

Н. А. ОВРАМЕНКО, академик АН УССР Ф. Д. ОВЧАРЕНКО

### ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ МАГНИЯ, КАЛЬЦИЯ И БАРИЯ

В системе  $M-A-S^*$  incongruently плавящийся кордиерит,  $M_2A_2S_5$ , наиболее близок к составу  $MA_2S_2$ , а соединения  $HA_2S_2$  отсутствуют (<sup>1, 2</sup>). В системе  $C-A-S$  известно три соединения состава  $CA_2S_2$ , имеющие кристаллическую решетку ромбической, гексагональной и триклинной симметрии. Первые два легко превращаются при нагревании в триклинный  $CA_2S_2$ , являющийся кальцевым полевым шпатом — анортитом (<sup>1, 2</sup>). В системе  $B-A-S$  также обнаружено 3 соединения состава  $BA_2S_2$  — парацельзиан, гексацельзиан и цельзиан с моноклинной (псевдоромбической), гексагональной и моноклинной симметрией соответственно. Пара- и гексацельзиан при нагревании легко превращаются в цельзиан — бариевый полевой шпат (<sup>1, 3</sup>). Все соединения составов  $BA_2S_2$  и  $CA_2S_2$  получают из расплава при различных условиях кристаллизации, однако в равновесии с расплавом находятся соответственно цельзиан и триклинный анортит (<sup>1, 3</sup>). Последний наряду с гексагональным  $CA_2S_2$  получен также гидротермальной кристаллизацией стекол анортитового состава (<sup>4</sup>).

Цель данной работы — исследование возможности гидротермального синтеза алюмосиликатов щелочноземельных металлов из смесей состава  $MA_2S_2$ ,  $CA_2S_2$  и  $BA_2S_2$  на основе неплавленых исходных материалов:  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $BaO$ , корунда, гиббсита, аэросила 380 и отмученного глуховецкого каолинита. Составы исходных смесей рассчитывали с учетом потерь при прокаливании исходных компонентов до  $1000^\circ C$ . 3 г смеси в серебряном вкладыше объемом 15 мл заливали дистиллятом при коэффициенте заполнения 0,70. Автоклавы (объем 150 мл) с вкладышами заполняли дистиллятом при коэффициенте заполнения 0,80, нагревали до  $200$ ,  $300$ ,  $350$  и  $400^\circ$ , выдерживая при максимальной температуре 1 и 5 час. После охлаждения автоклавов в воде и трехкратной промывки образцов ацетоном фазовый состав продуктов автоклавирования определяли методами рентгеновского (дифрактометр УРС 50 ИМ) и комплексного термического (дериватограф ОД-102) анализов. Фазы идентифицировали на основе рентгеновских (<sup>5-11</sup>) и термических (<sup>9-13</sup>) данных. Состав исходных смесей и продуктов их автоклавирования сведен в табл. 1.

$Mg(OH)_2$  при автоклавировании смеси № 3 с каолинитом не взаимодействует, а в смеси № 1 реагирует только с аэросилом, образуя гидросиликаты магния — серпентино- и керолитоподобные фазы. Продукты автоклавирования смеси № 2 представлены бруситом, гиббситом, бемитом, аэросилом и гелевидными фазами при  $200-300^\circ$ , а при  $350-400^\circ$  — бемитом и монтмориллонитом. Наличие последнего подтверждено смещением базального рефлекса от  $14,31$  до  $17,62 \text{ \AA}$  на дифрактограмме насыщенного глицерином образца (<sup>7</sup>).

$Ca(OH)_2$  при автоклавировании смеси № 6 реагирует с каолинитом, образуя при  $200^\circ$  в основном гелевидные продукты, а при  $300-400^\circ$  — гексагональный  $CA_2S_2$  и триклинный анортит при резком преобладании первой фазы. В смеси № 4 корунд инертен, а  $Ca(OH)_2$  с аэросилом образует

\* Условные сокращения при написании химических формул:  $M=MgO$ ;  $C=CaO$ ;  $B=BaO$ ;  $A=Al_2O_3$ ;  $S=SiO_2$ ;  $H=H_2O$ .

Составы исходных смесей и фазовый состав продуктов их автоклавирования

№ смеси	Состав исходной смеси					Продукты автоклавирования при параметрах гидротермальной обработки							
	молярный	компоненты шихты			аломо-кремнезистый	одночасовая выдержка				пятичасовая выдержка			
		доломит-земельный	алюминийсодержащий	кремнезистый		при 200°	при 300°	при 350°	при 400°	при 200°	при 300°	при 350°	при 400°
1	MAS <sub>2</sub>	MgO	Корунд	Аэросил	—	Брусит Керол, подобн. ф. Серп. подобн. ф. Аэросил	Керол, подобн. ф. Серп. подобн. ф.	Керол, подобн. ф.	Керол, подобн. ф.	Керол, подобн. ф.	Керол, подобн. ф.	β-Керолит	β-Керолит
2	MAS <sub>2</sub>	MgO	Гиббсит	Аэросил	—	Корунд Брусит	Корунд Брусит	Корунд Монтмориллонит	Корунд Монтмориллонит	Корунд Брусит	Корунд Брусит	Корунд Монтмориллонит	Корунд Монтмориллонит
3	MAS <sub>2</sub>	MgO	—	—	Каолинит	Гиббсит Гель Аэросил Брусит	Гиббсит Гель Бемит Брусит	Бемит Брусит	Бемит Брусит	Бемит Брусит	Бемит Брусит	Бемит Брусит	Бемит Брусит
4	CAS <sub>2</sub>	CaO	Корунд	Аэросил	—	Каолинит Каолинит Гирол, подобн. ф. C—S—H (II)	Каолинит Каолинит Гирол-труск. ф.	Каолинит Каолинит Гирол-труск. ф.	Каолинит Каолинит Гирол-труск. ф.	Каолинит Каолинит Гирол-труск. ф.	Каолинит Каолинит Гирол-труск. ф.	Каолинит Каолинит Гирол-труск. ф.	Каолинит Каолинит Гирол-труск. ф.
5	CAS <sub>2</sub>	CaO	Гиббсит	Аэросил	—	Корунд Бемит C—S—H (II)	Корунд Бемит Гиббсит C—S—H (II)	Корунд Бемит Гирол-труск. ф. гекс. CAS <sub>2</sub>	Корунд Бемит Гирол-труск. ф. гекс. CAS <sub>2</sub>	Корунд Бемит Гиббсит C—S—H (II)	Корунд Бемит Гирол-труск. ф.	Корунд Бемит Гекс. CAS <sub>2</sub>	Корунд Бемит Гекс. CAS <sub>2</sub> трикл. апорт.
6	CAS <sub>2</sub>	CaO	—	—	Каолинит	Гель Кальцит Каолинит	Гель Кальцит гекс. CAS <sub>2</sub> Каолинит	Гекс. CAS <sub>2</sub> Трикл. апорт.	Гекс. CAS <sub>2</sub> Трикл. апорт.	Гель Кальцит Каолинит	Гель Кальцит гекс. CAS <sub>2</sub> Каолинит	Гекс. CAS <sub>2</sub> трикл. апорт.	Гекс. CAS <sub>2</sub> Трикл. апорт.
7	BAS <sub>2</sub>	BaO	Корунд	Аэросил	—	BSH (II) Гель Корунд	Гексацельзиан Цельзиан	Гексацельзиан Цельзиан	Гексацельзиан Цельзиан	Гексацельзиан Цельзиан	Гексацельзиан Цельзиан	Гексацельзиан Цельзиан	Гексацельзиан Цельзиан
8	BAS <sub>2</sub>	BaO	Гиббсит	Аэросил	—	BSH (II) Гель Гиббсит	Гексацельзиан Цельзиан	Гексацельзиан Цельзиан	Гексацельзиан Цельзиан	Корунд BSH (II) Гексацельзиан	Гексацельзиан Цельзиан	Гексацельзиан Цельзиан	Гексацельзиан Цельзиан
9	BAS <sub>2</sub>	BaO	—	—	Каолинит	Гексацельзиан	Гексацельзиан	Гексацельзиан	Гексацельзиан	Гексацельзиан	Гексацельзиан Цельзиан	Гексацельзиан Цельзиан	Гексацельзиан Цельзиан

гидросиликаты кальция — гиrolитоподобную фазу и  $C-S-H$  (II) \* при  $200^\circ$  и гиrolит-трускотитовую фазу \*\* при  $300-400^\circ$ . Продукты автоклавирования смеси № 5 представлены гиббситом и  $C-S-H$  (II) при  $200^\circ$ ; бемитом, гиббситом и  $C-S-H$  (II) при  $300^\circ$ , а при  $350-400^\circ$  — бемитом, гиrolит-трускотитовой фазой, гексагональным  $CAS_2$  и (только при  $400^\circ$ ) триклинным анортитом.

После одночасовой обработки смеси № 7 при  $200^\circ$  содержание корунда уменьшается и наряду с гелевидными продуктами образуется  $BSH$  (II) \*\*\*. Через 5 час. вместо  $BSH$  (II) выявлен другой гидросиликат бария —  $BS_2H_{0,5}$  (8). При  $300^\circ$  через 1 час корунд и гидросиликаты бария уже не фиксируются, а выявлены гексацельзиан и цельзиан, содержание которых (особенно последнего) резко возрастает с увеличением температуры и продолжительности автоклавирования. Продукты автоклавирования смеси № 8 отличаются от таковых смеси № 7 наличием бемита, образующегося из гиббсита, а также отсутствием превращения  $BSH$  (II) в  $BS_2H_{0,5}$  после 5 час. выдержки при  $200^\circ$ . Уже после 1 час. обработки смеси № 9 при  $200^\circ$   $Ba(OH)_2$  полностью разлагает каолинит с образованием гексацельзиана, содержание которого несколько возрастает с повышением температуры до  $400^\circ$ , однако незначительные количества цельзиана выявлены лишь через 5 час. при  $300-400^\circ$ . На дифрактограммах продуктов автоклавирования смеси № 9 при всех параметрах (кроме 5 час. обработки при  $400^\circ$ ) присутствует средней интенсивности рефлекс  $16,0 \text{ \AA}$ , который не удалось отнести ни к одной известной фазе. Столь малоугловое положение рефлекса позволяет предположить его принадлежность к фазе со слоистой структурой. Последняя не имеет, однако, разбухающей в глицерине кристаллической решетки, так как у насыщенного образца положение рефлекса  $16,0 \text{ \AA}$  на дифрактограмме не изменяется. Не исключено, что именно образование этой фазы замедляет превращение гексацельзиана в цельзиан по сравнению со смесями, содержащими корунд и гиббсит.

Из приведенных выше данных следует, что при переходе от  $Mg(OH)_2$  к  $Ca(OH)_2$  и далее к  $Ba(OH)_2$  взаимодействие компонентов облегчается и ускоряется за счет роста растворимости алюмокремнеземистых составляющих вследствие увеличения щелочности среды. Если корунд в насыщенных растворах  $Mg(OH)_2$  и  $Ca(OH)_2$  практически не растворяется, то в  $Ba(OH)_2$  он полностью растворяется уже через 1 час при  $300^\circ$ , что согласуется с известной зависимостью растворимости  $Al_2O_3$  от pH среды (11). В то время как каолинит с  $Mg(OH)_2$  не взаимодействует в пределах исследованных параметров, а с  $Ca(OH)_2$  реагирует с достаточной скоростью лишь при  $300-400^\circ$ ,  $Ba(OH)_2$  полностью разлагает его уже через 1 час. при  $200^\circ$ . Взаимодействие гиббсита и аэросила с  $Mg(OH)_2$  или  $Ca(OH)_2$  идет с достаточной скоростью лишь при  $350$  и  $400^\circ$ , а с  $Ba(OH)_2$  — уже при  $200^\circ$ .

В соответствии с изложенным в направлении перехода  $Mg(OH)_2 \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow Ba(OH)_2$  гидротермальный синтез алюмосиликатных фаз облегчается и усиливается тенденция к образованию безводных алюмосиликатов. Если в смесях  $MAS_2$  удалось синтезировать лишь один водный алюмосиликат — монтмориллонит и только при  $350-400^\circ$  в случае использования гиббсита в качестве алюмосодержащего компонента, то в смесях  $CAS_2$  получены две безводные фазы (гексагональный  $CAS_2$  и триклинный анортит) уже при более низких температурах ( $300-400^\circ$ ) и с использованием двух алюмокремнеземистых компонентов (гиббсита и каолинита). В смесях  $BAS_2$  также получены две безводные алюмосиликатные фазы

\* В работе принята номенклатура гидросиликатов кальция по Тейлору (9, 10).

\*\* Так как выше  $220^\circ$  гиrolит метастабилен относительно трускотита, а рентгено- и термографически эти фазы очень трудно различимы (9), то при температурах  $300^\circ$  и более высоких возможно наличие трускотита наряду с гиrolитом и такие продукты нами условно названы гиrolит-трускотитовой фазой.

\*\*\* Это обозначение принято нами для гидросиликата бария II Функа (8).

(гексацельзнап и целъзнап), но во всем исследованном интервале температур и с использованием всех видов алюмокремнеземистых компонентов.

Институт коллоидной химии и химии воды  
Академии наук УССР  
Киев

Поступило  
19 VI 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> *Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский и др.*, Диаграммы состояния силикатных систем. в. 3, Тройные системы, «Наука», 1972. <sup>2</sup> *А. С. Бережной*, Многокомпонентные системы окислов, Киев, 1970. <sup>3</sup> *У. А. Дир, Р. А. Хауи, Дж. Зусман*, Породообразующие минералы, т. 4, Каркасные силикаты, М., 1966. <sup>4</sup> *А. А. Говоров, Н. А. Овраменко*, ДАН, т. 189, № 6, 1314 (1969). <sup>5</sup> ASTM, Diffraction Data Card File, 1966. <sup>6</sup> *Н. С. Lin, W. R. Foster*, Am. Mineralogist, v. 53, № 1-2, 134 (1968). <sup>7</sup> *Д. М. К. Мак-Юан*, Сборн. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов, М., 1965, стр. 177. <sup>8</sup> *Н. Funk*, Zs. anorg. u. allgem. Chem., B. 296, 46 (1958). <sup>9</sup> *Х. Ф. У. Тейлор*, Сборн. V Международн. конгресс по химии цемента, М., 1973, стр. 114. <sup>10</sup> *Х. Ф. У. Тейлор*, Сборн. Химия цементов, М., 1969, стр. 104. <sup>11</sup> *Ю. М. Бутт, Л. Н. Рашкович*, Твердение вяжущих при повышенных температурах, М., 1965. <sup>12</sup> *В. С. Горшков*, Термография строительных материалов, М., 1968. <sup>13</sup> Differential Thermal Analysis, R. C. Mackenzie, v. 1, London — N. Y., 1970. <sup>14</sup> *Б. Мейсон*, Основы геохимии, М., 1971.