

ÜBER DIE THERMISCHE ZERSETZUNG VON ZINK- UND CADMIUMHEXAFLUROSILIKAT

S. FOLEK und K. KOWOL

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Gliwice, Polen

(Eingegangen am 13. Februar 1973; in revidierter Form den 28 Mai 1973)

The simultaneous dehydration and decomposition of zinc and cadmium fluorosilicates leads to the release of gaseous H_2O and SiF_4 , which form amorphous SiO_2 . The difference of the weight loss measured by thermogravimetry from the calculated value can be accounted for on the basis of the reaction mechanism given. The reaction of H_2O with SiF_4 affects the thermal dehydration and decomposition of the fluorosilicates studied, and complicated energy effects also occur.

Im Zuge von Versuchen mit Fluorosilikaten wurden auch differentialthermoanalytische Untersuchungen durchgeführt. Die Ergebnisse stimmten jedoch mit früheren Angaben nicht überein. Ostrovskaja und Amirova [1] erhielten eine DTA-Kurve auf der nur eine endotherme Spitze im Bereich von $107-280^\circ$ mit einem Maximum bei ungefähr 160° vorkam. Die DTA Kurven waren für die beiden Substanzen fast identisch. Die TG-Kurven verliefen aber unterschiedlich, was sich aufgrund der stöchiometrischen Zusammensetzung erklären läßt. Über ähnliche Ergebnisse berichteten Freemann und Hogan [2]. Die erhaltenen Daten lassen vermuten, daß der beobachtete Unterschied charakteristisch für die thermische Zersetzung von $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CdSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ist und tragen zur Klärung des Zersetzungsvorganges bei.

Experimenteller Teil

Die Thermoanalysen wurden mit dem "Derivatograph" der Firma MOM – Budapest durchgeführt. Zur Untersuchung wurde eine Einwaage von 1000 mg gegebener Substanz verwendet, die Empfindlichkeit war bei DTA 1/15, bei DTG 1/5, die durchschnittlichen Erhitzungsgeschwindigkeit betrug $3^\circ/\text{min}$. Die Proben wurden im weiteren auch röntgenographisch mit dem Diffraktometer TUR-M-61 untersucht. Verwendet wurden sowohl technische als auch chemisch reine Stoffe. Die kleinen Unterschiede in den Ergebnissen lassen sich auf kleine Differenzen im Gehalt an chemisch nicht gebundenem Wasser zurückführen. Um die auf der DTA-Kurve nicht genügend deutlich erscheinende Krümmung des steigenden Teils hervorzuheben, wurde eine graphische Differenzierung nach dem Vorschlag von Stoch und anderen [3, 4] vorgenommen. Dadurch läßt sich der Reaktions-

verlauf besser deuten. Man muß aber immer in Betracht ziehen, daß die DTA-Kurve infolge der Vielzahl der Komponenten, durch welche sie beeinflusst wird, nicht exakt ist. Ein Differenzieren der Kurve kann leicht zur Ausprägung nicht sehr bedeutender Einzelheiten, und dadurch zur falschen Auswertung der Kurve führen. Die hier beschriebene Eigenheit der DTA-Kurve wurde jedoch bei allen durchgeführten Untersuchungen in derselben Form und Größe beobachtet, weshalb wir die Anwendung der Differenzierung für berechtigt halten.

Diskussion

Die DTA-, DTG- und T-Kurven von kristallinem $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sind in Abb. 1 dargestellt. Eine große endotherme Spitze im Bereich von etwa 85 bis 270° mit einem Maximum bei 168° entspricht zugleich der Dehydratation und Zersetzung

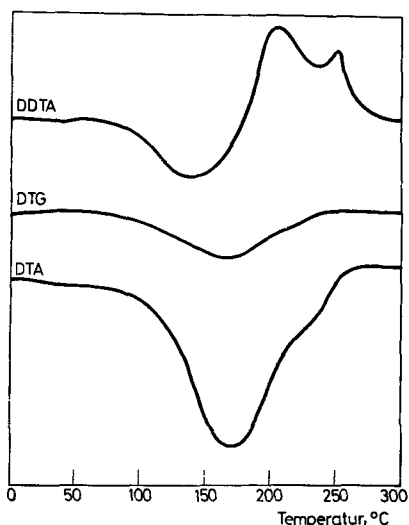


Abb. 1. DTA, DTG und DDTA Kurven von kristallinem $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

von ZnSiF_6 zu ZnF_2 . Diese Spitze ist asymmetrisch. Sein Formindex beträgt fast 0.5.

Wie auf den DTA-Kurven in Abb. 1 zu sehen ist, haben die steigenden Abschnitte der Kurven eine Krümmung bei ungefähr halber Höhe. Um die Lage deutlicher zu machen, haben wir durch Differenzierung der DTA-Kurve festgestellt, daß diese Anomalie durch ein Minimum bei 235° erklärt werden kann.

Auch die TG-Kurve zeigte bei dieser Temperatur eine Abweichung vom normalen einstufigen Verlauf wie dies in den DTG-Kurven in Abb. 1 und 2 zu sehen ist.

Als Ergänzung der Thermoanalysen wurde jede Probe vor und nach der thermischen Behandlung sowie auch nach Erhitzen auf $\sim 235^\circ$, röntgenographisch

untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen gaben jedoch keinen Anhaltspunkt zur Annahme, daß sich während der thermischen Zersetzung eine metastabile Zwischenphase bildet.

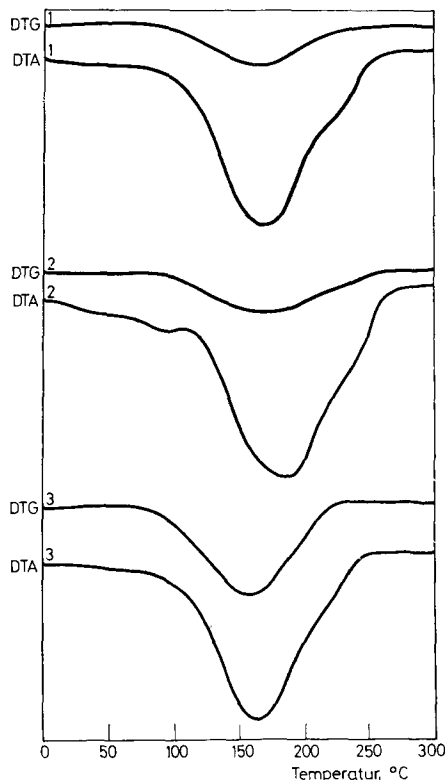
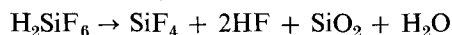
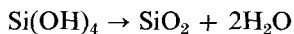
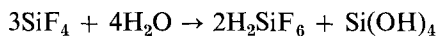
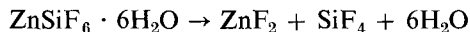


Abb. 2. DTA und DTG Kurven von: 1, $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (chemisch rein); 2, $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (technisch); 3, $\text{CdSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (chemisch rein)

Die Krümmungen der DTA-Kurven lassen sich wie folgt erklären: Während der endothermen Reaktion werden SiF_4 und Wasserdampf gleichzeitig abgespalten. Bei höheren Temperaturen reagieren diese zwei Verbindungen miteinander unter Bildung von H_2SiF_6 , HF und $\text{Si}(\text{OH})_4$. Bei weiterer Temperaturerhöhung wird SiO_2 nach folgenden Gleichungen abgeschieden [1, 5]:



Um zu beweisen, daß der geschilderte Vorgang wirklich stattfindet, wurden die Endprodukte nach der thermischen Behandlung chemisch und mikroskopisch geprüft. Die chemische Analyse stellte in allen Fällen einen Bestand von 6–8% SiO_2 im Material fest, wobei SiO_2 nach der Methode von Spielhaczek durch Verschmelzen der Probe mit Kaliumbisulfat und Borax bestimmt wurde [6].

Dieser Wert ist übereinstimmend mit der Differenz zwischen dem berechneten und ermittelten Gewichtsverlust. Die experimentell erhaltenen Gewichtsverluste waren um 1.23%–3.93% (Mittel 2.39%) geringer als der berechnete Wert. Mikroskopisch konnten neben gut ausgebildeten ZnF_2 -Kristallen auch kleine isotropische Körper beobachtet werden.

Diese Körper traten vorwiegend auf den Kristalloberflächen auf. Da die Röntgenanalyse keine dem SiO_2 entsprechende Kristallform auffand, ist zu vermuten, daß SiO_2 in amorphem Zustand vorkommt. Wegen der großen Ähnlichkeit von $\text{ZnSiF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CdSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, worüber schon früher berichtet wurde [2], führten wir auch eine Untersuchung der letzten Verbindung durch. Auch hier trat der oben beschriebene Mechanismus auf. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 2 dargestellt.

Literatur

1. T. V. OSTROVSKAJA und S. A. AMIROVA, *Chim. I. Chim. Techn.*, 4 (1967) 371.
2. E. S. FREEMAN und V. D. HOGAN, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 2337.
3. L. STOCH, *Prace Mineral., PAN* nr 7 (1967) 35.
4. D. SCHULTZE, *Differentialthermoanalyse*, Berlin, 1969.
5. "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie", Bd. Si 15 1959, S. 629.
6. M. STRUSZYNSKI, *Analiza ilosciowa i techniczna, Quantitative und technische Analyse*, Warszawa, 1948., 266.