

О. П. МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН

## О ВЯЖУЩИХ СВОЙСТВАХ СИЛИКАТОВ МАГНИЯ

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 21 III 1951)

Объяснение природы проявления гидравлических вяжущих свойств некоторыми минеральными соединениями сводится к двум положениям химии вяжущих В. Ф. Журавлева и гипотезе Е. Бранденбергера.

По В. Ф. Журавлеву <sup>(1)</sup>, соединения, обладающие вяжущими свойствами, образуются окислами щелочноземельных металлов, расположенных в четных рядах периодической системы Д. И. Менделеева, причем вяжущие свойства проявляются только начиная с эффективного радиуса щелочноземельного иона больше 0,97 Å.

Гипотеза Е. Бранденбергера <sup>(2)</sup> связывает гидравлическую активность с кристаллической структурой, а именно, с переходом от низкого координационного числа иона кальция при высоких температурах к высокому координационному числу при низкой температуре, проявляющимся в реакции со средой (вода) или модификационным превращением (потеря вяжущих свойств при переходе  $\beta\text{-C}_2\text{S} \rightarrow \gamma\text{-C}_2\text{S}$ ).

Эти теоретические предпосылки объясняют отсутствие вяжущих свойств у силикатов магния, так как, с одной стороны, магний находится в нечетном ряду системы Д. И. Менделеева и обладает эффективным ионным радиусом 0,65 Å, а с другой, обычная координация для магния в силикатах довольно стабильна и равна 6.

Нами <sup>(3)</sup> в этом отношении установлена разительная аномалия, проявляющаяся в том, что обожженный серпентинит после потери воды в определенном температурном интервале обладает вяжущими свойствами, т. е. твердеет при замешивании тонко измельченного порошка с водой. Это свойство обожженного при температуре максимального эндотермического эффекта серпентинита проявляется и тогда, когда в качестве исходного сырья взят благородный серпентин, чрезвычайно чистый в отношении примесей, ввиду чего отпадает предположение о том, что присутствующие в обычном серпентините примеси магнезита, брусита и доломита могут иметь решающее влияние на вяжущие свойства.

Детальное химическое исследование обожженного при разных температурах серпентинита <sup>(4)</sup> показало, что содержание свободной окиси магния даже в этом, сравнительно загрязненном сырье незначительно, в связи с чем вяжущие свойства не могут быть приписаны наличию активной (свободной) окиси магния.

Каковы причины проявления вяжущих свойств?

Так как на рентгенограммах затвердевшего цемента на фоне вуали от рентгенографически аморфных фаз наблюдаются только линии форстерита, можно было бы предположить, что в момент образования форстерит обладает способностью гидратироваться, затем, однако, теряет ее благодаря рекристаллизации. В отношении окиси магния начальная

стадия рекристаллизации, ведущей к ослаблению химической активности, наблюдается при 500° (5). Такое толкование подкрепляется также установлением в качестве первичной фазы взаимодействия гидроокиси магния с активным кремнеземом соединения  $Mg_2SiO_4 \cdot H_2O$  (6).

Мы, однако, более склоняемся к мысли, что при удалении воды из серпентинита происходит временное уменьшение координационного числа магния и что зафиксированный в таком состоянии материал является гидравлически активным.

Таблица 1

Т-ра обжига в °	Уд. вес, средн. из 3 определений
Сырой	2,55
500	2,57
600	2,64
660	2,61
700	2,61
720	2,60
800	2,91

В настоящее время принято считать, что при термической обработке серпентина изменение координационного числа магния не происходит. Как известно, понижение координационного числа катиона приводит к понижению плотности.

При определении удельных весов обожженных проб серпентинита нами замечено (7) в интервале 660—720° очень небольшое, но вполне воспроизводимое падение удельного веса (см. табл. 1).

Наблюдение над изменением показателя преломления, связанного с плотностью, обнаруживает уменьшение его в том же интервале, но не всегда воспроизводимо в наших образцах, содержащих не только хризотил и антигорит, но и загрязнения; поэтому мы исследовали также изменение прочности.

С этой целью из серпентинита на шлифовальном станке вытачивались кубики размером около  $1,5 \times 1,5 \times 1,5$  см, которые затем обжигались при различных температурах и испытывались на сжатие. По указанию Д. С. Белянкина (8), при подобных испытаниях наблюдаются значительные отклонения от средних показаний, в связи с чем было взято большое число образцов, а резко отличающиеся показатели отбрасывались. В табл. 2 даны результаты опытов, позволяющие заметить резкое снижение прочности в том же интервале температур.

Таблица 2

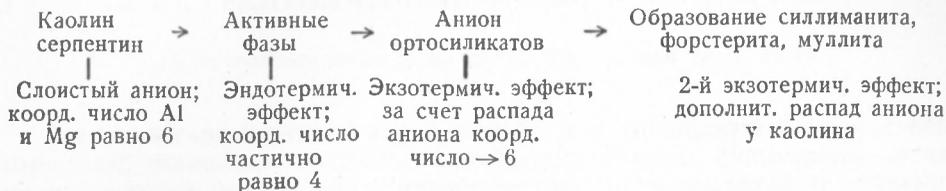
Т-ра обжига ( $\pm 5^\circ$ )	Режим обжига в часах		Средн. знач. предела прочности при сжатии в $kg/cm^2$
	подъем	выдержка	
Сырой	—	—	530
560	1	2	930
600	1,5	4	1600
640	1,5	4	1900
660	1,5	4	1250
700	1,5	4	} Показания сильно колеблются
800	1,5	4	

Известно, что повышение температуры способствует физико-химическим превращениям с понижением координационного числа катионов в кристаллической решетке (9). Более низкое же координационное число вызывает уменьшение удельного веса, т. е. разрушение кристаллической структуры. Перераспределившиеся катионы создают пустоты, в которые могут внедряться  $OH^-$ -ионы водной среды (проявление вяжущих свойств при затворении измельченного обожженного серпентинита). За счет такого внедрения координационное число магния будет вновь увеличиваться. Значения координационного числа магния при этих изменениях, вероятнее всего, 6 и 4. Если, однако, нагрев серпентинита вести далее максимального эндотермического эффекта, преимущественной фазой является форстерит, в форстерите же магниевые ионы имеют шестерную координацию. Следовательно, после первоначального понижения координационного числа при достижении эндотермического эффекта затем происходит повышение координационного числа. Это повышение обосновывается, очевидно, тем, что если соответствующие полиэдры представляют комплексные анионы, связанное

с повышением температуры разрушение последних может благоприятствовать повышению координационного числа (9)\*. Обособленные же комплексы тетраэдров форстерита могут возникнуть только после разрушения слоистого аниона серпентина.

Повышение координационного числа связано с экзотермическим эффектом. Поэтому мы можем дать следующее объяснение экзотермических эффектов каолина и серпентина (5). Происхождение экзотермического эффекта обязано увеличению координационного числа за счет распада комплексного (слоистого) аниона. В противоположность минералообразованию в твердой фазе, такой процесс может давать быстрое выделение тепла; что касается поглощения тепла при понижении координационного числа, то таковое маскируется одновременным эндотермическим эффектом удаления воды.

Схематически изменения при нагреве представляются следующим образом:



В свете такого объяснения становятся понятными многие известные факты. Так например, присутствие щелочей в монотермите Д. С. Белянкина противодействует проявлению экзотермического эффекта — переходу к повышенному координационному числу; 2-й экзотермический эффект у аллофановидов отсутствует — нет столь устойчивой организованности, как у каолина.

При подобном подходе\*\* возрождается в новом оформлении замечательная идея каолинового ядра В. И. Вернадского. Действительно, комплексный анион, разрушаясь, дает экзотермический эффект, но за счет перехода к более высокому координационному числу катиона.

Институт металла и горного дела  
Академии наук Груз.ССР

Поступило  
20 III 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Ф. Журавлев, Тр. 4-го Всесоюзн. совещ. зав. лабор. цементн. пром., Л., 1948. <sup>2</sup> E. Grandenberger, Schweizer Arch., 2, 45 (1936). <sup>3</sup> П. П. Будников и О. П. Мчедлов-Петросян, ДАН, 73, № 3 (1950). <sup>4</sup> О. П. Мчедлов-Петросян, ДАН, 74, № 4 (1950). <sup>5</sup> П. П. Будников, Доп. АН УРСР, № 5, 339 (1950). <sup>6</sup> A. Ch. Vournazos, Zs. anorg. allg. Chem., 200 (3), 237 (1931). <sup>7</sup> О. П. Мчедлов-Петросян, Огнеупоры, № 9, 406 (1950). <sup>8</sup> Д. С. Белянкин, Каменные строительные материалы, №№ 1 и 2, изд. АН СССР, Л., 1923 и 1924. <sup>9</sup> В. Соболев, Введение в минералогию силикатов, Львов, 1949. <sup>10</sup> В. И. Лебедев, ДАН, 51, № 1 (1946).

\* Как и принадлежность катиона к типу благородного газа.

\*\* В работе В. И. Лебедева (10) аналогичные рассуждения привели к противоположным выводам.