

В. И. ЛЕБЕДЕВ

О ПРИРОДЕ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ КАОЛИНА

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 29 XII 1952)

Изучению каолина и, главным образом, поведению его при процессе обжига, в результате которого и образуется вещество, составляющее основу фарфора и многих других керамических материалов, посвящены многие десятки научно-исследовательских работ. Несмотря на это, природа экзотермических эффектов каолина, т. е. тех явлений, с которыми связаны наиболее ценные его качества, возникающие при обжиге, все еще остается непонятной.

На основании результатов химического, физико-химического, термического рентгенометрического и электрономикроскопического изучения (1-3, 5, 10, 12-15) можно отметить следующее. При нагревании каолин в интервале 500—600° теряет воду. На кривой нагревания при тех же температурах фиксируется большой эндотермический эффект. В результате этой реакции образуется метакаолин — вещество, по своему составу близкое к аморфному. Кристаллическая решетка явно нарушена, но, как показывают микроскопические и электрономикроскопические исследования, общий контур кристалликов каолина сохраняется. При нагревании в интервале 930—980° происходит первый весьма интенсивный экзотермический эффект. Температурный скачок при этом экзoeffекте, согласно расчетам, может превышать 75°. В результате такой реакции аморфное вещество в значительной своей части становится явно кристаллическим. На рентгенограммах сразу же после экзoeffекта регистрируется силлиманит или муллит и γ -глинозем*. По литературным данным, γ -глинозем возникает несколько раньше начала экзотермии и существует в пределах 900—1050° (13, 15). При дальнейшем нагревании в пределах 1200—1250° наблюдается второй незначительной интенсивности экзoeffект. Рентгенометрическое изучение показывает, что после этого эффекта существует лишь муллит и кристобалит (15).

В настоящее время существуют следующие представления о характере и причинах эндотермического и экзотермических эффектов. Эндотермический эффект есть результат дегидратации. Неясно лишь, происходит ли после дегидратации полное разрушение решетки каолина (10), либо основа или комплекс (по В. И. Вернадскому, каолиновое ядро) сохраняется (10, 14). В отношении же экзотермических эффектов существуют самые различные мнения: 1) первый экзотермический эффект есть результат интенсивного образования γ -глинозема (13, 15); 2) он есть результат перехода γ -глинозема в α -глинозем (17); 3) он есть результат

* Проведенное нами изучение продуктов прокаливания каолина под давлением до 150 атм. показывает, что сразу после экзотермии наблюдается γ -глинозем и силлиманит или муллит. Порошкограммы столько же говорят о муллите, сколько о силлиманите. При более высокой температуре наблюдается муллит и кристобалит.

образования муллита или силлиманита (¹, ⁶); 4) в момент экзотермии происходит распад метакаолина на свободные окислы, из которых потом и образуется силлиманит или муллит (¹⁰); 5) экзотермический эффект обязан одновременно и тому и другому процессу. Существует и ряд других промежуточных точек зрения (см. в (¹⁰)).

Некоторые исследователи указывают, что кристаллизация новых фаз не может привести к столь быстрому выделению тепла, так как сам по себе этот процесс медленный. Подчеркивая такую особенность процессов кристаллизации, О. П. Мчедлов-Петросян объясняет экзотермический эффект распадом комплекса и одновременно происходящим процессом увеличения координационного числа с 4 до 6 для Al в случае каолина и Mg в случае серпентина (⁹). Еще более неясным оказывается вопрос о природе второго экзотермического эффекта. Д. С. Белянкин и К. М. Феодотьев считают, что этот экзоэффект есть результат образования кристобалита из аморфного кремнезема (²). Некоторые исследователи считают, что это результат образования муллита из γ -глинозема и кремнезема (¹⁰). Существует также мнение, что этот экзоэффект есть результат перехода силлиманита в муллит (¹⁰).

Защитники идеи, объясняющей первый экзоэффект результатом кристаллизации γ -глинозема, не учитывают, что γ -глинозем есть соединение метастабильное и по сравнению с α -глиноземом эндотермическое (разность энтальпий γ - и α -глинозема составляет 7,8 ккал на 1 г-моль) (¹⁵). Кроме того, γ -глинозем появляется в некотором количестве до экзоэффекта. Защитники теории распада комплекса, опираясь на исследования теплот растворения (¹⁴, ³), не учитывают, что аналогичный экзоэффект дают и механические смеси (¹). Защитники представления об экзоэффекте как результате кристаллизации силлиманита или муллита не учитывают полностью роль γ -глинозема и не придают значения тому, что кристаллизация есть процесс сравнительно медленный. При объяснении второго экзоэффекта кристаллизацией кристобалита остается неясной причина отсутствия небольшого эндоэффекта при температурах около 1160° на кривой нагревания каолина, но наблюдающегося на кривой нагревания аморфного кремнезема (²).

Однако все отмеченные противоречия снимаются, если к разрешению вопроса подойти с точки зрения современных представлений о характере химических связей (⁴). Согласно этим представлениям, в силикатах связь далеко не полноионная, а полуковалентная и полуионная, так как у кислорода существует стремление за счет одного валентного электрона давать связь ионную, а за счет второго — связь атомную (⁷, ⁸).

Известно, что каолин построен из двуслойных пакетов — тетраэдрического кремнекислородного слоя и октаэдрического алюминий-гидроксильного слоя. Оба слоя связаны общими атомами О, одновременно принадлежащими одному атому Si и двум атомам Al. На уровне этих же атомов О в центрах шестиугольных кремнекислородных колец лежат группы OH⁻, связанные с двумя атомами Al. Между кислородом и кремнием связь существенно ковалентная (на ⁵/₈), так же как и в группе OH⁻. Между алюминием и кислородом и группами OH⁻ связь ионная.

При дегидратации должно происходить частичное обрушение октаэдрического слоя каолина и значительная деформация тетраэдрического слоя. Это происходит потому, что все группы OH⁻ (¹/₄ их общего числа), находящиеся в середине кремнекислородных колец уходят, уходит и значительное число групп OH⁻ с наружной поверхности октаэдрического слоя (¹/₃ их часть) и все атомы водорода. Ионы Al³⁺ оказываются в несимметричном окружении, и каждая пара почти не изолирована друг от друга. Поэтому один из двух ионов Al³⁺ под действием электростатических сил должен упасть на место ушедшей группы OH⁻. Если это произойдет, то кремнекислородные тетраэдры должны испытать повороты или наклоны.

Так как падают будут различные ионы алюминия, то наклопы кремнекислородных тетраэдров будут хаотичны. Все это и приведет к видимой аморфизации каолина, но общий контур строения должен сохраняться. Это и наблюдается в действительности.

Таким образом, в результате дегидратации часть атомов Al пространственно попадает в тетраэдрический слой. Однако характер связей между атомами O и Al (электровалентной) и между атомами O и Si (в основе ковалентной) остается неизменным. С повышением температуры до 880—900° кинетическая энергия частиц метакаолина возрастает настолько (теплоемкость 53—63 кал/град·г·м, что становится возможной некоторая перегруппировка атомов (оставшихся на месте октаэдрического слоя), приводящая к образованию γ -глинозема. Однако образование γ -глинозема к экзотермии не ведет, а приводит к нарушению электростатического баланса связей, установившихся между атомами тетраэдрического слоя. Последнее в определенный момент должно вызвать перераспределение характера связей — в первую очередь между атомами O и Al и частично между атомами O и Si. Перераспределение это происходит вследствие того, что при дегидратации атомы O из группы OH^- становятся двузарядными анионами — O^{--} . Однако такое состояние O энергетически не выгодно, так как сродство O ко второму чужому электрону есть величина отрицательная и равная -236 ккал/г-ат. Кроме того, трехзарядные катионы Al^{+3} также не всегда выгодны, так как на отрыв второго и третьего электронов затрачивается в сумме 1083 ккал. Вследствие этого должно произойти перераспределение электронов между S^{--} и Al^{+3} . Ионы O^{--} потеряют по одному лишнему электрону, а часть ионов Al^{+3} их приобретет, и вместо электровалентной связи между ними возникает ковалентная связь. Одновременно произойдет некоторое перераспределение связей и между O и Si. В результате такого перераспределения связей возникнут алюмокремнекислородные цепочки, а следовательно, возникнет силлиманит или муллит как химическое соединение. Процесс перераспределения связей, т. е. восстановление более прочных связей вместо менее прочных, что только и может иметь место в случае образования устойчивого соединения при высоких температурах, должен происходить во всех частях вещества более или менее одновременно и вызывать быстрое освобождение энергии — экзотермический эффект.

В дальнейшем будет наблюдаться лишь кристаллизация или, точнее, перекристаллизация возникшего соединения. Этот процесс также является экзотермическим, но, во-первых, в гораздо меньшей мере, а во-вторых, он растягивается на значительный интервал.

При температурах выше 1050° исчезает γ -глинозем. В зависимости от того, возникает ли в начале экзотермии силлиманит или сразу только муллит, процесс исчезновения γ -глинозема может быть представлен различно. В первом случае γ -глинозем реагирует с силлиманитом и образует муллит. Во втором случае он реагирует с кремнеземом, образуя тот же муллит. Параллельно с этим остаточный кремнезем концентрируется, выталкиваемый растущими кристаллами муллита. В обоих случаях процесс исчезновения γ -глинозема должен быть слабоэкзотермическим, но он не будет проявляться, так как к этому периоду приурочивается эндотермический процесс, наблюдающийся у свободного аморфного кремнезема (2). Наконец, кремнезем достаточно сконцентрирован, наступает момент перераспределения характера связей между O и Si и возникает второй экзотермический эффект.

Высказанное предположение о причинах возникновения экзотермических эффектов за счет перераспределения характера связи легко объясняет наличие экзотермического эффекта у аллофаноидов и в искусственных механических смесях, обеспечивающих тесное взаимное проникновение глинозема и кремнезема при образовании муллита (1), равно как и

совместно прокаленных CaCO_3 и SiO_2 при образовании Ca_2SiO_4 (11). Подобное же объяснение можно дать и для экзотермических реакций ряда магнезиосиликатов, например серпентина и хлоритов (5). Близкое явление имеет место в случае экзотермических эффектов каинита и андалузита. Правда, здесь решетка предварительно не разрушается, но перераспределение связей происходит: часть атомов алюминия вместо координационного числа 6 приобретает координационное число 4 и образуется алюминекремнекислородные цепочки*; то же будет во всех тех случаях, где перераспределение связей возможно, т. е. точнее, такое перераспределение связей энергетически выгодно (8).

Поступило
14 XI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. С. Белянкин, В. П. Иванова, Сборн. акад. В. И. Вернадскому, 1936.
² Д. С. Белянкин, К. М. Феодотьев, ДАН, 65, № 3 (1949). ³ Д. П. Бобровник, Тр. III Совещ. по эксп. минерал. и петрогр., 1940. ⁴ БСЭ, 3, Атом, 1951.
⁵ В. П. Иванова, Тр. III Совещ. по эксп. минерал. и петрограф., 1940.
⁶ В. И. Лебедев, ДАН, 51, № 1 (1946). ⁷ В. И. Лебедев, Вестн. Лен. ун-та, № 3 (1948). ⁸ В. И. Лебедев, там же, № 11 (1948). ⁹ О. П. Мчедлов-Петросян, ДАН, 78, № 3 (1951). ¹⁰ П. Я. Сальдау, Н. А. Жирнова, Э. А. Клибинская, Керамич. сборн., № 4 (1939). ¹¹ В. Эйтель, Физическая химия силикатов, 1936. ¹² D. Beljankin, W. Iwanova, Zbl. f. Min., Geol., Paläont., Abt. A, № 10, 298 (1935). ¹³ H. Insley, R. H. Ewell, J. Res. Nat. Bur. Stand., 14 (5) (1935). ¹⁴ E. Klever, Glastechn. Ber., 7, 3 (1929). ¹⁵ G. W. Brindley, X-Ray Identif. and Cristal Str. of Clay Miner., 1951. ¹⁶ W. A. Roth, Angew. Chem., A, 49 (1936). ¹⁷ R. Norin, Geol. Forening y Stock. forhauf., 66, 1 (1944).

* Переход каинита и андалузита в муллит, сопровождающийся не увеличением, а уменьшением координационного числа, и не увеличением, а уменьшением плотности, полностью противоречит упомянутым выше представлениям о природе экзотермических эффектов (9). Кроме того, в этом случае никакого распада комплекса даже предположить невозможно. Наоборот, можно предположить, что комплекс создается (6).