

П. А. Земятченский

Вода каолинов и каолинита

(Представлено академиком А. Е. Ферсманом)

При определении характера воды в каолините с точки зрения ее устойчивости в отношении разных температур, как известно, до сих пор применялись два метода: а) метод прямого количественного определения воды, выделяющейся в различных интервалах температуры и б) метод термический, состоящий в определении остановок при равномерно растущем нагревании. Последний метод, впервые предложенный и осуществленный Le Chatelier, пользовался до последнего времени широким применением вследствие его простоты и наглядности (кривые нагревания).

Однако скоро выяснилось, что кривые нагревания не вполне точно определяют моменты начала и конца дегидратации, а также не дают возможности количественно определить ход выделения воды каолинита.¹

Вследствие указанного обстоятельства при рассмотрении вопроса о дегидратации воды придется учитывать только те данные, которые получены прямыми определениями воды в каолините (каолинитовых породах), выделяющейся при разных температурах. Таких данных в литературе имеется не особенно много. Большая часть из них недостаточно полна и в общем показывают значительные расхождения в сообщаемых цифрах, касающихся как начала дегидратации, так и температуры² максимальной величины дегидратации.

Так А. Frenzel³ еще в 1872 г. отметил, что исследовавшиеся им каолины (между ними накрит из Фрейберга) при 100° выделяют некоторое количество гигроскопической воды. При дальнейшем повышении

¹ См. П. А. Земятченский. Каолининовые образования Южной России. Т. СПб. Общ. ест., 1896, 21, вып. 2.—Я. В. Самойлов. К вопросу о получении термических кривых etc. ИАН, 1915.—Г. Г. Уразов. Physikalisch-chemische Untersuchung Borowitscher feuerfesten Erden. Z. anorg. und allg. Chem., 1926, 134.

² Температура везде указана по Цельсию.

³ А. Frenzel. J. prakt. Chem., 1872, VI (N. F.).

температуры почти до точки кипения ртути не было обнаружено никакой потери в весе.

Позднее W. Hillebrand¹ подтвердил наблюдение Frenzel. Исследуя каолинит из National Bell mine (отличающийся резко выраженной кристалличностью), нашел, что при нагревании до 330° не было заметно выделения воды.

Точно так же Allan Dick² указывает, что прекрасно окристаллизованный каолинит с острова Anglesey при нагревании до 100° потерял всего 0.21% воды; дальнейшее же нагревание до 275° не обнаружило никакой потери в весе.

Ellis Lovejoy³ в 1888 г. определял потерю от прокаливания глин (индикатором служила температура плавления различных металлов), и нашел, что точка диссоциации глины лежит около 630°.

A. E. Barnes⁴ нашел температуру дегидратации каолина приблизительно 565°.

В 1896 г. мною⁵ опубликовано монографическое описание каолинов и различных глин Южной России, в котором я подробно останавливаюсь на вопросе о воде каолинов.

Мною было отмечено, что во-первых, вода каолинов (не считая воду, выделяющуюся при 100—120°) начинает выделяться уже при 300°, хотя это выделение происходит весьма медленно. Во-вторых, полная дегидратация наступает гораздо ниже той температуры (700—770°), при которой в опытах Le Chatelier заканчивалось замедление в повышении температуры при нагревании галловзитов и каолинов. Исследованные мною каолины, в том числе весьма чистые, почти всю воду выделяют в границах 300—500°. В третьих, вода каолинита заметно разделяется на две части, из которых меньшая выделяется в пределах от 300° до 400°.

Что касается воды, выделяющейся в пределах выше 100—103° и ниже 300° (до 235°), то я не считал возможным отнести ее к воде, входящей в конституцию каолининовой молекулы, во-первых потому, что количества ее сильно колеблются в различных и притом весьма чистых каолининовых породах; во-вторых, температура, при которой происходит выделение воды, различна не только в разных каолининовых породах, но и в одинаковых по химическому составу; в одних это выделение происходит постепенно, в других же заметно несколько интервалов; в третьих, частичные отношения химически слабо соединенной воды и

¹ W. Hillebrand. Bull. of the U. S. Geol. Surv., 1885, 20, 97.

² Allan Dick. Min. Magaz., 1889, 8, 15.

³ Ellis Lovejoy. The Clay Worker, 1888.

⁴ A. E. Barnes. The Clay Worker, 1895.

⁵ П. А. Земятченский. Каолининовые образования Южной России. Т. СПб. Общ. ест., 1896, 21, вып. 2.

всей воды каолинов не представляют простых чисел, а довольно сложны.

Во всяком случае по отношению к температуре вода каолинита не может быть разделена на две равные части, причем вся она должна считаться конституционной. Была отмечена также связь между количеством воды, выделяющейся при 100—102°, и текстурой каолина, именно количеством частиц, относящихся к тонким фракциям.

Е. А. Wülfing¹ приводит следующие данные, полученные им при исследовании четырех различных образцов каолина:

	Znaum	China	Passau	Rochlitz
108—350°	0.46	0.48	1.86	0.62
350—500	9.75	11.19	9.92	12.07
Выше 500	1.97	1.70	1.74	1.59

W. M. Kennedy² обжигал брикеты из каолина Флориды и нашел, что конституционная вода теряется при температуре 475°.

Как видно из сказанного выше, в большинстве случаев имеются только отрывочные, весьма неполные данные, касающиеся хода выделения воды в каолините и каолиновых породах. Только в работах Е. А. Wülfing и моих процесс выделения воды в каолинах был подвергнут подробному и систематическому изучению.

В 1909 г. к тому же вопросу возвратился Я. В. Самойлов.³ Исследование было произведено над кристаллическим каолином („накрытом“), „безукоризненно однородным“, по химическому составу, можно сказать, точно отвечающим теоретическому:

	Теор.
SiO ₂	46.51 ⁴
Al ₂ O ₃	39.45
H ₂ O	14.10
	<hr/>
	100.13
	100.00

Образец, помещенный в платиновый тигель и высушенный при 105°, сначала нагревался на воздушной бане до 225° и затем на песчаной до температуры 325°. Температура повышалась постепенно через каждые 25°. Оказалось, что в указанных температурных пределах выделилось всего только 0.13% воды. В виду этого дальнейшее испытание производилось в электрической печи, начиная с температуры 325°. Нагревание при каждой температуре заканчивалось, когда разность между двумя

¹ Е. А. Wülfing. Jahreshefte d. Vereins f. vaterl. Natk. in Württemberg, 1900, 56, 37.

² W. M. Kennedy. Trans. Amer. Ceram. Soc., 4, 1902.

³ Я. В. Самойлов. О воде каолинита. ИАН, 1909.

⁴ Среднее из двух определений, отличающихся друг от друга на 0.11%.

взвешиваниями не превосходила 0.002—0.0003 г (что при взятой навеске составляло 0.03%). Изменение веса тигля наблюдалось до 775°. Дальнейшее нагревание от 775° до 875° не обнаружило никакого изменения в весе каолинита. В виду детальности и точности полученных Самойловым испытаний приведем числовые данные полностью:

Время нагревания	t°	% выделившейся воды	% всей выделив- шейся воды
4 ч.	325	0.31	0.31
2 "	350	—	0.31
2 "	375	0.04	0.35
2 "	400	0.07	0.42
4 "	425	0.49	0.91
28 "	450	6.21	7.12
36 "	475	3.50	10.62
28 "	500	1.57	12.19
22 "	525	0.80	12.99
2 "	550	0.04	13.03
6 "	575	0.25	13.28
6 "	600	0.18	13.46
6 "	625	0.17	13.63
4 "	650	0.07	13.40
6 "	675	0.16	13.86
2 "	700	0.03	13.89
6 "	725	0.07	13.96
2 "	750	0.00	13.96
4 "	775	0.07	14.03

Для наглядности числовые данные изображены Я. В. Самойловым на диаграмме, выражающей процент всей выделившейся воды. На этой диаграмме виден резкий подъем кривой при температуре 450°. При дальнейшем нагревании в интервале 475—525° выделилось 5.87%. Таким образом главное количество воды, именно 12.08%, выделилось при нагревании в пределах 450—525°. До 450° выделилось только 0.91% и выше 525° (до 775°)—1.04%. Следует отметить, что на кривой хорошо видно сходство первой и последней части кривой. Эти части весьма отлого поднимаются с повышением температуры. Средняя часть кривой (между 450° и 525°) хотя и весьма крута, но все же имеет небольшой наклон, т. е. в ней нарастание потери воды с повышением температуры все же происходит. Что же касается величины нарастания через каждые 25°, то она с повышением температуры постепенно уменьшается („при повышении температуры на каждые 25° уходила приблизительно половина остающейся в накрите воды“, замечает Я. В. Самойлов).

Как указано выше, нагревание при данной температуре продолжалось до тех пор, пока разница между последовательными взвешиваниями

не превышала 0.03%. Автор произвел второе исследование, при котором нагревание при данной температуре продолжалось до тех пор, пока никакого изменения в весе не происходило. Получились следующие цифры:

Время нагревания	t°	% выделившейся воды	% всей выделив- шейся воды
6 ч.	325	0.69	0.69
2 "	350	0.02	0.71
2 "	375	0.04	0.75
6 "	400	0.85	1.10
10 "	425	2.75	3.85
146 "	450	7.92	11.77

Таким образом при нагревании до 450° выделилось 11.77%; осталось неудаленной воды 2.33%, для удаления которых требовалась более высокая температура.

Выделение воды шло крайне неравномерно, в первые 42 часа удалилось 6.24%, между тем как в последние 102 часа выделилось только 1.68%.

В том же 1909 г. опубликована была работа E. Löwenstein,¹ касающаяся вопроса о свойствах кристаллизационной воды в различных веществах, в числе которых были каолинитовые глины и каолин. По отношению к последним E. Löwenstein приходит к следующему выводу: большинство глин содержат воду двух родов, именно — а) слабо соединенную гидратную воду и б) прочно соединенную конституционную. Первая над серной кислотой возрастающей концентрации выделяется без перерывов при непрерывно изменяющемся давлении пара; конституционная же вода не выделяется над серной кислотой даже при концентрации последней выше 97%. „Этим путем можно установить, сколько воды гидратной и сколько конституционной содержится в различных глинах“... На основании полученного цифрового материала E. Löwenstein предлагает группировку водных силикатов глинозема, несколько отличную от группировки, которую в свое время дал Le Chatelier. Некоторые формулы химического состава этих силикатов, даваемые Löwenstein отличаются от общепринятых. Так, для „каолина“ (каолинита) дается формула $4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, т. е. на $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ приходится 1.5 частиц воды вместо $2\text{H}_2\text{O}$, общепринимаемых для каолинита. Основанием для указанного изменения формулы каолинита, по мнению Löwenstein, служит количество воды, удаляемой при 110—130°, а также над серной кислотой высокой концентрации.

¹ E. Löwenstein. Über Hydrate, deren Dampfspannung sich kontinuierlich mit der Zusammensetzung ändert. Z. anorg. Chem., 1909, 63, H.2.

Много данных, касающихся дегидратации каолинита и каолинистых глин, можно найти в работах J. W. Mellor с его учениками, начиная с 1907 г.¹

J. W. Mellor между прочим исследовал дегидратацию china clay и чешуйчатого каолинита при разных температурах при атмосферном давлении и в вакууме. Из приводимых J. W. Mellor цифр видно, что china clay обнаруживает резкий скачек выделения воды: в вакууме при 425°, а при атмосферном давлении — при 500°. В то время как до 400° у china clay выделилось при атмосферном давлении 0.57%, при 425° — 0.68%; в вакууме же до 400° выделилось 0.89%, а при 425° — 1.43%. При нагревании до 450° при атмосферном давлении у china clay выделилось 0.80%, при 500° — 1.19%; в вакууме же 3.38% и 8.48%, соответственно; при 600° при атмосферном давлении выделилось 11.92%. Осталось 0.72%.

Образец чешуйчатого каолинита по характеру дегидратации довольно резко отличался от china clay. Прежде всего каолинит начал выделять значительное количество воды уже при 300°, именно при атмосферном давлении из него выделилось 1.82% воды. При 500° выделилось немногим больше, именно 2.41%; при 550°—6.00% и при 600°—10.88%. Осталось невыделившейся воды 5.06%. Относительно приведенных цифр надо отметить, что указанное различие кажется весьма странным. Впрочем в статье отмечается недостаточная чистота материала.

R. Rieke² подверг подробному исследованию как кривые нагревания, так и потерю в весе у разных каолинов и глин при их нагревании. Полученные цифры привели R. Rieke к ряду интересных соображений, между которыми непосредственно относящиеся к воде каолинита сводятся к следующему:

1) Значительное выделение воды у каолинов, а также других подобных минеральных смесей, происходит около 450°. Наблюдавшееся во многих случаях уменьшение веса ниже 450°, возможно, обусловливается улетучиванием органических или каких-либо других веществ, или отчасти обезвоживанием присутствующих гидратов Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 и т. п.

2) По мере повышения температуры скорость разложения значительно возрастает; при достаточно продолжительном нагревании уже между 400° и 500° можно достигнуть почти полного выделения воды. При этом последнее не идет пропорционально времени нагревания, а постепенно уменьшается с возрастанием времени, вследствие чего для удаления последних остатков воды требуется весьма значительное время.

¹ Работы эти собраны в отдельной книге: J. W. Mellor. Clay and Pottery Industries, London, 1914.

² R. Rieke. Sprechsaal, 1911, 637 und 653.

3) Не наблюдается каких-либо указаний на различное отношение отдельных ОН-групп и следовательно на различную связь их в силикате $H_4 Al_2 Si_2 O_9$.

Из исследованных каолинов каолин Geisenheim выделяется своеобразными особенностями, которые заслуживают внимания. Этот каолин характеризуется малою пластичностью и отсутствием связности („легко рассыпается после высушивания“). Плавится при SK28 (1690°). Количество разлагаемого в серной кислоте составляет 76.5%. Не только после обжига при SK09 (970°), но и после продолжительного обжига в муфеле ведет себя как в сыром состоянии; с водою легко дает жирную массу. Последнее свойство нельзя свести к неполноте разложения, так как уже при 700° удаляется почти вся вода (остается только 0.34%).

R. Rieke указывает на трудность выделения воды в каолине Geisenheim. Так при

3 час. 30 мин. нагревании до 400° . . .	0.00%
6 " " " " " 450 . . .	2.89 "
6 " " " " " 500 . . .	4.02 "
6 час. нагревания до 600	5.52 "
4 " " " 700	6.17 "
Осталось невыделившейся воды	0.34 "

На основании данных, указываемых R. Rieke, кажется, можно утверждать, что каолин Geisenheim содержит в себе в большом количестве воду. Если бы все 76.5% каолина Geisenheim принадлежали каолиниту, то в целом каолине должно бы содержаться 10.63% воды, вместо 6.51%, найденных R. Rieke в каолине Geisenheim. На это же указывает трудность выделения воды при нагревании.

Что касается воды, остающейся после нагревания при 700—800°, то, как показывают данные R. Rieke, количество ее у каолинов весьма различно, например, у каолина Amberg оно составляет 0.36%, у каолина Zetlitz 0.54%, Австралийского — 1.96% у голубой „шаровой“ глины 1.19 и т. д.

Также E. Manasse¹ нашел, что при 115—250° вода каолина выделяется без скачков, как и при сушении над H_2SO_4 , в количестве 0.25—0.95% при общем содержании ее 14.06%.

G. H. Brown и E. F. Montgomery² произвели исследования над рядом каолинов и глин САСШ. Образцы, предварительно высушенные при 110°, нагревались при 200°, 400, 450, 500, 550, 600, 650 и 750° до того момента, когда потеря за 2 часа не превышала 0.2%.

¹ E. Manasse. Atti Soc. Fosc. di Sc. Nat. mem., 1912, 28, 118 (Ref.: Z. Kryst., 55, 318).

² G. H. Brown and E. F. Montgomery. Technol. Papers of the Bureau of Standards, 1913, № 21.

Из приложенных к работе таблиц и диаграмм видно, что процесс выделения воды может быть грубо разбит на три периода: небольшая потеря происходит при температурах до 400° (у каолина С. Каролины 1.76% , Георгии — 0.77% H_2O). Однако скорость выделения здесь сравнительно мала. Между этой температурой и 500° скорость выделения значительно увеличивается; выше 500° опять замедляется. Как указано выше, подобная периодичность в выделении воды в каолинах отмечалась и ранее (П. А. Земятченский и Я. В. Самойлов).

Н. Stremme,¹ обобщая, говорит: „состав каолина $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$; до 500° удаляется только малая часть воды, во всяком случае не достигает одной молекулы и не непрерывно; между 500 и 600° удаляется совершенно“.

G. G. Tammann и W. Pape² исследовали каолин Oschatz (Oschatzer Erde), предварительно промыв его водою. Находясь над 5% серной кислотой, каолин содержал 13.62% воды. Над концентрированной же серной кислотой, а также при 150° , потерял 2.67% гигроскопической воды; отсюда конституционной воды 10.95% . Удельный вес высушенного при 150° каолина 2.59 — 2.62 . По удалению конституционной воды между 550 — 600° уд. в. равнялся 2.50 — 2.56 , после 930° , 2.57 — 2.59 .

Авторы вели нагревание до тех пор, пока вес становился постоянным, что достигалось после сотен часов:

t°	Потеря воды в $\%$	Время нагревания
350	1.52	200
400	6.00	295
450	6.78	346
500	7.46	388
550	8.66	501
600	8.80	580
650	9.00	654
700	9.15	711

При 200 часовом нагревании до 350° каолин Oschatz потерял 1.52% воды. Между 400 — 500° содержание воды представляет линейную зависимость от температуры, между 550 — 700° также изменяется линейно от температуры по полого-восходящей прямой. Этот вид зависимости может означать, что при 500° каолин теряет воду как таковой; выше же 550° отдают воду продукты его распада. Температурная область около 550° есть та, при которой на кривой нагревания каолина наблюдается сильное замедление в поднятии температуры.

Данные Н. S. Houldsworth и J. W. Cobb³ указывают, что при длительном нагревании чистого каолина в сухом воздухе при 130° потеря

¹ Н. Stremme. Die Chemie des Kaolins. Forsch. der Min. etc., 1912, 1, 83—128.

² G. Tamann und W. Pape. Z. anorg. Chem., 1923, 127, H. 1—2.

³ Н. S. Houldsworth and J. W. Cobb. Trans. Engl. Cer. Soc., 1923, 22, 111—137.

составляла 0.8%, при дальнейшем нагревании до 425° потеря оказалась также малою. При температуре 425—450° по истечении 10 дней, когда был достигнут постоянный вес, потеря равнялась 11%. До 850° вода выделялась медленно и без перерывов. Постоянный вес был получен после 8 дней нагревания. При 1000° никакого выделения воды не происходило. Вся потеря достигала 13.2%. Таким образом в пределах 450—850° выделялось, при чем весьма медленно, всего 2% воды.

Существенно такие же результаты Houldsworth и Cobb получили и для двух глин с тем только отличием, что до 400° выделилось без перерывов около 3% воды. Подобные же результаты получены Sh. Satoh.¹

J. W. Mellor² в работе 1924 г. повторяет свой прежний взгляд о непрерывности выделения воды при нагревании; чем ниже температура, тем меньше скорость выделения воды, но и при обыкновенной температуре при определенных условиях можно установить некоторую потерю воды. В подкрепление указывается на исследования G. Keppeler³ и Tammann и Pape.⁴

Весьма интересные исследования дегидратации каолинов произвел G. Calsow.⁵

В своих исследованиях G. Calsow применил тензи-эвдиометрический метод количественного выделения воды. Им исследовались каолины: Zettlitz, Pomeisl, Caldas (Brasilien), капсельная глина Halle, монтмориллонит Montmorillon, серая земля Tiefenbach и препарат Alsil β. Данные исследования, представленные в виде кривых, показывают, что при 4 мм давления молекула каолинита до 420° отдает свою воду без скачков (перерывов), причем выделяется небольшая часть воды; главная масса воды выделяется при 450°; последний остаток требует для своего выделения более высокой температуры.

Из восьми исследованных глин четыре представляют собою чистый каолин с небольшими отклонениями от принятой идеальной формулы. Четыре других имеют более сложный характер. Они отдают значительные количества воды при более низких температурах. Увеличение потери воды происходит при 420°, однако количественные отношения в отдельных случаях очень различны. В дополнение к заключениям G. Calsow G. Linck⁶ высказывает некоторые общие соображения и делает выводы, вытекающие из исследований G. Calsow.

¹ Sh. Satoh. Science Rep. Tôhoku Imp. Univ. (8), 1923, 1.

² J. W. Mellor and A. Scott. Trans. Engl. Cer. Soc., 1924, 23, 322—329.

³ G. Keppeler. Sprechsaal, 1913, 46, 447.

⁴ G. Tammann und W. Pape. Z. anorg. Chem., 1923, 127, 43.

⁵ G. Calsow. Über das Verhältnis zwischen Kaolinen und Tonen. Chemie der Erde, 1925, 2, H.4.

⁶ G. Linck und G. Calsow. Betrachtungen zur Arbeit von G. Calsow über das Verhältnis zwischen Kaolinen und Tonen. Chemie der Erde, 1926, 2, H.4.

Как изложено выше, исследования G. Calsow показывают, что у каолинов и глин кривые потери воды имеют постепенный ход до температуры $420^{\circ} \pm 20^{\circ}$. Эта вода, очевидно, относится или к коллоидной или гигроскопической воде. „При температуре около 400° кривая падает круто вниз; это падение без сомнения обуславливается распадением кристаллоидного гидрата, именно каолина. Само собою понятно, что при этой воде выделяется в малом количестве также и коллоидная вода“.

„У большинства кривых под конец отмечается пологое падение, которое, очевидно, находится в связи с продолжающимся выделением воды коллоидного вещества“. Исследования G. Calsow были продолжены и расширены Н. Böge.¹

Исходя из указанных соображений „мы можем, говорит G. Linck, приблизительно вычислить содержание каолина в каолините,² если количество воды, выделяющейся между 400° и 450° , отнесем к каолину, а воду выделяющуюся ниже 400° , а также и выше 450° примем за гигроскопическую или коллоидную“.

Подобный прием дал „для цетлицкого каолина 87% каолина, а если всю воду выше 110° отнести к каолину, то последнего получится 93% “.

Цетлицкий каолин при 400° содержит 12.1% воды, а всей воды в нем 13.9% . Анализ его (отнесено к высуш. при 100°): SiO_2 — 46.40% , $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ — 39.13 ; H_2O — 12.95% .

Каолин из Kemmlitz при 400° содержит 9.81% H_2O . Так как у теоретического каолина количество воды 13.9% , то в исследованном материале должно быть 70.5% каолина, а в высушенном при 110° — 77.14% каолина. По рациональному анализу Зегера „глинистой субстанции“ в нем 80.84% .

Анализ: SiO_2 57.44, Al_2O_3 30.03; потеря при прокаливании 10.55% (другие составные части не определялись).

Г. Г. Уразов, справедливо указывая на то, что „для точной характеристики тех превращений, которые связаны с дегидратацией глин при их нагревании, одних кривых нагревания недостаточно“, и что „гораздо точнее этот процесс можно изучить при помощи кривых обезвоживания“, подверг весьма тщательному изучению несколько образцов огнеупорных глин и „сухарей“ из окрестности г. Боровичей.³

Для этой цели Г. Г. Уразов сконструировал особую электрическую печь, которая давала возможность в любое время поддерживать температуру на желаемой высоте.

¹ Н. Böge. Über den Kaolingehalt von Tonen, Chemie der Erde, 1927, 7, Н.2.

² G. Linck предлагает „каолином“ называть минерал, а „каолинитом“ породу, состоящую из „каолина“.

³ G. G. Urasov. Z. phys. u. allg. Chem., 1926, 154.

Результаты исследования видны из нижеследующей таблицы, в которой данные Г. Г. Уразова выражены в числах непосредственных определений:

	1	2	3	4
Температура . . . 110	0.82%	0.76%	2.17%	3.23%
„ . . . 250	1.04	1.21	1.71	3.96
„ . . . 350	1.41	2.71	1.94	5.52
„ . . . 387	2.89	3.66	5.54	5.89
„ . . . 425	12.51	12.74	11.58	11.14
„ . . . 520	13.24	13.32	12.05	11.94
Полное обезвоживание (600°)	14.55	14.72	14.22	15.66

Автор отмечает, что кривые обезвоживания отличаются от кривых нагревания, полученных им для тех же образцов. Кривые обезвоживания показывают, что „ход обезвоживания во всех исследованных пробах одинаков. От 110° до 400° отдача конституционной воды происходит постепенно по мере повышения температуры. При 400° наступает резкое изменение, состоящее в том, что при этой температуре происходит значительная отдача воды. Остающаяся при 400° вода удаляется при более высокой температуре; она также выделяется линейно соответственно повышению температуры. Процесс обезвоживания исследованных глини ниже и выше 400° протекает без перерыва, претерпевая при 400° перерыв“. Г. Г. Уразов указывает на сходство с обезвоживанием геля кремнезема, подробно изученного впервые J. M. van Bemmelen.² Подобно тому как у геля кремневой кислоты при постоянной температуре, но различном парциальном давлении пара, встречаются две формы, так точно и здесь при постоянном парциальном давлении водяного пара, но в различных интервалах температуры существуют две модификации алюминиевого силиката каолинового типа, отличающиеся содержанием воды. Одна из них, более богатая водой α -форма, существует до 400°, другая, более бедная водой β -форма, существует выше 400°; температура 400° таким образом является точкой превращения α -формы в β -форму. При обезвоживании каждая форма отдает воду мало по малу, причем содержание воды в обеих гидратных формах изменяется постепенно без перерыва.

Г. Г. Уразов вычертил кривую, в которой абсциссой является процентное количество выделявшейся воды (ко всему количеству воды, находящемуся в пробе), а ординатой являются температуры. Вид этой кривой приводит автора к допущению, что „в обеих модификациях вода находится в виде твердого раствора, как „цеолитная вода“ (кавычки Г. Г. Уразова).

Пестрота и часто неопределенность характеристики материала, служившего предметом исследования, а отсюда и разнообразие полученных

¹ J. M. van Bemmelen. Z. anorg. Chem., 1897, 12, 253.

числовых данных привели к тому, что до сих пор нет единства в представлении, так сказать, о внешнем характере воды в каолините и каолиновых породах (каолинах и каолиновых глинах), о числовой закономерности выделения воды в зависимости от температуры.¹ Как видно из вышеизложенного, а также из других литературных данных, одни исследователи склонны думать, что вода в каолините (каолиновых породах) по своему отношению к нагреванию имеет различный характер². (П. А. Земятченский, Н. Е. Ashley, Ross, C. Purdy и К. Moor, Hunderhagen, E. Wülfing, G. Tammann и W. Pape, G. Linck, Г. Г. Уразов, К. Spangenberg и др.); другие же этого различия не находили и считают, что вода каолинита (каолиновых пород) выделяется постепенно, без перерывов по мере повышения температуры (Я. В. Самойлов, J. W. Mellor и A. D. Holldcroft, R. Rieke, R. Wohlin, G. H. Brown и E. F. Montgomery и др.).

Несмотря на всю пестроту и противоречивость мнений, числовой материал, полученный прямым определением количества воды в каолиновых породах, выделяющейся при различных температурах, говорит совершенно определенно, что процесс обезвоживания распадается на три периода, резкость границ между которыми весьма различна. В настоящее время предстоит решить, как понимать, или чем обусловлено наличие указанных трех периодов (стадий) дегидратации и различие в очерченности границ между ними. В. И. Вернадский,³ создавший теорию для алюмосиликатов как производных от различных комплексных алюмокислот, между которыми наиболее распространенным и наиболее известным является каолинит, в последних своих работах повидимому изменил свой прежний взгляд, допуская для воды каолинита возможность цеолитного характера, и представляя дегидратацию каолинита в следующем виде:

При обыкновенной температуре	каолинит	$Al_2 Si_2 O_6 (HO)_2 \cdot H_2O$
100—450°	каолинит в состоянии диссоциации	$Al_2 Si_2 O_6 (HO)_2 (1-q) H_2O + qH_2O$
450—460°	гидрат леверриерита в состоянии диссоциации	$Al_2 Si_2 O_7 (1-q) H_2O + qH_2O$
Выше 600°	ангидрид-леверриерид	$Al_2 Si_2 O_7$.

¹ В вопросе о дегидратации весьма целесообразно и даже необходимо различать каолинит как минерал, и каолиновые породы — каолин и каолиновые глины как смеси, в которых кроме каолинита могут находиться и действительно находятся и другие минералы, которые могут оказать значительное влияние на характер дегидратации всей массы, например гидраты глинозема, мусковит и продукты его изменения — гидрослюда и др. При группировке излагаемых здесь взглядов в целях схематизации каолинит и каолиновые породы соединены в одну группу.

² Здесь не упоминаются те авторы, взгляды которых основываются на теоретических соображениях, а также на кривых нагревания.

³ W. Vernadsky. The Action of Heat on Kaolinite and on Kaolinitic Clays. Trans. Ser. Soc., 1924—1925, 24.

В. И. Вернадский подчеркивает, что „температура 450—460° должна разделять поле каолинитовое от поля ливерриеритового. Обе эти составные части могут содержать цеолитную воду“.

Г. Г. Уразов (l. c.), как было упомянуто выше, предполагает существование двух модификаций алюминиевого силиката типа каолинита, отличающиеся друг от друга содержанием воды. Одна из них α -форма более богатая водой, существует до 400°, другая с меньшим содержанием воды β -форма существует выше 400°. Температура 400° является таким образом точкой превращения α -формы в β -форму. При обезвоживании каждая из этих форм отдает воду мало по малу, причем содержание воды в обеих формах в известных границах изменяется постепенно. Г. Г. Уразов дает схему превращений каолинита, происходящих при нагревании:

При обыкновенной температуре	каолинит	$\alpha - \text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
100—450°	каолинит в состоянии диссоциации	$\alpha - \text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O} + (n-x) \text{H}_2\text{O}$
400°	превращение каолинита в гидрат-левирриерит	$\alpha - \text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O} \longrightarrow$
400—600°	гидрат-левирриерит в состоянии диссоциации	$\beta - \text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_7 \cdot m\text{H}_2\text{O} + (n-m) \text{H}_2\text{O}$
600°	ангидрид-левирриерит	$\beta - \text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_7 \cdot y\text{H}_2\text{O} + (m-y) \text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_7$

Отличие схемы Г. Г. Уразова от предложенной В. И. Вернадским заключается в том, что в схеме Г. Г. Уразова нет надобности допускать существование в каолините воды неодинакового характера, как это имеет место в схеме В. И. Вернадского.

Подобную же схему дает и А. С. Гинзберг,¹ с тем отличием, что термин ливирриерит заменен термином метакаолинит.

Недостатком указанных схем, при всей их стройности, является их гипотетичность. Ливирриерит — мало исследованный минерал, поэтому вводить его в схему пока нет реальных оснований. „Водный метакаолинит“, как таковой, неизвестен.

Попытку дать иное толкование характеру выделения воды в каолиновых породах (каолинах и каолиновых глинах) делает К. Spangenberg.² Рассматривая данные Г. Г. Уразова, К. Spangenberg считает, что вода, выделяющаяся постепенно ниже 400°, является водой адсорбционной, принадлежащею аллофанойдной составной части А (по van Bemmelen), „которая без сомнения присутствовала в исследованной Уразовым породе“.

¹ А. С. Гинзберг, Хр. С. Никогосян и А. В. Читаев. Об изменениях каолинита при нагревании. Т. Инст. прикл. мин. и мет., 1926, вып. 2.

² К. Spangenberg. Unsere Kenntnisse von den Vorgängen beim Brennen von Kaolin. Keram. Rundschau, 1927, № 21.

„Сильная отдача воды при температуре выше 400° принадлежит разложению каолиновой составной части“, у которой „последний остаток воды выделяется с трудом“. Таким образом при дегидратации каолинита выделение воды не происходит непрерывно — взгляд, высказывавшийся давно, впрочем без достаточных оснований (А. Frenzel, 1872, А. Diek, 1889 г. и др.). Что касается 0.5% воды, найденной у чистых каолинов и выделяющейся ниже 400° , то этим можно пренебречь, так как микроскопические исследования J. Rhode, говорит Spangenberg,¹ „показали, что никакого видимого разложения каолина при температурах ниже $430 \pm 10^{\circ}$ не происходит“.

Изучая свойства глин вообще и в частности по минеральному составу наиболее простых, именно глин каолиновых, а также каолинов во всей совокупности этих свойств и их взаимной связи, уже давно отмечено, что ряд свойств каолиновых пород (как и вообще глин) находится в очевидной связи с механическим составом. Эта связь особенно резко выражается в количестве, так называемой, гигроскопической воды, а также пластичности. Чем тоньше зерно каолиновой породы, тем выше ее гигроскопичность и тем больше ее пластичность. В то время, когда наука о дисперсных системах только что зарождалась, нельзя было замеченную связь подвести под общие законы и тем самым наметить правильный путь к решению поставленных выше вопросов, связав их с вопросами общего характера. Собранный мной за истекшее время экспериментальный материал позволяет в настоящее время, как мне кажется, с достаточным основанием утверждать, что а) каолинит как совершенно определенно очерченный минерал имеет состав $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$; б) нет достаточно веских реальных оснований предполагать, что вода каолинита как химического индивидуума, имеет различный характер (кристаллизационный, цеолитный, конституционный и пр.); в) вся вода каолинита имеет конституционный характер (здесь не имеются в виду структурные формулы каолинита, даваемые различными исследователями); г) отсутствие строго определенной точки *начала* диссоциации воды при нагревании каолиновых пород, при тождестве минерального состава, обуславливается различием в степени дисперсности частиц, образующих каолиновую породу; д) каждой степени дисперсности каолинита отвечает своя точка начала диссоциации; ж) чем крупнее кристаллические частицы каолинита, тем выше точка начала диссоциации: у крупнокристаллических каолинов эта точка лежит вблизи 480° , у тонкокристаллических, частицы которых около 0.001 мм и мельче, она приближается к 380° (каолиновая глина г. Глухова, с. Вязноватки и др.; см. ниже); з) отчетливость точек диссоциации воды в каолините в значительной мере затемняется явле-

¹ К. Spangenberg. Z. f. angew. Chem., 39, 669; также: Cbl. f. Min., 1926, 417—420.

ниями адсорбции воды, тесно связанной с удельной поверхностью дисперсной фазы, т. е. величиной частичек, из которых состоит данный материал: чем больше удельная поверхность, тем больше площадь соприкосновения двух фаз, образующих дисперсную систему, в данном случае поверхности частиц каолинита с частицами воды и тем значительнее адсорбция воды; и) повышение степени дисперсности частиц каолинита увеличивает, с одной стороны, количество адсорбционной воды и сопротивление выделению ее при нагревании, а с другой, *понижает температуру диссоциации* частиц каолинита. Это обстоятельство, в случае весьма большой дисперсности, в результате нагревания может дать кривую без резко выраженных перегибов, так как выделение конституционной воды в этих случаях накладывается на воду адсорбционную.

Всеми этими обстоятельствами гораздо проще и реальнее можно объяснить все те колебания, неопределенности и индивидуализм тех числовых величин, которые получались различными исследователями.

Ниже излагается материал, легший в основание изложенных выше положений.

Исследованию подверглись: А) каолины и каолиновые глины, собранные мной в разное время и из разных месторождений СССР и В) кристаллический каолинит из Крыма близ селения Эски-орда (по дороге Симферополь — Алушта) по видимому гидро-термального происхождения.

К первой группе (А) относятся: 1) каолин с. Владимировки (Южно-Волновахский район), отмученный, частицы которого осаждались в течение суток (> 0.001 мм в диаметре); 2) он же, частицы < 0.001 мм; 3) Глуховский каолин высшего сорта, известный своей необычайной дисперсностью частиц (< 0.001 мм больше 90%); 4) Байковский (с. Байковка Вивницкого округа на Волыни) чешуйчатый; 5) с. Романовки (Уманьский округ Украины); 6) Люблинский каолин (Урал); 7) огнеупорная глина (каолининовая) Часов-Яра Артемовского округа (прежде Бахмутский у. Харьковской губ., Украина); 8) каолин с. Вязноватки, по своей дисперсности не уступающий Глуховскому; 9) коллоидальный каолин с. Степковки (Сумского округа Украины).

Дегидратация чешуйчатого (отмученного) каолина с. Владимировки. Частицы > 0.001 мм в диаметре.

t°	% выделившейся воды
105—115°	0.085%
150—165	0.119
175—180	0.051
180—200	0.600
220—245	0.102
330	0.119
345—360	0.084

t°	$\%$ выделившейся воды.
390—400	0.017
410—430	0.250
445—450	0.544
460—465	0.000
480—490	11.070
500—503	0.508
530	0.048
600—700	0.876
	<hr/>
	13.823

Таким образом вся потеря воды при нагревании каолина с. Владимировки составляет 13.823%. Из них 11.070% приходится на 480—490°. Остальные 2.783% распределяются таким образом: а) до 480°—1.321% и б) выше 480—490° 1.432%.

Каолинит близ с. Эски-Орды, покрывающий трещины в контактовой зоне диабазы с известняком и представляющий собой, как можно думать, случай гидротермального происхождения, имеет вид серебристых чешуек. При отмучивании дал 43.265% частиц меньше 0.001 мм и 56.635% — больше 0.001 мм.

Дегидратация неотмученного каолинита с. Эски-Орды

t°	Время	$\%$ H_2O
246—250°	3 ч. 30 м.	0.144
350—360	1 " 30 "	0.024
350—370	2 " —	0.000
360	3 " —	0.000
390—400	2 " —	0.000
410	2 " —	0.000
445—450	2 " —	0.072
450—453	2 " —	0.380
475	7 " —	5.860
470	1 " 30 м.	0.888
470—475	2 " 15 "	0.000
510	4 " 30 "	1.056
500	4 " —	0.576
510	5 " —	0.000
510	6 " 30 м.	0.408
500	12 " —	0.048
535	2 " —	0.264
535—538	9 " —	0.170
545—550	2 " —	0.240
550—560	2 " —	0.024
600	9 " 30 м.	0.336
700	4 " —	0.336
Яркокрасное каление	3 " 30 м.	0.024
Всей воды выделилось		11.450%

Чешуйчатый отмученный каолинит с. Байковки

t°	Время	%H ₂ O
120—130°	2 ч. —	0.211%
300± 10	2 „ —	0.540
300—320	2 „ —	0.0
400—415	2 „ —	0.184
400—420	2 „ 30 м.	0.650
415—430	4 „ —	0.081
505—510	4 „ 30 м.	11.187

Общая потеря при прокаливании 13.521%

Рассматривая цифровые данные, относящиеся к чешуйчатому каолину с. Владимировки, состоявшему из частиц, оседавших в течение 10 мин. с высоты 10 см, т. е. частиц, диаметр которых был больше 0.001 мм, мы видим следующее.

1) Весьма малое количество воды (0.085%), выделившейся при 105—115°, т. е. воды, называемой водой гигроскопической, и ее легкую выделяемость, именно через 2 часа сушки каолин выделил все, что мог выделить при данной температуре. Однако, когда температура поднялась до 150—165°, последовала новая, весьма слабая потеря воды (0.034%). При дальнейшем постепенном повышении температуры происходило слабое выделение воды с некоторыми перерывами, указывающими на то, что определенной температуре принадлежит *своя* диссоциация каолина, предел которой достигается постепенно, иногда в течении многих часов.

Выделение весьма малых количеств воды наблюдается до 430°, когда в течении 3 часов выделилось 0.250%. Всего за 57 часов выделилось 0.777% H₂O.

2) Уже при 430° наступило заметное возрастание потери воды (на 0.250%). Оно еще более заметно при 445—450° (в течение 2 часов увеличилось на 0.544%), и особенно резкий скачек наступил при 480—490°, выразившийся потерей воды в 11.070%.

Таким образом всей воды выделилось 12.391%.

При нагревании при 503—530° в течение 10 часов потеря снова возрасла немного (0.556%), с остановкой при 502—503°. Наконец темно-красное прокаливание дало новую потерю 0.876%. Вся потеря воды составляет 13.823%.

3) Таким образом максимальное выделение воды (11.864% из 13.823% общего количества) происходит в довольно узких границах именно 430—490°.

4) Вода, не выделившаяся в указанных границах (1.432%) и требующая для своего выделения более высокой температуры, не представляет собой каких-либо отличий от воды, выделившейся в пределах 430—490°, так как вообще при всякой диссоциации выделение последних остатков продукта диссоциации вещества совершается медленно и с трудом.

5) Что касается воды, выделявшейся ниже 430° , то количество ее не настолько велико (1.127%), чтобы останавливать на нем особое внимание. Часть ее, выделявшаяся при $105-115^{\circ}$, не вызывает сомнения в ее характере как воды гигроскопической. Остальная часть, возможно, является результатом диссоциации очень мелких частиц каолинита, не отделившихся от более крупных при процессе отмучивания.

6) Еще рельефнее характер диссоциации каолинита выявляется на крупночешуйчатом каолините Крыма. Количество воды, выделившейся до 360° , составляет всего 0.168%; ее целиком надо отнести к воде гигроскопической. От 360° до 410° никакого выделения воды не происходило; таким образом до 410° каолинит Эски-Орды до указанной температуры является устойчивым, никакой диссоциации в нем не происходит. Признаки последней намечаются при $445-450^{\circ}$, когда в течение двух часов выделилось 0.072% воды. Диссоциация более отчетливо выявляется при $450-453^{\circ}$; здесь количество воды уже составляет (за 2 часа) 0.380%. Резкий скачек происходит при 475° ; за 7 часов нагревания выделилось на 5.860% больше, чем в предшествовавшем случае. При дальнейшем нагревании в течение 1 ч. 30 м. выделилось еще 0.888%. Таким образом при $470-475^{\circ}$ выделилось 6.748% воды. Если сравнить между собой количества воды, выделившейся в течение одного часа, получим в первом случае 0.190%, а во втором — 0.809%, т. е. в $4\frac{1}{2}$ раза больше, чем при 450° .

Дальнейшее выделение воды наблюдается при нагревании до 500° . В пределах $500-510^{\circ}$ в течение 32 часов, постепенно уменьшаясь, выделилось еще 2.690%. При повышении до $535-538^{\circ}$ в течение 11 часов снова выделилось 0.434%.

Вода продолжала, хоть и медленно, выделяться и при дальнейшем нагревании до 600° и 700° : за 15 час. 30 мин. выделилось 0.960% воды. Вероятно при этой температуре при достаточном времени можно было бы выделить большее количество воды; однако для сокращения времени, а также и ввиду того, что картина уже была ясна, дальнейшее нагревание при 700° было прекращено. После этого образец был прокален при $900-1000^{\circ}$ до постоянного веса. Произошла весьма незначительная потеря в весе — 0.024%.

Общее содержание воды в каолине с Эски-Орды составляет 11.450%. Значительный недостаток воды, именно 2.5%, по сравнению с теоретическим, может объясняться недостаточной однородностью минералогического состава исследованного материала.

Каолинит Эски-Орды особенно отчетливо показывает: 1) начало дегидратации лежит очень высоко, именно при 450° ; 2) наисильнейшая дегидратация весьма близка к началу дегидратации, отделяясь от нее всего на 25° ; 3) таким образом нижняя ветвь обычных кривых дегидра-

тации каолинов и каолинистых глин в данном каолините совершенно отсутствует; 4) максимальное количество выделившейся воды (именно 9.816%) падает на интервал 475—510°; 5) выделение оставшегося количества воды требует постепенного повышения температуры и значительного времени.

Аналогичную картину представляет диссоциация чешуйчатого каолина с Байковки, а также с. Романовки (Уманьский окр. Украины). Последний при нагревании до 300° в течение 32 часов, потерял 0.938% воды, из них 0.640% относится к воде гигроскопической.

Совершенно другую картину представляет высший сорт каолинистой глины г. Глухова, носившей в продаже название „скалки“. Этот сорт глуховской каолинистой глины, отличавшийся от так называемого 1-го сорта того же месторождения особенной белизной, как сказано выше, почти нацело состоит из частиц, диаметр которых меньше 0.001 мм.

Характер выделения воды „скалки“.

t°	Время	% H ₂ O
80°	1 ч. —	3.267
80—85	2 „ 30 м.	0.249
80—85	2 „ —	0.109
80—85	2 „ —	0.070
86	5 „ 30 м.	0.258
100—103	4 „ —	0.343
100—105	8 „ —	Без измен.
110—120	7 „ —	„ „
122	3 „ 30 м.	0.258
120—200	3 „ 30 „	Без измен.
250—280	1 „ 30 „	0.349
300	1 „ 30 „	0.279
380	2 „ —	1.076
380—390	2 „ —	1.064
410—415	2 „ —	1.700
410	2 „ —	1.491
410—418	2 „ —	1.522
410—418	6 „ —	1.03
410	2 „ —	0.083
Темнокрасное прокал.	— 30 м.	1.462
„ „	— 30 „	0.090
Яркое каление	— 30 „	0.675
„ „	— 30 „	0.052
„ „	— 30 „	Без измен.
Всей H ₂ O		15.427

Из приведенных цифр видно:

1) Количество воды, выделившейся при 122° достигает 4.554%, причем эта вода в значительной своей части, именно 3.953%, начинает

выделяться уже при 80—85°; из них 3.267% выделилось всего при одном часе нагревания. Остальные 1.287% для своего удаления потребовали затраты 12 часов времени. Дальнейшее нагревание до 200° не дало никакого уменьшения в весе. При 250—280° выделилось заметное, но все же малое количество воды (0.349% в течение 1 ч. 30 м.); при 300° выделилось еще 0.279%. Этим заканчивается первый период диссоциации глуховского каолина, выразившийся в потере 5.182% воды.

2) Начало резко выраженной диссоциации, в отличие от диссоциации крупнокристаллических каолинов, отвечает температуре 380°, т. е. гораздо ниже, чем у каолинов крупнокристаллических.

3) Энергичное выделение воды продолжается при нагревании до 420°. В этом интервале (380—420°) выделилось 9.432% воды, для чего потребовалось 20 часов нагревания.

4) После этого при темнокрасном прокаливании за 30 мин. (третий период) выделилось 1.462%. Вторичное прокаливание дало потерю за 30 мин. 0.090%. Наконец светлокрасное прокаливание вызвало новую потерю в 0.675% и вторичное прокаливание — 0.052. Таким образом в данном интервале температур выделилось 2.279% воды.

Общая картина дегидратации и в третьем периоде аналогична тому, что мы видели и для крупнокристаллических каолинов, т. е. для удаления остатков воды необходима более высокая температура. Всей воды в глуховской каолининовой глине 16.903%.

5) Существенным отличием глуховской каолининовой глины от крупнокристаллических каолинов является: а) большое *общее* содержание воды (15.427%), б) весьма значительное количество воды (5.182%) слабо соединенной („гигроскопической“) и какой-либо иной; в) диссоциация начинается при гораздо более низкой температуре, именно при 300—380°, тогда как у крупнокристаллических начало диссоциации соответствует температуре 430—450°.

Совершенно подобный же характер виден и в дегидратации „коллоидальной“ каолининовой глины с. Вязноватки¹

¹ Химический состав каолина с. Вязноватки (цифры отнесены к воздушно-сухой навеске):

SiO ₂	41.815
Al ₂ O ₃ (Fe ₂ O ₃)	36.617
CaO	0.584
MgO	нет
H ₂ O	20.388

99.854

Щелочи не определялись

Коллоидальный каолинит
Вязноватка (Воронежского района)

t°	Время	% H ₂ O
92—97	4 ч. 30 м.	6.544
250—260	5 „ —	2.001
300—310	6 „ —	0.212
350—370	6 „ —	0.277
400—420	8 „ —	5.936
435—455	9 „ —	4.737
500—510	4 „ —	0.305

20.012

При прокаливании (900—1000°) вес не изменился.
Таким образом, вся вода выделилась при 500—510°.

Коллоидальный каолинит с. Степковки (Сумский округ Украины).¹

Сушение начато с 80—100°. Процесс выделения воды шел следующим образом:

t°	Время	% выделившейся воды
80—100°	1 ч. 30 м.	6.055%
120	11 „ —	0.254
195	1 „ —	0.460
210—250	29 „ —	0.610
300—380	21 „ —	0.679
380—405	16 „ 30 м.	0.600
410—420	26 „ 30 „	10.126
435—450	9 „ —	0.314
470—490	4 „ —	0.312
525—530	11 „ 30 м.	0.528
560—580	7 „ 30 „	0.120
600—650	1 „ 30 „	0.000

Яркокрасное каление (около

700°) — 30 „ 0.600

Светлое каление (около 900°) . 1 „ 30 „ 0.096

Всей воды выделилось 20.154%

¹ Каолинит с. Степковки представляет собою интересный случай образования его в песках в виде конкреций и неправильных кусков, достигающих до 5 см в диаметре. Имеет плотное сложение и роговидный излом сероватобелого цвета. В воде совершенно не растворяется.

Химический состав:

SiO ₂	42.500
Al ₂ O ₃ (Fe ₂ O ₃)	36.714
CaO	следы
MgO	нет
H ₂ O	20.959

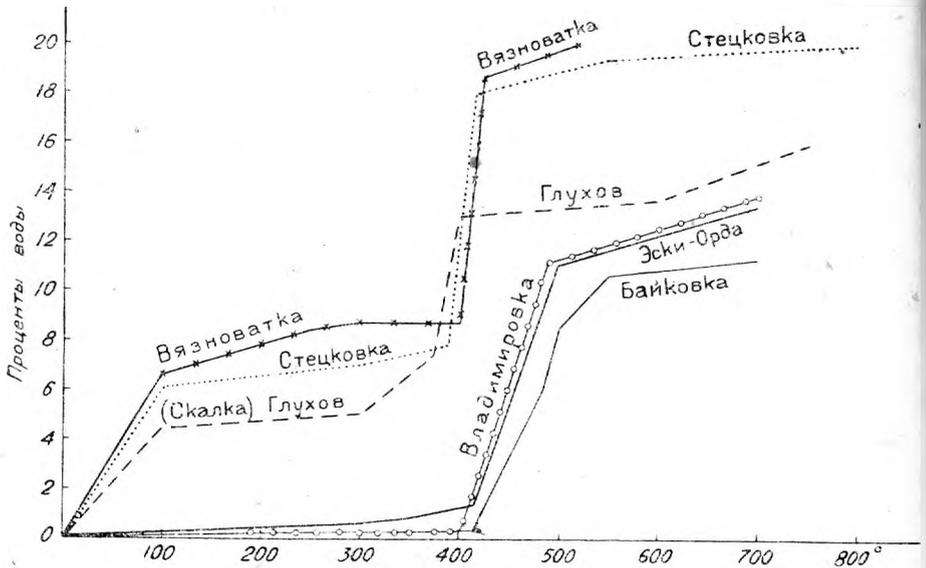
99.973

При обработке 10% HCl легко разлагается даже без нагревания.

Вероятно, при удлинении времени накаливания вся вода выделяется при яркокрасном калении.

Данные, полученные при изучении характера дегидратации исследованных каолинов и каолиновых глин, для наглядности представлены на диаграмме (фиг. 1). На оси абсцисс отложена температура, а на оси ординат — соответствующие количества воды (в %).

На диаграмме отчетливо видно, что исследованные каолиновые породы распадаются на две резко очерченные группы (для краткости



Фиг. 1.

обозначим их буквами А и В), отличающиеся друг от друга, — во-первых, валовым количеством воды, а во-вторых, — ходом дегидратации.

1) В группе (А) общее содержание воды не превышает 13.8% (каолинит с Владимировки), в группе же (В) количество воды достигает 20% (Стецковка и Вязноватка) и не падает ниже 16.8% (Глухов).

2) Количество слабо соединенной воды, выделяющейся при нагревании до 120° в группе (А) не превышает десятых долей процента (Владимировка 0.089%, Байковка 0.2%), в группе (В) содержание указанной воды весьма велико: 4.29% (Глухов) и 6.3%—6.5% (Стецковка и Вязноватка).

3) Начало дегидратации, выражающейся наиболее резко и отчетливо в количестве выделяющейся воды и в скорости выделения ее, в группе (А) лежит выше, чем в группе (В). В первой группе резкий перелом в выде-

лении воды наблюдается при 475° (Владимировка и Эски-Орда); во второй же — при 380° (Глухов) и при 410° (Стецковка).

4) В группе (А) температура дегидратации почти одна и та же для всех исследованных образцов (475 — 505°).¹

В группе (В) максимальная дегидратация, в противоположность группе (А), происходит в разных каолинах при различной температуре: у каолина с. Вязноватки в пределах 300 — 410° (6.27%), у каолина Глухова 380 — 410° (7.966%) и, наконец, у каолина с. Стецковки 410 — 420° (10.126%).

Из всего вышеизложенного видно, что по характеру дегидратации группа (А) является более однообразной, сравнительно с группой (В).

Будут ли исследованные группы различны по своей химической природе и будет ли содержащаяся в них вода иметь различные функции, или же все эти тела химически представляют собою одно и то же вещество, и их разнообразие обуславливается не химизмом, а другими обстоятельствами?

Из отдельных физических характеристик видно, что в группу (А) входят каолины исключительно явно кристаллического строения, состоящие из чешуек, различимых даже невооруженным глазом; во второй же группе находятся каолины скрытокристаллического (Глухов) до коллоидального (Вязноватка и Стецковка) строения.²

Приняв во внимание указанное различие исследованных каолинов, можно считать совершенно понятной всю ту чрезвычайно пеструю и изменчивую картину, которую представляют многочисленные исследования дегидратации каолинов, вызывавшие сложные и остроумные теории для объяснения наблюдавшихся явлений.

Основываясь на имеющемся в литературе материале (J. M. van Bemelen, R. Z. Sigmondy, H. Kraut и др.), едва ли можно сомневаться в том, что температура и скорость диссоциации вообще, следовательно, в частности и диссоциации воды, как и многих других процессов, как

¹ Колебания (475° — Эски-Орда и 505° — Байковка) зависят от степени точности опыта, а частью, весьма вероятно, от различия в текстуре (величине зерен) материала. Что касается точности исследования, то она в отдельных случаях допускает отклонения от действительных величин; для каолинита с. Байковки температура максимального выделения воды дана 505 — 510° . В действительности она без сомнения ниже и не превышает соответствующую температуру, найденную для каолинита с. Владимировки и Эски-Орды. Случайно, вместо температуры 470 — 480° , которую желательно было получить, температура печи поднялась до 505° . Начинать опыт сначала было затруднительно, в виду затраченного большого количества времени, сущность же выводов от подобной неточности пострадать не может.

² Употребление термина „коллоидальный“ вместо „коллоидный“ целесообразно в тех случаях, когда размеры частиц близки к размерам коллоидных частиц физикохимиков (т. е. частиц, диаметр которых не превышает 0.1μ).

например, испарения (летучести), растворения, плавления, а также чисто химических процессов — разложения и взаимодействия, являются функцией степени дисперсности вещества. Отсюда делается неизбежным и понятным то разнообразие, которое представляют собою кривые нагревания и обслуживания, выражающие собою характер выделения воды в разных каолинах, а также количества воды, слабо соединенной.

Совершенно очевидно, что каолины с высокой степенью дисперсности содержат в себе значительные количества адсорбционной воды и тем большее, чем выше степень их дисперсности. Об этом говорят как многочисленные анализы самых разнообразных каолинов и каолинитовых глин, в которых показано количество „гигроскопической“ воды, сопоставленное с механическим составом их, так и специально поставленные исследования.

Естественно, в зависимости от степени дисперсности, могут быть случаи, когда вода конституционная по своей прочности не может быть резко отграничена от воды адсорбционной, как и последняя от первой.

Вода конституционная может выделяться так же легко и при такой же температуре, при какой выделяется вода адсорбционная. Отсюда понятно, что для установления химической формулы подобные каолины не годятся. Правильная химическая формула каолинита в отношении воды может быть дана содержанием воды в чистых явно кристаллических разностях каолинов; химический же состав последних очень хорошо выражается общепринятой формулой $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$.

Обе частицы воды имеют один и тот же характер в конституции каолинита. Характер дегидратации каолинита не дает оснований для деления ее на какие-либо части: вся вода одинакова, исключая, конечно, воду адсорбционную.

Что касается конституции молекулы каолинита и химической функции двух молекул воды его, то вопрос об этом, по видимому, надо считать пока открытым. Одинаковый характер по отношению к нагреванию молекул воды каолинита заставляет взять другое направление в трактовании конституции молекул каолинита и его функции в целом.

P. Zemiatcenskij (P. Semiatschensky). Das Wasser der Kaoline und des Kaolinites

Résumé

Infolge der Mannigfaltigkeit und Unbestimmtheit des Materials, welches von früheren Forschern studiert worden ist, gibt es bis jetzt noch keine Einigkeit der Meinungen über den Charakter des in Kaolinen und

Kaoliniten enthaltenen Wassers und über die in Zahlen ausgedrückte Gesetzmässigkeit seiner Ausscheidung in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Einen sind geneigt anzunehmen, dass das Wasser in Kaolinit (Kaolinitgesteinen) je nach seinem Verhalten zur Erwärmung verschiedenen Charakter aufweist; andere hingegen finden hierin keinen Unterschied und meinen, dass das Wasser des Kaolinites (der Kaolinitgesteine) allmählich und in kontinuierlicher Weise nach Massgabe der Temperaturerhöhung sich ausscheidet.

Aus den Zahlen, welche durch direkte Bestimmung erhalten wurden, ist jedoch zu ersehen, dass der Entwässerungsprozess in drei Perioden zerfällt.

Vorliegende Arbeit bezweckt nachzuweisen, wodurch das Vorhandensein dieser drei Dehydratationsstadien und die Mannigfaltigkeit in den Umrissen der Grenzen zwischen ihnen bedingt sind.

Gegenwärtig gibt uns das angesammelte Versuchsmaterial genügenden Grund nachfolgenden Behauptungen: a) der Kaolinit als ein ganz bestimmt begrenztes Mineral hat eine Zusammensetzung von $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; b) es gibt keinen ausschlaggebenden Grund zur Annahme, dass das Wasser des Kaolinites, als eines chemischen Individuums, verschiedenartigen Charakter aufweist (als Kristallisations-, Zeolit-, Konstitutionswasser u. a. m.) c) alles Wasser des Kaolinites ist schlechthin Konstitutionswasser; d) die Existenz eines streng bestimmten Punktes, der den Beginn der Dissoziation des Wassers bei Erwärmung der Kaolinitgesteine bei bestimmtem Mineralbestande bezeichnet, wird durch die Verschiedenheit der Dispersionsgrade der Teilchen bedingt; e) jedem Dispersionsgrade des Kaolinites entspricht sein Ausgangspunkt des Dissoziationsprozesses; f) je grösser die kristallinen Teilchen des Kaolinites sind, um so höher liegt der Ausgangspunkt, bei grobkristallinen Kaoliniten kommt dieser Punkt nahe bei 480° zu liegen, bei feinkristallinen, deren Teilchen 0.001 mm und kleiner sind, nähert er sich 380° (Kaolinit-Ton d. St. Gluchow, d. Dorf. Wjasnowatka u. a., siehe weiter unten); g) die Deutlichkeit der Dissoziationspunkte des Wassers im Kaolinit wird in bedeutendem Masse durch Adsorbitionserscheinungen des Wassers verwischt: die Adsorption steht in enger Verbindung mit der spezifischen Oberfläche der Dispersionsphase, d. h. mit der Grösse der Teilchen, je grösser die spezifische Oberfläche ist, um so bedeutender ist die Adsorption des Wassers; h) ein höherer Dispersionsgrad der Kaolinitteilchen vergrössert einerseits die Menge des Adsorbitionswassers und vermindert den Widerstand, den es der Ausscheidung beim Erwärmen bietet, andererseits jedoch drückt er die Dissoziationstemperatur der Kaolinitteilchen herab; dieser Umstand kann im Falle einer durch Erwärmung herbeigeführten grossen Dispersität eine Kurve ohne scharf ausgedrückte Knickungen

ergeben, da die Ausscheidungskurve des Konstitutionswassers diejenige des Adsorbtionswassers zum Teil überdeckt.

Die eigenen experimentellen Untersuchungen vom Verfasser erstrecken sich auf: 1) Kaoline und Kaolinit-Tone aus verschiedenen Fundorten der Ukraine und 2) kristallinen Kaolinit aus der Krim.

Die Ergebnisse unserer Untersuchung der Dehydratation von Kaolinen und Kaolinit-Tonen sind der Anschaulichkeit halber im Diagramm № 1 dargestellt. Auf der Abscissenachse ist die Temperatur aufgetragen, auf der Ordinatenachse die entsprechenden Wassermengen. An der Hand des Diagramms sieht man deutlich, dass die untersuchten Kaolinitgesteine in zwei scharf begrenzten Gruppen zerfallen (der Kürze wegen wollen wir sie mit A und B bezeichnen), welche sich voneinander erstens durch den Gesamtbetrag des enthaltenen Wassers und zweitens durch den Verlauf der Dehydratation unterscheiden.

1) In Gruppe A übersteigt der totale Wassergehalt nicht 13.8% (Kaolinit vom D. Wladimirowka), in Gruppe B dagegen erreicht er 20% (Stezkowka und Wjasnowatka) und sinkt nicht unter 16.8% (Gluchow).

2) Die Menge schwachverbundenen Wassers, welches sich bei Erwärmung bis 120° ausscheidet, übersteigt in der Gruppe A nicht die Zehntel eines Prozentes (Wladimirowka 0.089%, Baikowka 0.2%), in Gruppe B ist dieser Bestandteil sehr gross: 4.29% (Gluchow), 6.3%—6.5% (Stezkowka und Wjasnowatka).

3) Der Beginn der Dehydratation, der besonders deutlich durch die Menge des ausscheidenden Wassers und durch die Geschwindigkeit seiner Ausscheidung gekennzeichnet wird, liegt für Gruppe A höher als für B. In der ersten Gruppe beobachtet man eine scharfe Änderung im Gange der Wasserausscheidung bei 475° (Wladimirowka und Eski-Orda), in der zweiten bei 380° (Gluchow) und bei 410° (Stezkowka).

4) In Gruppe A ist die Dehydratationstemperatur fast eine und dieselbe für alle untersuchten Proben (475—505°C).

In Gruppe B vollzieht sich die maximale Dehydratation im Gegensatz zu A in verschiedenartigen Kaolinen bei verschiedener Temperatur: im Kaolin vom D. Wjasnowatka in den Grenzen 300—410° (6.27%), im Kaolin von Gluchow bei 380—410° (7.966%) und, endlich, im Kaolin d. Stezkowka bei 410—420° (10.126%).

Aus allem Gesagten ist ersichtlich, dass Gruppe A im Vergleich zu Gruppe B in Hinsicht des Verlaufs der Dehydratation gleichartig ist. Die chemische Natur der betreffenden Mineralien ist hier nicht von Belang. Aus der physikalischen Charakteristik ist ersichtlich, dass zu Gruppe A nur Kaoline mit ausnehmend deutlicher Kristallstruktur gehören, bestehend aus Schüppchen, die man sogar mit blossem Auge wahrnehmen kann. In der zweiten Gruppe dagegen befinden sich Kaoline mit verborgener

kristalliner (Gluchow) bis zu kolloidaler Struktur.¹ (Wjasnowatka und Stezkowka).

Wenn man die erwähnte Verschiedenartigkeit der untersuchten Kaoline ins Auge fasst, wird das so ungemein bunte und veränderliche Bild der vielen Dehydratationsprüfungen an Kaolinen völlig verständlich, welche so komplizierte und z. T. scharfsinnige Theorien zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen hervorriefen.

¹ Der Gebrauch der Bezeichnung „kolloidal“ anstatt „kolloid“ ist in den Fällen zweckmässig, wenn die Grösse der Teilchen sich derjenigen der in der physikalischen Chemie gebräuchlichen kolloiden Teilchen nähert (d. h. solcher Teilchen, deren Durchmesser nicht 0.1 μ überstigt).