

Э. К. КЕЛЕР и А. И. ЛЕОНОВ

О СУЩЕСТВОВАНИИ КАОЛИНИТОВОГО АНГИДРИДА

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 21 V 1953)

Вопрос о существовании каолинитового ангидрида до последнего времени не решен, несмотря на многочисленные исследования, проведенные в этом направлении.

С целью проверки имеющихся фактических данных нами были приняты экспериментальные работы по исследованию поведения при нагревании естественного каолина (просьяновского) и искусственного аллофаноида.

Искусственный аллофаноид получался путем сливания растворов алюмината натрия и силиката натрия. При этом образовывался пермутит состава $n\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, который, по данным (1), является химическим соединением и имеет кристаллическую структуру. С помощью электролиза из пермутита удалялась окись натрия и получался искусственный аллофаноид. Исследование этого аллофаноида методом последовательных обработок раствором, содержащим 5% NaOH и 5% K_2CO_3 , показало, что входящий в его состав глинозем растворяется более активно, чем кремнезем. Как видно из табл. 1, молекулярное отношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ в растворе после трех последовательных обработок возросло от 0,79 до 3,50. Этот опыт подтвердил, что искусственный аллофаноид представляет собой смесь свободных аморфных глинозема и кремнезема.

При постоянной длительности обработки щелочным раствором (40 мин.) растворимость как глинозема, так и кремнезема аллофаноида с повышением температуры его прокаливания непрерывно падала (рис. 1). Объясняется это тем, что по мере повышения температуры обжига происходит уплотнение материала, уменьшение его пористости. В соответствии с этим возрастает и эффект экранирования окиси алюминия кремнеземом, более трудно растворимым в данных условиях.

В последовательных щелочных вытяжках из искусственного аллофаноида, обожженного при 600° , молекулярное отношение растворенных кремнезема и глинозема постепенно возрастало от 1,82 до 2,60 (табл. 1). Это обстоятельство подтверждает отсутствие при этой температуре химического соединения определенного состава (метакаолина). Меньший разброс отношений $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ в последовательных вытяжках сравнительно

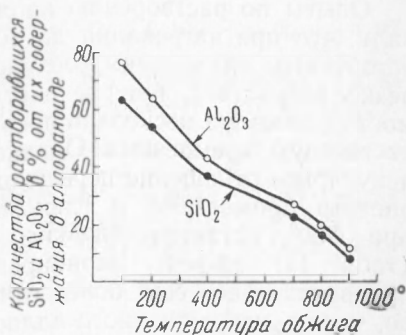


Рис. 1. Скорость растворения искусственного аллофаноида в 100 мл раствора, содержащего 5% NaOH и 5% K_2CO_3 , в зависимости от температуры обжига (температура раствора 20° ; длительность растворения 40 мин.)

с данными, полученными для непрокаленного аллофаноида (0,79—3,50), объясняется отмеченным выше усилением эффекта экранирования.

Опыты по термохимии аллофаноида также отчетливо показали, что в искусственном аллофаноиде при его нагревании не образовался каолинитовый ангидрид. Как видно из рис. 2, аллофаноид с повышением температуры обжига терял воду. Соответственно возрастала и теплота растворения аллофаноида вследствие разрушения адсорбционных связей при удалении воды. Никаких иных изменений теплоты растворения, которые указывали бы на образование эндотермического соединения — метакаолина, не наблюдалось.

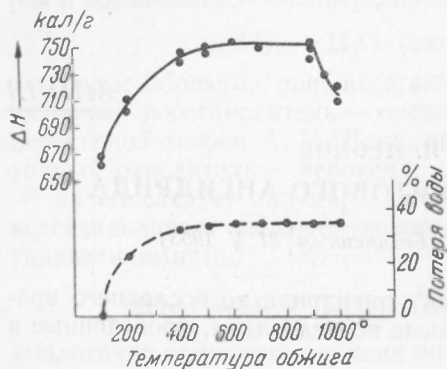


Рис. 2. Теплота растворения и обезвоживание искусственного аллофаноида в зависимости от температуры обжига

исходит образование трудно растворимой формы окиси алюминия, что связано с уменьшением тепловой энергии в материале.

Опыты по растворению каолина в щелочном растворе (рис. 3) показали, что при нагревании до 400° каолин трудно растворим и является устойчивым химическим соединением. Выше 400° растворимость каолина резко возрастает, причем растворимость глинозема несколько превышает такую кремнезема. Однако молекулярное отношение перешедших в раствор кремнезема и глинозема и при 800° остается близким к 2 (табл. 1): эффект экранирования проявился здесь еще более отчетливо, чем у искусственного аллофаноида, так как частицы каолина до высоких температур сохраняют, как это установлено с помощью электронного микроскопа, плотную псевдокристаллическую форму (2).

В. И. Искюль (3) и А. С. Гинзберг, Х. С. Никогосян и А. В. Читаев (4) не учли этого эффекта экранирования, что и привело их к выводу о наличии в обезвоженном каолине химического соединения определенного состава — каолинитового ангидрида.

Термохимическое исследование каолина приводит к тому же выводу о распаде каолина при обезвоживании на свободные окислы.

Как видно из рис. 4, каолин имеет самые низкие и притом постоянные значения теплот растворения в интервале температур от 100 до 400°. От 400 до 600°, в полном соответствии с потерей конституционной воды, резко возрастает и теплота растворения каолина. Это возрастание тепловой энергии происходит в результате разрушения химических связей в каолине при его обезвоживании. Никаких эффектов, указывающих на образование каолинитового ангидрида, не обнаружено.

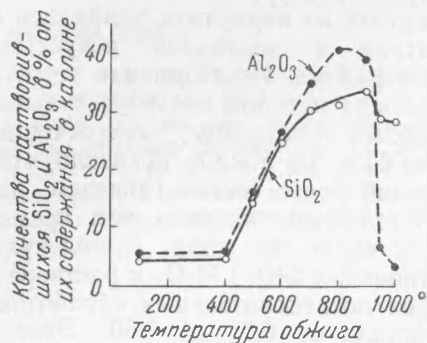


Рис. 3. Скорость растворения проснянского каолина в 100 мл раствора, содержащего 5% NaOH и 5% K₂CO₃, в зависимости от температуры обжига (температура раствора 100°; длительность растворения 10 мин.)

Таблица 1

Химический состав вытяжек из искусственного аллофаноида и просяновского каолина в 100 мл раствора, содержащего 5% NaOH и 5% K₂CO₃

Материал	Предварит. термич. обработка		Навеска г	Условия растворен.		Растворилось, г		Мол. отношен. SiO ₂ :Al ₂ O ₃
	т-ра в°	выдержка в час.		т-ра в°	длительность в мин.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	
Искусств. аллофаноид	100	1	0,75	20	10	0,0495	0,106	0,79
			Остаток от 1-й обработки.	20	15	0,093	0,059	2,66
			Остаток от 2-й обработки	20	15	0,0495	0,024	3,50
Искусств. аллофаноид	600	1	0,5	20	20	0,042	0,039	1,82
			Остаток от 1-й обработки	20	25	0,051	0,045	1,92
			Остаток от 2-й обработки	20	34	0,036	0,0245	2,48
			Остаток от 3-й обработки	20	35	0,0345	0,0225	2,60
Каолин	800	1	1	100	4	0,13	0,114	1,93
			Остаток от 1-й обработки	100	5	0,105	0,09	1,97
			Остаток от 2-й обработки	100	10	0,081	0,071	1,93
Каолин	950	1	1	100	10	0,159	0,029	9,26
			Остаток от 1-й обработки	100	10	0,108	0,033	5,52
			Остаток от 2-й обработки	100	10	0,049	0,033	2,48
			Остаток от 3-й обработки	100	30	0,039	0,0325	2,03
			Остаток от 4-й обработки	100	60	0,006	0,020	0,50
			Остаток от 5-й обработки	100	70	0,000	0,0174	—

Более высокое значение теплоты растворения обезвоженного каолина по сравнению с теплотой растворения смеси из глинозема и кремнезема является следствием большей неупорядоченности структуры и большего поэтому содержания тепловой энергии в окиси алюминия, входящей в каолин.

Клевер (5), Д. П. Бобровник (6), Б. С. Швецов и Х. О. Геворкян (7) не учли того, что глинозем в обезвоженном каолине более аморфизирован, чем чистый глинозем, и приписали поэтому избыточную теплоту растворения обезвоженного каолина наличию эндотермического соединения — каолинитового ангидрида.

Активное состояние глинозема в каолине сохраняется до 900° вследствие наличия слоев кремнезема, препятствующих кристаллизации глинозема при более низких температурах.

Методом последовательных вытяжек в щелочном растворе (табл. 1) установлено, что при 950° в каолине происходит образование труднорастворимой формы окиси алюминия: отношение SiO₂:Al₂O₃ в растворах непрерывно падает (от 9,26 до полного отсутствия SiO₂ в растворе).

Некоторое падение скорости растворения кремнезема на участке 900—

950° (рис. 3) вызвано экранирующим действием глинозема, перешедшего в труднорастворимую кристаллическую форму.

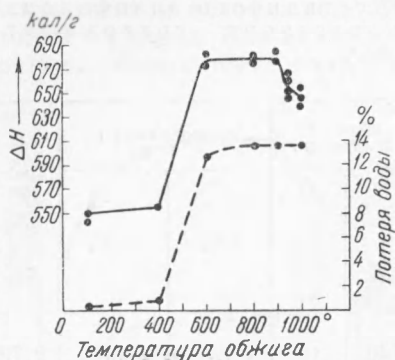


Рис. 4. Теплота растворения и обезвоживание просяновского каолина в зависимости от температуры обжига

То обстоятельство, что содержание кремнезема в растворах каолина, прокаленного выше экзотермической реакции, падает непрерывно (табл. 1), а не достигает равновесия, соответствующего отношению $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 : 3$ (муллит), является убедительным доказательством того, что экзотермика при 900—1000° связана лишь с кристаллизацией $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

На основании изложенных опытов можно считать, что обезвоженный каолин состоит из свободных глинозема и кремнезема и что каолиновый ангидрид не существует.

Исследование подтвердило также, что экзотермический эффект при 900—

1000° вызван кристаллизацией глинозема, а не распадом каолинового ангидрида или образованием муллита.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
20 V 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Курнаков, Л. Г. Берг, В. Н. Свешникова, Изв. АН СССР, сер. хим., № 6, 1382 (1937). ² J. E. Kometogo, R. V. Fischer, W. F. Bradley, J. Am. Ceram. Soc., 31, № 9, 254 (1948). ³ В. И. Искюль, Тр. Гос. исслед. керам. ин-та, в. 2, 17 (1925). ⁴ А. С. Гинзберг, Х. С. Никогосян, А. В. Читаев, Тр. Ин-та прикл. минерал. и металлургии, в. 22 (1926). ⁵ E. Kiever, Glasstechn. Ber., 7, 85 (1929). ⁶ Д. П. Бобровник, Тр. 3-го совещ. по экспериментальн. минералогии и петрографии, 1940, стр. 205. ⁷ Б. С. Швецов, Х. О. Геворкян, Пром. стронт. матер., № 1, 30 (1944).