

It has been shown that the thermo-blow with decreasing temperatures 575—20°C, brings to a maximal decrease in the hardness of the raw material. At higher temperatures of pretreatment the hardness of the raw material increases again to its initial value at 900°C due to the viscous-flow melting of the silicate forming aggregates. At temperatures near to 700°C a diffusion insertion of impurities in the structure of quartz is observed.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Лебедева, Определение микротвердости минералов, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 25.
2. М. Г. Манвелян, К. А. Костинян, Е. А. Еранкян, Промышленность Армении, № 10, 52 (1962).
3. О. К. Ботликин, А. И. Запорожский, Кварцевое стекло. Изд. лит. стронт., М., 1965, стр. 20.
4. А. И. Пономарев, Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород, Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 413.
5. В. Т. Иванова, Б. К. Касатова, Т. П. Красивина, В. Л. Розина, Термохимический анализ минералов и горных пород, Изд. «Недра», Л., 1974, стр. 399.
6. Р. М. Гаррелс, Ч. Л. Крэйст, Растворы, минералы, равновесия, Изд. «Мир», М., 1963, стр. 103.
7. В. И. Михеев, Рентгенометрический определитель минералов, Госгеологиздат, М., 1957, стр. 867.
8. Б. Я. Пинес, Успехи физ. наук, 40, 501 (1954).
9. Я. И. Френкель, Ж. эксп. техн. физики, 16, 29 (1946).
10. В. Б. Глушкова, в сб. «Успехи физики и химии силикатов», Изд. «Наука», Л., 1978, стр. 133.

Армянский химический журнал, т. 36, № 2, стр. 76—80

УДК 539.26 : 661.183.6

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОЙ РАЗНОВИДНОСТИ СИНТЕТИЧЕСКОГО ШАБАЗИТА

А. К. НАДЖАРЯН, Р. Б. НИКОГОСЯН, К. С. ГЕВОРКЯН и Т. А. ОВСЕПЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 XII 1981

При взаимодействии природного алюмосиликатного материала с раствором гидроксида калия при 120—140° получена новая разновидность шабазита состава $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4.4-4.9 SiO_2 \cdot 5.3-7H_2O$, которая по своей рентгеновской характеристике идентична природному шабазиту и отличается от известных синтетических аналогов этого цеолита. Изучено влияние условий получения на параметры элементарной ячейки структуры и состав шабазита. Полученная калиевая разновидность шабазита путем обработки раствором $CaCl_2$ превращена в кальциевую форму.

Табл. 2, библиограф. ссылки 10.

Цеолиты группы шабазита в последнее время во все возрастающих количествах используются в ряде отраслей промышленности для тонкого разделения и глубокой осушки различных газовых и жидких смесей [1—4]. Исследованию этих цеолитов посвящено значительное количество

во работ [1—9], в которых получен и описан ряд разновидностей цеолитов со структурой типа шабазита. Так, в [1] при гидротермальной кристаллизации гелей составов $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3,6 SiO_2 \cdot nH_2O$ в растворе гидроксида калия при 150° были получены и изучены 6 калиевых разновидностей шабазита типа K—G составов от $0,92K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,3 SiO_2 \cdot 3,4 H_2O$ до $1,03 K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4,15 SiO_2 \cdot 4,4 H_2O$. По рентгенометрической характеристике указанные цеолиты близки друг к другу и несколько отличаются от природного шабазита [5]. Аналогичные калиевые цеолиты получены при изучении кристаллизации в системе $K_2O—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$ при $90—100^\circ$ [6, 7], а при исследовании кристаллизации в системе $Na_2O—K_2O—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$ при 100° получен цеолит состава $0,7 K_2O \cdot 0,3 Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 5,2, SiO_2 \cdot 6,7 H_2O$ [8, 9], который по рентгенометрической характеристике также близок, но не идентичен природному шабазиту.

При изучении взаимодействия природного алюмосиликатного материала с водным раствором гидроксида калия в гидротермальных условиях нам удалось получить новую разновидность шабазита, результаты исследования которого приводятся в настоящей статье.

Опыты проводились при $120—140^\circ$ по методу, описанному в [10]. Полученные твердые продукты реакции промывались дистиллированной водой с температурой $35—40^\circ$ до слабощелочной реакции. После высушивания при комнатной температуре они исследовались с помощью дифрактометра ДРОН-1,5 и подвергались химическому анализу. В табл. 1 приводятся результаты расчета дифрактограммы полученного шабазита и данные рентгенограммы природного шабазита [5], а в табл. 2—химические составы полученных проб шабазита. Сравнение полученных результатов с данными литературы показывает, что по рентгеновской характеристике полученный шабазит идентичен природному и отличается от описанных в литературе синтетических разновидностей этого цеолита как по числу рефлексов, так и по значениям их межплоскостных расстояний и интенсивностям. Основное различие заключается в наличии на дифрактограмме полученного шабазита рефлексов 212; 214; 215; 217 и 730 с межплоскостными расстояниями соответственно 3,871; 2,874; 2,503; 1,941 и 1,344, которые отсутствуют на рентгенограммах всех известных [1—9] синтетических разновидностей шабазита, а также рефлексов 211; 402 и 413 с межплоскостными расстояниями соответственно 4,322; 2,788 и 2,308, которые отсутствуют на рентгенограммах синтетических разновидностей шабазита, описанных в [6, 8].

По химическому составу (табл. 2) полученная нами разновидность шабазита отличается от природного и близка к его синтетическим разновидностям.

При 120° в результате обработки природного алюмосиликатного материала раствором гидроксида калия в течение 14—16 ч образуется калиевый шабазит $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4,4 SiO_2 \cdot 5,3 H_2O$ (оп. 1, табл. 2) с параметрами элементарной ячейки гексагональной структуры $a=13,80$; $c=15,11 \text{ \AA}$.

Из табл. 1 видно, что эти значения параметров несколько больше параметров элементарной ячейки природного шабазита. При увеличе-

нии продолжительности его обработки до 20—22 ч на дифрактограмме получающегося шабазита (табл. 1) наблюдается увеличение высоты пиков и небольшой сдвиг их в сторону больших углов отражения, обусловленные уменьшением параметров элементарной ячейки структуры до $a=13,77$; $c=15,06 \text{ \AA}$. Это сопровождается увеличением молярного отношения $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ от 4,38 до 4,71.

Таблица 1

Рентгеноструктурные данные полученной разновидности шабазита
и природного цеолита

Природный шабазит [5]			Полученная новая разновидность шабазита		Природный шабазит [5]			Полученная новая разновидность шабазита	
<i>hkl</i>	<i>J</i>	<i>d/n</i>	<i>J</i>	<i>d/n</i>	<i>hkl</i>	<i>J</i>	<i>d/n</i>	<i>J</i>	<i>d/n</i>
101	50	9,351	63	9,376	205	7	2,690	10	2,707
110	10	6,894	21	6,900	410	10	2,605	16	2,608
102	5	6,384	3	6,391	322	2	2,574	1	2,577
201	9	5,555	12	5,594	215	11	2,507	11	2,503
003	30	5,021	30	5,000	116	2	2,361	1	2,360
202	6	4,677	10	4,753	501	2	2,358	1	2,359
211	76	4,324	61	4,322	413	3	2,310	5	2,308
113	1	4,044			330	4	2,300	1	2,301
300	2	3,976	1	3,978	502	1	2,277		
212	28	3,870	32	3,871	421	1	2,233		
104	23	3,590	28	3,564	306	2	2,223	1	2,125
220	13	3,448	16	3,449	107	2	2,119	1	2,119
311	6	3,285	13	3,232	333	6	2,090	15	2,094
204	5	3,190	11	3,179	504	1	2,016	2	2,015
312	2	3,033	1	3,031	217	1	1,941	1	1,941
401	100	2,925	100	2,931	520	3	1,911	6	1,905
214	30	2,890	32	2,875	505	3	1,871	7	1,867
223	3	2,842	2	2,829	730			20	1,544
402	4	2,776	9	2,788					

$a=13,78$; $c=15,06 \text{ \AA}$

Аналогичное воздействие на кристаллическую решетку образующегося шабазита оказывает повышение температуры гидрощелочной обработки алюмосиликатного материала до 140° , в результате чего также происходит уменьшение параметров элементарной ячейки цеолита до размеров элементарной ячейки природного шабазита $a=13,79$; $c=15,06 \text{ \AA}$ с одновременным небольшим увеличением в нем молярного отношения $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ от 4,38 до 4,53 (оп. 3, табл. 2). Увеличение продолжительности гидротермального процесса от 8 до 16 ч при 140° приводит к небольшому увеличению параметра элементарной ячейки получающегося шабазита до $a=13,80 \text{ \AA}$ без изменения параметра « c », что обусловлено изоморфным замещением имеющегося в структуре шабазита небольшого количества катионов Na^+ более крупными катионами K^+ раствора.

При обработке природного алюмосиликатного материала тем же раствором гидроксида калия, но содержащим 10 г/л SiO_2 , при 120° в течение 20—22 ч образуется более высококремнистый (оп. 6, табл. 2) шабазит $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,8 \text{SiO}_2 \cdot 5,45 \text{H}_2\text{O}$, чем в вышеуказанных случаях. Рентгенограмма полученного шабазита идентична рентгенограмме описанной выше пробы шабазита, но структура его характеризуется меньшими размерами элементарной ячейки с $a = 13,77$, $c = 15,05 \text{ \AA}$. Это обусловлено тем, что в $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ тетраэдрах структуры высококремнистого шабазита сравнительно большая часть ионов Al^{3+} замещена ионами Si^{4+} по схеме $\text{AlK} \rightleftharpoons \text{Si}$, чем в менее кремнистом шабазите.

Таблица 2

Химический состав полученных проб новой разновидности шабазита

№ опыта	Продолжит. опыта, ч	Температура опыта, $^\circ\text{C}$	Химический состав, вес. %								Молярный состав при $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$				
			SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	H_2O
1	14	120	46,70	18,14	0,80	1,13	0,48	1,32	14,38	16,96	4,38	0,12	0,86	0,12	5,30
2	22	120	48,83	17,61	0,75	0,87	0,51	1,20	13,01	17,12	4,71	0,12	0,80	0,09	5,50
3	8	140	48,04	18,03	0,59	0,99	0,47	2,08	12,13	17,65	4,53	0,19	0,73	0,10	5,55
4	13	140	48,69	17,73	0,61	0,97	0,40	0,96	14,37	16,27	4,67	0,09	0,88	0,10	5,20
5	16	140	48,70	17,69	0,60	1,07	0,50	следы	14,67	16,86	4,68	—	0,90	0,11	5,40
6	22	120	49,02	17,18	0,75	0,85	0,45	1,30	14,24	16,52	4,85	0,10	0,90	0,09	5,45
7	22	120	49,30	17,56	0,50	0,49	0,35	следы	2,20	21,69	4,78	—	0,14	0,88	7,00

Принимая во внимание данные [2, 4], характеризующие кальцевую форму шабазита как эффективный сорбент, мы путем обработки калиевой разновидности шабазита водным раствором хлористого кальция при 100° получили его кальцевую форму состава $0,88 \text{CaO} \cdot 0,14 \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,78 \text{SiO}_2 \cdot 7,0 \text{H}_2\text{O}$ (оп. 7, табл. 2). Рентгеновское исследование показало, что при обработке в указанных условиях структура исходной калиевой формы шабазита не разрушается, а происходит лишь постепенное замещение катионов K^+ катионами Ca^{2+} по схеме $2\text{K} \rightleftharpoons \text{Ca}$, в результате чего параметры элементарной ячейки структуры цеолита уменьшаются до $a = 13,73$; $c = 14,98 \text{ \AA}$. Полученный кальцевый шабазит термостоек до $400\text{—}430^\circ$ и по своим адсорбционным свойствам аналогичен природному шабазиту [3].

ԱՐՀԵՍՏԱԿԱՆ ՇԱԲԱԶԻՏԻ ՆՈՐ ՏԱՐԱՆՆԱԿԻ ԻՆՏԳԵՆՈՐԱՖԻԿ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Կ. ՆԱԶԱՐՅԱՆ, Ռ. Բ. ՆԻՈՂՈՍՅԱՆ, Կ. Ս. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ Լ. Բ. Հ. ՀՈՎՍԵԲՅԱՆ

Բնական ալյումոսիլիկատային նյութերը փոխազդեցության մեջ մտնելով կալիումի հիդրօքսիդի ջրային լուծույթների հետ, $120\text{—}140^\circ$ ջերմաստիճանային պայմաններում, ստացվում է շաբազիտի նոր տարատեսակ հետևյալ

բաղադրությամբ՝ $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4,38-4,85SiO_2 \cdot 5,5H_2O$ ։ որը իր ունեցնող ֆիզիկական հատկություններով է բնական շաբազիտին և տարբերվում է գրականությանից հայտնի այդ ցեղի սինթետիկ տարատեսակներից։

Ուսումնասիրված է ջրաջերմային մշակման պայմանների ազդեցությունը ստացված շաբազիտի էլեմենտար բջի պարամետրերի կառուցվածքի և բաղադրության վրա։

Շաբազիտի կալիումական տարատեսակը կալցիումի քլորիդի ջրային լուծույթով մշակելու ճանապարհով վերափոխվել է կալցիումական շաբազիտի։ որը իրեն ադսորբցիայի հատկությունով անալոգ է բնական շաբազիտին։

ROENTGENOGRAPHICAL STUDIES OF A NEW VARIETY OF SYNTHETIC CHABAZITE

A. K. NAJARIAN, R. B. NIKOGOSSIAN, K. S. GUEVORKIAN
and T. A. OVSEPIAN

On interacting a natural aluminosilicate material with an aqueous solution of potassium hydroxide at 120—140°C a new variety of chabazite of $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4,38-4,85SiO_2 \cdot 5,5H_2O$ composition has been obtained which by its roentgenomaterial characteristics is identical with the natural Chabazite and differs from the synthetic varieties of this zeolite known in literature.

The influence of the hydrothermal process on the parameters of the unit cell structure and composition of the newly formed chabazite has been investigated.

The potassium variety has been converted into the calcium form by treatment with an aqueous solution of calcium chloride.

This has been found to be similar in its adsorptive properties to the natural chabazite.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. M. Barrer, J. W. Baynham, J. Chem. Soc., 1956, 2882.
2. R. M. Barrer, J. W. Baynham, J. Chem. Soc., 1956, 2892.
3. В. Е. Сказышев, С. С. Хвоцев, С. П. Жданов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 19.
4. А. Э. Крупеникова, Г. А. Цицишвили, М. Н. Бурджанадзе, М. В. Мамулашвили, Природные цеолиты (Тр. Советско-Болгарского симпозиума, Тбилиси, 1976), Изд. «Мецниереба», Тбилиси, 1979, стр. 215.
5. A. J. Gude, R. A. Sheppard, Amer. Mineral., 51, 909 (1956).
6. М. Е. Овсепян, С. П. Жданов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 11.
7. С. П. Жданов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 950.
8. С. П. Жданов, Н. Н. Бунтарь—Самульевич, М. Е. Овсепян, ДАН СССР, 1965, 161, 384.
9. С. П. Жданов, М. Е. Овсепян, ДАН СССР, 157, 213 (1964).
10. М. Г. Манвелян, А. К. Наджарян, Р. Б. Никогосян, К. Г. Григорян, Л. С. Варданян, Арм. хим. ж., 21, 51 (1968).