

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

В. А. МОЛЕВА

**К ВОПРОСУ О РОЛИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ТВЕРДЫХ  
РАСТВОРОВ В ОГНЕУПОРАХ**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 2 VII 1949)

Теория комплексообразования, данная Вернером<sup>(1)</sup>, известна под названием координационной теории. Блестящее развитие в области учения о комплексах дано в работах Л. А. Чугаева<sup>(3,4)</sup> и его школы. Согласно этой последней теории, атомы, соединяясь друг с другом и образуя простейшую молекулу, не исчерпывают вполне своей способности к соединению, насыщая лишь свою „главную валентность“. Имеются еще остаточные силы, названные „побочной валентностью“, за счет которой молекулы способны и далее соединяться с образованием более сложных соединений.

Процесс комплексообразования заключается в возникновении комплексного радикала — координационной сферы, обусловленной действием силового поля центрального атома. Вокруг иона комплексообразователя координируются присоединяющиеся к нему ионы, число которых называется координационным числом или числом координационных мест. Центральный ион связан с координационными группами; в реакциях такой радикал выступает в качестве самостоятельной единицы. Комплексная соль диссоциирует на катион и комплексный анион.

Наиболее энергичными комплексообразователями являются ионы малого размера и большого заряда. Простые молекулы  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  являются валентно, но не координационно насыщенными соединениями. При высокой температуре в присутствии таких двухвалентных окислов, как  $MgO$ ,  $ZnO$ ,  $FeO$ ,  $MnO$  (чем ближе соотношение радиусов ионов к единице, тем выше степень симметрии кристалла), эти соединения притягивают к себе кислород окисла под действием силового поля центрального атома, образуя через ковалентную связь комплексные анионы  $[Al_2O_4]^{2-}$ ,  $[Fe_2O_4]^{2-}$ ,  $[Cr_2O_4]^{2-}$  с двумя валентностями, так как в образовании ковалентной связи участвуют две пары электронов.

Согласно современным воззрениям, возникновение ковалентной или гомеополлярной связи между неполярными друг по отношению к другу атомами происходит вследствие взаимодействия магнитных моментов пары симметрических электронов. Образующиеся ионы  $[Al_2O_4]^{2-}$ ,  $[Fe_2O_4]^{2-}$ ,  $[Cr_2O_4]^{2-}$ , являясь анионами, образуют с металлами окислов соли соответствующих кислот, известных в минералогии под названием шпинелей. В кристаллической решетке минерала комплексному радикалу свойственна шестерная координация, при которой все 6 координационных молекул стоят на равном расстоянии и в равном положении по отношению к центральному атому.

В одной из своих работ В. И. Вернадский<sup>(2)</sup> следующим образом характеризует группу шпинели: „Совершенно особую группу представляют соли полуторных окислов. Эти окислы при высокой температуре являются в высшей степени энергичными кислотами. При высоких температурах в расплавленных силикатных магмах в присутствии достаточного количества  $Al_2O_3$  или  $Fe_2O_3$  они дают соли раньше большинства других кислот и не вытесняются из своих соединений. Искусственно они чрезвычайно легко образуют соли при высоких температурах и соединения эти очень прочны, что вызвало многочисленные и разнообразные реакции синтеза. Мы имеем здесь соли  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  и, может быть,  $Mn_2O_3$ “.

Это свойство полуторных окислов к проявлению своей побочной валентности и к образованию прочных соединений не привлекало впоследствии более пристального внимания исследователей, между тем как по своей важности этот вопрос вполне бы этого заслуживал.

Такие явления, как почти полное отсутствие  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$  в ультраосновных силикатных породах, концентрация почти всего имеющегося в земной коре  $Cr_2O_3$  в шпинелидах (хромитах), проявление  $Fe_2O_3$  в магнетитах и приуроченность собственных месторождений  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  к породам с незначительным содержанием двухвалентных элементов (Mg, Fe, Mn, Zn), вполне согласуются с приведенными выше особенностями этих полуторных окислов.

$Al_2O_3$  принимает участие в многочисленных силикатных образованиях (соли поликислот), выполняя функции кислотного радикала, наряду с  $SiO_2$ , которое также относится к числу валентно, но не координационно насыщенных соединений и, следовательно, обладает способностью к образованию комплексного аниона. „Каолиновое ядро“, повидимому, и представляет собою этот комплексный анион, началом разрушения которого является прокаливание каолинита, так как при удалении воды уходит из комплекса и тот кислород, который принимал участие в первоначальном его построении. Только в присутствии такого сильного комплексообразователя, каким является  $SO_3$ , и при условии почти полного отсутствия двухвалентных окислов проявляется свойство алюминия выполнять роль основания.

Что касается искусственных образований, в частности, в области минералообразования в огнеупорах при металлургических процессах, то здесь влияние комплексообразования очень явственно. В мартеновских печах окислы железа, главным образом трехвалентного, поступают по трещинам в хромомagneзитовый огнеупор (состоящий в основном из  $MgO$ ) и создают благоприятную обстановку для формирования соединений типа шпинели. Достигая иногда широкого развития, эти образования оказывают отрицательное влияние на прочность огнеупора.

При выплавке цветных металлов (сульфиды), помимо трехвалентных окислов, роль комплексообразователей играют также  $SO_2$  и  $SO_3$ , и хотя их соединения при высокой температуре не стойки, все же своим образованием они оказывают разрушающее действие на огнеупор.

Вторым фактором, оказывающим, повидимому, также неблагоприятное влияние на прочность огнеупора, является образование в нем твердых растворов. Условиями образования непрерывных рядов твердых растворов замещения являются: а) одинаковость типа решетки сплавляемых веществ, б) разница в величине атомов (ионов) не более 15%, в) аналогичная природа связи у веществ, образующих твердые растворы. Этим условиям полностью удовлетворяют твердые растворы шпинелей, а также окислов  $MgO - MnO$ .

В целях выяснения способа образования и состава искусственных магнезиально-железистых шпинелей было предпринято химико-мине-

ралоогическое изучение таковой из горячей зоны служившего хромо-магнезитового огнеупора. Как уже показали петрографические исследования, горячая зона огнеупора в основном состоит из черного минерала, имеющего структуру шпинели. В первую очередь и было предпринято выделение этого минерала. Небольшое количество (7%) имеющегося в этой зоне силиката удалялось отмучиванием и промыванием черных кристаллов шпинели. Кроме силиката, можно было предполагать на основании химического анализа и аншлифа, что в этой зоне имеется довольно много свободного периклаза, который и растворялся в хлористом аммонии до тех пор, пока фильтрат не переставал давать реакцию на магний. Для удаления периклаза шпинель растиралась в очень тонкий порошок. При химическом анализе фильтрата, проведенном для количественного определения в нем магния, было обнаружено также и некоторое количество марганца, перешедшего в фильтрат вместе с магнием. При пересчете на взятую навеску вещества горячей зоны количество перешедшего в фильтрат марганца равно 1,20% при 23,00% MgO. Судя по характеру поведения марганца, есть все основания считать, что, повидимому, марганец связан с периклазом в твердом растворе.

Навеска обогащенной таким образом шпинели была растворена в соляной кислоте (шпинели типа  $MgFe_2O_4$  растворимы в HCl). При растворении оставалось небольшое количество нерастворившегося вещества, исследование которого показало, что оно состоит в основном из хромита ( $Cr_2O_3$  48%,  $Fe_2O_3$  0,29%, MgO 0,11% при 1,12% нерастворимого остатка). После удаления нерастворимого остатка в солянокислом фильтрате обычным методом силикатного анализа определялись составные окислы шпинели.

Химический анализ шпинели (в %)	За вычетом силиката-монтichelлита к 100%			
$SiO_2$ . . . . .	0,14	$Al_2O_3$ . . . . .	2,93 · 0287	} 4862
$TiO_2$ . . . . .	0,00	$Fe_2O_3$ . . . . .	67,74 · 4233	
$Al_2O_3$ . . . . .	2,90	$Cr_2O_3$ . . . . .	5,21 · 0342	} 4934
$Fe_2O_3$ . . . . .	66,87	FeO . . . . .	6,68 · 0927	
$Cr_2O_3$ . . . . .	5,14	MgO . . . . .	14,21 · 3552	} 100,00
FeO . . . . .	6,60	MnO . . . . .	3,23 · 0455	
MgO . . . . .	14,16			
MnO . . . . .	3,20			
CaO . . . . .	0,18			
	99,19			
Нераств. ост. . . . .		1,12		

Обращает на себя внимание присутствие в растворимой части шпинели почти всего количества хрома, определяемого химическим анализом. Это обстоятельство, а также факт образования в горячей зоне огнеупора сложной магнезиально-железистой шпинели позволяют высказать некоторые соображения об явлениях, происходящих в реакционной зоне хромомагнезитового огнеупора в процессе его службы.

Во время плавки металла окислы железа поступают по трещинам и порам внутрь кирпича. Под влиянием высокой температуры (1600°) в горячей зоне огнеупора начинается реакция между периклазом и окислами железа с образованием магнезиально-железистой шпинели. Зерна хромита, являясь как бы своего рода затравкой, способствуют процессу кристаллизации минерала, имеющего ту же самую структуру, что и хромит, тем более, что для образования этого соединения имеются в достаточном количестве исходные компоненты MgO и  $Fe_2O_3$ .

Образовавшаяся магнезиально-железистая шпинель обволакивает зерна хромита, и начинается медленный процесс образования твердого раствора этих двух шпинелей. В пользу такого предположения говорит то обстоятельство, что в составе магнезиоферрита имеется большое количество  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , которое нельзя отнести за счет загрязнения хромитом. Как известно, хромит не растворяется в соляной кислоте, тогда как железистые (содержащие  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) разновидности шпинели хорошо растворимы. Поэтому присутствие в растворимой части почти всего имеющегося в исследуемой пробе хрома указывает на то, что мы имеем дело со шпинелью сложного состава  $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})\text{O} \cdot (\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3$ , наличие которой может быть объяснено только процессом образования твердого раствора хромита с магнезиоферритом. Насколько медленно идет этот процесс, можно судить по тому, что имеющийся в составе огнеупора хромит не успевает за время длительной службы огнеупора полностью раствориться в магнезиоферрите. Если принять, что горячая зона огнеупора находилась при высокой температуре ( $1600^\circ$ ) в течение почти 50 суток, то количество растворяющегося хромита в магнезиально-железистой шпинели будет равно 0,2% в сутки (при 10% хромита в шихте огнеупора).

Образование и дальнейшее развитие этой сложной шпинели приводят к изменению объема горячей зоны огнеупора и являются, по-видимому, основной причиной его разрушения.

На основании приведенного фактического материала можно сделать следующие выводы: 1) Наличие процесса комплексобразования ведет к развитию сложной шпинели в горячей зоне огнеупора. 2) Несомненно имеет место образование твердого раствора двух шпинелей — хромита и магнезиоферрита. 3) В ходе исследования установлено наличие твердого раствора  $\text{MgO} - \text{MnO}$ .

Институт геологических наук  
Академии наук СССР

Поступило  
30 VI 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> A. Wernер, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 1913. <sup>2</sup> В. И. Вернадский, Лекции описательной минералогии, М., 1899. <sup>3</sup> Л. А. Чугаев, О химическом строении комплексных соединений, П., 1910. <sup>4</sup> Л. А. Чугаев, Валентность; Новые идеи в химии, Сб. № 30, 1913.