

PRÍSPEVOK K STANOVENIU ANIÓNOVÝCH ŠTRUKTÚR KREMIČITANOV

VOJTECH HORVÁTH, JÁN PETROVIČ

Ústav anorganickej chémie, Slovenskej akadémie vied, Dúbravská cesta 5, 809 34 Bratislava

Došlo 26. 9. 1980

Pri syntéze 11,3Å tobermoritu za hydrotermálnych podmienok sa aniónová štruktúra produktu mení v závislosti na dĺžke trvania procesu cez jednoduché retazce k dvojitém retazcom tetraédrov [SiO₄].

Čiastočnou dehydratáciou 14Å tobermoritu pri 100 °C vzniká produkt (11,3Å tobermorit), jeho aniónová štruktúra sa nezhoduje so štruktúrou 11,3Å tobermoritu pripraveného hydrotermálne. Anióny tvoria jednoduché retazce tetraédrov [SiO₄].

ÚVOD

Hydratáciou cementu a hydrotermálnym procesom v sústavách

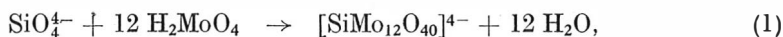


vznikajú ako produkt materiály, ktoré nie je možné jednoznačne identifikovať pomocou rtg fázovej analýzy, DTA a IČ spektroskopie. Jedná sa o kryštalické zlúčeniny s nízkym stupňom usporiadania štruktúry. Aniónové štruktúry týchto produktov sú nedostatočne známe najmä preto, že klasická metóda stanovenia aniónov (vytesnenie silnejšou kyselinou) je pre kremičitany nepoužiteľná, vzhľadom na samovoľnú polymerizáciu prípadne depolymerizáciu takto vznikajúcich kremičitých kyselín. V článku sú popísané metódy vhodné k stanoveniu aniónovej štruktúry kremičitanov a aplikácia jednej z nich.

Molybdátová metóda

Proces polymerizácie prípadne depolymerizácie kremičitých kyselín vznikajúcich rozpúšťaním skúmaných kremičitanov neprebíha, alebo sa značne spomalí, ak sú rozpúšťané v studených, veľmi zriedených kyselinách. Jednotlivé polymerizačné stupne mono-di-... sa potom dajú identifikovať na základe reakčnej schopnosti pomocou kyseliny molybdénovej.

Podstatou metódy je reakcia podľa rovnice,



z ktorej je zrejmé, že s kyselinou molybdénovou reaguje na žltý molybdátokremičitý komplex len monokremičitý anión, čo zistili Weitz, Franck a Schuchard [1]. Vyššie kondenzované anióny za podmienok experimentu depolymerizujú na anióny SiO₄⁴⁻. Čas potrebný k depolymerizácii závisí na aniónovej štruktúre rozpusteného kremičitanu. Z rýchlosti vzniku komplexu možno posúdiť jeho aniónovú štruktúru. Požiadavky pre použitie molybdátovej metódy zovšeobecnil Thilo, Wieker a Stade [2].

Pri koncentráciách reagujúcich zložiek, ktoré sa pri reakcii (1) používajú, je táto reakciou I. poriadku [2], [12], [18]. Rovnicou integrálnej premeny pre tieto reakcie je

$$2,303 \log (1 - \alpha) = -kt, \quad (2)$$

ktorej grafické znázornenie sa pre účely molybdátovej metódy (molybdátová krivka) vo všeobecnosti uvádza ako:

$$\log (\% \text{ nezreag. SiO}_2) = f(t). \quad (3)$$

Použitím molybdátovej metódy pre kremičitany so známou aniónovou štruktúrou možno získať dva typy molybdátových kriviek [3]. Pri prvom type sú tieto krivky priamky, prípadne začiatok reakcie vplýva na počiatočnú fázu krivky tak, že má konkávny priebeh, v ďalšom má charakter priamky. Pri druhom type krivka rastie z nulového bodu konvexne a priamkou sa stáva až po určitom čase, ktorý je závislý na veľkosti aniónu.

Rýchlostné konštanty vyjadrujúce reakčnú schopnosť kremičitanov, charakteristické pre ten ktorý typ aniónu, dostaneme z hodnoty smernice molybdátovej krivky (priamky, prípadne priamkovej časti krivky) pomocou vzťahu,

$$k = 2,303 \cdot \text{tg } \varphi, \quad (4)$$

v niektorých prípadoch sa udávajú aj poločasy reakcií, pre tieto platí:

$$\tau = (\ln 2)/k. \quad (5)$$

Molybdátová metóda citlivo rozlišuje ortokremičitany až fylosilikáty, avšak pri súčasnej prítomnosti viac ako dvoch typov aniónov sa pri terajšom stave rozpracovania metódy, komplikuje reprodukovateľnosť výsledku stanovenia. Metóda je porovnávacia, vyžaduje použitie radu štandardov s definovanou aniónovou štruktúrou. Interpretáciu molybdátových kriviek látok a fáz s nejasnými či neznámymi štruktúrami, pri doplňujúcich údajoch rtg fázovej analýzy, DTA, IČ spektroskopie, $^{29}\text{Si-NMR}$ [9], [10] a v niektorých prípadoch aj metód uvádzaných nižšie sa môže poukázať na ich kvalitatívne i kvantitatívne zloženie.

Ďalšie metódy

Bauman [7] zistil, že rozpúšťadlom obsahujúcim izo-propanol, kyselinu octovú a vodu sa dajú od seba oddeliť kremičité kyseliny metódou papierovej chromatografie. Toto rozpúšťadlo ovšem nestabilizuje oddelené kyseliny počas rozdeľovacieho procesu. Testovaním molybdátovou metódou sa ukázalo, že zmes dioxánu, kyseliny trichlóroctovej a vody stabilizuje polymerizačné stupne rozdeľovaných kyselín. Použitie tejto zmesi, ako rozpúšťadla a elučného činidla, pri $\text{pH} = 2-3$, minimálnom obsahu rozpusteného kremičitanu v rozdeľovanej zmesi [8] a minimálnom časovom trvaní procesu rozdeľovania, dáva reprodukovateľné výsledky. Touto metódou sa nedajú rozlíšiť od seba kondenzované kremičitany s kruhovými aniónmi ani jednotlivé vyššie kondenzované kremičitany.

Lentz [4] vypracoval metódu na stanovenie štruktúr kremičitanov rozpustných vo vode a kyselinách. Podstatou metódy je zachovanie polymerizačného stupňa kremičitých kyselín, vznikajúcich rozpúšťaním sledovaného kremičitanu, viazaním (reakciou) ich hydroxylových skupín trimetylsilylovou skupinou $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Vznikajúce estery kyselín sú hydrolytické, ako aj tepelne stále a dobre rozpustné v rôznych organických rozpúšťadlách, takže sú oddeliteľné plynovou chromatografiou. Pri súčasnej technike plynovej chromatografie sú oddeliteľné len trimetylsilylestery s nižšou molekulovou hmotnosťou a to do kondenzačného stupňa $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$, ktoré sa dajú identifikovať hmotnostnou spektroskopiou [5], [6].

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Použité materiály

Kremičitany použité ako štandardy pre jednotlivé typy štruktúr nám poskytol Centrálny ústav anorganickej chémie AV NDR. Molybdátové činidlo bolo pripravené podľa návodu Alexandra [17].

Hydrotermálny proces prípravy 11,3 Å tobermoritu sa uskutečňoval pri teplote 140 °C z týchto východiskových materiálov:

—CaO (pripravený žiahaním CaCO_3 p. a. pri teplote 1100 °C, 2 hod.),

— SiO_2 (ako β -kremeň, obsah SiO_2 99,9 %, zrnitosť < 0,025 mm),

14 Å tobermorit bol pripravený podľa Taylora [15].

Produkty boli identifikované rtg fázovou analýzou a diferenčnou termickou analýzou.

Analytické metódy

Rýchlosť reakcie kyseliny molybdénovej s kremičitými aniónmi s rôznym stupňom kondenzácie tetraédrov $[\text{SiO}_4]$ možno sledovať dvomi možnými postupmi, líšiacimi sa spôsobom prípravy reakčného roztoku. Pri prvom postupe je kremičitan rozpúšťaný v 0,05n HCl, kým pri druhom v zmesi 48 ml 0,05n HCl a 2 ml molybdátového činidla. Pri rozpúšťaní v HCl nie je úplne vylúčená možnosť polymerizácie a depolymerizácie kremičitých kyselín, pri rozpúšťaní v zmesi HCl a molybdátového činidla zmeny v kondenzačnom stupni nenastávajú [18], ovšem určenie nulového času reakcie nie je jednoznačné.

Pri I. postupe bola vzorka kremičitanu rozpúšťaná v 100 ml 0,05n HCl ochladenej na teplotu $2 \pm 0,1$ °C jednu minútu za intenzívneho miešania. Heterogénna zmes kremičitanu a roztoku bola filtrovaná v priebehu druhej minúty. Z číreho roztoku sa odobralo 48 ml, jeho teplota bola v priebehu týchto operácií udržiavaná na teplote rozpúšťania, po zahriatí na $25 \pm 0,5$ °C, 3.—4. minúta od začiatku rozpúšťania, sa k roztoku pridali 2 ml molybdátového činidla. Okamžik pridania odpovedá $t = 0$ trvania reakcie.

Zmena sfarbenia roztoku bola sledovaná kolorimetricky pri registrácii extinkcie. Na sledovanie zmien extinkcie bol použitý spektrofotometer Spekol (fy Carl Zeiss) s nástavcom EK-5 s voliteľnou teplotou merania. Pri teplote merania $25 \pm 0,5$ °C a absorbovanej vlnovej dĺžke 400 nm sa zmena extinkcie registrovala zapisovačom K-200 (fy Carl Zeiss).

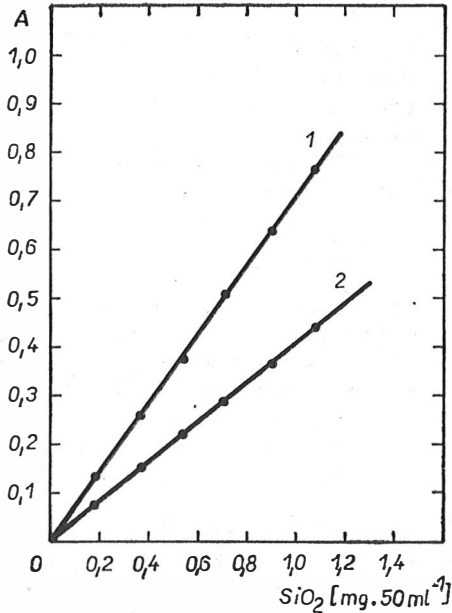
Konečná hodnota extinkcie β -komplexu (odpovedá 0 % nezreagovaného SiO_2), priameho produktu reakcie, potrebná k vyneseniu molybdátovej krivky sa určila z hodnoty konečnej extinkcie α -komplexu, ktorý je stabilný, vynásobením koeficientom E_β/E_α . Premena β -komplexu na α -komplex sa uskutočňovala 5 hodinovým zahrievaním skúmaného roztoku pri teplote 80 °C v polyetylénových fľaštičkách.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

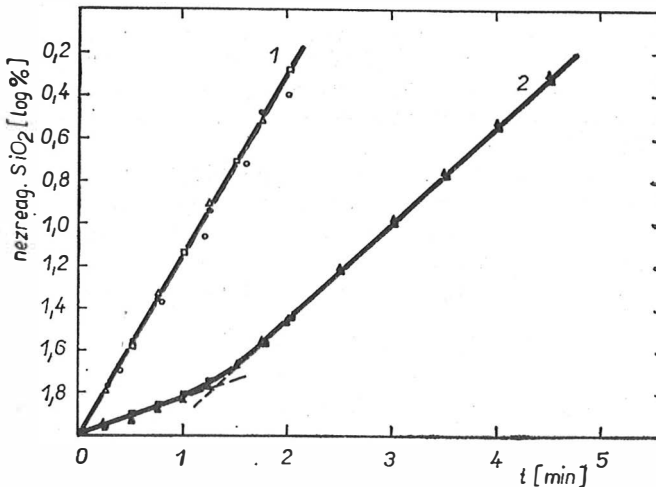
Závislosť extinkcie β - a α -komplexu na koncentrácii molybdénaktívnej formy SiO_2 je priamková (obr. 1).

Na obr. 1 body priamky β -komplexu odpovedajú konečnej extinkcii roztokov vzniknutých reakciou kyseliny molybdénovej a roztokov ortokremičitanu Li_4SiO_4 o rôznej koncentrácii SiO_2 po 10 minútach, kedy je reakcia tvorby β -komplexu

ukončená a premena $\beta \rightarrow \alpha$ ešte nie je registrovateľná. Roztoky β -komplexu sa previedli už popísaným spôsobom (80 °C, 5 hodín) na roztoky α -komplexu. Na základe zistených extinkcií bola získaná priamka α -komplexu (obr. 1). Koeficient E_β/E_α z týchto lineárnych závislostí má hodnotu 1,75.



Obr. 1. Závislosť extinkcie 1 — β -komplexu a 2 — α -komplexu $\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$ na koncentrácii molybdénaktívnej formy SiO_2 .



Obr. 2. Molybdátová krivka 1 — ortokремичитанов (\circ — $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, Δ — $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, \boxplus — Li_4SiO_4 , \bullet — Na_4SiO_4) a 2 — pyrokремичитанов (\blacksquare — $\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, \blacktriangle — $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$).

Ortokremičitany

Obsahujú izolované tetraédre $[\text{SiO}_4]$ pričom pri rozpúšťaní v kyselinách vzniká kyselina monokremičitá.

Veľmi dobre rozpustné v 0,05n HCl sú β - a γ - Ca_2SiO_4 , Li_2SiO_4 a Na_4SiO_4 . Rýchlosť reakcie s kyselinou molybdénovou vystihuje molybdátová krivka (obr. 2). Z priebehu krivky je zrejmé, že pri experimentálnych podmienkach molybdátovej metódy nenastáva polymerizácia monokremičitej kyseliny (priamka).

Rýchlostná konštanta (4) a poločas reakcie (5) zistený pre štandardné ortokremičitany a v ďalšom pre ostatné štandardné kremičitany s definovanou štruktúrou sú uvedené v tabuľke I.

Tabuľka I

Hodnoty rýchlostných konštánt (τ) a poločasov reakcií (o) reakcií (1) pre kremičitany s definovanou aniónovou štruktúrou

Kremičitan	Rýchlostná konštanta k/min^{-1}	Poločas reakcie τ/min
β - Ca_2SiO_4	1,75	0,39
γ - Ca_2SiO_4	1,75	0,39
Li_4SiO_4	1,75	0,39
Na_4SiO_4	1,75	0,39
$\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	1,05	0,66
$\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$	1,05	0,66
Li_2SiO_3	$4,0 \cdot 10^{-2}$	17,3
Na_2SiO_3	$5,5 \cdot 10^{-2}$	12,6
xonotlit $\text{C}_5\text{S}_5\text{H}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	46,2
$\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_9$	0,94	0,73
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_8(\text{Si}_{18}\text{O}_{20}) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0,46	1,5
α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	277

Pyrokremičitany

Ako štandardy vnášajúce do roztoku anióny $\text{Si}_2\text{O}_7^{2-}$ boli použité, dvojkremičitan dvojsodno-dvojjápenatý $\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ a dvojkremičitan šesťsodný $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$. Molybdátová metóda dáva pre obe zlúčeniny rovnaké výsledky, spoločnú molybdátovú krivku (obr. 2), s rovnakým postupom vzniku farebného komplexu kyseliny dodekamolybdátokremičitej. Začiatok krivky je dôkazom polymerizácie časti rozpúšťaním vznikajúcej kyseliny dvojkremičitej na kyseliny s kruhovými aniónmi [9], už pri koncentráciách s akými pracuje molybdátová metóda.

Metakremičitany

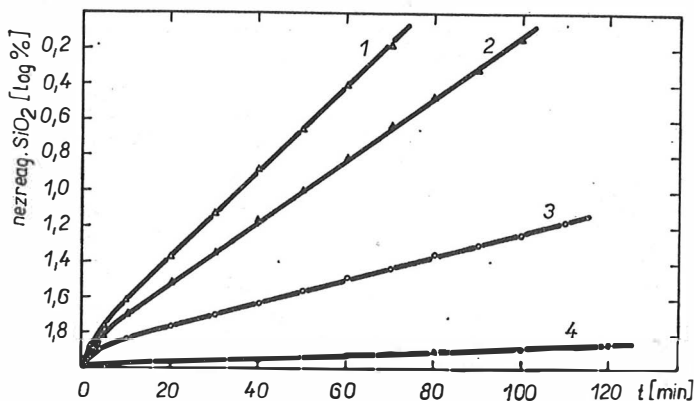
Lineárne makroanióny typu $(\text{SiO}_3^{2-})_n$ obsahujú kremičitan dvojsodný Na_2SiO_3 a kremičitan dvojlitný Li_2SiO_3 [10], [11]. Napriek rovnakej aniónovej štruktúre ich testovanie molybdátovou metódou dáva za rovnakých podmienok rôzne výsledky. Zo začiatkov molybdátových kriviek (obr. 3) je zrejmé, že podiel kremičitých kyselín, ktorý počas prípravy reakčného roztoku depolymerizoval je rozdielny. Tiež celkový

charakter kriviek je rozdielny (smernice priamkových častí), pravdepodobne v dôsledku odlišných hodnôt mriežkových energií Na_2SiO_3 a Li_2SiO_3 — rôzne mechanizmy rozpúšťania [2].

Zmena teploty rozpúšťania neovplyvňuje rýchlosť reakcie v prípade Li_2SiO_3 , kým u Na_2SiO_3 boli registrované veľké zmeny rýchlosti reakcie.

Kremičitany s dvojitými reťazcami tetraédrov $[\text{SiO}_4]$

Z kremičitanov s takýmto zoskupením tetraédrov $[\text{SiO}_4]$ bol ako štandard pre molybdátovú metódu použitý xonotlit $5 \text{ CaO} \cdot 5 \text{ SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Počas rozpúšťania a prípravy reakčného roztoku depolymerizuje len malá časť rozpúšťaním vznikajúcej kyseliny kremičitej, ako to vyplýva z molybdátovej krivky xonotlitu (obr. 3).



Obr. 3. Molybdátové krivky kremičitanov 1, 2 — s jednoduchými reťazcami (1 — Na_2SiO_3 , 2 — Li_2SiO_3), 3 — s dvojitými reťazcami (xonotlit), 4 — s vrstvami tetraédrov $[\text{SiO}_4]$ ($\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$).

Fylosilikáty

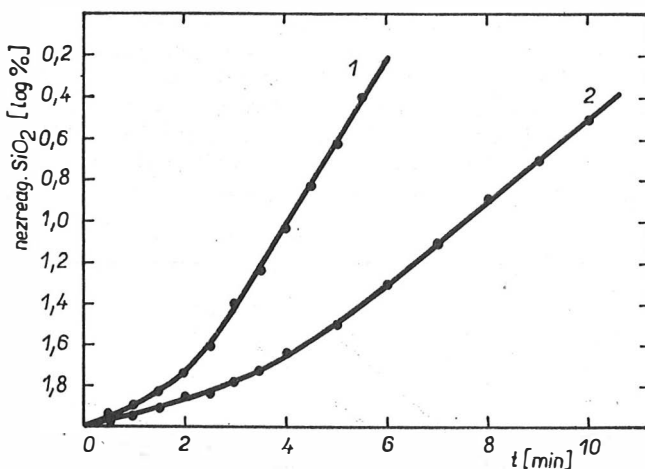
Anióny typu $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ tvoriace vrstvy tetraédrov $[\text{SiO}_4]$ reagujú s kyselinou molybdénovou na molybdátový komplex veľmi pomaly. Skúmaním dvojkremičitanu dvojsodného $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ molybdátovou metódou sa získala jeho molybdátová krivka (obr. 3), pri testovaní tejto skupiny kremičitanov už je potrebné brať v úvahu premenu β -komplexu na α -komplex, ktorej rýchlostná konštanta je:

$$k_{\beta \rightarrow \alpha} = 1,15 - 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}. \quad (12)$$

Kremičitany s kruhovo kondenzovanými aniónmi

Z tejto skupiny boli molybdátovou metódou sledované ako štandardy: Cyklohexakremičitan štvorsodno-štvorvápenatý $\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ s šesťčlánkovými kruhovými aniónmi a Di-cyklotetrakremičitan tetrametylammónny $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_8(\text{Si}_8\text{O}_{20}) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ s dvojitými štvorčlánkovými aniónmi.

Molybdátové krivky (obr. 4) je možné rozdeliť na dve časti. Začiatky kriviek majú konvexný priebeh, keďže reakcia je v tejto časti pomalá. Krivky prechádzajú



Obr. 4. Molybdátové krivky kremičitanov s kruhovým usporiadaním tetraédrov $[\text{SiO}_4]$;
1 — $\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, 2 — $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_9(\text{Si}_9\text{O}_{20}) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

v priamky — rýchlosť reakcie odpovedá stupňu kondenzácie tetraédrov $[\text{SiO}_4]$ týchto kremičitanov až po uplynutí určitého času. Tento časový odstup sa v tomto prípade nedá vysvetliť polymerizáciou rozpúšťaním vznikajúcich kremičitých kyselín, pretože kyseliny odpovedajúce týmto kremičitanom sú relatívne stabilné [9].

Aniónová štruktúra tobermoritov

Typickým predstaviteľom skupiny tobermoritu je 11,3 Å tobermorit, kalcium-silikáthydrát vznikajúci ako hlavná zložka spojivového materiálu autoklávovaných produktov cementu a SiO_2 , alebo CaO a SiO_2 .

Na základe sledovania štruktúry prírodného 11,3 Å tobermoritu röntgenografickými metódami vznikli rôzne názory na stavbu jeho aniónovej časti [13], [16].

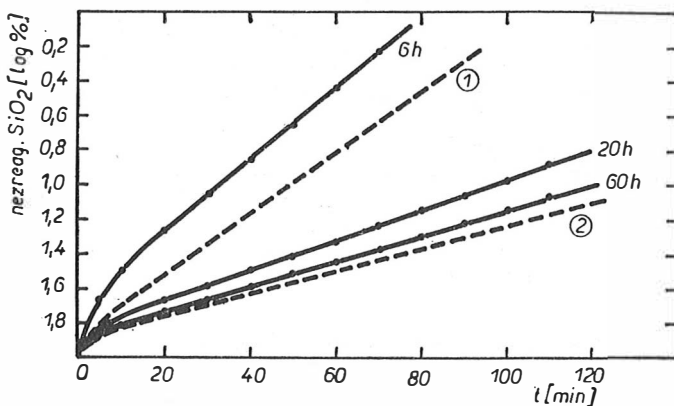
Z experimentov je zrejme, že vznik 11,3 Å tobermoritu z východiskovej zmesi $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ s pomerom $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,8$ za hydrotermálnych podmienok pri teplote 140 °C prebieha cez medziprodukty. Teplota 140 °C pri ktorej bol hydrotermálny proces sledovaný bola zvolená preto, aby sa zabránilo vzniku xonotlitu [15]. Xonotlit je molybdátovou metódou nerozlišiteľný od 11,3 Å tobermoritu.

Po 6 hodinách vzniká, popri malom množstve nezreagovaného $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a SiO_2 , C—S—H fáza s nízkym stupňom usporiadania kryštálovej štruktúry. Z molybdátovej krivky (obr. 5) možno usúdiť, že tento produkt je zmesou kremičitanov s jednoduchým reťazcom tetraédrov $[\text{SiO}_4]$ a podielu s nízkym kondenzačným stupňom s nekruhovou stavbou aniónov.

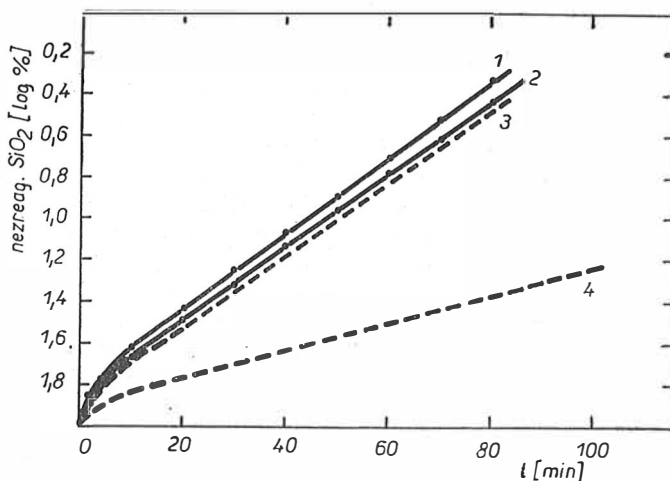
Produkt po 20 hodinách hydrotermálnej reakcie, podľa rtg difrakčného záznamu obsahuje aj 11,3 Å tobermorit. Molybdátovou metódou sa zistilo, že tento už neobsahuje výrazný podiel nízkokondenzovaných kremičitanov. Stredný kondenzačný stupeň je vyšší ako u kremičitanov s jednoduchými reťazcami tetraédrov $[\text{SiO}_4]$ (obr. 5). Hodnotením produktov vzniknutých ďalším predĺžením časového intervalu hydrotermálneho procesu sa zistilo, že zvýšenie stredného kondenzačného stupňa

nad kondenzačný stupeň kremičitanov s jednoduchými reťazcami tetraédrov $[\text{SiO}_4]$ spôsobuje prírastok kremičitanu s dvojitými reťazcami tetraédrov $[\text{SiO}_4]$, ktorého podiel v produkte úmerne narastá so zvyšovaním podielu 11,3 Å tobermoritu. Molybdátová krivka produktu po 60 hodinách hydrotermálneho procesu je na obr. 5.

Použitie molybdátovej metódy na skúmanie aniónovej štruktúry 11,3 Å tobermoritu vznikajúceho hydrotermálnym procesom pri teplote 140 °C potvrdzuje predpoklady Mamedova a Belova [13], jeho anióny tvoria dvojité reťazce tetraédrov $[\text{SiO}_4]$.



Obr. 5. Molybdátové krivky produktov vznikajúcich reakciou CaO a β -kremeňa pri pomere $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,8$ za hydrotermálnych podmienok (140 °C) po 6—60 hodinách; ① — kremičitaný s jednoduchými reťazcami, ② — kremičitaný s dvojitými reťazcami tetraédrov $[\text{SiO}_4]$.



Obr. 6. Molybdátové krivky 1 — 14Å tobermoritu, 2 — produktu dehydratácie 14Å tobermoritu pri 100 °C, 3 — kremičitanov s jednoduchými reťazcami, 4 — kremičitanov s dvojitými reťazcami tetraédrov $[\text{SiO}_4]$.

V smere reťazca je trojčlánková periodičita, čo vyplýva z údajov mriežkovej konštanty $b = 0,73$ nm.

Tobermorit so vzdialenosťou bazálnych rovín 1,4 nm, 14 Å tobermorit z Crestmore skúmal Wieker [14] ktorý zistil, že jeho anióny tvoria jednoduché reťazce tetraédrov $[\text{SiO}_4]$. Pre porovnanie bol pripravený syntetický 14 Å tobermorit spôsobom podľa Taylora [15]. Z obr. 6 je zrejme, že jeho anióny tvoria taktiež jednoduché reťazce tetraédrov $[\text{SiO}_4]$. Jeho dehydratáciou (čiastočnou) pri 100 °C vzniká podľa röntgenovej difrakčnej záznamu 11,3 Å tobermorit, avšak stratou 4 molekúl H_2O na molekulu 14 Å tobermoritu nenastáva kondenzácia medzi reťazcami — vznikol 11,3 Å tobermorit odlišnej štruktúry ako v prípade jeho syntézy hydrotermálnym procesom (obr. 6).

ZÁVER

Ukázalo sa, že použitím vhodných štandardov umožňuje molybdátová metóda stanovenie aniónovej štruktúry kremičitanov rozpustných v 0,05*n* HCl.

Zistilo sa, že jedine pomocou koeficientu E_β/E_α je možné exaktne, spätne určiť hodnotu konečnej extinkcie E_β .

V práci sa potvrdil predpoklad Mameadova a Belova [13], hydrotermálnym procesom pri 140 °C zo zmesi $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ vzniká 11,3 Å tobermorit s dvojitými reťazcami tetraédrov $[\text{SiO}_4]$.

Čiastočnou dehydratáciou 14 Å tobermoritu pri 100 °C vzniká 11,3 Å tobermorit s jednoduchými reťazcami tetraédrov $[\text{SiO}_4]$, ako uvádzajú Megaw a Kelsey [16].

Pri skúmaní kremičitanov, ktorých kyseliny vznikajúce pri rozpúšťaní javia pri experimentálnych podmienkach molybdátovej metódy sklony k polymerizácii či depolymerizácii, je potrebné použiť druhú variantu prípravy reakčného roztoku [18], kde rozpúšťanie prebieha v zmesi 48 ml 0,05*n* HCl a 2 ml molybdátového činidla.

Literatúra

- [1] Weitz E., Franck H., Schuchard M.: Chem. Z. 14, 256 (1950).
- [2] Thilo E., Wieker W., Stade H.: Z. anorg. allg. Chem. 340, 261 (1965).
- [3] Thilo E.: Silikattechnik 18, 171 (1967).
- [4] Lentz C. W.: Inorganic Chemistry 3, 574 (1964).
- [5] Wu F. F. G., Götz J., Jamieson P. B., Masson C. R.: J. Chromat. 48, 515 (1970).
- [6] Eglinton G., Firth J. N. M., Welters B. L.: Chemical Geology 13, 125 (1974).
- [7] Bauman H.: Naturwissenschaften 43, 300 (1956).
- [8] Thilo E., Krüger G.: Z. Elektrochem. 61, 24 (1957).
- [9] Engelhardt G., Hoebbel D., Wieker W.: Z. anorg. allg. Chem. 428, 43 (1977).
- [10] Grund A., Pizy H.: Acta crystallogr. 5, 837 (1952).
- [11] Seeman H.: Acta crystallogr. 9, 251 (1956).
- [12] O'Connor T. L.: J. Phys. Chem. 65, 1 (1961).
- [13] Mamedov K. S., Belov N. V.: Dokl. Akad. Nauk ZSSR 123, 163 (1958).
- [14] Wieker W.: Z. anorg. allg. Chem. 360, 307 (1968).
- [15] El-Hemaly S. A. S., Mitsuda T., Taylor H. F. W.: Cem. Concr. Res. 7, 429 (1977).
- [16] Megaw H. D., Kelsey C. H.: Nature (London) 177, 390 (1956).
- [17] Alexander G. B.: J. Amer. Chem. Soc. 75, 5655 (1953).
- [18] Stade H.: Z. anorg. allg. Chem. 446, 5 (1978).

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ АНИОННЫХ СТРУКТУР СИЛИКАТОВ

Vojtech Horvat, Ján Petrovič

Институт неорганической химии САН, Братислава

Проблема, содержат ли 11,3 Å тобермориты простые, или двойные цепи тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ [13, 16], или возникают ли эти цепи при весьма определенных условиях, является до сих пор нерешенной.

Исследование фаз, в которых 11,3 Å тоберморит возникает, с помощью молибдатного метода, требует применение стандартных силикатов с определенной анионной структурой. Молибдатные кривые $(\log(\% \text{ непрореаг. SiO}_2) = f(t))$ данных стандартов находятся на рис. 2—4, скоростные константы их реакции с молибденовой кислотой в табл. I. Полученные с помощью молибдатного метода результаты не зависят от степени упорядочения структуры рассматриваемого силиката, так что при его использовании можно установить даже анионы ртг аморфных фаз кальцийсиликатгидратов.

Молибдатные кривые продуктов гидротермического процесса при температуре 140 °C смеси $\text{CaO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ с отношением (молярным) $\text{CaO/SiO}_2 = 0,8$ наглядно показывают, что при данной температуре образующийся 11,3 Å тоберморит содержит двойные цепи тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, (рис. 5) Частичной дегидратацией 14 Å тоберморита при 100 °C образуется 11,3 Å тоберморит с простыми цепями тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ (рис. 6).

Было доказано существование обоих типов 11,3 Å тоберморита, в то время как в будущем оказывается необходимым точно установить условия их образования.

Рис. 1. Зависимость экстинкции 1-β-комплекса и 2-α-комплекса $\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$ от концентрации молибденактивной формы SiO_2 .

Рис. 2. Молибдатная кривая 1-ортосиликатов (○-β- Ca_2SiO_4 , △-γ- Ca_2SiO_4 , ● Li_4SiO_4 , ● — Na_4SiO_4) и 2-пиросиликатов (■ $\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, ▲ $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$).

Рис. 3. Молибдатные кривые силикатов 1, 2 — с простыми цепями (1 — Na_2SiO_3 , 2 — Li_2SiO_3), 3 — с двойными цепями (ксонотлит), 4 — со слоями тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ (α — $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$).

Рис. 4. Молибдатные кривые силикатов с кольцевым упорядочением тетраэдров $[\text{SiO}_4]$; 1 — $\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, 2 — $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_8 (\text{Si}_9\text{O}_9) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Рис. 5. Молибдатные кривые продуктов, образующихся реакцией CaO и β-кварца при отношении $\text{CaO/SiO}_2 = 0,8$ при гидротермических условиях (140 °C) после 6—60 часов; (1) — силикаты с простыми цепями, (2) — силикаты с двойными цепями тетраэдров $[\text{SiO}_4]$.

Рис. 6. Молибдатные кривые 1—14 Å тоберморита, 2 — продукта дегидратации 14 Å тоберморита при 100 °C, 3 — силикатов с простыми цепями, 4 — силикатов с двойными цепями тетраэдров $[\text{SiO}_4]$.

A CONTRIBUTION ON THE DETERMINATION OF ANIONIC STRUCTURES OF SILICATES

Vojtech Horváth, Ján Petrovič

Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava

The question whether 11.3 Å tobermorites contain simple or double chains of $[\text{SiO}_4]$ tetrahedrons [13], [16] or whether these different types arise under quite certain conditions, has not so far been resolved.

Investigation of phases in which 11.3 Å tobermorite is formed, by means of the molybdate method, requires the use of standard silicates with a defined anionic structure. The molybdate curves $(\log(\% \text{ non-reacted SiO}_2) = f(t))$ of these standards are shown in Figs. 2—4, while the rate constants of their reaction with molybdic acid are listed in Table I. The results obtained by the molybdate method do not depend on the degree of structural arrangement of the silicate in question, so that its use allows to determine even anions of X-ray-amorphous phases of calcium silicate hydrate.

Molybdate curves of the products of hydrothermal treatment at 140 °C of a $\text{CaO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ mixture with a molar CaO/SiO_2 ratio = 0.8 clearly indicate that the 11.3 Å tobermorite forming

at this temperature contains double chains of $[\text{SiO}_4]$ tetrahedrons, Fig. 5. Partial dehydration of 14 Å tobermorite at 100 °C yields 11.3 Å tobermorite with simple chains of $[\text{SiO}_4]$ tetrahedrons (Fig. 6). Evidence has thus been presented for the existence of both types of 11.3 Å tobermorite; further on it will be necessary to determine the conditions of their formation.

Fig. 1. Extinction 1 — of β -complex and 2 — of α -complex $\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$ vs. concentration of the molybdenumactive form of SiO_2 .

Fig. 2. Molybdate curve of 1 — orthosilicates (○ — $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, Δ — $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, \boxplus — Li_4SiO_4 , ● — Na_2SiO_4), and 2 — pyrosilicates (\boxminus — $\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, \blacktriangle — $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$).

Fig. 3. Molybdate curves of silicates 1, 2 — with simple chains (1 — Na_2SiO_3 , 2 — Li_2SiO_3), 3 — with double chains (xonotlite), 4 — with layers of $[\text{SiO}_4]$ tetrahedrons ($\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$).

Fig. 4. Molybdate curves of silicates with ring arrangement of $[\text{SiO}_4]$ tetrahedrons; 1 — $\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, 2 — $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_9(\text{Si}_9\text{O}_{20}) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Fig. 5. Molybdate curves of products obtained by reacting CaO and β -quartz at the ratio $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0.8$ under hydrothermal conditions (140 °C) after 6—60 hours; ① — silicates with simple chains, ② — silicates with double chains of $[\text{SiO}_4]$ tetrahedrons.

Fig. 6. Molybdate curves of: 1 — 14 Å tobermorite, 2 — the product of dehydrating 14 Å tobermorite at 100 °C, 3 — silicates with simple chains, 4 — silicates with double chains of $[\text{SiO}_4]$ tetrahedrons.