

SÚSTAVA CaO—MgO—SiO₂—H₂O PRI TEPLOTE 150—350 °C ZA HYDROTERMÁLNYCH PODMIENOK II — HOMOGÉNNE ZMESI

JÁN PETROVIČ

Ústav anorganickej chémie SAV, Bratislava, Dúbravská cesta

Došlo dňa 30. 12. 1971

So zreteľom na heterogenitu a rôznu rozpustnosť jednotlivých zložiek sústavy, ako východiskové materiály sa použili homogénne zmesi a gély, pripravené súčasným zrážaním kremičitanového aniónu z vodného alebo nevodného prostredia roztokom solí Ca⁺⁺ a Mg⁺⁺. Pre identifikáciu jednotlivých fáz sa použila rtg. difrakcia, DTA a el. mikroskopia. Ďalej ako východiskové materiály sa použili syntetický a prírodný talk a serpentín. Zistilo sa, že analogicky ako v heterogénnych zmesiach vznikajú najmenej dve fázy — príslušný kalciumhydrosilikát a horečnatá fáza.

ÚVOD

Výsledky získané štúdiom sústavy sú uvedené v prvej časti práce. Pretože heterogenita a rôzna rozpustnosť východiskových materiálov by mohla ovplyvniť vznik jednotlivých fáz v tejto sústave, použili sa zmesi, ktoré možno označiť ako homogénne. Ďalej sa použili gély, o ktorých sa predpokladá, že ióny Ca a Mg sú viazané na kremičitanový anión. Nakoniec použili sa ako východiskové materiály horečnaté kremičitany talk a serpentín, syntetické a prírodné.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Ako východiskové materiály sa použili chemikálie p.a. Mg(NO₃)₂ · 6 H₂O a Ca(NO₃)₂ · 4 H₂O aerosil (Degussa), bezvodý CaCl₂, MgCl₂ a SiCl₄. Homogénne zmesi pripravovali sa z koloidného roztoku pripraveného z aerosilu a roztoku obsahujúceho požadované množstvá dusičňanu vápenatého a horečnatého. Po vysušení a vyžihaní pri teplote 650 °C získala sa zmes CaO, MgO a SiO₂_n · H₂O, ktorá v platinovom kelímku s prebytkom vody sa vložila do autoklávu. Pre prípravu gélov sa použili dva spôsoby: Roztoky sodných kremičitanov sa pripravovali rozpúšťaním aerosilu v roztoku hydroxidu sodného. Použili sa roztoky s mol. pom. Na₂O/SiO₂ = 0,3—0,5—0,7 a 1. Z týchto roztokov zrážaním roztokom obsahujúcim dusičňan vápenatý a horečnatý získali sa gély s rôznym obsahom iónov vápenatých a horečnatých. Všetky však obsahovali malé, rôzne množstvá sodíka (max. 0,5 %), ktorý nebolo možné vymývaním odstrániť.

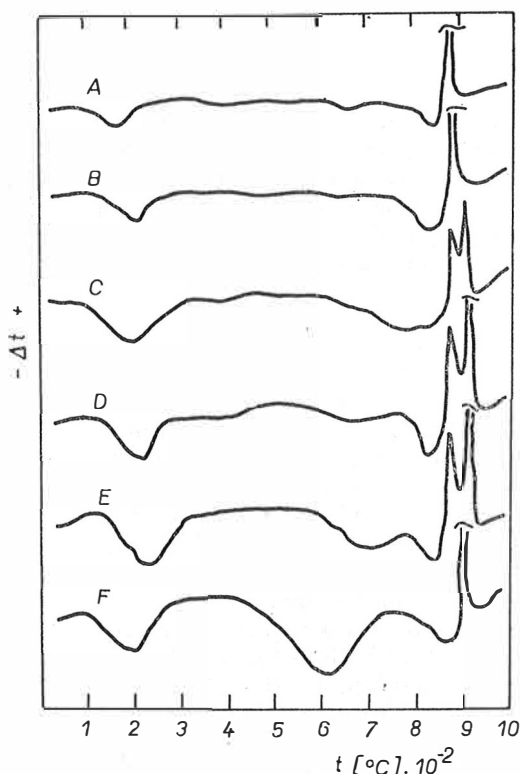
Pre prípravu gélov z nevodného prostredia sa použili roztoky chloridov v metylalkohole v takom pomere, aby gély mali požadované zloženie. Gély pripravovali sa pomalým dávkovaním roztoku do horúcej destilovanej vody, ktorá obsahovala malý prebytok čpavku, potrebného na neutralizáciu hydrolyzou vznikajúceho HCl. Po premytí do straty reakcie na chloridy, sa gély použili pre hydrotermálny proces. Pripravili sa gély o nasledovnom zložení: (C + M)/S = 0,5 a 1. Zloženie sa menilo po 0,1 mólu v prvom prípade a 0,2 mólu

v druhom prípade tak, aby celkový mol. pom. $(C + M)/S$ bol zachovaný. Pre overenie výsledkov v poslednej fáze sa použili ako východiskové materiály syntetický talk a serpentín. Tieto sa pripravili zo zmesi MgO a aerosilu v mol. pom. $M/S = 0,75$ a $1,5$ pri teplote $350^\circ\text{C} - 72$ hod. K takto získaným vzorkám sa pridával CaO v množstvách $0,2 - 0,5$ a 1 mol na mol talku alebo serpentínu. Zmesi reagovali pri teplote 200 a 300°C po dobu 7 dní v autokláve.

Analogickým spôsobom použili sa i prírodné minerály: Talk — Muráň a chryzostil — Sicília. Použité vzorky obsahovali prakticky čisté minerály. Použité prístroje sú uvedené v práci [2].

ZÍSKANÉ VÝSLEDKY — DISKUSIA

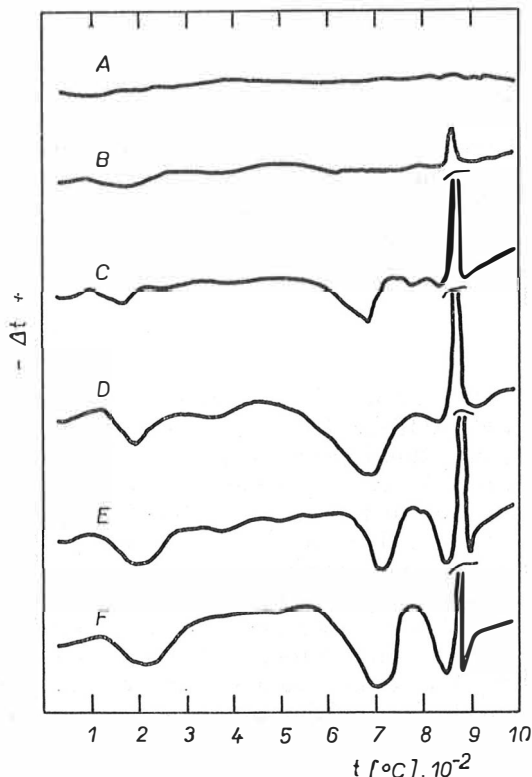
Štúdiom vzoriek pripravených z dusičnanu vápenatého a horečnatého sa zistilo, že získané výsledky sú prakticky totožné s výsledkami získanými u heterogenných zmesí [1]. Pri nižších teplotách tobermorit alebo jeho fáza vedľa



Obr. 1. DTA krivky vzoriek pripravených z nevodných roztokov s mol. pom.

$(C + M)S = 1$ o rôznom zložení, pri teplote $150^\circ\text{C} - 72$ hod;

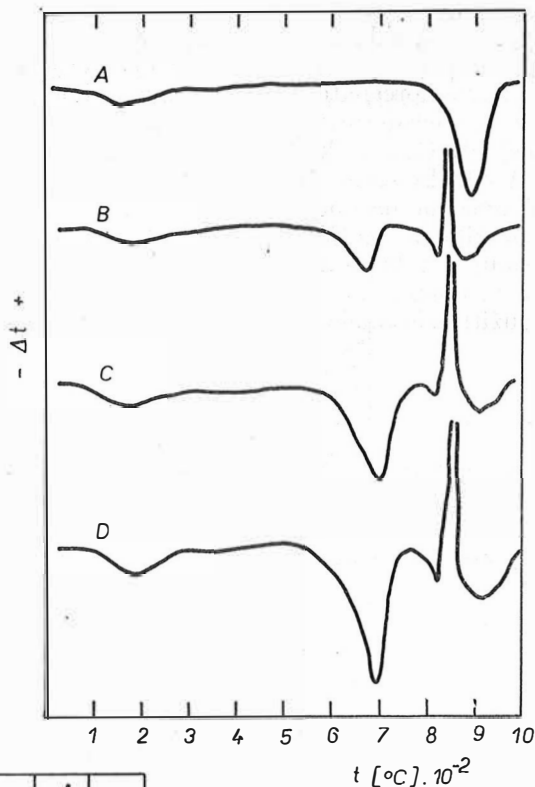
A — $C/S = 1$, B — $C_{0,8} + M_{0,2}$,
 C — $C_{0,6} + M_{0,4}$, D — $C_{0,4} + M_{0,6}$,
 E — $C_{0,2} + M_{0,8}$, F — $M/S = 1$.



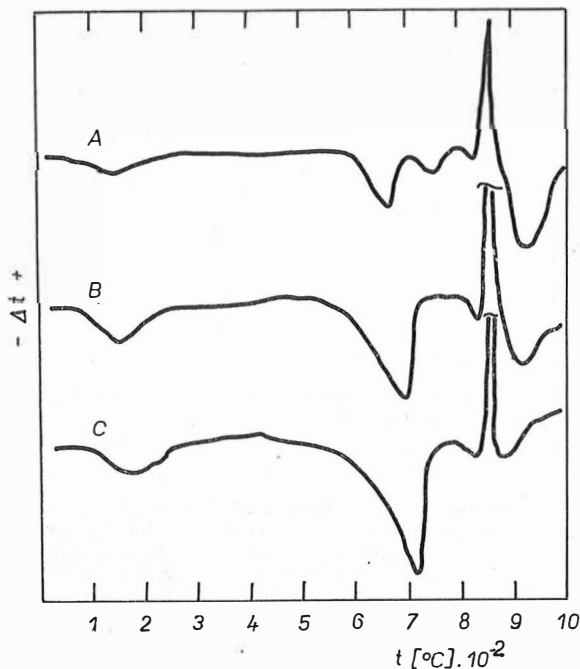
Obr. 2. DTA krivky vzoriek pripravených z nevodných roztokov s mol. pom. $(C + M)S = 1$ o rôznom zložení, pri teplote 300°C , 72 hod.;

A — $C/S = 1$, B — $C_{0,9} + M_{0,1}$,
 C — $C_{0,7} + M_{0,3}$, D — $C_{0,5} + M_{0,5}$,
 E — $C_{0,2} + M_{0,8}$, F — $M/S = 1$.

horečatej fáze a pri vyšších xonotlit vedľa horečatej fáze alebo talku a serpentínu. Vzorok pripravene zrážaním roztokov kremičitanov sódných vykázali opäť obdobné výsledky, iba rôzna veľkosť kremičitanového aniónu [1] sa prejavila súčasnou tvorbou niekoľkých fáz vápenatých. Pri teplote 250 °C — 72 hod. hlavnou zložkou väčšiny vzoriek je gyrolit. So vzrastajúcim množstvom vápna v zmesi vzorky obsahujú malé množstvo (max. 1 %) CaCO₃ a okrem gyrolitu foshagit a pravdepodobne okenit. Vo vzorke s mol. pom. C/S = 0,7 identifikoval sa gyrolit, foshagit, xonotlit a pravdepodobne okenit. Vzorka C/S = 1 obsahuje xonotlit. Analogické výsledky vykázali zmesi obsahujúce rôzne množstvá MgO vedľa CaO.



Obr. 3. DTA krivky syntetického talku s rôznym množstvom CaO, pri teplote 200 °C, 7 dní.
 A — synt. talk, B — synt. talk + 0,2 mólu CaO, C — synt. talk + 0,5 mólu CaO, D — synt. talk + 1 mólu CaO.

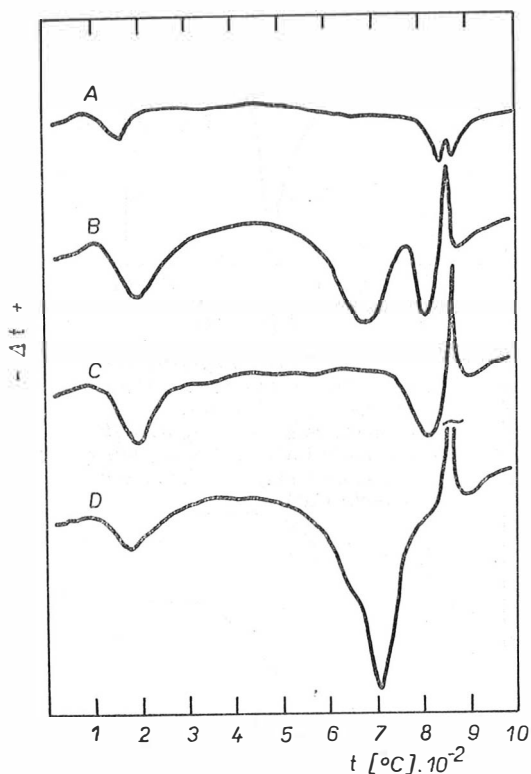


Obr. 4. DTA krivky synt. talku s rôznym množstvom CaO pri teplote 300 °C, 7 dní;
 A — synt. talk + 0,2 mólu CaO, B — synt. talk + 0,5 mólu CaO, C — synt. talk + 1 mólu CaO.

Vzorky pripravené z nevodných roztokov vykazovali na DTA odlišné výsledky. Boli charakterizované dvojitými exotermnými výchylkami, z ktorých prvá odpovedá premenetobermoritickej fázy na bezvodý kremičitan vápenatý a druhá premena horečnatej fázy na bezvodý horečnatý kremičitan (obr. 1). Pri 300 °C vzorky obsahujú xonotlit vedľa horečnatej fázy (obr. 2). Zvýšením teploty na 350 °C sa získali vzorky obsahujúce xonotlit vedľa talku a serpentínu.

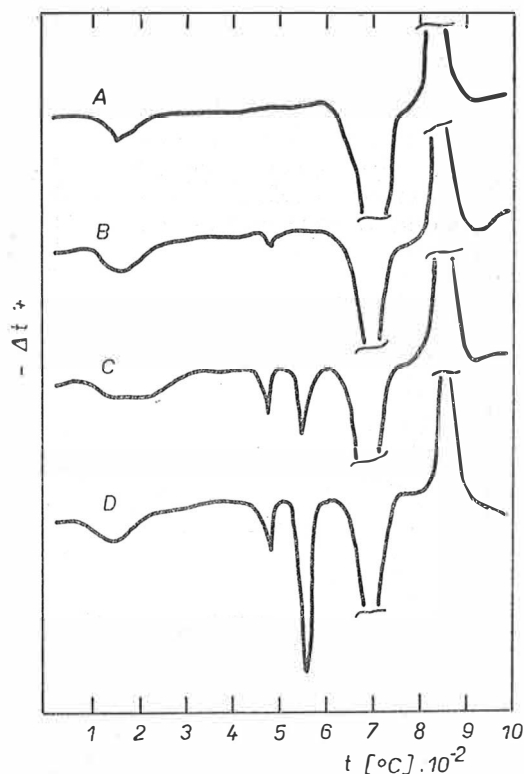
Výsledky získané použitím syntetického talku ako východiskového materiálu sú uvedené na obr. 3 a 4.

Zistilo sa, že CaO sa viaže na SiO₂ za tvorby xonotlitu a uvoľnený MgO reaguje s talkom za vzniku horečnatej fázy. Jej množstvo vzrastá so vzrastajúcim množstvom použitého CaO v zmesi. Podobný priebeh majú reakcie pri použití prírodného talku (obr. 5).



Obr. 5. DTA krivky prírodného talku s rôznym množstvom CaO pri teplote 200 °C, 7 dní;

A — prírodný talk, B — prírodný talk + 0,2 mólu CaO, C — prírodný talk + 0,5 mólu CaO, D — prírodný talk + 1 mól CaO.

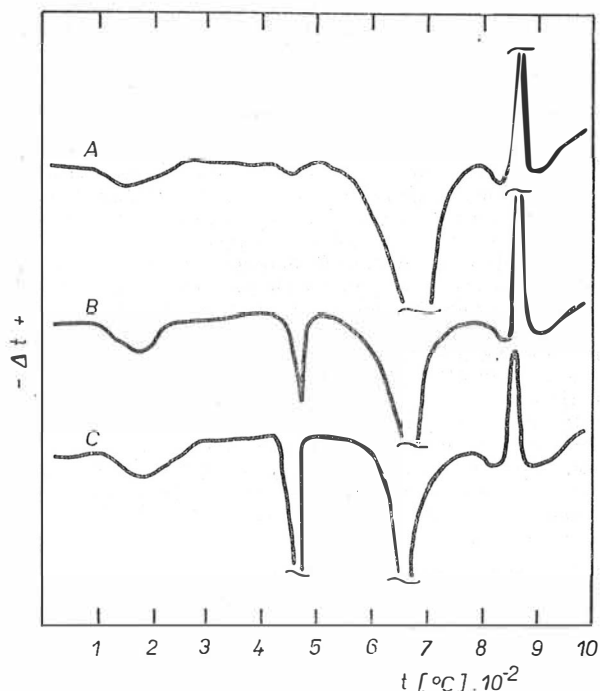


Obr. 6. DTA krivky synt. serpentínu s rôznym obsahom CaO, pri teplote 200 °C, 7 dní;

A — synt. serpentín, B — synt. serpentín + 0,2 mólu CaO, C — synt. serpentín + 0,5 mólu CaO, D — synt. serpentín + 1 mól CaO.

Serpentín, syntetický a prírodný, reagujú s CaO tak, že uvoľnený horčík ostáva vo forme brucitu a vápno sa viaže za tvorby kalciumhydrosilikátu (obr. 6), pri nižšom obsahu vápna (0,2 a 0,5 móľ.) vzniká tobermorit a pri vyššom obsahu dikalciumsilikáthydrát B pri 200 °C. Vzorky obsahujú ešte voľný hydroxid vápenatý. Pri 300 °C vzniká xonotlit a dikalciumsilikáthydrát D. (obr. 7).

Elektrónová mikroskopia potvrdila údaje získané pomocou rtg. a DTA.



Obr. 7. DTA krivky synt. serpentínu s rôznym množstvom CaO, pri teplote 300 °C, 7 dní; A — synt. serpentín + 0,2 móľu CaO, B — synt. serpentín + 0,5 móľu CaO, C — synt. serpentín + 1 móľu CaO.

ZÁVER

Získané výsledky nepotvrdili predpoklad, že heterogenita môže byť jedným z rozhodujúcich faktorov, ovplyvňujúcich tvorbu jednotlivých fáz v sústave CMSH. Použitie štyroch rôznych východiskových materiálov potvrdilo výsledky, získané použitím heterogénnych zmesí. V sústave CMHS vznikajú a sú stabilné za použitých podmienok vedľa seba vždy dve fázy, kalciumhydrosilikát a magnéziumhydrosilikát, označený v práci ako horečnatá fáza. Vznik jednotlivých fáz je ovplyvnený zložením východiskových materiálov a reakčnými podmienkami. Serpentín a talk, prírodný a syntetický reagujú s hydroxidom vápenatým za hydrotermálnych podmienok tak, že sa uvoľňuje horčík a vzniká príslušný kalciumhydrosilikát. U talku uvoľnený hydroxid horečnatý reaguje s talkom za tvorby horečnatej fázy, u serpentínu ostáva voľný.

Literatura

- [1] Oler R. K.: *The colloid chemistry of silica and silicates*, p. 18. Cornell University Press, New York, 1955.
 [2] Petrovič J.: *Silikáty* 17, 311 (1973).

СИСТЕМА $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 150—350 °С ПРИ ГИДРОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ II (ГОМОГЕННЫЕ СМЕСИ)

Ян Петрович

Институт неорганической химии САН, Братислава

В качестве исходного материала для исследования системы применялись гомогенные смеси, приготовленные из коллоидного раствора эросила (Degussa) и раствора, содержащего разное количество азотнокислых магния и кальция. После сушки и обжига при температуре 650 °С получалась гомогенная смесь $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Далее применялись гели SiO_2 с разным содержанием ионов кальция и магния, полученные путем осаждения силикатов натрия раствором азотнокислых магния и кальция. Из неводной среды получались аналогичные гели из метилового спирта, в котором растворяли хлорид магния, кальция и кремния в нужном соотношении путем постепенной дозировки в кипящую дистиллированную воду, содержащую нужное количество аммиака для нейтрализации HCl . Далее использовались синтетические и природный тальк и серпентин. При помощи ДТА и рентгеноспектрального анализа были доказаны результаты, полученные применением гетерогенных смесей. Серпентин и тальк в присутствии гидрата окиси кальция выделяют эквивалентное количество магния, реагирующего с тальком, образуя магниевую фазу. В случае серпентина друшит остается свободным. Гидроокись кальция входит в взаимодействие с выделенной SiO_2 с образованием соответствующего кальций-гидросиликата.

Рис. 1. ДТА кривой образцов, полученных из неводных растворов с молярным отношением $(C + M) S = 1$ с разным составом при температуре 150 °С — время 72 часа: $A - C/S = 1$, $B - C_{0,8} + M_{0,2}$, $C - C_{0,6} + M_{0,4}$, $D - C_{0,4} + M_{0,6}$, $E - C_{0,2} + M_{0,8}$, $F - M/S = 1$.

Рис. 2. ДТА кривой образцов, полученных из неводных растворов с молярным отношением $(C + M) S = 1$ с разным составом при температуре 300 °С — время 72 часа: $A - C/S = 1$, $B - C_{0,9} + M_{0,1}$, $C - C_{0,7} + M_{0,3}$, $D - C_{0,5} + M_{0,5}$, $E - C_{0,2} + M_{0,8}$, $F - M/S = 1$.

Рис. 3. ДТА кривой синтетического талька с разным количеством окиси кальция при температуре 200 °С — время 7 суток: A — синтетический тальк, B — синтетический тальк + 0,2 моля CaO , C — синтетический тальк + 0,5 моля CaO , D — синтетический тальк + 1 моль CaO .

Рис. 4. ДТА кривой синтетического талька с разным количеством CaO при температуре 300 °С — время 7 суток: A — синтетический тальк + 0,2 моля CaO , B — синтетический тальк + 0,5 моля CaO , C — синтетический тальк + 1 моль CaO .

Рис. 5. ДТА кривой природного талька с разным количеством CaO при температуре 200 °С — время 7 суток: A — природный тальк, B — природный тальк + 0,2 моля CaO , C — природный тальк + 0,5 моля CaO , D — природный тальк + 1 моль CaO .

Рис. 6. ДТА кривой синтетического серпентина с разным содержанием CaO при температуре 200 °С — время 7 суток: A — синтетический серпентин, B — синтетический серпентин + 0,2 моля CaO , C — синтетический серпентин + 0,5 моля CaO , D — синтетический серпентин + 1 моль CaO .

Рис. 7. ДТА кривой синтетического серпентина с разным содержанием CaO при температуре 300 °С — время 7 суток: A — синтетический серпентин + 0,2 моля CaO , B — синтетический серпентин + 0,5 моля CaO , C — синтетический серпентин + 1 моль CaO .

THE SYSTEM CaO—MgO—SiO₂—H₂O AT 150 °C — 350 °C UNDER
HYDROTHERMAL CONDITIONS II —
HOMOGENEOUS MIXTURES

Ján Petrovič

Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava

The initial materials employed in the study of the system were homogeneous mixtures prepared from a colloid solution of aerosil (Degussa) and solutions containing various amounts of magnesium nitrate and calcium nitrate. Drying and heating at 650 °C produced a homogeneous mixture of CaO + MgO + SiO₂.nH₂O. Use was also made of SiO₂ gels containing various amounts of calcium and magnesium ions, prepared by precipitating sodium silicate solutions by calcium and magnesium nitrate solutions. Analogous gels were prepared from anhydrous methyl alcohol in which magnesium, calcium and silicon chlorides had been dissolved in the required amounts, by slow introduction into hot distilled water containing the amount of ammonia required for neutralizing the HCl. Natural and synthetic talc and serpentine were also employed.

DTA and X-ray analyses have proved correct the results obtained with the use of heterogeneous mixtures. Serpentine and talc in the presence of calcium hydroxide liberate an equivalent amount of magnesium which reacts with talc producing a magnesium phase. Brucite remains free in the case of serpentine. Calcium hydroxide reacts with the liberated SiO₂ forming the respective calcium hydrosilicate.

Fig. 1. DTA curves of samples prepared from anhydrous solutions having the following molar ratios (C + M) S = 1 at 150 °C, 72 hours; A — C/S = 1, B — C_{0.8} + M_{0.2}, C — C_{0.6} + M_{0.4}, D — C_{0.4} + M_{0.6}.

Fig. 2. DTA curves of samples prepared from anhydrous solutions having molar ratios (C + M) S = 1 of various compositions, at 300 °C, 72 hours; A — C/S = 1, B — C_{0.9} + M_{0.1}, C — C_{0.7} + M_{0.3}, D — C_{0.5} + M_{0.5}, E — C_{0.2} + M_{0.8}, F — M/S = 1.

Fig. 3. DTA curves of synthetic talc with various CaO contents, at 200 °C, 7 days, A — synthetic talc, B — synth. talc + 0.2 mol CaO, C — synth. talc. + 0.5 mol CaO, D — synth. talc + 1 mol CaO.

Fig. 4. DTA curves of synth. talc with various amounts of CaO at 300 °C, 7 days; A — synth. talc. + 0.2 mol CaO, B — synth. talc + 0.5 mol CaO, C — synth. talc + 1 mol CaO.

Fig. 5. DTA curve of natural talc with various amounts of CaO at 200 °C, 7 days; A — natural talc, B — natural talc + 0.2 mol CaO, C — natural talc + 0.5 mol CaO, D — natural talc + 1 mol CaO.

Fig. 6. DTA curves of synthetic serpentine with various contents of CaO at 200 °C, 7 days; A — synthetic serpentine, B — synthetic serpentine + 0.2 mol CaO, C — synth. serpentine + 0.5 mol CaO, D — synth. serpentine + 1 mol CaO.

Fig. 7. DTA curves of synthetic serpentine with various amounts of CaO at 300 °C, 7 days; A — synth. serpentine + 0.2 mol CaO, B — synth. serpentine + 0.5 mol CaO, C — synth. serpentine + 1 mol CaO.