

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.183.6

ИССЛЕДОВАНИЕ КРУПНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
 РАЗНОВИДНОСТЕЙ ГИДРОСОДАЛИТА

А. К. ПАДЖАРЯН, Р. Б. НИКОГОСЯН, К. Г. ГРИГОРЯН,
 К. Г. АСЛАНЯН и Л. С. ВАРДАНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 XII 1976

При изучении кристаллизации в гидротермальных условиях в натревой алюмосиликатной системе получены две разновидности крупнокристаллического щелочного содалита состава $1,2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,8\text{SiO}_2 \cdot 1,1\text{H}_2\text{O}$ и $1,3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,1\text{SiO}_2 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$.

Изучено влияние водной обработки на состав щелочного содалита. Установлено, что при промывке дистиллированной водой с температурой $\sim 40^\circ$ в течение 30 мин. происходит растворение лишь незначительной части щелочного содалита.

Рис. 3, табл. 1, библи. ссылок 10.

Щелочной содалит образуется в различных технологических процессах производства глинозема [1, 2]. Исследованию щелочного содалита посвящен ряд работ [2—6], однако природа его изучена еще в недостаточной степени. Авторами работы [3] были получены щелочные содалиты различных составов, на основании чего они пришли к заключению, что состав указанного минерала не постоянен и изменяется с изменением условий синтеза. В литературе имеются также указания на то, что состав щелочного содалита изменяется и при отмывке его от маточного раствора, однако мнения исследователей [4, 7] о характере этих изменений в выборе наиболее приемлемой промывочной жидкости разноречивы.

Следует отметить, что в цитированных работах полученный щелочной содалит был мелкодисперсным и, следовательно, с относительно большой удельной поверхностью, на которой могли иметь место поверхностные явления при контакте щелочного содалита с промывочной жидкостью и щелочным раствором.

В связи с этим в настоящей работе была поставлена задача получить и исследовать крупнокристаллический щелочной содалит с тем, чтобы уменьшить возможность развития на нем поверхностных явлений и искажения состава при контакте его со средой.

Щелочной содалит был получен кристаллизацией в гидротермальных условиях в натривой алюмосиликатной системе по методу, разработанному в ИОНХ АН АрмССР. После окончания опыта раствор отделялся от щелочного содалита и последний быстро отмывался от маточного раствора 10-кратным количеством дистиллированной воды с температурой около 30° путем трех репульсаций и фильтраций. После высушивания щелочной содалит подвергался исследованию.

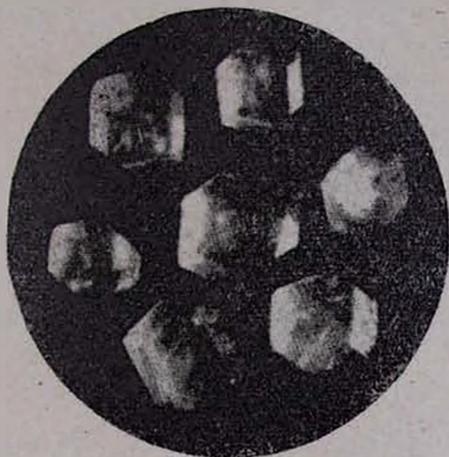


Рис. 1. Кристаллы первой разновидности щелочного содалита.
Ув. в 14 раз.

Таблица

Состав двух разновидностей щелочного содалита

Разновидность щелочного содалита	Химический состав, вес. %				Мольный состав, моль/моль Al_2O_3		
	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	п. п. п.	Na_2O	SiO_2	H_2O
Первая	36,61	32,86	24,08	6,45	1,21	1,89	1,11
	36,56	33,04	23,95	6,50	1,19	1,88	1,11
	36,27	33,12	24,20	6,44	1,20	1,86	1,10
	36,38	33,15	23,85	6,60	1,19	1,86	1,12
Вторая	38,31	31,25	24,12	6,40	1,27	2,08	1,16
	38,21	31,15	24,02	6,45	1,28	2,09	1,17
	38,15	31,00	23,85	6,55	1,26	2,08	1,20
	38,28	31,09	24,00	6,50	1,27	2,09	1,18

Были получены две разновидности щелочного содалита: первая представлена хорошо ограниченными монокристаллами в форме ромбодекаэдров величиной 1—1,5 мм в поперечнике (рис. 1). Кристаллы бесцветны и прозрачны. Под микроскопом они однородны, изотропны и имеют показатель преломления $n=1,481$. По данным химического анализа нескольких проб (табл.), полученный щелочной содалит имеет

следующий средний химический состав (вес. %): Na_2O — 24,02, Al_2O_3 — 33,04, SiO_2 — 36,49, H_2O — 6,49. Этот состав соответствует эмпирической формуле $1,20\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,87\text{SiO}_2 \cdot 1,11\text{H}_2\text{O}$.

Расчет дифрактограммы (рис. 2), снятой на установке ДРОН-1,5, показал, что параметр элементарной ячейки объемноцентрированной кубической решетки полученного щелочного содалита $a = 8,889 \pm 0,001 \text{ \AA}$. Пикнометрическая плотность образца, определенная в бензоле при 20° , равна $2,326 \text{ г/см}^3$ и хорошо согласуется с рентгенометрической плотностью $2,311 \text{ г/см}^3$, при расчете которой было принято, что в состав элементарной ячейки входит одна формульная единица $3\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_4 \cdot 0,4\text{NaAlO}_2 \cdot \text{NaOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. На дериватограмме щелочного содалита в интервале 150 — 550° наблюдается растянутый эндотермический эффект, обусловленный выделением около 80% воды образца. При этом происходит уменьшение показателя преломления однородных и прозрачных кристаллов щелочного содалита до 1,477, сохраняющего в основном свою кристаллическую структуру. Это свидетельствует о цеолитовом характере выделенной из щелочного содалита воды [8]. При температуре около 700° наблюдается четкий эндотермический эффект, связанный с выделением оставшегося небольшого количества воды из образца и превращением последнего в аморфный продукт, превращающийся при $\sim 950^\circ$ в карнегит.

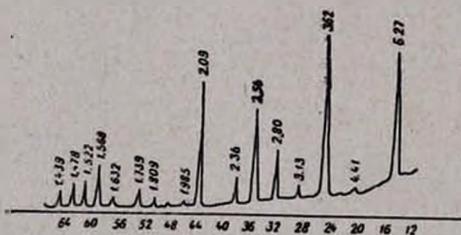


Рис. 2. Дифрактограмма первой разновидности щелочного содалита. Фильтрованное медное излучение.

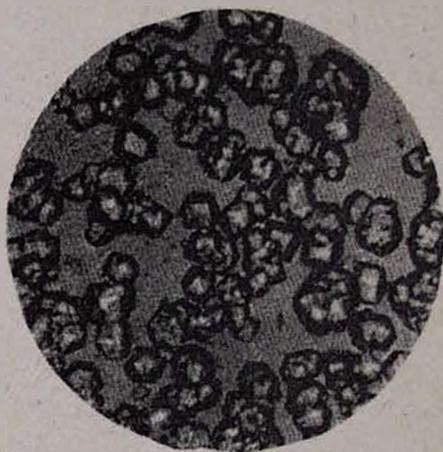


Рис. 3. Кристаллы второй разновидности щелочного содалита. Ув. в 300 раз.

Вторая разновидность щелочного содалита под микроскопом была представлена четко ограниченными и прозрачными кристаллами в форме ромбододекаэдров с размерами около 20 — 25 мк в поперечнике (рис. 3). Наряду с монокристаллами наблюдались агрегаты, состоящие из нескольких кристаллов. Химический анализ отдельных проб (табл.) показал, что эта разновидность щелочного содалита по соста-

ву близка к описанной выше разновидности указанного соединения и отличается от нее лишь несколько большим значением мольного отношения $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$. По данным анализа выведен средний химический состав рассматриваемой разновидности щелочного содалита (вес. %): Na_2O —24,00, AlO_3 —31,12, SiO_2 —38,24, H_2O —6,48, которому соответствует эмпирическая формула $1,27\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2,09\text{SiO}_2\cdot 1,18\text{H}_2\text{O}$. Оптическая и рентгенометрическая характеристики обеих разновидностей щелочного содалита идентичны.

С точки зрения кристаллохимии, наблюдаемое отличие в значениях мольного отношения $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ в полученных двух разновидностях щелочного содалита, очевидно, можно объяснить следующим образом. Каркас структуры алюмосиликатов состоит из $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ тетраэдров, в которых часть кремния изоморфно замещена алюминием по схеме $\text{NaAl} \equiv \text{Si}$ [8]. Максимальное замещение кремния алюминием в алюмосиликатных каркасах, согласно правилу Левенштейна [9], составляет 50% и поэтому мольное отношение $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ в каркасе структуры щелочного содалита должно быть не менее двух. Исходя из этого, отклонение указанного мольного отношения от двух в меньшую сторону в кристаллах первой разновидности щелочного содалита можно объяснить наличием в кубооктаэдрических полостях структуры соответствующего количества алюмината натрия наряду с ионами Na^+ , OH^- и молекул воды [10].

В кубооктаэдрических полостях структуры второй разновидности щелочного содалита, очевидно, присутствуют только ионы Na^+ , OH^- , и молекулы воды [10] и установленное мольное отношение $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ обусловлено соотношением кремния и алюминия в каркасе структуры этой разновидности щелочного содалита.

Для изучения влияния воды при промывке полученных разновидностей щелочного содалита на их состав последние были измельчены до размеров частиц примерно 1—5 мк и промыты в течение 30 мин. дистиллированной водой с температурой около 40° путем многократной репульсации и фильтрации. Химический анализ показал, что при промывке щелочных содалитов в водную вытяжку переходят Na_2O , Al_2O_3 и SiO_2 примерно в тех же соотношениях, в каких они находятся в их кристаллах. При этом исходный вес кристаллов щелочных содалитов уменьшается приблизительно на 1%, а состав и рентгенометрическая характеристика их практически не изменяются. Эти результаты свидетельствуют о том, что при промывке дистиллированной водой в указанных выше условиях происходит растворение лишь незначительной части щелочного содалита.

ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՍՈՒԱԼԻՏԻ ՄԱՍԻՆ

Ա. Կ. ՆԱԶԱՐՅԱՆ, Ռ. Բ. ՆԻԿՈՂՈՍՅԱՆ, Կ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,
Կ. Գ. ԱՍԼԱՆՅԱՆ և Լ. Ս. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Նատրիումական ալյումասիլիկատային համակարգի հիդրոթերմալ պարմաններում բյուրեղացման ուսումնասիրության ժամանակ ստացվել են հիմնային սոդալիտի խոշոր բյուրեղային երկու տարատեսակներ՝ $1,2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,8\text{SiO}_2 \cdot 1,1\text{H}_2\text{O}$ և $1,3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,1\text{SiO}_2 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ բաղադրություններով:

Ուսումնասիրվել է ջրային մշակման ազդեցությունը հիմնային սոդալիտի բաղադրության վրա: Ցույց է տրվել, որ 40° տաքացրած թորած ջրով 30 րոպե լվանալու հետևանքով տեղի է ունենում հիմնային սոդալիտի միայն փոքր մասի լուծում:

INVESTIGATION OF ALKALINE SODALITE

A. K. NAJARIAN, R. B. NICOGHOSIAN, K. G. GRIGORIAN,
K. G. ASLANIAN and L. S. VARDANIAN

On investigating the crystallization of the sodium aluminosilicate system under hydrothermal conditions two types of macrocrystalline alkaline sodalites have been obtained with the following composition: $1.2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.8\text{SiO}_2 \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$ and $1.3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.1\text{SiO}_2 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$.

The influence of water treatment on the alkaline sodalite composition was studied. It was established that only a small part of the alkaline sodalite was dissolved on washing the crystals with distilled water at a temperature of about 40°C during 30 minutes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. З. Певзнер, Н. А. Макаров, Обескремнивание алюминатных растворов, Изд. «Металлургия», М., 1974, стр. 20.
2. В. А. Бернштейн, Е. А. Маценок, Тр. ВАМИ, № 44, 1960, стр. 5.
3. Ф. Н. Строков, В. А. Мусяков, Р. В. Прокофьева, Тр. ГИПХ, вып. 32, 1940, стр. 147.
4. Е. З. Выдревич, Е. Л. Гальперин, ЖПХ, 34, 1971 (1961).
5. R. M. Barrer, J. W. Vaughan, E. W. Bulltude, W. M. Meir, Chem. Soc., 1959, 195
6. В. С. Сажин, В. Е. Денисович, А. И. Вслковская, Н. В. Оболочник, ЖПХ, 40, 734 (1967).
7. Т. В. Соленко, Г. Л. Перехрест, М. В. Захарова, Теория и практика переработки глиноземсодержащего сырья Казахстана, Изд. «Наука», Алма-Ата, 1966, стр. 127.
8. В. Соболев, Введение в минералогию силикатов, Изд. Львовского Гос. ун-та, Львов, 1949, стр. 33, 61.
9. W. Loewensteln, Amer. Mineralog., 39, 92 (1954).
10. R. Barrer, E. White, J. Chem. Soc., 1952, 1561.