

К.С. Евстропьев

**Химия кремния и физическая химия
силикатов**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
К11

K11 **К.С. Евстропьев**
Химия кремния и физическая химия силикатов / К.С. Евстропьев – М.: Книга по Требованию, 2024. – 366 с.

ISBN 978-5-458-33050-3

Учебник предназначен для студентов старших курсов силикатных факультетов химико-технологических ВУЗов, также для сотрудников научно-исследовательских институтов и работников заводских лабораторий предприятий силикатной промышленности.

ISBN 978-5-458-33050-3

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2024
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2024

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригиналe, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

ВВЕДЕНИЕ

Пионерами научно-исследовательского подхода к технологии силикатов были великие наши соотечественники М. В. Ломоносов и Д. И. Виноградов. Уже в середине XVIII века они впервые применили подлинно научный метод к разрешению ряда вопросов фарфорового и стекольного производства. М. В. Ломоносов в своих замечательных исследованиях стекол окрашенных, смальт и оптических особенное внимание обращал на изучение зависимости между составом и свойствами стекла. Д. И. Виноградов—автор первого научного руководства по фарфору: «Обстоятельное описание чистого порцелина».

Крупнейший русский минералог конца XVIII столетия В. М. Севергин, а за ним в XIX столетии Н. И. Кокшаров и др. внесли существенный вклад в изучение химического состава и физических свойств ряда природных силикатов и алюмосиликатов.

Гиганты научной мысли Д. И. Менделеев и В. И. Вернадский заложили основы научной химии силикатов.

При разработке периодической системы элементов Д. И. Менделеев окончательно установил четырехвалентность кремния.

В своей работе «О химическом составе и строении кремнеземистых соединений» (1856 г.) Д. И. Менделеев высказал ряд принципиально новых положений, являющихся и в настоящее время основными в общей и физической химии силикатов. В этой работе Д. И. Менделеев установил, в частности, существование среди силикатов многочисленных соединений переменного состава, указал на возможность замещения в алюмосиликатах глинозема кремнеземом, что было блестяще подтверждено в XX веке кристаллохимическими исследованиями тонких структур алюмосиликатов. Кроме того, в этой работе он дал определение физико-химической природы расплавленного стекла.

В. И. Вернадский, знаменитый наш геохимик и минералог, создал теорию комплексных алюмосиликатных кислот и ангидридов, сыгравшую огромную прогрессивную роль в развитии химии силикатов.

Большая часть силикатных технологических процессов протекает при высоких температурах; экспериментальное изучение силикатных фазовых равновесий при этих температурах имеет таким образом первостепенное значение. В этом направлении решающую роль сыграли работы Ф. Ю. Левинсон-Лессинга, создавшего раньше американцев первую школу по физико-химии силикатов, и Н. С. Курнакова—творца методики термического анализа силикатов.

Таким образом, отечественная наука о силикатах с самого зарождения ее, со времен Мономахова с громадным успехом занималась изучением химии силикатов, строением силикатов и реакциями, протекающими в силикатных системах.

После Октябрьской революции, в связи с колossalной индустриализацией нашей страны, работа по изучению силикатов развертывается необычайно широко. Организуются исследовательские институты стекла, огнеупоров, керамики, цементов. Глубокие исследования силикатов ведутся в Академии наук, в Оптическом институте, в высших учебных заведениях; в ряде институтов создаются специальные силикатные кафедры. Издаются журналы по различным разделам силикатной технологии, выходят в свет сборники и монографии, посвященные отдельным проблемам силикатной науки и техники.

В результате блестящих исследований советских силикатчиков успешно разрабатываются важнейшие разделы физико-химии силикатов, значительно совершенствуется технология силикатной промышленности, создается ряд совершенно новых технологических процессов и осваивается производство новых видов материалов и изделий.

Теория строения и основные характеристики силикатов, находящихся в кристаллическом, жидком или стеклообразном состоянии, имеют исключительно важное значение для понимания основных свойств важнейших силикатных материалов. Методы изучения силикатов зависят от того состояния, в котором они находятся.

Теорию кристаллического состояния наиболее детально впервые разработал Е. С. Федоров, предсказавший все возможные типы структур кристаллов, в том числе и силикатов. В настоящее время в СССР весьма интересные исследования этих структур проводит Н. В. Белов. Кристаллитную теорию строения стекла впервые разработал А. А. Лебедев, экспериментально ее подтвердили рентгенографические исследования Н. Н. Валенкова и Е. А. Порай-Кошица.

Советский электронный микроскоп, позволяющий изучать тончайшие детали строения кристаллических веществ, был сконструирован инженером Верцнером под руководством Лебедева и применяется в настоящее время Рогинским и его сотрудниками для изучения структур алюмосиликатных катализаторов.

Силикаты в жидким, расплавленном состоянии имеют наибольшее значение в стекольной технологии, а металлургические шлаковые расплавы также являются, по существу, силикатными жидкостями.

В изучении физико-химии силикатных расплавов—их вязкости, электропроводности, поверхностного натяжения и пр. достигли крупнейших успехов советские ученые П. П. Лазарев, М. П. Воларович, К. Г. Куманин, А. А. Аппен и другие.

Ценнейший вклад в науку о стекле сделал И. В. Гребенщиков своими работами по ультрапористым стеклам, образующимся при действии разбавленных кислот на некоторые боросиликатные стекла. В результате этих работ сложились совершенно новые представления о строении стекла.

Теория И. В. Гребенщикова об образовании защитной кремнеземистой пленки на силикатных стеклах при действии на них агрессивных растворов имеет не только большое теоретическое, но и практическое значение.

Теория и практические методы изучения кристаллизационных явлений в стеклах были разработаны, главным образом, в работах Д. С. Белянкина, А. А. Бочвара, И. Ф. Пономарева, И. И. Китайгородского. Вопросы кристаллизации стекловидных шлаков разработаны А. И. Жилиным и другими.

При нагревании силикатных материалов химические реакции в них, как правило, начинаются еще в твердой фазе, до начала плавления смесей. Поэтому изучение основных закономерностей, определяющих ход реакций в твердых фазах, имеет исключительное значение для силикатной технологии.

Реакции в твердых фазах изучали многие советские ученые: Д. С. Белянкин, П. П. Будников, А. С. Бережной, А. И. Августиник, П. С. Мамыкин и другие, значительно развившие этот раздел физической химии силикатов. В результате этих работ были раскрыты многие детали тех химических процессов, которые протекают при обжиге портландцементного клинкера, оgneупорных и керамических масс, глиноземистых материалов и тому подобных веществ. При этом установлены оптимальные условия дозировки компонентов сырьевых смесей, необходимая тонкость помола различных материалов, влияние минерализаторов на скорость реакций, влияние скорости нагрева и температур обжига и ряда других важных факторов на ход основных технологических процессов.

Изучение диаграмм состояния силикатных систем проводилось и проводится во многих научно-исследовательских учреждениях нашей страны. Наиболее крупных успехов достигли здесь И. В. Гребенщиков и его сотрудники по свинцово-натриевым силикатам, О. К. Ботвинкин по ряду систем, существенных для стекольной технологии, Н. Жирнова по циркониевым системам, К. Г. Куманин по натриево-бариевым силикатам.

Изучение общих теоретических положений физической химии силикатов и основных методов исследования силикатов в различных состояниях дает возможность детально и систематически изучать обширный экспериментальный материал по различным силикатным соединениям и некислородным соединениям кремния, материал, являющийся вещественной основой различных отраслей силикатной техники.

Наибольшее значение имеют здесь собственно силикаты, т. е. кремнекислые соединения, свободный кремнезем, некоторые близкие к нему окислы, также являющиеся объектами силикатной технологии (MgO , CaO , ZrO_2 и т. д.), и, наконец, кремнеорганические соединения, особенно детально изучаемые К. А. Андриановым, А. П. Крещковым и А. Д. Петровым.

Основной, наиболее существенный материал по физико-химическим характеристикам этих веществ и работы отечественных ученых, развивающих этот раздел учения о силикатах, освещаются в разделах III и IV нашего курса.

Высокий уровень современной науки требует от инженеров-силикатчиков больших и глубоких знаний, умения разбираться в сущности тех сложных физико-химических явлений, которые лежат в основе технологических процессов силикатной промышленности.

Этот весьма обширный и разнообразный материал трудно изложить в сравнительно небольшом по объему учебнике. В результате некоторые вопросы, специфические для того или иного раздела силикатной технологии, изложены здесь весьма сжато или вообще не освещены ввиду того, что они излагаются в специальных курсах технологии вяжущих веществ, керамики, огнеупорных материалов и стекла.

РАЗДЕЛ ПЕРВЫЙ

АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ СИЛИКАТНЫХ ВЕЩЕСТВ

ГЛАВА ПЕРВАЯ

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

§ 1. ПРОСТРАНСТВЕННАЯ РЕШЕТКА

Изучая силикаты, находящиеся в кристаллическом состоянии, мы раскрываем целый ряд существенных закономерностей в свойствах природных минералов и технических силикатных продуктов.

Внутреннюю структуру и оптические свойства кристаллов изучают с помощью точных методов рентгеновского, электрономикроскопического и кристаллооптического анализов. Развитие этих методов позволило достичь в настоящее время значительных успехов в изучении строения кристаллических силикатов.

Из кристаллографии известно, что внутреннее строение кристаллов характеризуется правильным расположением отдельных атомов, ионов или молекул кристалла в виде пространственной решетки.

Пространственной решеткой, или параллелепипедальной системой точек называется бесконечная совокупность точек, расположенных в вершинах равных и параллельных друг другу параллелепипедов, смежных по целым граням (рис. 1). Точки, слагающие пространственную решетку, называются узлами пространственной решетки.

Совокупность узлов решетки, лежащих на одной прямой линии, называется рядом пространственной решетки. При этом расстояние между ближайшими соседними узлами называется промежутком ряда или периодом идентичности. Плоской сеткой называется совокупность узлов пространственной решетки, лежащих в одной плоскости.

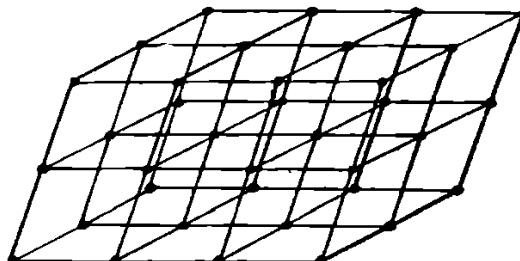


Рис. 1. Пространственная решетка кристалла.

Строение кристаллической решетки, подобно строению кристаллического многогранника, характеризуется определенной симметрией в расположении узлов, образующих решетку.

Элементы симметрии в кристаллических многогранниках связаны с гранями кристаллов (двугранными углами), а в пространственной решетке—с расположением узлов или атомов вещества. При этом так как решетка может быть бесконечно продолжена в пространстве, на нее не распространяется ограничение, требующее, чтобы все элементы симметрии проходили через одну точку, как это имеем в кристаллическом многограннике.

Поэтому в пространственных решетках симметричное расположение узлов дополнительно характеризуется следующими элементами симметрии:

а) осьми переносов или трансляций—направлениями, переместившись вдоль которых на определенный отрезок, система точек совмещается сама с собой;

б) винтовыми осями симметрии или прямыми, при симметрических преобразованиях вдоль которых совмещение точек осуществляется путем перемещения последних на определенный отрезок вдоль оси и поворота на угол $\frac{360^\circ}{n}$, где n может быть равно 2, 3, 4 или 6;

в) плоскостями скользящего отражения. В этом случае операция совмещения заключается в отражении точки в плоскости и перемещении отраженного элемента структуры вдоль этой плоскости.

Существование дополнительных элементов симметрии в пространственных решетках приводит к тому, что если симметрия всех кристаллических многогранников (куба, ромбоэдра, тетраэдра и т. д.) сводится к 32 видам или классам симметрии, то число комбинаций элементов симметрии в бесконечных правильных решетках сводится уже к 230 видам пространственных групп симметрично расположенных точек.

Это положение, являющееся основой учения о пространственных структурах кристаллов, с исчерпывающей полнотой было разработано знаменитым русским кристаллографом Е. С. Федоровым еще в 1890 г., задолго до того, как для экспериментального изучения внутренней структуры кристаллов начали применять рентгеновские лучи. Но уже в начале XX века теория Федорова полностью подтвердилась практикой рентгенографического изучения структур кристаллов.

Таким образом, задача изучения внутренней структуры кристалла сводится к тому, чтобы определить симметрию пространственных групп атомов, слагающих кристалл, расположение этих атомов в решетке и взаимные их расстояния.

Реальные и идеальные кристаллы. Дефектные структуры

Изучение внутренней структуры кристаллов при помощи рентгеновских лучей показывает, что в реальных кристаллах имеются определенные отклонения от идеально правильного расположения отдельных атомов. Большой частью кристаллы имеют так называемую «мозаичную» структуру, слагающуюся из отдельных блоков или ячеек, с длиной ребра около 10^{-5} см, грубо ориентированных в направлении плоскостей спайности. Такие блоки расположены не строго параллельно и образуют между собой углы в несколько секунд или даже минут.

Далее, в пределах отдельных блоков, слагающих мозаичную структуру кристалла, также могут быть отклонения в расположении атомов от требований классической структурной теории.

Факт смещения атомов из строго определенных положений экспериментально подтверждается явлениями электропроводности ионных кристаллов и полупроводников (перемещение ионов), существованием окрашенных центров и флюоресценцией твердых тел, содержащих малые количества примесей.

Дефекты тонкой структуры могут быть сведены к двум типам:

первый тип характеризуется наличием атомов в промежутках структуры и наличием в решетке незанятого места, из которого вышел атом, на некотором расстоянии от этого атома;

второй тип характеризуется наличием незанятого места в решетке, из которого атом перешел к поверхности кристалла.

Под влиянием приложенного электрического поля эти дефекты могут перемещаться по кристаллу, чем и объясняется электролитическая проводимость ионных кристаллов. Перемещение незанятого места в решетке эквивалентно движению иона в противоположном направлении.

Кроме того, в кристаллической решетке некоторых реальных кристаллов, как, например, у некоторых шпинелей, ионы определенного вида расположены не строго симметрично, но статистично. Такого рода расположение однако наблюдается только у веществ сложного химического состава. Так, например, в структуре магнитной окиси железа Fe_3O_4 атомы железа расположены в пространственной решетке беспорядочно статистически, общая же правильность (симметрия) ее осуществляется за счет жесткого симметричного каркаса, образованного правильно расположенными атомами кислорода.

Рентгенографическое исследование кристаллов

Теория решетчатого строения кристаллов экспериментально подтвердилась при изучении явлений прохождения рентгеновских лучей через кристаллы.

Используя отдельные монокристаллы в качестве дифракционной решетки для рентгеновских лучей, удалось получить весьма характерные фотографии, состоящие из ряда закономерно расположенных точек, представляющих собой следы рентгеновских

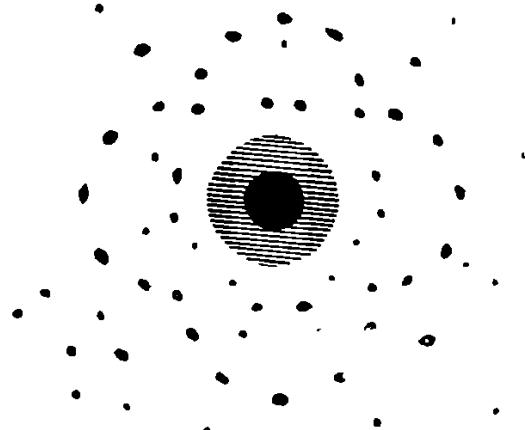


Рис. 2. Лауэграмма каменной соли.

Для получения рентгеновских лучей служат специальные рентгеновские вакуумные трубы, металлические или стеклянные, через которые пропускают электрический ток высокого напряжения.

Отрицательный полюс, или катод *K* (рис. 3) рентгеновской трубы является источником потока электронов, при попадании которых под влиянием электрического поля на положительный полюс или анод *A*, иначе называемый антикатодом, появляется рентгеновское излучение. Для того чтобы антикатод начал испускать рентгеновские лучи, величина напряжения, прикладываемого к зажимам трубы, должна достигнуть определенного значения, зависящего от материала антикатода.

Далее рентгеновские лучи направляются на изучаемые объекты через специальные оконца в трубке, изготовленные из тонкой металлической фольги или стекла, хорошо пропускающих эти лучи вещества.

Поглощение рентгеновских лучей зависит, с одной стороны, от длины волн рентгеновского излучения и, с другой, от вещества, через которое проходят лучи.

Если *Z*—атомный порядковый номер элемента, подвергаемого рентгеновскому облучению, а λ —длина волн, то коэффициент поглощения α , в известных пределах, пропорционален третьей степени длины волны λ и четвертой степени атомного порядкового номера *Z*:

$$\alpha = C \cdot Z^4 \lambda^3,$$

где *C*—константа.

лучей, отраженных от внутренних плоских сеток кристалла (рис. 2).

Рентгеновские лучи, обладающие весьма малой длиной волны, примерно в 10 000 раз меньшей, чем у лучей обычных световых волн, способны проникать внутрь пространственной решетки и отражаться от ее внутренних плоских сеток, причем наиболее интенсивно лучи отражаются от сеток, наиболее плотно усаженных материальными узлами.

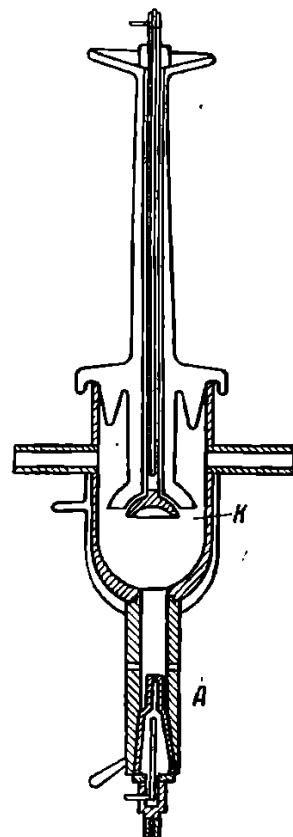


Рис. 3. Схема устройства рентгеновской трубы: *A*—анод; *K*—катод.

В зависимости от длины волны рентгеновские лучи разделяются на жесткие и мягкие. Жесткие лучи характеризуются малой длиной волны и способностью глубоко проникать внутрь твердых тел и жидкостей, а мягкие лучи отличаются длинными волнами и слабо проникают внутрь вещества.

Длина волны рентгеновского излучения определяется веществом анодката и величиной напряжения, прикладываемого к электродам трубки.

Рентгеновское излучение бывает двоякого рода—характеристическое и сплошное.

Характеристическое, или, по аналогии со световыми лучами, монохроматическое рентгеновское излучение состоит из немногих видов лучей, каждый из которых имеет определенную длину волны. Для меди наиболее интенсивными являются излучения с длинами волн $K_{\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$ и $K_{\beta} = 1,39 \text{ \AA}$.

Сплошное рентгеновское излучение состоит из ряда лучей различной длины волны; по аналогии со световыми лучами это будет, так сказать, белое рентгеновское излучение.

Для получения характеристического излучения величина напряжения, прикладываемого к трубке, должна достигать некоторого предела, различного для анодкатодов из разных металлов.

Так, например, медный анодкатод начинает испускать характеристическое излучение при напряжении на зажимах трубы выше 9 киловатт. При более низком его значении получается только сплошное излучение.

Характеристическое излучение обычно все же содержит некоторое количество добавочных лучей других волн, для отделения которых используют специальные фильтры.

Полной монохроматизации рентгеновских лучей при помощи фильтров все же получить не удается. Этого можно достигнуть лишь в том случае, если направлять рентгеновские лучи под определенным углом на кристалл кальцита или на плоскость спайности каменной соли и, далее, применять для исследований отраженный рентгеновский луч.

Рентгеновские лучи отражаются от кристаллических веществ только при определенных значениях угла падения рентгеновского луча на кристалл, причем обычно в рентгенографии оперируют дополнительным углом θ , иначе называемым углом скольжения.

Для обычных световых лучей кристалл представляет собой сплошную среду, отражающую эти лучи при любых значениях угла падения.

Рентгеновские же лучи отражаются от большого количества следующих одна за другой параллельных плоских сеток, так что выходящие из кристалла рассеянные рентгеновские лучи представляют собой результат сложения или интерференции большого количества отраженных лучей.

Условия, благоприятные для этого, видны из следующего чертежа (рис. 4).

Если на кристалл, рассматриваемый в виде комплекса плоских сеток, падает пучок параллельных рентгеновских лучей $I - II$, то в некоторый момент эти лучи одновременно придут в положение $A - B$, причем луч II далее распространяется по прежнему направлению и приходит в точку C , где встречает луч I , отразившийся от второй плоской сетки. В точке C происходит сложение или интерференция колебаний обоих лучей, распространяющихся далее по одному направлению.

Результат интерференции зависит от разности хода, с которой лучи придут в точку C .

Разность хода $\Delta = AC - BC$, из треугольника ABC следует, что $BC = AC \cdot \cos 2\theta$, так что $\Delta = AC - AC \cdot \cos 2\theta = AC(1 - \cos 2\theta) = AC \cdot 2 \sin^2 \theta$.

Из треугольника ACD следует, что $AC = \frac{DC}{\sin \theta}$ и, следовательно, $\Delta = 2DC \cdot \sin \theta$.

DC — расстояние между плоскими сетками пространственной решетки d ; поэтому окончательно можно написать: $\Delta = 2d \cdot \sin \theta$.

Таким образом, величина разности хода зависит от: 1) расстояния между плоскими сетками пространственной решетки или, что то же, между ее узлами, и 2) угла скольжения θ .

Очевидно, что при сложении в точке C весьма большого количества лучей, отраженных от всей совокупности параллельных между собой плоских сеток, при $\Delta = n\lambda + x$, где x — дробная часть λ , всегда можно подобрать к любому лучу второй луч с x , равным $\frac{\lambda}{2}$, т. е. взаимно его уничтожающий, и в направлении отражения все лучи будут взаимно компенсировать (уничтожать) друг друга.

Таким образом, рентгеновские лучи будут отражаться от совокупности параллельных сеток только в том случае, если $\Delta = n \cdot \lambda$, где n — целое число.

В результате мы получаем основное уравнение рентгеновского анализа: $n\lambda = 2d \cdot \sin \theta$ — уравнение Вульфа-Брэгга.

Из этого уравнения следует, что для определения величины d межплоскостных расстояний в кристаллах необходимо лишь определять величины углов скольжения рассеянных рентгеновских лучей, так как длина волны для данного антикатода известна заранее.

Экспериментальные методы определения значений θ , а, стало быть, и d , зависят от характера кристаллических объектов, подлежащих исследованию.

При наличии отдельных монокристаллов, размером не менее 1—2 мм, можно определить межплоскостные расстояния в кри-

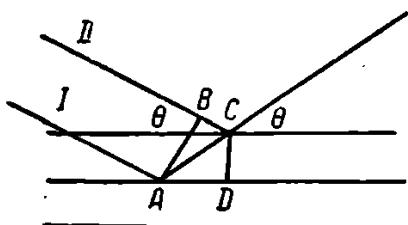


Рис. 4. Отражение рентгеновских лучей кристаллом.

нии отражения все лучи будут взаимно компенсировать (уничтожать) друг друга.

Таким образом, рентгеновские лучи будут отражаться от совокупности параллельных сеток только в том случае, если $\Delta = n \cdot \lambda$, где n — целое число.

В результате мы получаем основное уравнение рентгеновского анализа: $n\lambda = 2d \cdot \sin \theta$ — уравнение Вульфа-Брэгга.

Из этого уравнения следует, что для определения величины d межплоскостных расстояний в кристаллах необходимо лишь определять величины углов скольжения рассеянных рентгеновских лучей, так как длина волны для данного антикатода известна заранее.

Экспериментальные методы определения значений θ , а, стало быть, и d , зависят от характера кристаллических объектов, подлежащих исследованию.

При наличии отдельных монокристаллов, размером не менее 1—2 мм, можно определить межплоскостные расстояния в кри-