

Beitrag zur Identifizierung der einzelnen Phasen im System $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ unter hydrothermischen Bedingungen

J. PETROVIČ und M. PISÁRČIK

*Institut für Anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
809 34 Bratislava*

Eingegangen am 29. Dezember 1971

Zur Publikation angenommen am 19. Oktober 1972

*Professor Dr. Ing. M. Gregor, DrSc., Korrespondierendem Mitglied
der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, zum 70. Geburtstag*

Mittels Ultrarot-Absorptionsspektren und DTA wurden Mischungen von MgO und SiO_2 (Aerosil Degussa 99,3% SiO_2) unter hydrothermischen Bedingungen untersucht. Temperaturen und Zeiten wurden so gewählt, daß die einzelnen Phasen des Anfangsstadiums der Reaktionen bei der Bildung von Talk und Serpentin erfaßt werden konnten. Wie festgestellt wurde, können mit Ultrarot-Absorptionsspektroskopie nur drei Komponenten identifiziert werden, u. zw. die magnesiumreiche Komponente, die in Gegenwart von noch freiem Bruzit existiert, Talk und Serpentin. Die magnesiumreiche Komponente, als erste Stufe der Reaktion zwischen MgO und SiO_2 , reagiert in Gegenwart von Wasser mit weiterem SiO_2 unter Bildung von Talk, event. kristallisiert sie als Serpentin ohne Änderung der Zusammensetzung.

Mixtures of MgO and SiO_2 (Aerosil Degussa 99.3% SiO_2) have been studied by means of infrared absorption spectroscopy and DTA under hydrothermal conditions. Temperatures and times were chosen in such a way that should allow to observe the single phases of the initial stage of the reactions at the formation of talcum and serpentine. It has been found possible to identify by infrared absorption spectroscopy three components only, *viz.*, the magnesium-rich component, existing in the presence of still free brucite, talcum and serpentine. The magnesium-rich substance as the first step of reaction between MgO and SiO_2 , reacts in the presence of water with some more SiO_2 under the formation of talcum, or it possibly crystallizes as serpentine without changing its composition.

Eine Reihe von Autoren befaßte sich mit dem Studium des Systems $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ [1–5]. Der Großteil der Arbeiten war jedoch der Bildung und der Stabilität von Talk und Serpentin gewidmet, d. h. jenen Phasen, die bei subkritischen Bedingungen hydro-

Benutzte Abkürzungen:

M = MgO , S = SiO_2 .

thermischer Prozesse entstehen. Nur wenige Arbeiten untersuchten die Bildung und Identifizierung der Phase, die bei Beginn der Reaktion zwischen MgO und SiO_2 unter diesen Bedingungen entstehen. Als erste Reaktionsstufe wurde die Verbindung der Zusammensetzung $1,5 \text{ MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ermittelt [6, 7] und zwar ohne Rücksicht auf die Zusammensetzung der Ausgangsmischung. Mittels Röntgenstrukturanalyse kann diese Phase, zufolge ihrer ungeordneten Struktur, nicht identifiziert werden und auf den DTA-Kurven wird sie als intensive exothermische Auslenkung bei einer Temperatur von etwas $800\text{--}900^\circ\text{C}$ dargestellt. Ein Verlängern des hydrothermischen Prozesses bewirkt das Sinken der Intensität der Auslenkung, jedoch Talk und Serpentin, event. eine Mischung beider Stoffe, können nur bei Temperaturen des hydrothermischen Prozesses von 300°C und darüber identifiziert werden. In dieser Arbeit wurde der Versuch unternommen, mittels Ultrarot-Absorptionsspektroskopie im Bereich von $11\text{--}25 \mu\text{m}$ die einzelnen Phasen zu identifizieren, die bei der Bildung von Talk und Serpentin entstehen. Die mittels Ultrarot-Absorptionsspektren gewonnenen Informationen wurden mit den mittels DTA ermittelten Angaben verglichen.

Experimenteller Teil

Als Ausgangsmaterial wurde Aerosil (Degussa) mit einem Gehalt von $99,3\%$ SiO_2 verwendet. Das Magnesiumoxid wurde durch Glühen von Magnesiumkarbonat (Lachema, Brno) bei einer Temperatur von 850°C während 2 Stunden bereitet. Die Mischungen mit den Molarverhältnissen von $M/S = 0,5; 1; 1,5$ und 2 wurden durch Homogenisieren der Oxide in entsprechenden Mengen, auf trockenem Wege, und dann in Platintiegeln, nach Zugabe von überschüssigem überkochtem destilliertem Wasser dargestellt. Verwendet wurden Autoklaven aus rostfreiem Stahl. Die Proben im Autoklav wurden Temperaturen von $150\text{--}350^\circ\text{C}$ für die Dauer von 24 Stunden, in manchen Fällen 30 Tage lang, ausgesetzt. Nach Austrocknen der Proben bei 105°C wurden sie mittels Ultrarot-Absorptionsspektroskopie und DTA untersucht. Zu Vergleichszwecken wurden die Naturminerale Talk (Muráň) und Serpentin (Sizilien) verwendet.

Apparatur

Für die DTA wurde eine Vorrichtung eigener Konstruktion mit Pd/PT-Thermoelementen und mechanischer Registrierung (Kompensationsschreiber EZ-2) verwendet. Die Geschwindigkeit des Temperaturanstiegs betrug $100^\circ\text{C}/2$ Minuten.

Für die Ultrarot-Absorptionsspektroskopie diente ein Perkin—Elmer 221 Spektroskop. Die Präparate wurden nach der KBr-Methode bereitet ($0,6 \text{ mg}/0,3 \text{ g KBr}$).

Ergebnisse und Diskussion

Die Proben mit dem Molarverhältnis von $M/S = 0,5$, die dem hydrothermischen Prozeß bei einer Temperatur von 150°C ausgesetzt waren, enthielten nach 6 Stunden kein freies Magnesiumhydroxid mehr. Die DTA-Kurven verzeichneten eine breite endothermische Auslenkung im Bereich von $100\text{--}250^\circ\text{C}$, die durch den Verlust des molekularen Wassers verursacht war, sowie eine intensive exothermische Auslenkung, die der Umwandlung der Magnesiumphase zu wasserfreiem Magnesiumsilikat entspricht. Das Ultrarot-Spektrum enthält eine breite Absorptionsbande im Bereich von $13,4\text{--}24 \mu\text{m}$ mit zwei Minima bei $16,5$ und $21,5 \mu\text{m}$ (Abb. 1). Ein Ansteigen der Temperatur auf 200°C bewirkte keine Änderung der Lage der Hauptbande, jedoch das Minimum bei $16,2 \mu\text{m}$ zeigte bei $15,2 \mu\text{m}$ einen scharfen Knick. Ein Verlängern der Prozeßdauer auf 24 Stunden

bei 200°C bewirkt ein Intensiverwerden der ersten Bande bei 15,3 μm . Wird die Temperatur auf 250°C erhöht, so wird eine weitere Intensitätssteigerung bei 15 μm beobachtet; gleichzeitig zeigt sich eine weitere schwache Bande bei 18,7 μm und die Haupt-Absorptionsbande teilt sich in zwei Maxima bei 21,5 und 22,1 μm . Die DTA-Kurve zeigt als Charakteristika für diese Probe eine endothermische Auslenkung im Bereich von 100–200°C, weiter eine endothermische Auslenkung mit einem Minimum bei 800°C und eine schwache exothermische Auslenkung mit einem Maximum bei 850°C. Die im Autoklav bei 300°C 6 Stunden lang erhitzte Probe zeigt praktisch ein identisches Ultrarot-Absorptionsspektrum mit dem der Probe, die 24 Stunden lang bei 250°C im Autoklav war. Die DTA-Kurve zeigt nur mehr zwei endothermische Auslenkungen. Ein Temperaturanstieg auf 350°C hat im Ultrarot-Absorptionsspektrum eine erhöhte Intensität der Banden bei 15 und 18,7 μm zur Folge. Das Röntgendiffraktogramm zeigte, daß die Probe Talk mit vollkommen geordneter Struktur enthält.

Die Proben mit dem Molarverhältnis $M/S = 0,75$, das dem Talk entspricht, ergaben praktisch dieselben Resultate wie für $M/S = 0,5$, enthielten jedoch kein freies SiO_2 . Die Proben mit dem Molarverhältnis von $M/S = 1$ ergaben in der DTA Ergebnisse, die – wie in den vorhergehenden Fällen – der Bildung der Magnesiumphase entsprechen, doch auch bei Ansteigen der Temperatur oder Verlängern der Prozedauer zeigen sie weiter eine verhältnismäßig intensive exothermische Auslenkung. Die Ultrarot-Absorp-

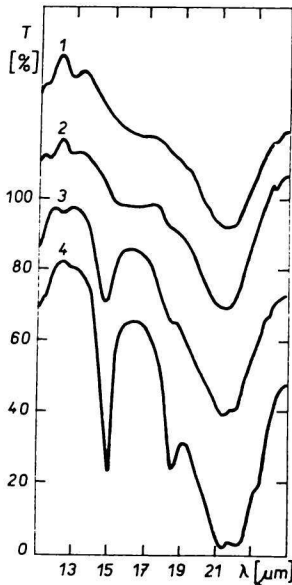


Abb. 1. Ultrarot-Spektren der Proben MgO/SiO_2 , bereitet bei verschiedenen Bedingungen des hydrothermischen Prozesses.

1. $M/S = 0,5$, 150°C, 6 Stdn.; 2. $M/S = 0,5$, 200°C, 24 Stdn.; 3. $M/S = 0,5$, 250°C, 48 Stdn.; 4. $M/S = 0,75$, 350°C, 24 Stdn.

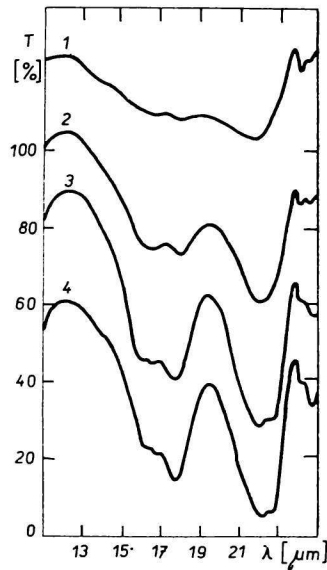


Abb. 2. Ultrarot-Spektren der Proben mit dem Molarverhältnis von $\text{MgO}/\text{SiO}_2 = 1,5$, bereitet bei verschiedenen Bedingungen des hydrothermischen Prozesses.

1. 150°C, 24 Stdn.; 2. 200°C, 24 Stdn.; 3. 250°C, 24 Stdn.; 4. 350°C, 24 Stdn.

tionsspektren zeigen eine allmähliche, aber ziemlich verspätete Entwicklung der einzelnen zum Talk gehörenden Banden. Banden von Serpentin, der laut Zusammensetzung der Ausgangssubstanzen ebenfalls allmählich gebildet wird, wurden nicht verzeichnet, so daß die Ultrarot-Absorptionsspektren nur Talk anzeigen.

Die Proben mit dem Molarverhältnis von $M/S = 1,5$, das dem Serpentin entspricht, im Autoklav bei 150°C erhitzt, zeigen nach 24 Stunden auf den DTA-Kurven endothermische Auslenkungen bei $100-250^{\circ}\text{C}$ und $400-750^{\circ}\text{C}$ sowie eine intensive exothermische Auslenkung bei 820°C . Die endothermischen Auslenkungen werden durch den Verlust des molekularen und des gebundenen Wassers verursacht, die exothermische Auslenkung wurde durch die Bildung des wasserfreien Magnesiumsilikats bewirkt. Ein Verlängern der Autoklavdauer auf 30 Tage hat das Verengen der zweiten Endotherme auf $500-750^{\circ}\text{C}$ zur Folge.

Das Ultrarot-Absorptionsspektrum der 24 Stunden im Autoklav erhitzten Probe (Abb. 2) zeigt eine breite Bande mit zwei schwachen Minima bei $16,6$ und $18,2 \mu\text{m}$ und einem dritten, intensiveren bei $21,8 \mu\text{m}$. Durch Anstieg der Temperatur auf 200°C wird eine Erhöhung der Intensität bei allen drei Banden erreicht. Bei 250°C erhöht sich die Intensität weiter und die Bande bei $22 \mu\text{m}$ teilt sich in 2 Maxima: bei $22,1$ und $22,7 \mu\text{m}$. Die zweite endothermische Auslenkung auf den DTA-Kurven wird verengt und intensiviert. Nach 48-stündigem Erhitzen bei 350°C enthält die Probe Serpentin mit vollkommen entwickelter Struktur. Das Ultrarot-Absorptionsspektrum zeigt nur eine geringe Intensitätserhöhung der einzelnen Banden. Die zweite Endotherme auf der DTA-Kurve wurde auf den Wert von $550-700^{\circ}\text{C}$ verengt.

Die Proben mit dem Molarverhältnis von $M/S = 2$ enthalten bei allen Temperaturen freies Magnesiumhydroxid. Die Ultrarot-Spektren, die die Absorptionsbanden von Serpentin aufweisen, zeigen, daß sich die Kristallisationsgeschwindigkeit in Gegenwart von Bruzit wesentlich verringert hat. Die DTA-Kurven zeigen ein ähnliches Bild.

Die gewonnenen Ergebnisse zeigen, daß mittels Ultrarot-Absorptionsspektroskopie drei Phasen unterschieden werden können. Die erste Phase entspricht der ersten Reaktionsstufe zwischen MgO und SiO_2 , ohne Rücksicht auf die Zusammensetzung der Ausgangsmischung, und wird auf dem Ultrarot-Absorptionsspektrum durch eine breite Absorptionsbande im Bereich von $11,4-24 \mu\text{m}$ mit einem Maximum bei $21,4 \mu\text{m}$ charakterisiert. Die zweite Phase wird durch eine schwache Bande bei $16,2 \mu\text{m}$, die der Talkbildung entspricht, und die dritte durch Banden bei $16,6$ und $18,2 \mu\text{m}$, die für Serpentin zuständig sind, charakterisiert. Aus dieser Grundverbindung bildet sich allmählich Serpentin, event., durch Reaktion mit weiterem SiO_2 , entsteht direkt Talk. Eine Zwischenstufe wurde nicht beobachtet. Die gewonnenen Ergebnisse ergänzen die Daten von Chi-Sun Yang [5], der versucht hatte die einzelnen Phasen mittels Elektronenmikroskopie zu unterscheiden.

Literatur

1. Bowen, N. L. und Tuttle, O. F., *Bull. Geol. Soc. Amer.* **60**, 430 (1948).
2. Jander, W. und Fett, R., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **242**, 145 (1939).
3. Carlson, E. T., Peppler, R. B. und Wells, L. S., *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **A51**, 179 (1953).
4. Balduzzi, F., Epprecht, W. und Niggli, F., *Schweiz. Mineral. Petr. Mitt.* **31**, 293 (1951).
5. Chi-Sun Yang, J., *J. Amer. Ceram. Soc.* **43**, 542 (1960).
6. Kalousek, G. L. und Mui, D., *J. Amer. Ceram. Soc.* **37**, 38 (1954).
7. Petrovič, J., *Chem. Zvesti* **23**, 515 (1969).

Übersetzt von T. Guttmannová