

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 <sup>(1)</sup> воздействовал при красном калении струею хлористого кремния на  $\text{BeO}$ ; Эбельман <sup>(2)</sup> сплавлял кремнекислоту и  $\text{BeO}$  в присутствии буры; Штейн <sup>(3)</sup> тщательно смешивал кварцевый песок, не содержащий пыли, с прокаленным карбонатом бериллия, расплавляя смесь в пробирке из графита. Однако свойства полученных продуктов во всех случаях не вполне соответствовали фенакиту. Дёльтер <sup>(4)</sup> 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 <sup>(5)</sup> при 5-часовом прокаливании при  $1350^\circ$  окислов  $\text{BeO} : \text{SiO}_2 = 2 : 1$  рентгенографически установил наличие фенакита, далее разлагавшегося выше  $1500^\circ$ , однако Морган и Гаммел <sup>(6)</sup> не подтвердили результатов Махачки о возможности получения фенакита без минерализаторов.

По сообщению Геллера, естественный фенакит разлагается около  $1720^\circ$  на  $\text{BeO}$  и  $\text{SiO}_2$ ; смесь же обоих окислов в соответствующем фенакиту соотношении после часового нагревания при  $1700^\circ$  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 ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ), выдерживая образцы 5 час. при  $1500^\circ$ . При этом рентгенограммы указывали на фенакит, впоследствии разлагавшийся при  $1560^\circ$ .

Для синтеза фенакита нами были применены:

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

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

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  $\text{MnO}_2$ .

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

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

Порошкообразная  $\text{MnO}_2$  была получена нами из Института химических реактивов.

По исследованиям П. П. Будникова и К. М. Шмуклер (7),  $\text{MnO}$  является наиболее эффективным минерализатором при синтезе муллита, снижая температуру его образования на  $100\text{--}200^\circ$ . 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  $2\text{BeO} + \text{SiO}_2$  без минерализаторов:  $2\text{BeO} + \text{SiO}_2 + 2\%$  (по весу)  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ;  $2\text{BeO} + \text{SiO}_2 + 2\%$  (по весу)  $2\text{CdO} \cdot \text{SiO}_2$  и  $2\text{BeO} + \text{SiO}_2 + 2\%$  (по весу)  $\text{MnO}_2$  были спрессованы в стальной форме двустороннего прессования под давлением  $1000 \text{ кг/см}^2$  в образцы цилиндрической формы высотой 15 мм и диаметром 13 мм, высушены при  $110^\circ$  в течение суток, а затем были обожжены в криптоловой печи при  $1400$ ,  $1500$  и  $1600^\circ$  с 2-часовой выдержкой при конечной температуре обжига, за исключением составов с  $\text{MnO}_2$ , которые в одном случае нагревались до  $1475^\circ$  в течение 2,5 час. (в процессе термического анализа) без выдержки при конечной температуре, в другом — при  $1500^\circ$  с выдержкой при конечной температуре в 1,5 часа и в третьем — при  $1600^\circ$  с выдержкой в 30 мин. Подъем температуры производился в течение 6 час. до  $1400^\circ$ , далее со скоростью  $100^\circ$  в час. Атмосфера печи окислительная (воздух). После обжига образцы охлаждались в печи со скоростью ее естественного охлаждения в течение  $\sim 10$  час.

Обожженные образцы были подвергнуты петрографическому (Э. И. Фрид) и рентгеновскому (А. И. Китайгородский) анализу\*. С образцов с  $\text{MnO}_2$  были сняты также термограммы.

Микрошлифы образцов синтеза фенакита без минерализаторов, с  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  и  $2\text{CdO} \cdot \text{SiO}_2$ , обожженных на  $1400^\circ$ , не имеют между собой существенных различий. В них присутствуют  $\text{BeO}$  (бромеллит), кварц и стекло. Зерна бромеллита имеют изометричную форму, размер зерен  $6\text{--}12 \mu$ ; 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  $1500^\circ$ , 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  $10\text{--}12 \mu$ . 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  $1600^\circ$ , 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  $2\text{BeO} + \text{SiO}_2$  с  $2\%$  по весу  $\text{MnO}_2$ , обожженного на  $1500^\circ$ , 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  $\text{MnO}_2$ : *a* — до разложения (обжиг на  $1500^\circ$ ), *b* — после разложения (обжиг на  $1600^\circ$ ).  $\times 60$ . Николы скрещены

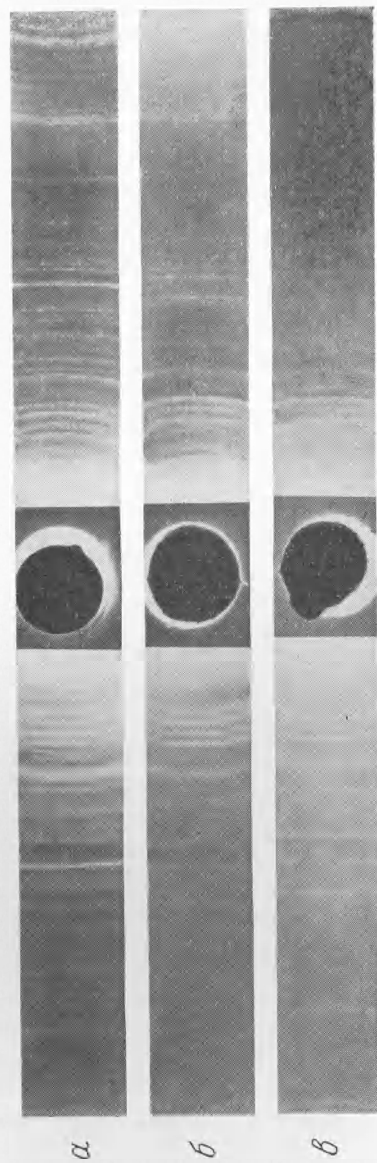


Рис. 2. Дебаграммы: природного фенакита (*a*); синтезированного с  $\text{MnO}_2$  — обжиг на  $1500^\circ$  (*b*) и обжиг на  $1600^\circ$  (*б*)

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  $\mu$ , 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  $\mu$ ; их светопреломление  $N_g = 1,633$  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  $1475^\circ$ , 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  $40 \times 20 \mu$ . Кроме кристаллов фенакита, имеются многочисленные зерна  $BeO$ , а также кварца и стекло.

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

Очевидно, фенакит разлагается в интервале температур между  $1500$  и  $1600^\circ$ , что находится в соответствии с работой Моргана и Гаммела (<sup>6</sup>), установивших температуру диссоциации фенакита  $1560^\circ$ .

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

Дебаграммы 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. Дебаграмма образца фенакита, синтезированного с  $MnO_2$ , обожженного на  $1500^\circ$ , при визуальном ее сравнении с дебаграммой природного фенакита указывает на значительное преобладание в образце фенакита, что находится в соответствии с исследованием микрошлифов образцов синтеза фенакита с  $MnO_2$ .

В дебаграмме того же образца, но обожженного на  $1600^\circ$ , фенакит так же отсутствует, как и в микрошлифе этого же образца. Дебаграммы природного фенакита и фенакита, синтезированного с  $MnO_2$  (обжиг на  $1500$  и  $1600^\circ$ ), помещены на рис. 2.

На рис. 3 показана термограмма синтеза фенакита с  $MnO_2$  до  $1475^\circ$ . Экзотермический эффект после  $1300^\circ$ , 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  $1600^\circ$  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  $1500-1600^\circ$ .

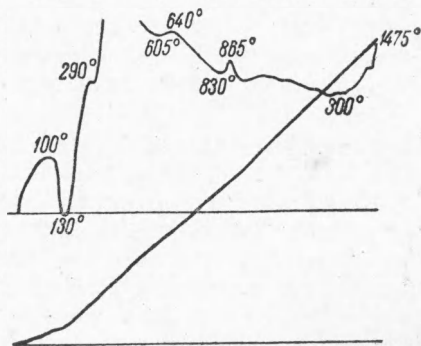


Рис. 3. Термограмма синтеза фенакита с минерализатором  $MnO_2$

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

- <sup>1</sup> G. A. Daubree, C. R., **39**, 135 (1856). <sup>2</sup> L. Ebelman, *ibid.*, **105**, 227 (1887).  
<sup>3</sup> G. Stein, Zs. anorg. Chem., **53**, 166 (1907). <sup>4</sup> C. D. Doelter, Handb. d. Mineralchem., **2**, P. 1, 1914, p. 278. <sup>5</sup> F. Machatschki, Zs. phys. Chem., **133**, 253 (1928).  
<sup>6</sup> R. A. Morgan and P. A. Hummel, JACS, **32**, No. 8, 250 (1949). <sup>7</sup> П. П. Будников и К. М. Шмуклер, ЖПХ, № 10—11 (1946). <sup>8</sup> П. П. Будников, Достижения советской науки в области силикатов за 30 лет, 1949.