

# Investigación sobre la Sillimanitización de la Caolinita\*

(Lapso de calentamiento corto)

Por **CONSTANTIN KURYLENKO**

Docteur des Sciences Physiques

IN MEMORIAM

del Profesor **BLAS CABRERA**

Presidente de la Academia de Ciencias de Madrid, Director del Instituto de Física y Química (Fundación Rockefeller), antiguo Rector y Profesor de la Universidad Central, académico correspondiente de la Academia de Ciencias de París, miembro del Consejo Solvay, fallecido en el destierro, en México, en Julio de 1945.

## SUMMARY

### RESEARCH ON SILLIMANITIZATION OF KAOLINITE

Natural sillimanite plays a great part in industry, so the availability of artificial sillimanite offers a technical and scientific interest. After having reviewed briefly previous work on the heating of kaolinite, the author examines transformations that take place with pure kaolinite, under heat treatment of short duration (120 minutes) between 100°C and 1800°C, so as to demonstrate successive states in the transformation of kaolinite. It is shown that during dehydration, anhydrous particles are formed (24 to 28 Å) which contains  $4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  that decompose approximately at 900°C in  $4\text{SiO}_2$  (amorphous) and  $4(\gamma\text{Al}_2\text{O}_3)$ .

After 1000°C up to 1250°C aluminosilicates may be observed. Round about 1330°C and above this temperature there appears a si-

(\*) Trabajo traducido por el Q. I. Juan C. Goñi.

milar compound to natural sillimanite, which undergoes again a partial decomposition around 1575°C originating mullite.

So as to be able to compare under analogous conditions (many a time not taken in account), sillimanite formed at elevated temperatures, was compared to natural sillimanite heated to 1460°C, as well as to mullite heated to 1500°C (Table 5).

Diagram (fig. 19) illustrates schematically the results obtained.

## RESUMEN

La sillimanita natural juega un gran rol en la industria, de modo que la obtención de la sillimanita artificial presenta un importante interés científico y técnico. Después de haber revisado brevemente los trabajos previos sobre el calentamiento de la caolinita, el autor examina las transformaciones que tienen lugar en la caolinita pura, sometida a acciones térmicas de corta duración (120 minutos), en el intervalo de temperatura comprendido entre 100° y 1800°C, de manera de demostrar las sucesivas fases de transformación de la caolinita. Demuestra que durante la deshidratación, se forman partículas anhidras (de 24 a 28 Å) que contienen  $4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , que se descomponen aproximadamente a 900°C en:  $4\text{SiO}_2$  (amorfa) y  $4(\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3)$ .

Después de 1000° hasta 1250°C, la formación de aluminosilicatos intermediarios puede ser notada. Alrededor de 1330°C, y por encima de esta temperatura, aparece un compuesto análogo a la sillimanita natural, que nuevamente sufre una descomposición parcial alrededor de 1575°C, originando mullita.

De manera de poder llevar a cabo la comparación, bajo condiciones análogas (muchas veces no tenida en cuenta), la sillimanita formada a altas temperaturas, fué comparada con la sillimanita natural llevada a 1460°C, así como con la mullita calentada a 1500°C (cuadro 5).

El diagrama (fig. 19) resume esquemáticamente e ilustra los resultados obtenidos.

## CAPITULO I

### 1.º) *Historia del proceso de calentamiento.*

Los argumentos sobre el proceso de calentamiento de la caolinita son tan antiguos como el fenómeno en sí mismo y datan de muchos años. Sin embargo, a pesar del número considerable de trabajos efectuados sobre este tema, nos falta a menudo la comprensión de los fenómenos que aparecen durante esta operación.

Antes de exponer los resultados de nuestras investigaciones, creemos útil revisar sucintamente las opiniones de los diferentes inves-

tigadores, a fin de hacer resaltar los hechos más notables que aparecen durante el calentamiento.

Las anomalías térmicas que ocurren durante el calentamiento pueden ser observadas mediante el Análisis Térmico Diferencial (A.T.D.). Este permite el estudio de los fenómenos de absorción y desprendimiento de calor durante el proceso térmico, que son la consecuencia, sea de la deshidratación, de cambios en la estructura cristalina, o de la descomposición química.

De un modo general, podemos apreciar en la curva de A.T.D. de una caolinita los siguientes fenómenos (fig. 1):

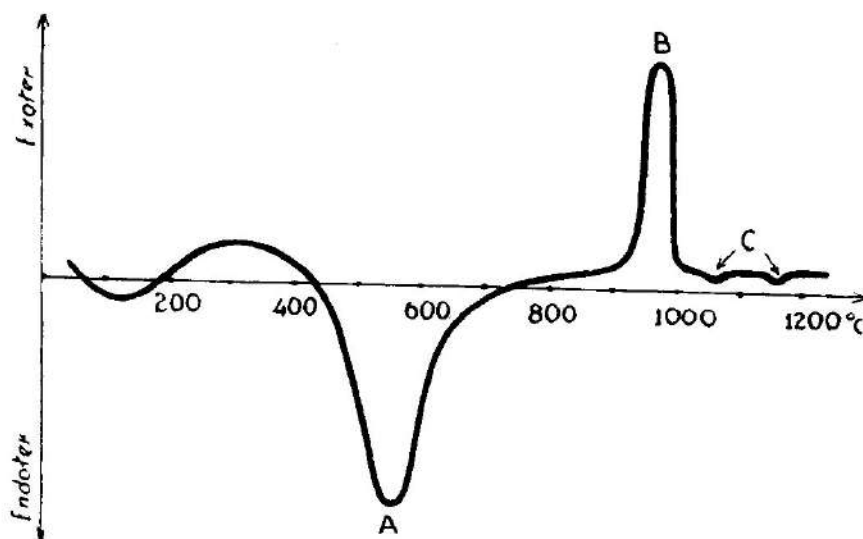


Fig. 1: Análisis térmico diferencial de una caolinita

- A) Un efecto endotérmico entre  $400^{\circ}$  y  $750^{\circ}$ C, con un máximo alrededor de  $535^{\circ}$ - $545^{\circ}$ C.
- B) Un efecto exotérmico entre  $850^{\circ}$  y  $1050^{\circ}$ C, con un máximo alrededor de  $940^{\circ}$ - $960^{\circ}$ C.
- C) Otro efecto exotérmico mucho más débil, entre  $1170^{\circ}$ - $1220^{\circ}$ C, que está constituido por dos máximos separados por  $40^{\circ}$ - $70^{\circ}$ C.

El primer efecto (A, fig. 1), es atribuido generalmente a la deshidratación completa de la caolinita. Sin embargo, Caslow, en su tesis (Jena, 1926), señala que la deshidratación comienza solamente a  $430 \pm 10^{\circ}$ C, mientras que según Rolf Norin, el máximo de la deshidratación se encuentra a  $535^{\circ}$ C. En relación con este punto, debemos señalar que Sokolov, en 1912, suponía que la caolinita no pierde la totalidad de su agua de constitución durante la deshidratación; queda una cierta cantidad como lo muestran las curvas experimentales de Caslow, de Longchambon y de Rolf Norin (figs. 2, 3 y 4), que desaparecen hacia  $730^{\circ}$ - $750^{\circ}$ C.

Como causales de este efecto endotérmico, que es máximo alre-

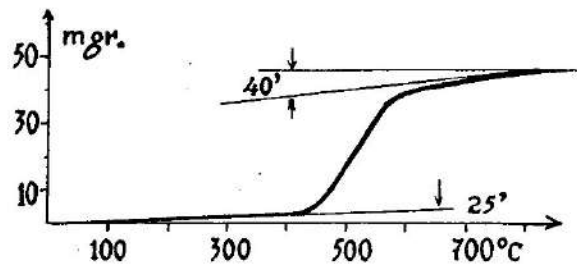


Fig. 2: Curva de deshidratación de la caolinita pura (H. Longchambon)

redor de 535°C, existen dos puntos de vista diametralmente opuestos:

- 1.º) Algunos (por ejemplo, Tammann y Pope), admitían que este efecto era debido a la *destrucción* total de la estructura cristalina de la caolinita, que origina sílice libre, alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y vapor de agua.

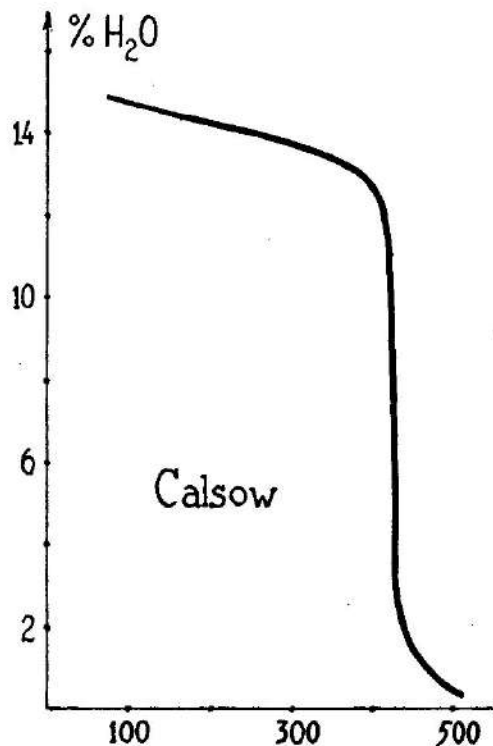


Fig. 3: Curva de deshidratación de la caolinita pura (Caslow)

- 2.º) Según otros investigadores (W. Agaphonov y W. Vernadsky), el efecto endotérmico se explica gracias a la formación de un cuerpo homogéneo de fórmula  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , "el anhídrido libre de la caolinita" (Leverrierita anhidra de Vernadsky).

Existen controversias análogas, a propósito del efecto exotérmico (B), que se produce hacia 960°C (B, fig. 1):

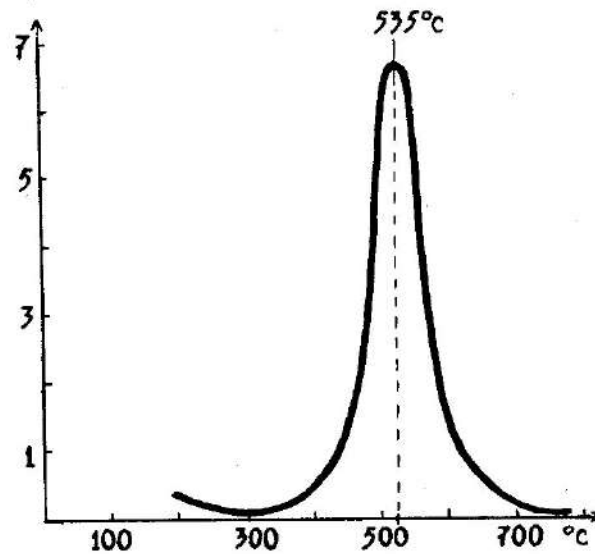


Fig. 4: Curva de deshidratación de la caolinita pura (R. Norin)

- 1.º) G. Kepler atribuía su aparición a la *variación del tamaño de las cristalitas* (gérmenes).
- 2.º) J. M. Mellor y A. D. Holdkropt suponían que la *polimerización* es la responsable de este efecto, desde el momento que admitían que la caolinita al ser calentada pasa del *estado amorfo al estado cristalino* (\*).
- 3.º) H. E. Ashley, W. Vernadsky y algunos otros, piensan que este efecto es el indicio de la formación de un aluminosilicato similar a la sillimanita.

Para el máximo exotérmico (C, fig. 1), que se produce alrededor de 1170°–1200°C, hay muy poca información debido a que las curvas de A.T.D. se detienen antes que esas temperaturas sean alcanzadas (\*\*).

Vemos, por lo tanto, que las consideraciones mineralógicas y la experimentación química no aportaron una gran claridad sobre el problema del calentamiento de la caolinita.

Los investigadores comenzaron a aplicar sobre este problema otros métodos tales como la difracción de los rayos X. El método de Debye-Scherrer (D.S.) o Hull, permite el estudio de sustancias en las cuales el tamaño de sus cristales impide la aplicación de otras técnicas. Es a Bragg y su escuela (1922–23) que debemos los primeros diagramas de D.S. efectuados sobre la caolinita calentada. Bragg, obtuvo diagramas de la caolinita sometida durante 3 horas 30 minutos a 700°C, que mostraron únicamente *trazas de estructura cristalina*.

(\*) ¿Pensaban ellos que era un fenómeno instantáneo?

(\*\*) Según H. A. Toropov y K. S. Evstropiev, "Química del Silicio y Físico-química de los Silicatos" (en ruso), 1950, pág. 254, fig. 174, los investigadores soviéticos han conseguido efectuar A.T.D. hasta 1400°C y han encontrado un máximo alrededor de 1250°C (fig. 5). (N. del T.).

Los diagramas obtenidos diferían de los de la sillimanita. Más tarde, su discípulo Shearer constata que calentando la *caolinita de China hasta 1200°C* y a temperaturas aún mayores se *obtiene un diagrama similar al de la sillimanita*.

De estas experiencias de W. Bragg y su escuela, J. W. Mellor y Scott dedujeron que, durante la deshidratación, las "arcillas" originan óxidos libres, alúmina y sílice, y vapor de agua. Más allá de 1200°C, estos óxidos sufrirían una transformación, de la cual resultaría un producto similar a la sillimanita natural.

J. W. Mellor suponía que por encima de 1200°C, se formaba una *solución sólida* de sillimanita y mullita.

J. F. Hyslop observó nuevas rayas a 550°, que se intensificaban hacia 650°C. Por encima de 650°C, hacia 850°C, las intensidades de estas rayas disminuían marcadamente. Hyslop postuló entonces la existencia de un nuevo silicato,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , que desaparece a 950°C, dando lugar a la mullita. Tres años más tarde, Krause señaló que la mullita aparece a 1000°C (\*)

J. F. Hyslop y Rooksby, en 1928, denominaban  $\alpha$  al producto de la deshidratación que desaparece a 870°C; luego aparece la fase  $\beta$  y la sillimanita o la mullita. A partir de 1060°C creen en la fase  $\gamma$  de la mullita y en sílice. A temperaturas superiores, presumen la formación de la mullita normal.

Krause, en 1932, deducía de estas controversias que el efecto térmico, destruyendo el edificio cristalino de la caolinita, origina óxidos libres ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ ). Finalmente, en 1938, H. Longchambon exponía en el Congreso Técnico de la Industria Cerámica que, "los radiogramas obtenidos con muestras sometidas a temperaturas crecientes, muestran que la deshidratación a 500°C se acompaña de una destrucción del edificio cristalino, que conduce a la coexistencia de la sílice y de la alúmina amorfas, que se recombinarán y recristalizarán a 900°C en mullita-sillimanita".

Frente a tal confusión de opiniones, nos queda como única solución efectuar una investigación metódica.

## 2.º) *Estudio de la curva de deshidratación.*

La curva de deshidratación de la caolinita (fig. 2), es muy característica y muestra que este fenómeno tiene lugar en una sola fase. Se notará que esta deshidratación es muy lenta hasta 430°C (la pendiente tiene un ángulo de 0 grado 25 minutos), creciendo rápidamente por encima de 450°C, para terminar lentamente hacia 600°C (en este

---

(\*) Mac Vay y Thompson, en 1928, afirmaban que la caolinita de Georgia (U.S.A.), forma la mullita cuando es calentada entre 950° y 1100°C, además postulan la presencia simultánea de una nueva "fase arcillosa".

punto la pendiente tiene un ángulo de 0 grado 40 minutos).

Recientemente (1948), Rolf Norin, estudiando cuidadosamente la deshidratación, ha dado valores precisos sobre la temperatura máxima de este efecto (535°C), gracias a la construcción de una curva correspondiente a la derivada primera de la curva experimental. Nótese que las últimas cantidades de agua de constitución desaparecen solamente hacia 730-750°C.

Podemos dividir, por lo tanto, el intervalo térmico de esta deshidratación en tres partes:

- 1.º) Hasta 430°C, una *pérdida lenta* correspondiente al desprendimiento de un 7 % del agua total.
- 2.º) A partir de 450°C, un *comienzo brusco* de desprendimiento de un 87 % del agua de constitución.
- 3.º) Más allá de 600°C, una *nueva pérdida muy lenta* representando un 6 % del agua de constitución.

Estos valores los hemos encontrado de las observaciones de H. Longchambon y de Caslow, así como de los análisis químicos de los productos calcinados tomando la media aritmética de los resultados observados.

Vemos, por lo tanto, confirmada la hipótesis de Sokolov enunciada anteriormente. Es interesante confrontar estas deducciones con la *fórmula estructural* de la caolinita  $[Al_2(OH)_4(Si_2O_5)]$ . A partir de la proporción de la pérdida de agua de constitución 7:87:6, obtenemos las relaciones 1:14:1, que sugieren que *16 grupos* (OH) pueden ser afectados durante el transcurso del calentamiento. En otras palabras, la *deshidratación no interesa más que a 4 mallas cristalinas de la caolinita*. En efecto, la determinación aproximada del tamaño de los gérmenes, correspondientes a la aparición del primer anillo en el lugar de las rayas del D.S. hacia 580°C, muestran que el tamaño de estos gérmenes es del orden de 23 Å, es decir, que son ligeramente superior a 4 veces el lado de la malla fundamental ( $a = 5,14 \text{ Å}$ ) de la caolinita. Este punto requiere ser tenido en cuenta, de manera de poder comprender el mecanismo de la deshidratación.

3.º) *Calentamiento de la caolinita* (\*).

Los productos de calentamiento de la caolinita de 100° a 1700°C han sido examinados por el método D.S. (\*\*). Los diagramas obte-

---

(\*) *Preparación de muestras*: 5 grs. de caolinita fueron calentados durante 2 horas a temperaturas fijadas previamente (100°, 380°, 460°C, etc.). Inmediatamente esas muestras eran enfriadas bruscamente al aire, de manera de poder conservar el estado de equilibrio que habían adquirido durante la acción térmica. Posteriormente eran conservadas al abrigo de toda influencia atmosférica.

(\*\*) *Condiciones experimentales*. — La sustancia a estudiar fué colocada en tubos de colodión ( $\phi = 0,5-0,6 \text{ mm.}$ ). La radiación de  $CuK\alpha$  provenía de un tubo de rayos X desmontable, funcionando bajo 25KV y 20 mA. El tiempo de exposición variable de 6 a 20 horas, según la muestra.

nidos muestran que el calentamiento (100°-1700°C) puede ser dividido de la manera siguiente:

1.º) En la primera etapa, que comprende el intervalo térmico de 20° a 460°C, las muestras han sido irradiadas durante 180 minutos. El cuadro número 1 indica las rayas observadas y sus intensidades, deducidas éstas de los microfotogramas (\*\*\*) . Vemos que la intensidad de las rayas disminuye a medida que la temperatura de calentamiento crece; la caolinita sufre transformaciones como consecuencia de la emisión de agua, sobre todo a partir de 450°-460°C (fig. 5).

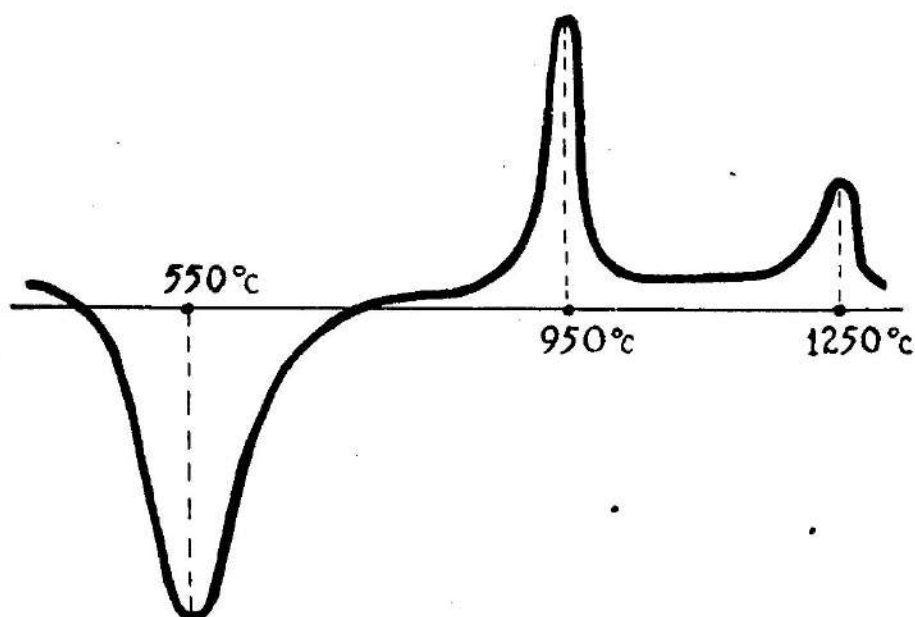


Fig. 5: A.T.D. — Caolinita

2.º) A partir de 480°C el aspecto del diagrama D.S. cambia bruscamente. En efecto, la raya intensa de 4,467 Å (020) de la caolinita cruda, aparece bajo forma de un anillo intenso, rodeado de un halo; otras rayas también se debilitan.

El diagrama a 520°C es análogo al precedente, salvo que la intensidad del anillo (~ 4,4 Å en lugar de 4,467 Å), es más grande. A 580°C observamos el anillo central (~ 4,4 Å), luego otros dos (1,98 Å y 1,34 Å) más débiles y borrosos, así como tres rayas 2,49 Å (fuerte), 1,65 Å y 1,45 Å, débiles (\*).

(\*\*\*) El ennegrecimiento de una raya está definido por:  $S_r = \text{Log}_{10} \frac{D_o}{D_r}$

y el fondo continuo de esta raya por:  $S_f = \text{Log}_{10} \frac{D_o}{D_f}$

en donde  $D_o$  es la desviación del galvanómetro del microfotómetro ligada a la transparencia del film.  $D_r$  de la raya.  $D_f$  la del fondo continuo.

El ennegrecimiento propio de una raya será entonces:  $S = S_r - S_f$  (fig. 6).

(\*) Es interesante señalar a este propósito las observaciones de Vernadsky y



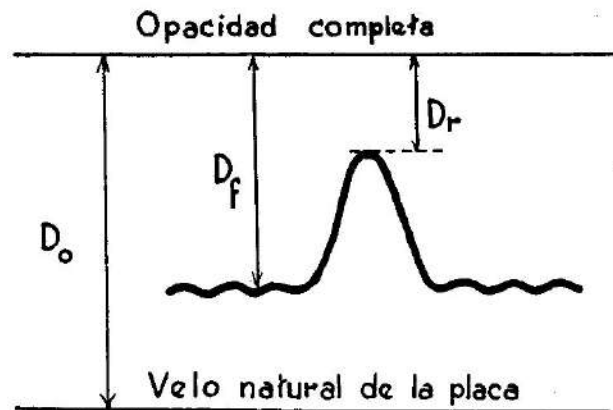


Fig. 6

Hacia  $600^{\circ}\text{C}$  los anillos ( $1,98 \text{ \AA}$  y  $1,34 \text{ \AA}$ ) se agrandan y llegan hasta cubrir las rayas. Parece posible que se pueda atribuir la aparición de estos anillos anchos y difusos a la formación de gérmenes durante la deshidratación de la caolinita cruda. En efecto, hemos visto más arriba que estos gérmenes son del orden de  $23 \text{ \AA}$ . A medida que el proceso de deshidratación avanza, estos gérmenes tienden hacia un tamaño uniforme, lo que explicaría la estabilización de estos anillos borrosos.

Hacia  $650^{\circ}\text{C}$  las rayas  $1,65 \text{ \AA}$  y  $1,45 \text{ \AA}$  casi desaparecen, y no queda más que la raya  $2,49 \text{ \AA}$  debilitada, mientras que crece constantemente la intensidad de los anillos.

A  $730^{\circ}\text{C}$  la raya  $2,49 \text{ \AA}$  se debilita más aún; los anillos, por el contrario, no sufren ninguna variación; notemos, por otra parte, que  $730^{\circ}\text{C}$  corresponde aproximadamente a la emisión de las últimas trazas del agua de constitución.

A  $800^{\circ}\text{C}$  la raya  $2,49 \text{ \AA}$  disminuye en nitidez y los anillos se amplían; hacia  $900^{\circ}\text{C}$  el mismo cuadro, a excepción que la raya  $2,49 \text{ \AA}$  se sigue debilitando. A  $920^{\circ}\text{C}$  la raya  $2,49 \text{ \AA}$  es invisible y se constata que el anillo  $4,4 \text{ \AA}$  tiende hacia el anillo  $4,30 \text{ \AA}$  (correspondería a la formación de la sílice amorfa cuyo anillo, según Bragg, se sitúa a  $4,32 \text{ \AA}$ , se forma también  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

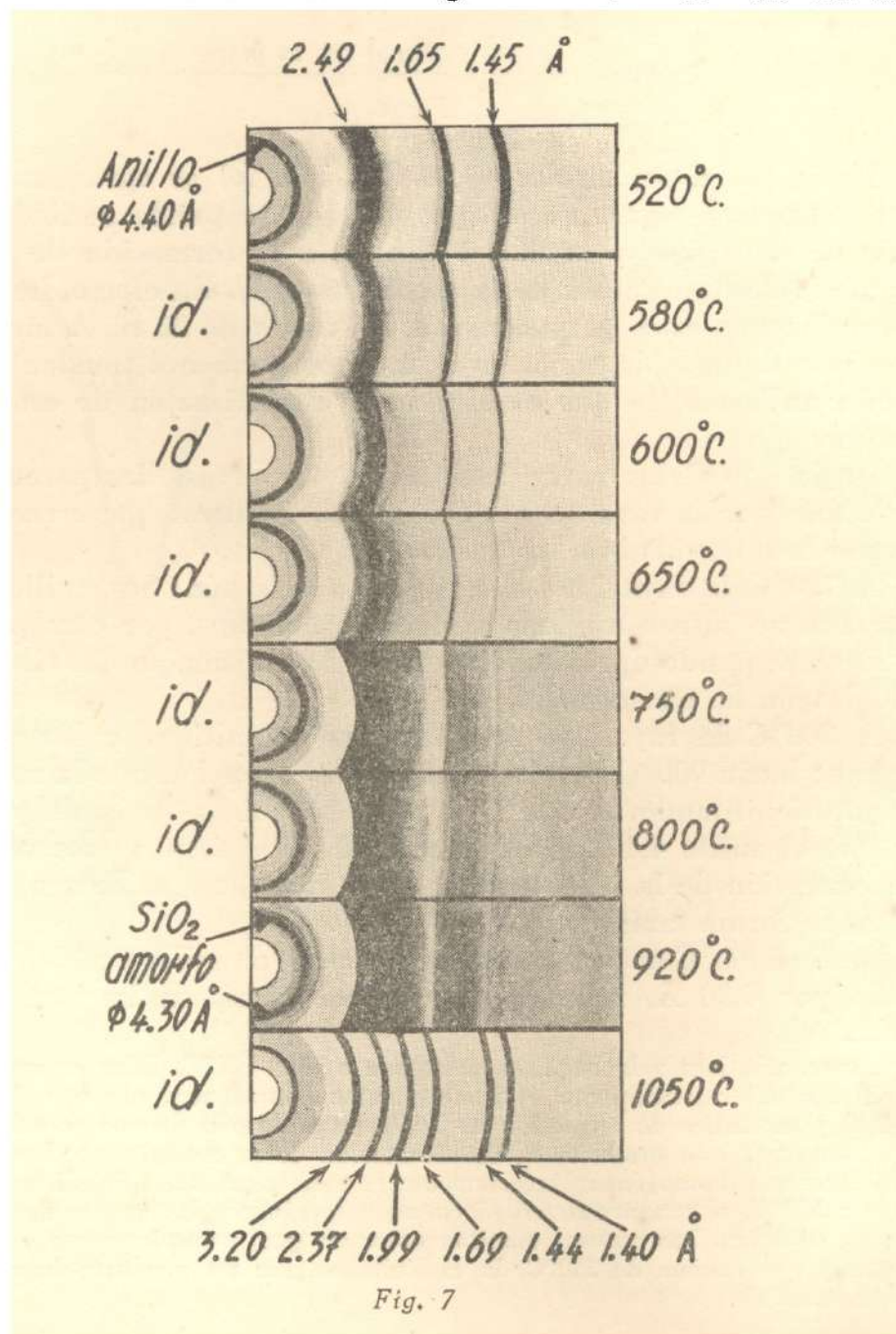
Desde  $1000^{\circ}\text{C}$  ocurre un cambio brusco: el anillo central está constituido por  $4,30 \text{ \AA}$ , rodeado de algunas rayas, en las cuales  $3,3 \text{ \AA}$ ,

Agaphonov, relativas a la caolinita calentada a  $450^{\circ}$ – $550^{\circ}\text{C}$ . Ellos encontraron que el producto del calentamiento es perfectamente homogéneo, con una densidad de  $2,32$ – $2,38$  y un índice de refracción de  $1,513$ . La absorción de una solución de azul de metileno por este producto de deshidratación de la caolinita produce una coloración intensa y homogénea; inversamente la mezcla artificial de sílice y alúmina, tratada a  $550^{\circ}\text{C}$ , se muestra *heterogénea*, no coloreándose los granos de sílice, pero sí los de alúmina. Los autores admiten entonces que, posteriormente a la pérdida de agua y por encima de  $550^{\circ}\text{C}$ , la caolinita origina un producto homogéneo de fórmula  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

2,4 Å, 2,00 Å son las más importantes. Más allá, el diagrama está cubierto por un anillo borroso. Los diagramas de 1050°, 1100°, y 1150°C varían lentamente. A partir de 1200°C constatamos que el número de rayas aumenta. Hacia 1200°C existe una brusca aparición de nuevas rayas; a 1300°-1330°C se forma un aluminosilicato, que difiere muy poco de la sillimanita.

Más allá de 1400°C existe la formación de una sillimanita que funde hacia 1800°C.

Las transformaciones de los diagramas D.S. descritas son impo-



sibles de reproducir por vía fotográfica. De ahí que he dibujado un esquema que permite seguir con más facilidad las diferentes fluctuaciones en el intervalo comprendido entre 580°-1200°C (fig. 7).

Señalemos finalmente, que la determinación precisa de las distancias reticulares  $d_{hkl}$  no es una tarea fácil, de modo que los valores indicados están forzosamente viciados de un cierto error.

## CAPITULO II

### *Espectros de emisión K de rayos X, del silicio, proveniente de la caolinita sometida a acciones térmicas*

#### 1.º) *Introducción.*

Podemos preguntarnos si las diferentes transformaciones de la caolinita que hemos examinado en el primer capítulo, pueden ser puestas en evidencia con la ayuda de otro método físico que no sean los diagramas de Debye y Scherrer.

Los espectros de emisión y absorción de los rayos X nos ofrecen precisamente un admirable instrumento de análisis en cada etapa de evolución de la materia cristalina.

Podemos, pues, obtener informaciones sobre el estado energético de los niveles del silicio, manifestado en las diferentes modificaciones de la caolinita debidas al efecto térmico. Con esta finalidad consideremos un espectro de emisión de los rayos X, compuesto de las rayas  $K\alpha_{1,2}$  (doblete) y  $K\alpha_3$ , del silicio (fig. 8).

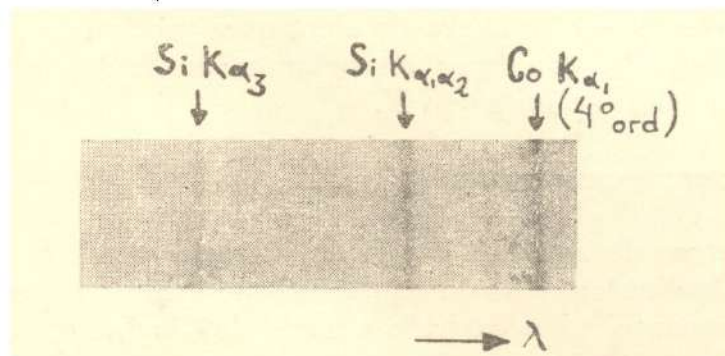


Fig. 8: Espectros de emisión del SiK $\alpha_3$  y del SiK $\alpha_{1,2}$  del Silicio de la caolinita

¿Cuáles son las características de una raya de emisión de los rayos X? Constatamos que cada raya de emisión posee tres elementos:

- 1) La longitud de onda  $\lambda$  expresada en unidades X (U.X.).
- 2) La intensidad  $I$ , caracterizada sobre un microfotograma por un área (fig. 9).
- 3) El ancho medio  $B/2$  de la raya emitida, deducida de su forma (fig. 9).

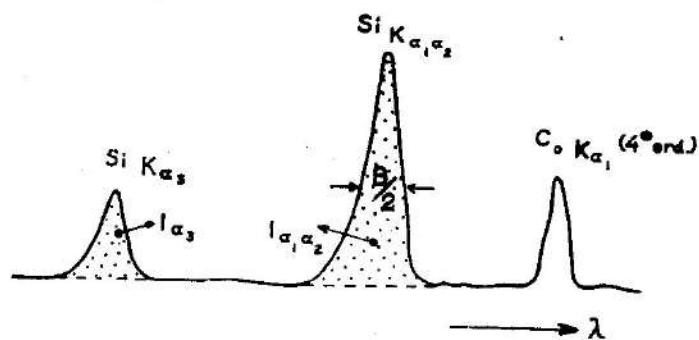


Fig. 9: Curva microfotométrica del espectro de emisión de la caolinita

Designemos por  $P$  la probabilidad de pasaje de un electrón de un nivel exterior ( $L_I, L_{II} \dots$ ) a un nivel inferior ( $K$ ). Para obtener la intensidad  $I$  de la raya es necesario multiplicar esta probabilidad  $P$  por el número  $N(E)$  de electrones exteriores que tengan la energía necesaria ( $E$ ) para que el cuanto de una cierta frecuencia  $\nu$  sea emitido. De un modo aproximado admitimos que:

$$I_{\nu} \sim N(E) P(E)$$

Por otra parte, el ancho  $B$  o el ancho medio  $B/2$  de una raya de emisión de espectros de rayos X puede ser definida por:

$$B = \sum P_{ik}$$

en donde  $\sum P_{ik}$  es la suma de probabilidades de pasaje del electrón de los niveles exteriores ( $i = L_I, L_{II} \dots$ ) al nivel ( $k = K$ ).

Vemos, pues, que el número de electrones y el modo de su pasaje (la probabilidad  $P$ ), son muy importantes en la formación de los espectros de emisión de los rayos X.

## 2.º) Condiciones experimentales.

Los espectros de emisión del Si cristalizado y del Si en los productos del calentamiento de la caolinita que hemos examinado, han sido obtenidos con el espectrógrafo a vacío de Siegbahn, con un radio de  $R = 180 \text{ mm} \pm 0,1 \text{ mm}$ .

Gracias al espectro de referencia  $\text{CoK}\alpha_1$  (4.º orden) y al espectro de emisión del Si cristalizado, hemos determinado que la dispersión lineal es igual 7,73 U.X. por mm. de placa (Ilford) o 1,91 eV por mm. (ver fig. 10). Las intensidades de las rayas espectrales no sobrepasaron el ennegrecimiento de 0,4 (20 minutos de exposición a 5 mA y 4,5 KV); la duración del revelado ha sido de 5 minutos a 18°C (revelador Agfa).

Hemos medido la superficie de cada raya espectral a  $\pm 1 \text{ mm.}^2$

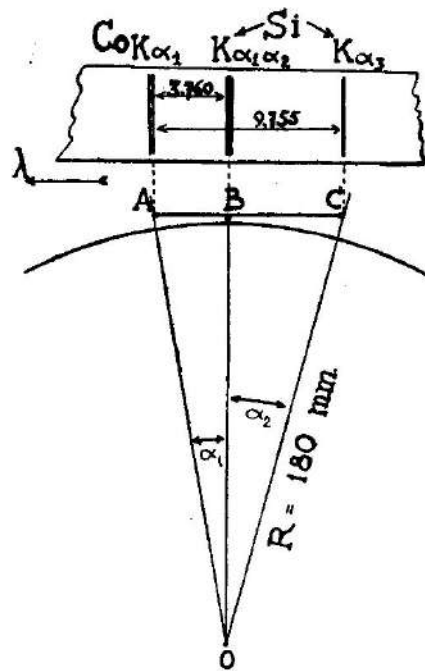


Fig. 10: Para la puesta a punto del aparato hemos empleado las siguientes rayas del Co y del Si: en el punto A (fijo),  $\text{CoK}\alpha_1$  (4.º orden); en el punto B,  $\text{SiK}\alpha_1\alpha_2$ , y en C,  $\text{SiK}\alpha_3$ .

La distancia AB:  $\text{CoK}\alpha_1 - \text{SiK}\alpha_1\alpha_2 = 3.760 \text{ mm.}$

La distancia AC:  $\text{CoK}\alpha_1 - \text{SiK}\alpha_3 = 9.755 \text{ mm.}$

Sea  $\text{tg } \alpha_1 = \text{AB}/R$  y  $\text{tg } \alpha_2 = (\text{AC} - \text{AB})/R$ , encontramos  $\alpha_1 = 1^\circ 11' 50''$  y  $\alpha_2 = 1^\circ 54' 20''$  y entonces la dispersión:

$$\alpha_1/\text{AB} = 1^\circ 11' 50''/3.760 = 19' 1'' \text{ por mm de placa.}$$

$$\alpha_2/(\text{AC} - \text{AB}) = 1^\circ 54' 20''/5.995 = 19' 07'' \text{ por mm. de placa.}$$

Según Siegbahn tenemos que:

$$\text{SiK}\alpha_1\alpha_2 \quad 7111.06 \text{ U.X.} \quad \text{ó} \quad 1736.03 \text{ eV.}$$

$$\text{SiK}\alpha_3 \quad 7064.70 \text{ U.X.} \quad \text{ó} \quad 1747.52 \text{ eV.}$$

La dispersión lineal es:

$$(7111.06 - 7064.70)/5.995 = 7.733 \text{ U.X. por mm.}$$

$$(1747.52 - 1736.03)/5.995 = 1.917 \text{ eV por mm.}$$

Luego hemos construido la relación de superficies  $I\alpha_1\alpha_2 : I\alpha_3$ , a fin de eliminar los factores debidos a fluctuaciones diversas.

Por otra parte, para cada raya hemos determinado la altura y el ancho medio, a  $\pm 0,5 \text{ mm}$ . Los resultados de estas medidas están dados en el cuadro N.º 1.

Hemos efectuado este trabajo en el Instituto de Física de Upsala, gracias a la amabilidad del Prof. Axel Lindh.

### 3.º) Resultados de las observaciones.

1. Desplazamiento de las rayas en función de  $\Delta V\alpha_1\alpha_2$  y  $\Delta V\alpha_3$  en eV. — El desplazamiento de las rayas  $\text{SiK}\alpha_1\alpha_2$  (aunque muy pe-

# CUADRO 1

Resultados de las medidas, relativas al espectro de emisión del Si, en la Caolinita

Temperatura °C	Distancias CoK $\alpha_1$ - SiK $\alpha_1 \alpha_2$		Diferencias		Distancias CoK $\alpha_1$ - SiK $\alpha_3$		Diferencias		I $\alpha_1 \alpha_2$		B/2	
	m.m.	X.U.	e-V.	m.m.	X.U.	e-V.	I $\alpha_3$	X.U.	e-V.	SiK $\alpha_1 \alpha_2$	SiK $\alpha_3$	
										X.U.	e-V.	
20	3.729	.000	.000	9.740	.000	.000	3.10	1.25	.90			
580	.675	.417	.104	.700	.309	.077	5.00	.97	.63			
650	.695	.262	.065	.707	.255	.064	4.90	.95	.54			
900	.712	.131	.032	.709	.240	.060	4.20	1.12	.73			
1000	.715	.031	.008	.720	.155	.039	2.02	.89	.68			
1050	.700	.224	.056	.680	.464	.116	2.25	.90	.63			
1150	.706	.178	.045	.700	.309	.077	1.83	1.36	.97			
1200	.720	.069	.017	.680	.464	.116	3.43	.96	.80			
1250	.710	.147	.038	.695	.348	.087	2.05	.94	.88			
1330	.730	-.008	-.002	.700	.309	.077	1.17	.81	.64			
1400	.705	.185	.046	.710	.232	.058	1.32	.76	.70			

queño) en función de  $\Delta V_{\alpha_1 \alpha_2}$ , acusa los máximos siguientes: 580°, 1150° y 1250°C; los mínimos están repartidos hacia 1000°, 1200° y 1330°C. Para el SiK $\alpha_3$  tenemos tres máximos en función de  $\Delta V_{\alpha_3}$  a: 580°, 1050° y 1250°C; los mínimos son observados a 1000° y 1150°C (fig. 11).

2. *Relación de las intensidades.* — Podemos ver antes que nada, que la curva de la relación de las intensidades “integrales” I $\alpha_1 \alpha_2$ : I $\alpha_3$  acusa máximos hacia 580°, 1050° y 1200°C. Por otra parte, existen tres mínimos: 1000°, 1150° y 1330°C. Es posible que estas temperaturas jueguen un rol importante en el proceso de calentamiento de la caolinita (fig. 11).

3. *Ancho medio de las rayas.* — Examinando el ancho medio de las rayas a la altura media, constatamos que la raya SiK $\alpha_1 \alpha_2$  presenta dos máximos: 900°, 1150°C, mientras que los mínimos son señalados a 650°, 1050° y 1200°C. La raya SiK $\alpha_3$  acusa tres máximos: 900°, 1150° y 1250°C; los mínimos están repartidos de la siguiente manera: 650°, 1050°, 1200° y 1330°C.

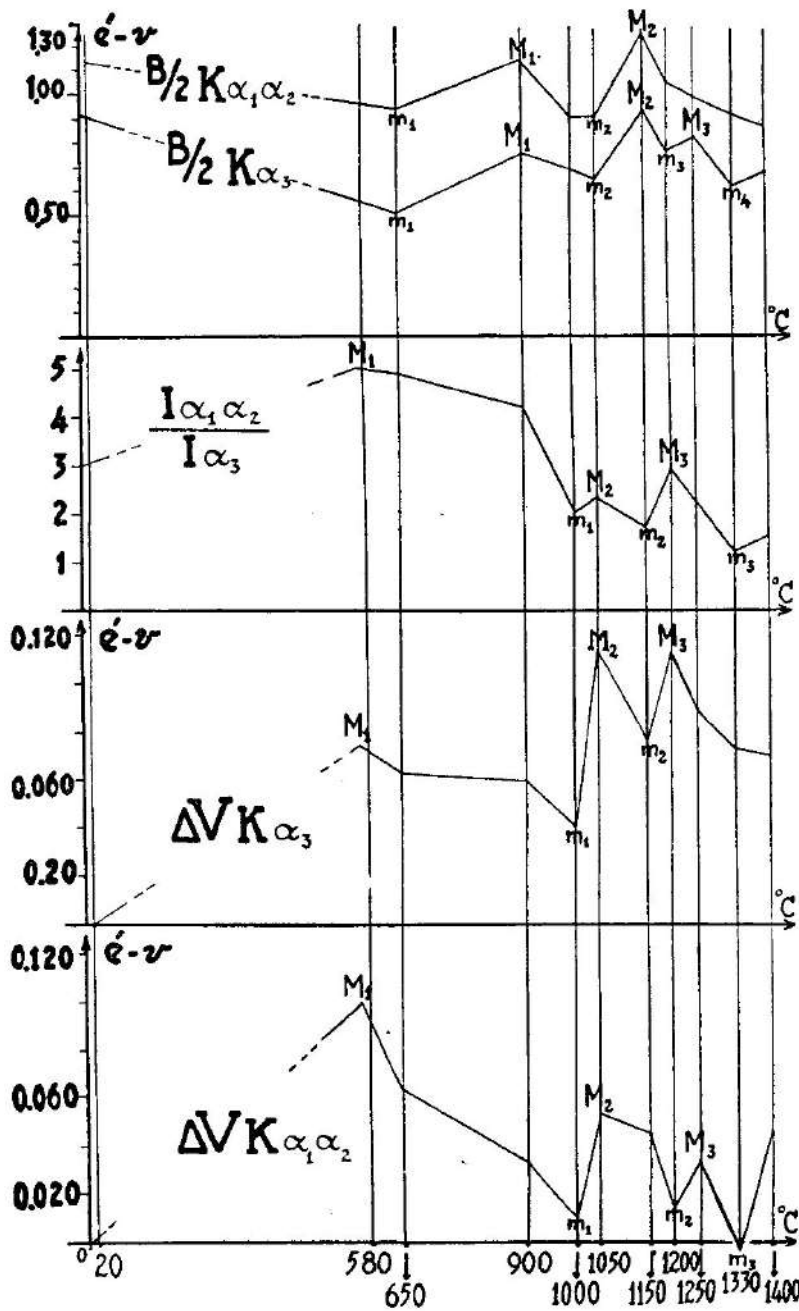


Fig. 11: Curvas de variación del ancho medio de las rayas de emisión, de las relaciones de sus intensidades y de sus desplazamientos en eV ( $\Delta V$ ), en función de la temperatura de calentamiento.

### CAPITULO III

#### Examen de los resultados obtenidos

El conjunto de los diagramas de D.S. relativos a los productos de calentamiento de la caolinita, ofrecen un cuadro de interpretación compleja. En efecto, el diagrama simple a 20°C toma aspectos dife-

rentes a medida que la temperatura de calentamiento crece de 20° a 1700°C.

A partir de 500°-530°C la raya (020) se transforma en un *anillo*; debilitándose poco a poco el resto del diagrama. A 600°-650°C aparecen bandas anchas y difusas indicando que los gérmenes (provenientes de la deshidratación de la malla de la caolinita cruda) se vuelven *de más en más pequeños*.

Hacia 1000°C ocurre un cambio, pero tan débil que es necesario

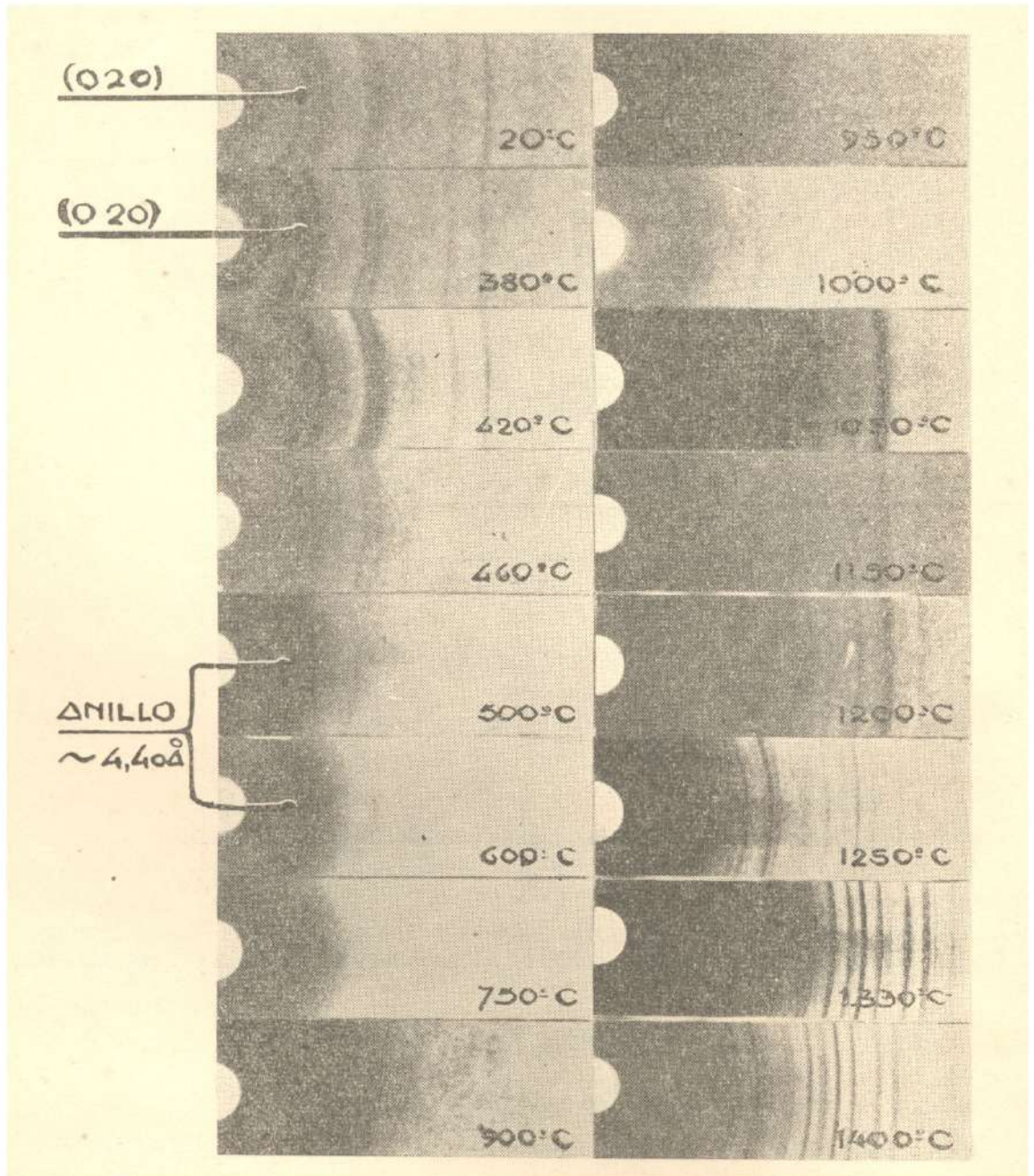


Fig. 12: Diagrama D.S. de la caolinita de 20° 1400°C.



exponer (para poder ponerlo en evidencia), 20 horas a 25 KV y 20 mA. Posteriormente, bajo el efecto térmico, las transformaciones se aceleran: una hacia 1050°C, la otra hacia 1150°C de la cual observamos una veintena de rayas; y una tercera, hacia 1250°C, que posee numerosas rayas (fig. 12).

Como consecuencia, es dificultoso seguir los cambios que se suceden durante el calentamiento. De manera de poder efectuar la síntesis de nuestras observaciones, nos guiamos por un lado por la variación de la intensidad de la raya (020); por otro lado, las modificaciones de las intensidades de los anillos de 4,40 Å y de 4,30 Å (sílice amorfa) y de las rayas diferentes; así como de los resultados deducidos de los espectros de emisión de los rayos X del  $\text{SiK}\alpha_1 \alpha_2$  y  $\text{SiK}\alpha_3$ . Gracias a estos hechos experimentales hemos construido un diagrama que muestra que el dominio térmico del calentamiento de la caolinita de 20° a 1800°C puede ser dividido en ocho intervalos (fig. 19).

### I) *El primer intervalo.*

Este intervalo indica que la intensidad de la raya (020) elegida como referencia, pasa por un máximo hacia 115°C, para decrecer pasando por un "palier" entre 390° y 450°C. Este "palier" indica el comienzo y el fin del desprendimiento de un 85 % del agua de constitución de la caolinita. Hacia 535°C la intensidad de esta raya disminuye fuertemente y la raya (020) es sustituida por un anillo de 4,40 Å que muestra su intensidad máxima hacia 730°C, es decir, a la temperatura correspondiente a la *deshidratación total* de la caolinita (cuadro N.º 2).

Notemos que a un *mínimo* de la intensidad de la raya (020) corresponde un *máximo* en el desplazamiento del espectro de emisión de los rayos X:  $\text{SiK}\alpha_3$  y  $\text{SiK}\alpha_1 \alpha_2$  de la caolinita a esta temperatura (fig. 11).

Podemos, por lo tanto, concluir que el *desprendimiento* de un 85 % del agua de constitución, *modifica* el estado energético de los electrones K del silicio en la caolinita.

Por otra parte, el ancho medio de las rayas de emisión  $\text{SiK}\alpha_1 \alpha_2$  y  $\text{SiK}\alpha_3$  acusa un mínimo, lo que nos conduce a admitir que la probabilidad del pasaje de los electrones K disminuye como consecuencia del desprendimiento del agua.

Hemos representado en punteado (fig. 19) el comienzo de la aparición del anillo 4,40 Å, así como la terminación de la raya (020). Al fin de este intervalo lo encontraremos:



admitiendo que el efecto de deshidratación involucra cuatro moléculas de caolinita (ver más arriba).

## CUADRO 2

Variaciones de las intensidades de los diferentes anillos de la Caolinita, en función de la temperatura

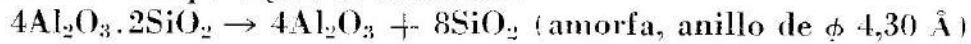
N. <sup>o</sup> de la Línea	20°C $d_{hkl}$ Å	(hkl)	Ennegrecimiento					N. <sup>o</sup> de la Línea	C	$d_{hkl}$ Å	(hkl)
			Temperatura °C								
			20	100	380	450	460				
1	7.16	(001)	.215	.410	.535	.410	.186				
2					.130	.090	.188	2	380	5.089	(100)?
3	4.467	(020)	.290	.590	.460	.483	.273				
4	3.580	(002)	.210	.426	.400	.412	.207				
5						.182		5	450	3.340	(111)?
6					.090	.117	.073	6	380	3.00	(1 $\bar{1}$ 2)?
7	2.542	(130); (1 $\bar{3}$ 0) (20 $\bar{1}$ )	.123	.245	.194	.167	.082				
8	2.370	(003)	.105	.212							
9	2.342	(20 $\bar{2}$ ); (1 $\bar{3}$ 1) (11 $\bar{3}$ )	.100	.265	.225	.167	.097				
10				.070	.067	.061	.054	10	100	1.980	(20 $\bar{3}$ ); (1 $\bar{3}$ 2)
11							.031	11	460	1.785	(004)?
12	1.664	(2 $\bar{4}$ 0) (20 $\bar{4}$ ); (1 $\bar{5}$ 1)	.065	.100	.106	.094	.055				
13							.076				
14	1.486	(060) (3 $\bar{3}$ 1) (33 $\bar{1}$ )	.110	.192	.098	.132	.024	14	460	1.370	? ?
15							.024	15	460	1.340	? ?

## II) *El segundo intervalo.*

El dominio térmico comprendido entre 730°C y 920°C encierra el segundo intervalo. Aquí está completamente deshidratada la caolinita y no queda más que un compuesto anhidro y homogéneo de tipo:  $4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  ó  $4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (la leverrierita de W. Vernadsky). La intensidad del anillo de 4,40 Å disminuye progresivamente. Su casi desaparición señala la iniciación del tercer intervalo.

## III) *El tercer intervalo.*

La aparición del efecto exotérmico en la curva de A.T.D., señala el comienzo del tercer intervalo, donde el compuesto anhidro de la caolinita se rompe según la ecuación:



*Es éste el momento crítico del calentamiento de la caolinita, y debe ser llevado a cabo con muchas precauciones.* En efecto, la formación de sílice amorfa no se efectúa *instantáneamente* (como lo muestra la curva de A.T.D.). Por otro lado, la *reordenación* del óxido  $4\text{Al}_2\text{O}_3$  aparece un poco *en retardo* con relación a la formación de sílice amorfa.

Agreguemos que estas cuatro moléculas de alúmina formadas durante el efecto exotérmico, tienen una cierta analogía con la  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$

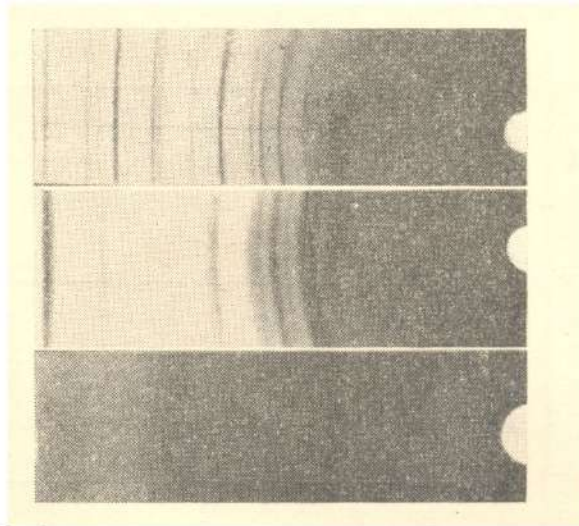


Fig. 13: Diagramas de la  $\alpha$  y  $\gamma$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  y de la caolinita a 900°C.

(fig. 13; cuadro N.º 3). Una demostración aproximada del tamaño de los gérmenes de alúmina indica un valor que oscila entre 22 y 27 Å, es decir, que cada germen está formado de 6 u 8 partículas, admitiendo que las aristas del romboedro de  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  difieren poco de las aristas del corindón (3,5 Å).

### CUADRO 3 (\*)

Resultado de las medidas de los diagramas de la figura 13

Brandenburger

Kurylenko

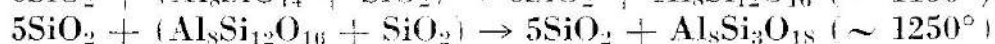
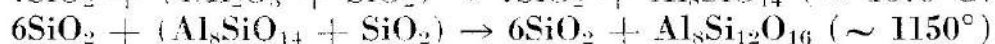
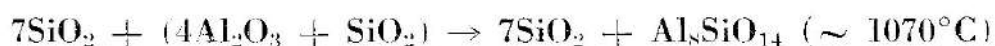
Líneas	$\alpha - Al_2O_3$	$\gamma - Al_2O_3$	Caolinita 900°C	Caolinita 950°C
	$d_{hkl}$ Å	$d_{hkl}$ Å	$d_{hkl}$ Å	$d_{hkl}$ Å
	Intensidad	Intensidad	Intensidad	Intensidad
1	3.48	2.86	Media	Aproxim. 4,30 (Anillos SiO <sub>2</sub> )
2	2.55	2.75	Muy fuerte	8
3	2.38	2.57	Fuerte	Aproxim. 4,30 (Anillos SiO <sub>2</sub> )
4	2.08	2.45	Muy fuerte	Aproxim. 2,47 difícil
5	1.741	2.33	Fuerte	0.3
6	1.600	2.25	Muy fuerte	Aproxim. 2,47
7	1.540	2.03	Fuerte	Aproxim. 2,05 difícil
8	1.510	1.908	Débil	0.5
9	1.404	1.800	Fuerte	
10	1.372	1.624	Fuerte	
11	1.239	1.541	Media	
12	1.192	1.486	Media	
13	1.147	1.447	Media	
14	1.124	1.388	Media	anillos difusos Aproxim. 1,37
15	1.099		Media	0.2
16	1.077		Media	
17	1.041		Fuertes	
18	0.999		Media	

(\*) Las fotografías de la  $\alpha$  y  $\gamma$  Alúmina son reproducidas por gentileza del Profesor Brandenburger de Zürich, así como el cuadro numérico.

Por lo tanto, comprendemos fácilmente por qué los diagramas de D.S., poseen bandas anchas y difusas entre 900° y 950°C. Se debe este hecho a la presencia de gérmenes de  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ . *El efecto exotérmico provoca una división del anhídrido de la caolinita, lo que facilita probablemente la formación de "supuestos" alumino-silicatos que vamos a estudiar en el intervalo siguiente.*

#### IV) El cuarto intervalo.

Se extiende de 1000° a 1250°C y es el más crítico de todos. Aparecen los alumino-silicatos que evolucionan *lentamente* hacia una forma más estable. Por otra parte, examinando el anillo de  $8\text{SiO}_2$  amorfo, he constatado que su intensidad disminuye regularmente de 1000° hasta 1400°C. Podemos por lo tanto admitir, que la disminución de la intensidad de este anillo es debida a la disminución de la *cantidad* de sílice amorfa presente. Vista la lentitud de las transformaciones, podemos suponer que las moléculas de sílice entran una a una en combinación con las cuatro moléculas de alúmina existentes, probablemente según las siguientes ecuaciones:



Ceramita  
de Vernadsky

Esta hipótesis explicaría la evolución progresiva de los diagramas de D.S. de 1000° a 1250°C, y al mismo tiempo, confirmaría el crecimiento del tamaño de los gérmenes, de los "supuestos alumino-silicatos", sometidos a este efecto térmico, desde el momento que los diagramas se vuelven de más en más netos y cada vez más ricos en rayas (cuadro N.º 4).

Por otro lado, la curva que comprende la variación energética de los espectros  $\text{SiK}\alpha_1 \alpha_2$ , muestra los máximos hacia 1050°C (no muy netos), a 1150°C (fig. 14) y a 1250°C. Vemos que la formación de los "supuestos alumino-silicatos" encontraría su confirmación por dos métodos independientes: los diagramas de polvo cristalino y los espectros de emisión de los Rayos X  $\text{SiK}\alpha_1 \alpha_2$  de los productos de calentamiento de la caolinita.

He indicado sobre el diagrama la variación de la intensidad de las  $8\text{SiO}_2$  amorfas, así como los máximos de las rayas principales de 1,44 Å, de 1,69 Å, de 1,84 Å y de 1,99 Å que, por otra parte, es casi análogo a la raya (210) (120) de la sillimanita (figs. 14 y 19).

El cuarto intervalo debe ser necesariamente conducido muy *lentamente* a fin de no "quemar etapas" en las sucesivas formaciones de estos "supuestos alumino-silicatos".

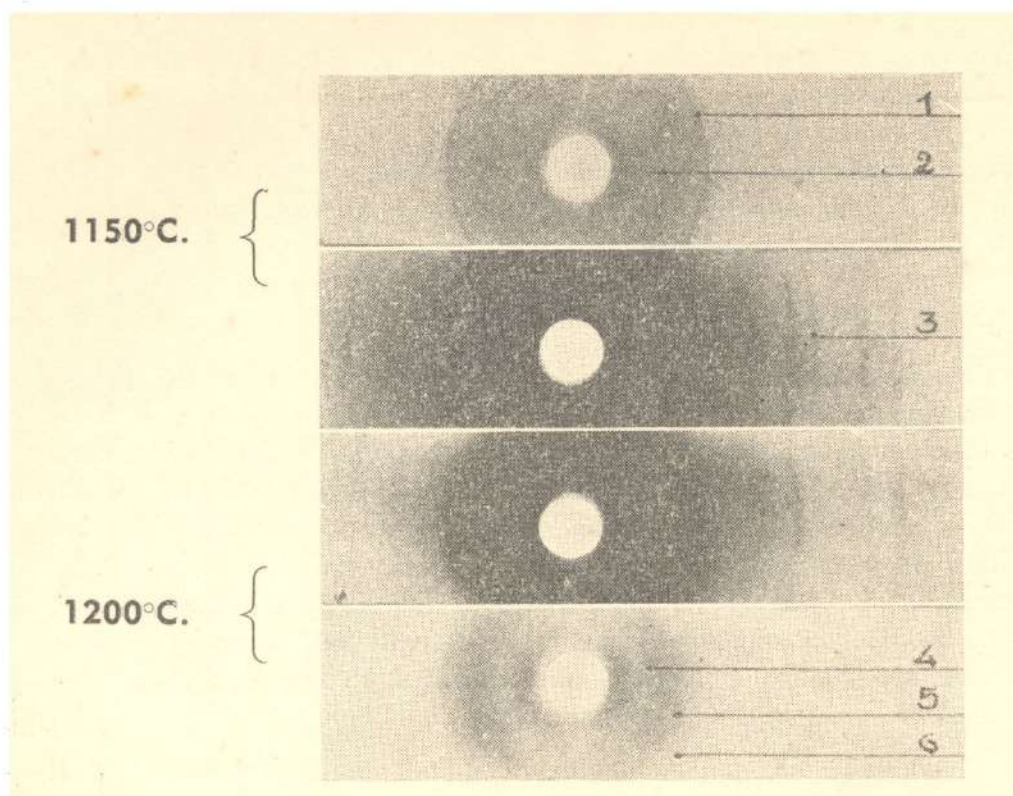
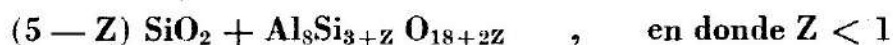


Fig. 14: Diagramas D.S. mostrando la formación progresiva de la Sillimanita y de la sílice vitrosa.

- |                           |                           |
|---------------------------|---------------------------|
| 1. (120)(210) Sillimanita | 2. Sílice amorfa          |
| 3. 1.84 Å                 | 4. (110) Sillimanita      |
| 5. (111) Sillimanita      | 6. (120)(210) Sillimanita |

V) *El quinto intervalo.*

Encierra el dominio térmico comprendido entre 1250° y 1330°C. Aquí se forman definitivamente las rayas (210) (120) y la raya (110) de la sillimanita. Disminuye constantemente la curva de la intensidad de la sílice amorfa. Podemos designar este intervalo como *la zona de formación de la sillimanita* en donde Z moléculas de sílice reaccionan con  $\text{Al}_8\text{Si}_3\text{O}_{18}$  originando:



Por otra parte, los espectros de emisión  $\text{SiK}\alpha_1\alpha_2$  muestran que un mínimo, casi *negativo*, se encuentra hacia 1330°C indicando que probablemente el nivel energético de los electrones K del silicio se encuentra en evolución en el producto de calentamiento a esta temperatura.

VI) *El sexto intervalo.*

Nosotros observamos en este intervalo un fuerte crecimiento de la intensidad de la raya (111) de la sillimanita. El máximo de la in-

CUADRO N.º 4

Líneas	1330°C		1250°C		1200°C		1150°C		1100°C		1050°C		1000°C	
	θ°	d <sub>hkl</sub> Å	θ°	d <sub>hkl</sub> Å	θ°	d <sub>hkl</sub> Å	θ°	d <sub>hkl</sub> Å	θ°	d <sub>hkl</sub> Å	θ°	d <sub>hkl</sub> Å	θ°	d <sub>hkl</sub> Å
1	8.05	1.0	5.49	8.15	<1.0	5.42	8.13	1	5.44					
2														
3														
4	11.66	1.7	3.80	11.09	8	3.97	12.82	6.0	3.46	10.35 Ring	SiO <sub>2</sub> amor. 2.0	4.28		
5	12.20	<2.0	3.63	12.91	6.1	3.44				13.06	2.5	3.40	13.85	1.0
6	14.20	1.6	3.13	15.31	1.0	2.87	15.42	1.0	2.89					
7	15.30	2.0	2.91	16.42	2.0	2.72	16.42	3.0	2.72					
8	16.82	3.0	2.65	17.50	2.5	2.58	17.50	4.0	2.59					
9	17.43	6.0	2.50	18.35	1.0	2.44	18.27	4.4	2.45	18.15	3.0	2.46	18.93	1.4
10	18.26	2.0	2.45	19.43	5.0	2.31	19.32	1.0	2.32					
11	19.43	2.1	2.31	20.30	3.0	2.21	20.18	3.0	2.22					
12	20.28	7.5	2.21	21.14	1.5	2.13	21.03	1.0	2.14	21.45	7	2.10	22.68	2.5
13	20.66	4.0	2.17	22.78	1.0	1.98	22.68	4.5	1.99	22.70	5.5	1.99	21.45?	1.99
14				23.94	<1.0	1.89								
15														
16														
17	23.88	2.6	1.90	24.60	.9	1.84								
18														
19	24.60	2.0	1.84	26.71	4.5	1.71	26.64	1.3	1.71					
20														
21	26.81	6.0	1.70	28.62	1.0	1.60	28	1.0	1.60					
22														
23	28.52	2.0	1.61	30.15	3.8	1.53	30.13	3.5	1.53	30.10	.9	1.53	27.00	<0.6
24														
25	29.12	1.0	1.57	32.26	2.0	1.44	32.25	2.0	1.44					
26	30.18	5.0	1.52	33.24	1.3	1.40	33.27	6.2	1.40	33.25	6.0	1.40	27.00	1.69
27														
28														
29														

CAOLINITA

CUADRO N.º 5

N.º	1700°C		1600°C		1500°C		1500°C		20°C		1460°C		20°C		1400°C	
	θ°	d <sub>hkl</sub> Å	θ°	d <sub>hkl</sub> Å	θ°	d <sub>hkl</sub> Å	θ°	d <sub>hkl</sub> Å	θ°	d <sub>hkl</sub> Å	θ°	d <sub>hkl</sub> Å	θ°	d <sub>hkl</sub> Å	θ°	d <sub>hkl</sub> Å
	I		I		I		I		I		I		I		I	

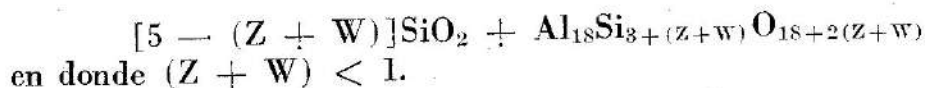
CAOLINITA

Sillimanita a

Mullita a

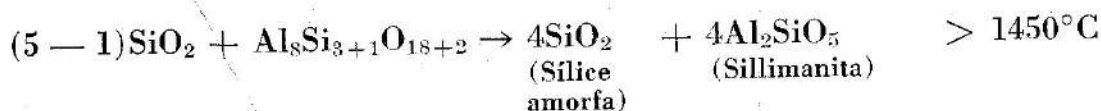
tensidad se halla hacia 1400°C. Luego, la intensidad decrece rápidamente hasta 1440°-1450°C, estabilizándose hacia 1500°C. El brusco aumento de la intensidad es debido probablemente al reacondicionamiento electrónico y atómico. Es evidente que se debe efectuar el calentamiento de una manera progresiva, de modo que la transformación pueda llevarse a cabo lentamente.

En este intervalo  $W < 1$  moléculas de sílice reaccionan sobre el producto del quinto intervalo:



### VII) El séptimo intervalo.

Constatamos la aparición de la *fase estable* de la sillimanita. En esta zona estable tenemos que:  $(Z + W) \cong 1$ , de modo que:



Desgraciadamente hemos encontrado muchas dificultades a partir de 1500°C como consecuencia de la falta de estabilidad de la corriente durante los años 1945-46.

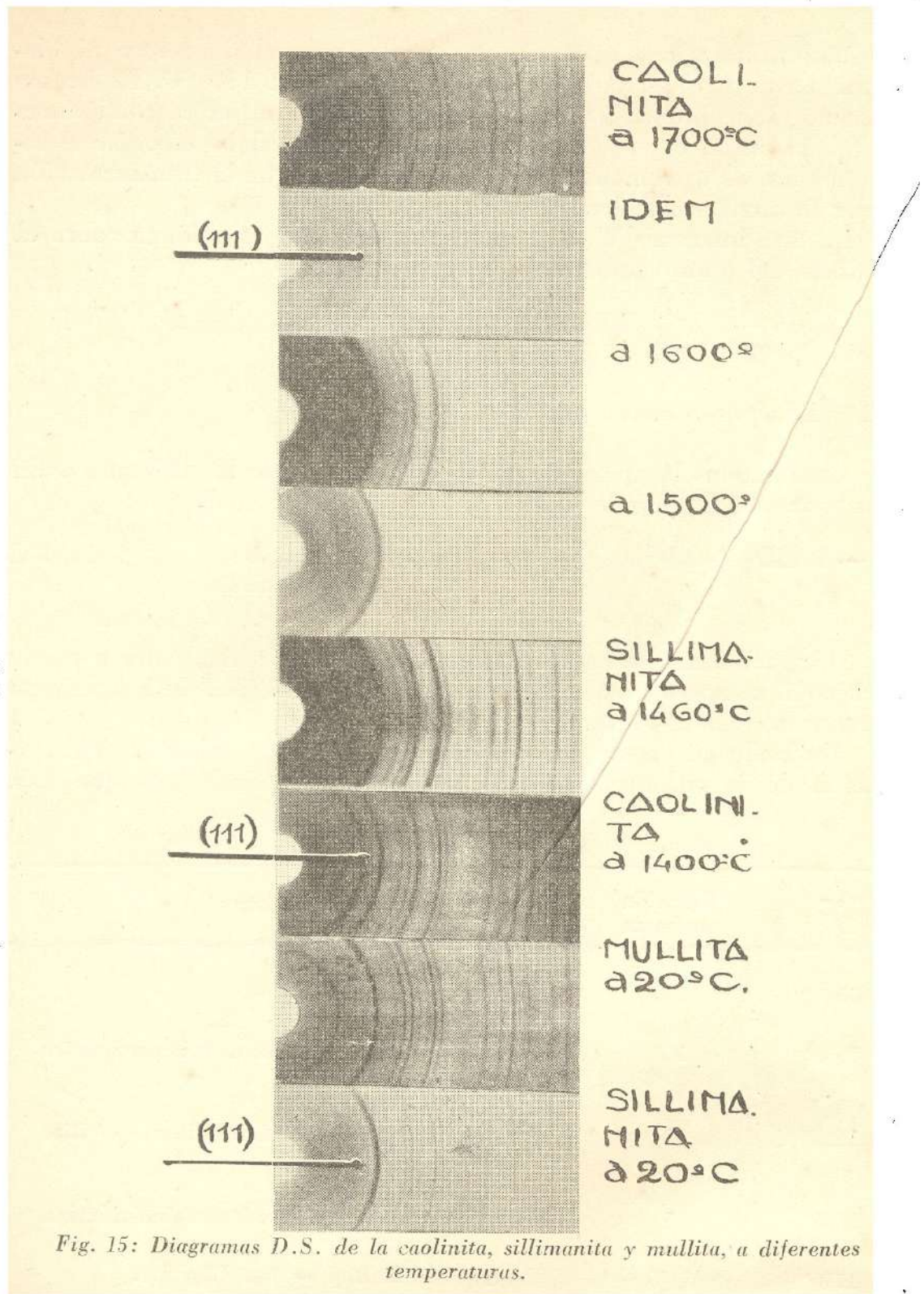
Teniendo en cuenta los trabajos de Greig (\*) sobre la transformación de la sillimanita fibrosa en mullita, constatamos que esta

CUADRO N.º 6

°C	Duración en horas	Observaciones
1345°	150	No hay transformación.
1550°	150	Pequeña cantidad de mullita submicroscópica y de sílice amorfa.
1625°	3	Formación de cristales de mullita + sílice amorfa.
1665°	1	Formación de pequeños cristales individuales.
1750°	3 ½	Cristales de mullita ~ 3 μ (fig. 17).

(\*) Greig J. W. "Formation of Mullite from Cyanite, Andalousite and Sillimanite". J. Amer. Cer. Soc. VIII. 465 (1925).





transformación *no es instantánea* y exige una gran cantidad de energía como lo muestra el cuadro N.º 6.

Se comprenderá fácilmente el por qué la proporción de los cris-

tales de mullita que debieran formarse en nuestra experiencia a partir de 1550°C quedó siempre despreciable y escapaba a los diagramas D.S., y en donde el elemento predominante era la sillimanita. Este hecho se encuentra, pues, en acuerdo con los valores de Greig indicados en el cuadro N.º 6.

### VIII) El octavo intervalo.

Apoyándonos sobre los trabajos de Greig podemos admitir que, a partir de 1750°C, aparecen pequeñas cantidades de mullita, como lo muestra la fotografía (fig. 17), (Sillimanita fibrosa calentada a 1750°C durante 3 horas y 30 minutos). Notamos la formación de minúsculos cristales de mullita cubriendo las fibras de sillimanita; al mismo tiempo se observan "espacios oscuros" indicando la presencia de sílice amorfa. Nosotros la hemos indicado sobre nuestro diagrama N.º 19 en punteado por  $\text{SiO}_2^{\text{II}}$ . Hemos encontrado que a 1800°C el producto está completamente fundido.

Hemos formado el cuadro N.º 5 a fin de facilitar la comparación de los diferentes productos obtenidos durante el calentamiento de la

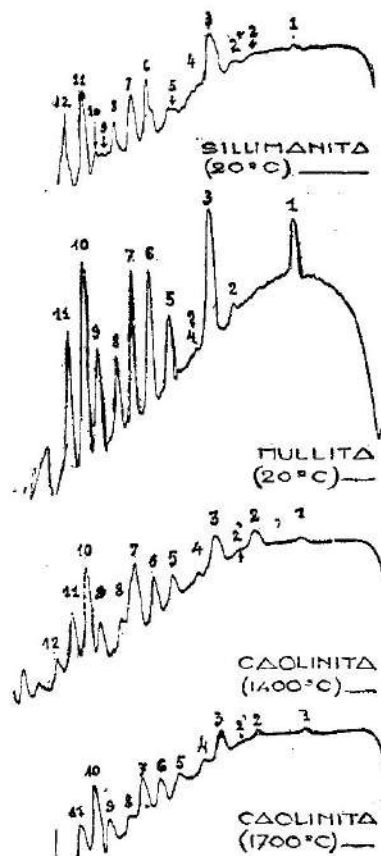


Fig. 16: Curvas microfotométricas

caolinita de 1400°C a 1700°C. Se nota en este cuadro la presencia de la sillimanita (a 20° y a 1460°C) y también de la mullita de Northon (a 20° y a 1500°C). Hemos agregado esta información para poder comparar los productos formados con la sillimanita calentada a 1460°C y la mullita llevada a 1500°C, a fin de efectuar la comparación en condiciones lo más análogas posibles (omisión efectuada muy a menudo en los trabajos sobre este tema).

Este cuadro muestra que es difícil de admitir la formación de la mullita a partir de 1400°C durante el calentamiento de la caolinita en 120 minutos. El aspecto de las curvas microfotométricas (fig. 16), la repartición de las intensidades  $d_{hkl}$  indican más bien la formación de la sillimanita. En cuanto a la "analogía" a menudo señalada entre la mullita y la sillimanita, los hechos experimentales muestran una notable *divergencia* para las 11 primeras rayas del D.S. (figs. 15 y 16),

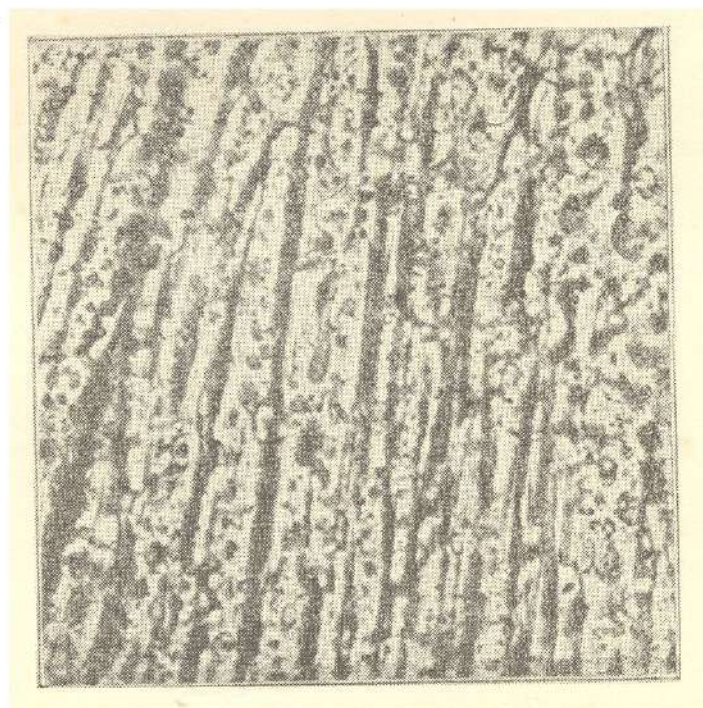


Fig. 17: "Sillimanita calentada a 1750°C,  $\times 600$ . La sección ha sido hecha paralelamente al eje  $c$  de la sillimanita natural y de la mullita formada". (De acuerdo a Greig).

de manera que es imposible admitir esta analogía.

Agreguemos finalmente que una acción térmica muy prolongada, así como las impurezas de la caolinita, pueden cambiar radicalmente los resultados obtenidos con una caolinita pura. En efecto, la fig. 18 muestra las diferentes "arcillas" llevadas a 1300°C que acusan cambios en la repartición de los anillos del D.S.

Podemos, pues, admitir que el tenor en alúmina, en sílice y en

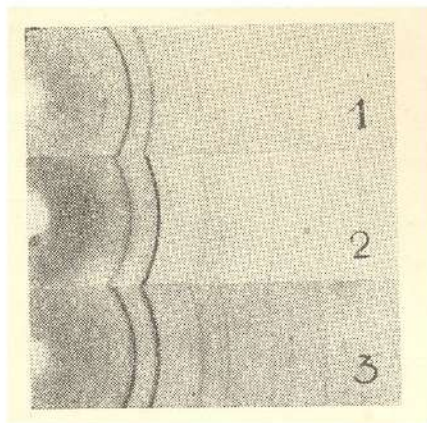


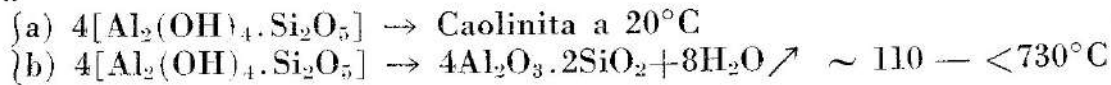
Fig. 18: Diferentes "arcillas" calentadas durante 120 mts. a 1300°C.

- 1) Beaujard, 34 %  $Al_2O_3$
- 2) Lapostrolle, 21.4 %  $Al_2O_3$
- 3) Provins, 26.8 %  $Al_2O_3$

cuarzo de numerosos yacimientos, están en gran parte en el origen de las divergencias de los resultados del calentamiento, obtenidos por los diferentes investigadores.

EN RESUMEN: el estudio del calentamiento de la caolinita conduce al esquema siguiente:

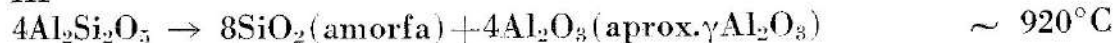
I



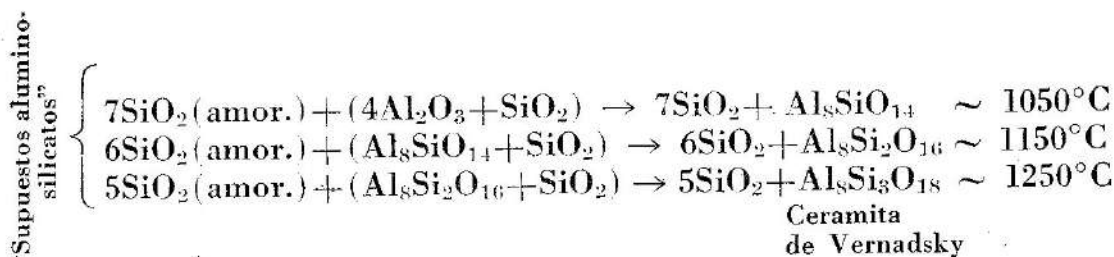
II



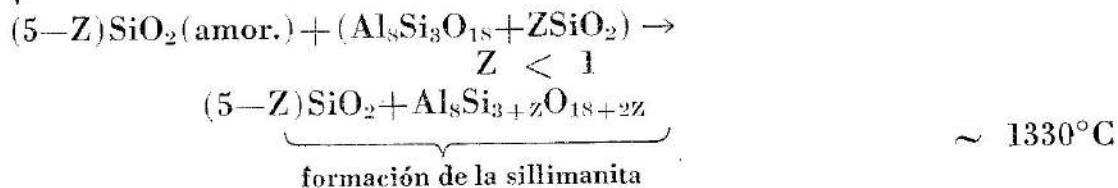
III



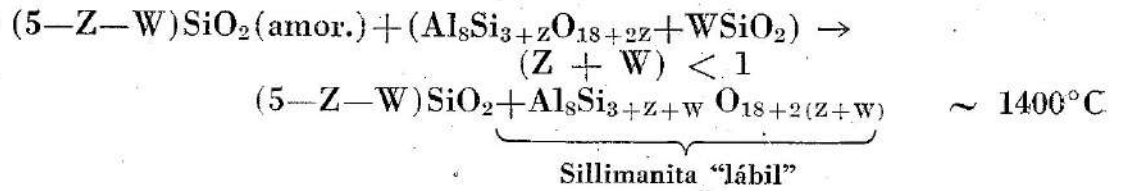
IV



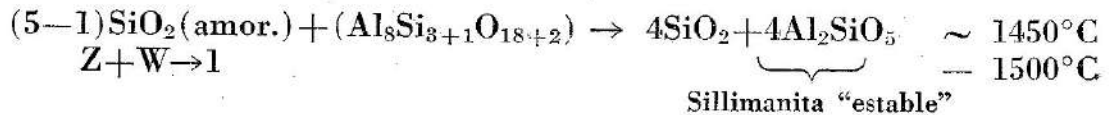
V



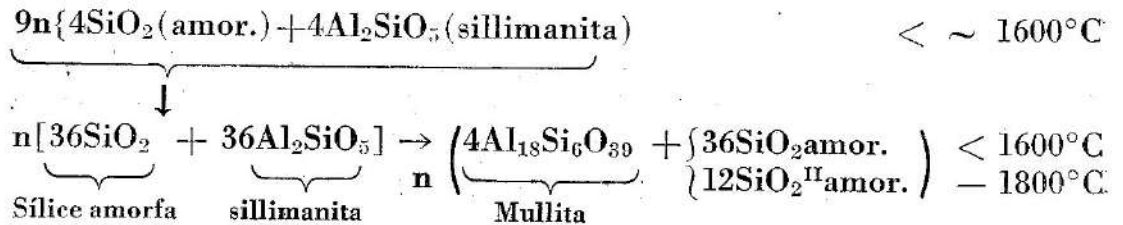
VI



VII



VIII



Al terminar este trabajo (efectuado como recuerdo de los primeros ensayos de Vernadsky sobre la sillimanita en 1890, en París)(\*), expreso mi gratitud al Sr. Prof. Axel Lindh, Director del Instituto de Física de Upsala, por su ayuda eficaz y amistosa.

Mi agradecimiento a los Sres. Profs. de los Laboratorios de Mineralogía J. Wyart (Sorbona), H. Backlund y Norin (Upsala) y Wieckmann (Museo de Historia Natural de Estocolmo), por su generosa acogida.

Agradezco también a la Dirección General de la Compañía Saint-Gobain, París, por su ayuda en esta investigación.

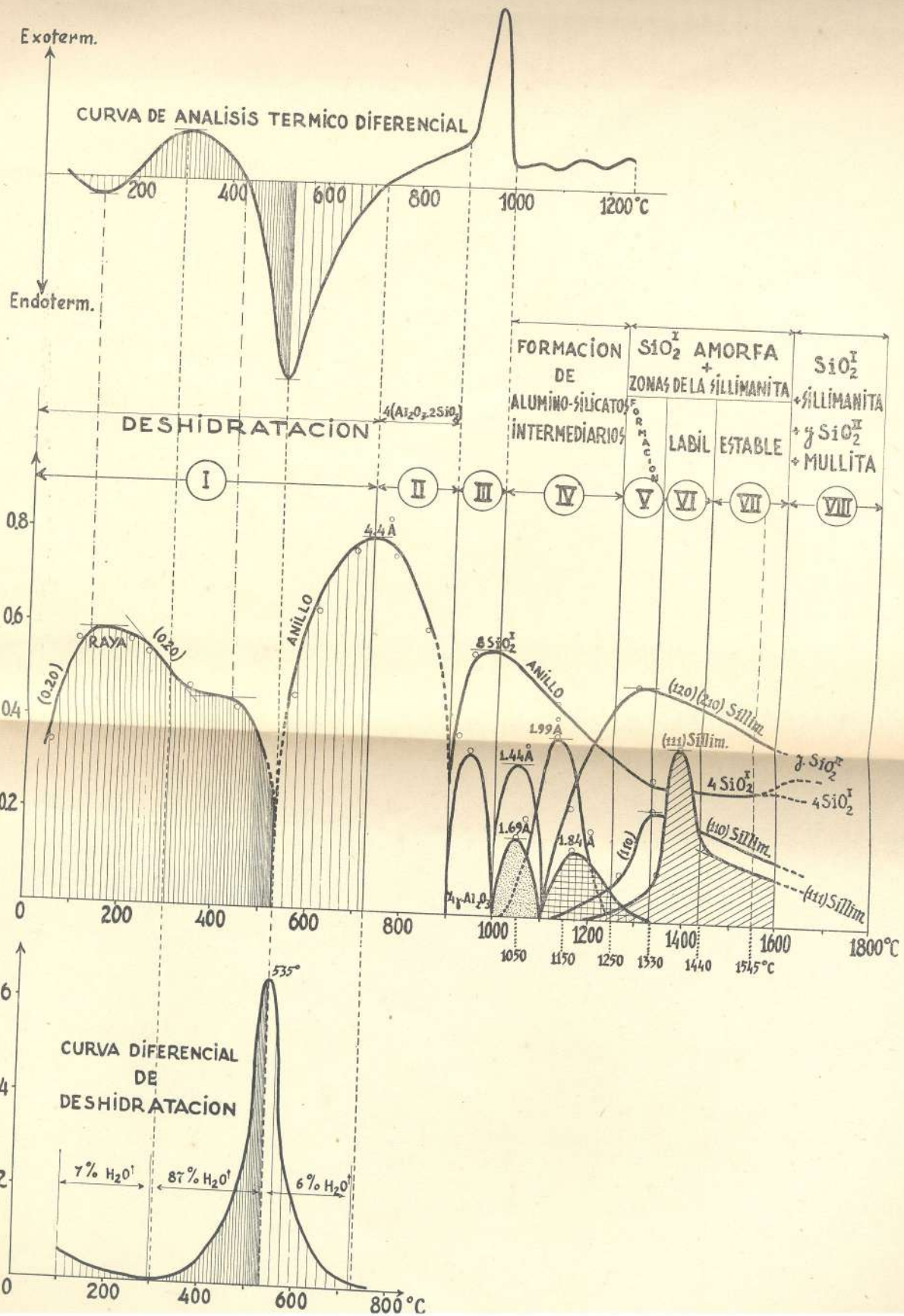
Al Sr. Dr. Norman Henry, Laboratorio de Mineralogía de Cambridge (Gran Bretaña), quien me ayudó en las discusiones de los resultados obtenidos, expreso aquí mi agradecimiento y mi recuerdo amistoso.

Finalmente expreso mi reconocimiento al Q.I. J. C. Goñi por su traducción al español de este trabajo.

Laboratorio del Prof. Axel Lindh  
Instituto de Física de Upsala (Suecia).

20 de noviembre de 1951.

(\*) "Sur le groupe de la Sillimanite et du role de l'aluminium dans les silicates". Disertación en ruso. Moscú 1891.



## BIBLIOGRAFIA

### *Endotérmico*

- Sokolov. — *Keram. Rdsch.* 20, 365 (1912).  
Mellor. — *Trans. Ceram. Soc.* 10, 94 (1910).  
Tamman. — *Z. Anorg. Chemie* 127, 43 (1923).  
Samjatschensky. — *Trav. Sté. des Nat. de St. Petersburg*, 21 (1896).  
Vernadsky. — *Trans. Ceram. Soc.* 24, 13 (1924-25).  
Rinne. — *Z. f. Kristal* 61, 113 (1924).  
Rhode. — *Keram. Rdsch.* 35, 452 (1927).

### *Exotérmico*

- Keller G. — *Sprechsaal.* 46, 445 (1913).  
Mellor J. & Holdcroft. — *Trans. Cer. Soc.* 23, 322 (1923).  
Ashley H. — *J. Ind. Eng. Chem.* 3, 91 (1911).  
Vernadsky et Agaphonov. — *Comptes Rendus.* 178, 1082 (1924).  
Kramer H. — *J. Amer. Cer. Soc.* 7, 737 (1924).

### *Deshidratación*

- Klever-Kordes. — *Ceram. Abstract.* 792 (1930).  
Calsov G. — *Chemie der Erde.* 415 (1926).  
Keppler G. — *Berichte d. Deut. Ker. Ges.* 19, 159 (1938).  
Norin R. — *Geol. Foren. Forhandl.* 71, 215 (1949).

### *Rayos X*

- Bragg W. — *Trans. Ceram. Soc.* 22, 105 (1922-23).  
Shearer. — *Trans. Ceram. Soc.* 23, 314 (1923-24).  
Mellor J., Scott. — *Trans. Ceram Soc.* 23, 322 (1923-24).  
Zwetsch. — *Ber. Deut. Keram. Ges.* 15 (I), 2 (1934).  
Kurylenko C. — *Geol. Foren. Forhand.* 72, 75 (1950).

### *Microscopia electrónica*

- Eitel W. — *Ber. Deut. Keram. Ges.* 24 (II), 37 (1943).