В дебаеграмме того же образца, но обожженного на 1600°, фенакит так же отсутствует, как и в микрошлифе этого же образца. Дебаеграммы природного фенакита и фенакита, синтезированного с MnO_2 (обжиг на 1500 и 1600°), помещены на рис. 2.

На рис. 3 показана термограмма синтеза фенакита с MnO_2 до 1475°. Экзотермический эффект после 1300°, очевидно, указывает на начало образования фенакита.

Таким образом, при синтезе из чистых окислов в соотношении, соответствующем $BeO : SiO_2 = 2 : 1$, при обжиге на 1400, 1500 и 1600° фенакит не обнаружен. Применение при синтезе фенакита в качестве минерализаторов $2CaO \cdot SiO_2$ и $CdO \cdot SiO_2$ также не имело успеха. Применение для этой цели MnO_2 дало положительные результаты. Синтезированный с MnO_2 фенакит разлагается в интервале температур 1500—1600°.

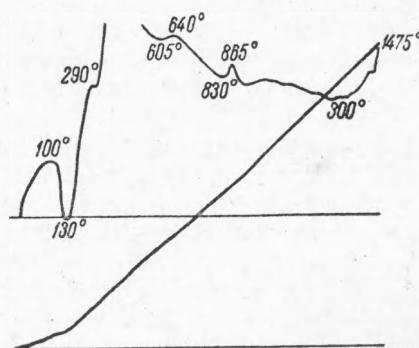


Рис. 3. Термограмма синтеза фенакита с минерализатором MnO_2

Петрографическими исследованиями установлено, что при данных условиях опыта метасиликат бериллия $\text{BeO} \cdot \text{SiO}_2$, на который имеются ссылки в литературе, не обнаружен.

Поступило
7 VIII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. A. Daubree, C. R., **39**, 135 (1856). ² L. Ebelmann, ibid., **105**, 227 (1887).
³ G. Stein, Zs. anorg. Chem., **55**, 166 (1907). ⁴ C. D. Doeiter, Handb. d. Mineral-chem., **2**, P. 1, 1914, p. 278. ⁵ F. Machatschki, Zs. phys. Chem., **133**, 253 (1928).
⁶ R. A. Morgan and P. A. Himmel, JACS, **32**, No. 8, 250 (1949). ⁷ П. П. Будников, Достижения советской науки в области силикатов за 30 лет, 1949.