

Beitrag zur Kenntnis des Systems $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ I.

Von

Branko S. Brčić.

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Ljubljana.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 18. November 1953.)

Es wird das System starr-starr $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ behandelt. Die SiO_2 -Komponente wird bei dieser Synthese unverändert belassen. Als Ausgangsmaterial für das CaO wird $\text{Ca}(\text{OH})_2$ verwendet und seine Aktivität durch Zusatz von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ erhöht. Der Einfluß der Ofentemperatur, der Rohrlänge sowie der Zusammensetzung und Vorpressung der Mischung der Ausgangsmaterialien wird untersucht. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ wird fallweise durch NaCN , KJO_3 bzw. LiNO_3 ersetzt. Nach den gleichen Prinzipien wird ein Feldspataufschluß durchgeführt. Alle diese Versuche zeigen, daß $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 und $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Zusätze eine raschere Umsetzung bei niederen Temperaturen ermöglichen.

Wie bekannt, war im Reaktionstyp starr-starr das System $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ bereits Gegenstand umfangreicher Studien¹. Dabei wurde als CaO -Komponente stets entweder das Oxyd oder das Kalziumkarbonat verwendet, dessen P_{CO_2} im Temperaturintervall 550 bis 897° C von 0,03 bis 760 mm Hg wächst. Im Gemenge mit SiO_2 zerfällt das Karbonat rascher, ohne chemische Einwirkung seitens SiO_2 ². Es handelt sich also um eine Erscheinung, wie sie uns bereits aus anderen gründlich bearbeiteten Systemen bekannt ist³. Allgemein wird angenommen (*Turner*

¹ *J. A. Hedvall*, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe, S. 202ff. und dort zitierte Literatur. Leipzig: Barth. 1938. — *G. F. Hüttig* im Handbuch der Katalyse, Bd. VI, S. 318ff. (besonders 449) und dort zitierte Literatur. Wien: Springer-Verlag. 1943.

² *W. Maskäll*, *G. H. Whiting* und *W. E. S. Turner*, Trans. Sos. Glass. Techn. 16, 94 (1932) und auch *J. E. Stanworth*, ebenda 21, 155 (1937).

³ *H. Kittel* und *G. F. Hüttig*, Z. anorg. Chem. 219, 256 (1934). — Siehe auch *G. F. Hüttig*, l. c., Anm. 1, S. 555.

und Mitarbeiter, *Hild* und *Trömel*), daß ein im System aus dem Karbonat entstandenes CaO eine größere Reaktivität zeigt als ein reines CaO-Präparat⁴. Als SiO₂-Komponente wird üblicherweise kristallinischer Quarz verwendet (seltener Tridymit oder Cristobalit), hie und da aber auch das gefällte Oxyd, welches nach *Hild* und *Trömel* bedeutend rascher reagiert. Als niedrigste Temperatur, bei welcher aus der Löslichkeit des verwendeten SiO₂ in 2%iger HCl auf die Entstehung des Silikates geschlossen werden kann, führen *Turner* und seine Mitarbeiter zirka 600° C an. Im Intervall bis 800° C beträgt die Löslichkeit des SiO₂ einige Prozente, wogegen bei 1100° C bereits zirka 20% erreicht werden.

Um die Synthese des Kalziumsilikates bei möglichst niedriger Temperatur durchzuführen, bemühte ich mich — unter Benützung der Literaturangaben⁵ — beide Komponenten (CaO + SiO₂) in soweit als möglich aktivem Zustande als Ausgangsmaterial heranzuziehen. Bei der SiO₂-Komponente war wohl nicht viel Neues zu suchen. Ich entschloß mich mit natürlichem t-Quarz bei seinem Umwandlungspunkt 575° C zu arbeiten, wobei sich das Oxyd — nach *Hedvall*⁶ — durch eine erhöhte Reaktivität auszeichnen mußte. Um so interessanter war die CaO-Komponente. Vom aus Hydroxyd hergestellten CaO war ja keine besondere Aktivität zu erwarten⁷, immerhin war die Feststellung

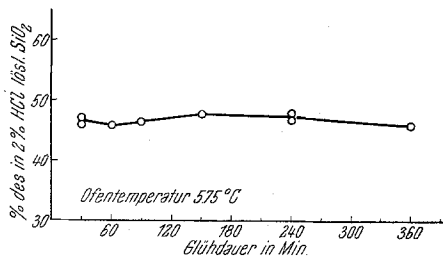


Abb. 1. Der Verlauf der Silikatsynthese bei der Zusammensetzung SiO₂ + Ca(OH)₂ + 0,1 Ca(NO₃)₂.

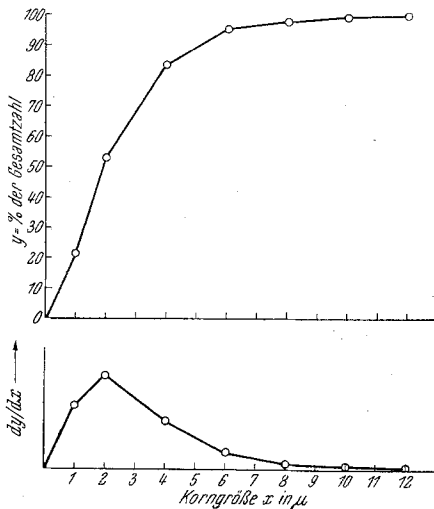


Abb. 2. Korngrößenverteilung des Siliziumdioxids.

⁴ *K. Hild* und *G. Trömel*, *Z. anorg. Chem.* **215**, 333 (1933) und *W. E. S. Turner*, *l. c.*, Anm. 2.

⁵ *l. c.*, Anm. 1.

⁶ *J. A. Hedvall* im *Handbuch der Katalyse*, Bd. VI. S. 600 ff. Wien: Springer-Verlag. 1943. — *G. F. Hüttig*, *ebenda*, S. 374.

⁷ *G. F. Hüttig* und *A. Arbes*, 28. Mittlg., *Z. anorg. Chem.* **191**, 164 (1930); auch *l. c.*, Anm. 1, S. 506.

*Feitknechts*⁸ über die Unterschiede der Eigenschaften von topochemisch entstandenen Kalziumoxyden, welche bei gleichen Bedingungen durch Glühen aus Karbonat, Oxalat, Hydroxyd oder Nitrat entstehen, interessant.

Wie aus den im folgenden angeführten Versuchen ersichtlich ist, erhält man beim Arbeiten mit einem Gemenge im Verhältnis $\text{SiO}_2 + 2 \text{Ca}(\text{OH})_2 + 0,2 \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und nach $\frac{1}{2}$ - bis 1stündigem Glühen eine Umsetzung von mehr als 80% der Oxyde in einem Gemenge von Di- und Trikalziumsilikat. Wir wählten ein solches Verhältnis der Oxyde, weil es, bei Vernachlässigung des Zusatzes von $0,2 \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, dem Mengen-

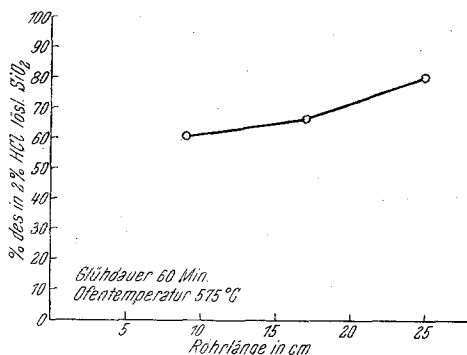


Abb. 3. Einfluß der Rohrlänge auf die Entstehung von in 2%iger HCl löslichem SiO_2 .

verhältnis entspricht, welches Dikalziumsilikat geben sollte. Dieses Produkt entsteht nach *Jander*⁹ stets als erstes bei der Umsetzung im System $\text{SiO}_2 + \text{CaO}$ ohne Rücksicht auf die molaren Beziehungen der Oxyde. Das Arbeiten mit einem Gemenge im Verhältnis $\text{SiO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + 0,1 \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ergab auch nach 6stündigem Glühen nicht mehr als 46 bis 47% in 2%-iger HCl lösliches SiO_2 (Abbildung 1¹⁰).

Die verwendeten Chemikalien wurden, soweit sie nicht puriss. p. a. waren, vorher analysiert¹¹. Röntgenographisch wurde festgestellt, daß $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kristallinisch und der Quarz als Tieftemperaturmodifikation anzusehen war. Mit Ausnahme des Quarzes waren alle verwendeten Komponenten äußerst fein dispergiert. Der Quarz wurde einer intensiven Naßmahlung unterzogen. Mit Rücksicht auf die Wichtigkeit der Teilchengröße auf die Umsetzungsgeschwindigkeit bei der Reaktion im heterogenen System¹² wurde deren Dispersitätsgrad mikroskopisch festgelegt (Abb. 2).

Die Komponenten wurden im gegebenen Verhältnis in CO_2 -freier Luft je $\frac{1}{2}$ Std. in der Reibschale gemischt. Das Gemenge (2 bis 3 g) wurde sowohl

⁸ *W. Feitknecht* nach *H. Remy*, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Bd. II, S. 726. Leipzig: Blecker & Erler. 1942.

⁹ *W. Jander* und *E. Hoffmann*, Z. anorg. Chem. 218, 211 (1934). — *W. Jander*, Angew. Chem. 47, 335 (1934).

¹⁰ Die Angaben für diese und alle folgenden Abbildungen wurden der Diplomarbeit *M. Pleničar* entnommen.

¹¹ Der verwendete Quarz aus dem Bergwerk Novo mesto enthält nach der Naßmahlung die folgenden Verunreinigungen: Glühverlust 0,16%, R_2O_3 0,25%, davon Fe_2O_3 0,12%, CaO 0,20%, MgO Spuren. Das Kalziumhydroxyd Merck enthält: CO_2 0,58%, SiO_2 0,20%, R_2O_3 0,17%, MgO 0,69%, SO_3 0,12%, Cl Spuren.

in Pulverform als auch in gepreßten Zylindern (\varnothing 3 mm, Höhe 3 bis 5 mm) in einseitig geschlossenen Glas- oder Porzellanröhren gegläht. (Nur beim Durchblasen gereinigter trockener Luft wurden offene Röhre benutzt.) Die Röhren wurden in den kalten Muffelöfen eingelegt und nach Erreichung von 575° C (gewöhnlich 20 bis 30 Min.) bei dieser Temp. weiter gegläht. Die Röhre wurden noch heiß dem Ofen entnommen und entleert. Die gewonnenen Produkte wurden bis zur Analyse im Exsikkator aufbewahrt.

Beim Arbeiten mit dem Gemenge der Zusammensetzung 9 (siehe Tabelle 1) begann die Entwicklung von Stickstoffoxyden bereits bei zirka 450° C. Es konnte im Schmelzmikroskop beobachtet werden, daß handgepreßte Pastillen derselben Zusammensetzung bereits bei 400° C zu „atmen“ begannen, was normalerweise als Zeichen des Reaktionseinsatzes zu betrachten wäre.

Aus Mangel an Reagenzien wurde anfangs bei der Analyse des Glühproduktes nur der Gehalt an SiO₂ festgelegt, welcher in 2%iger HCl löslich war. Die Probe wurde gut vermahlen (ohne Rückstand auf Sieb 10000 Maschen/cm²), davon 0,5 bis 0,8 g mit 400 ml 2%iger HCl begossen und 10 Min. gekocht. Darauf wurde die Suspension filtriert (Schleicher & Schüll-Blauband) und im unlöslichen Teil sowie im Filtrat nach bekanntem Verfahren der SiO₂-Gehalt ermittelt. Ebenso wurde das geglähte Quarzpulver untersucht.

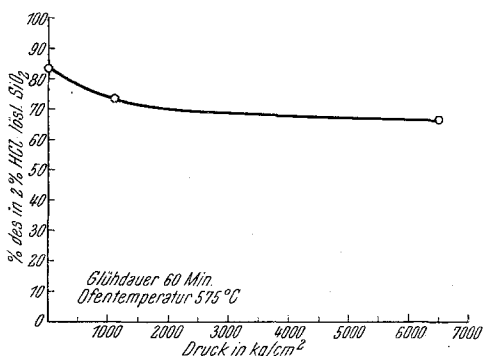


Abb. 4. Der Einfluß der Vorpressung auf den Anfall von in 2%iger HCl löslichem SiO₂.

Bei späteren Totalanalysen wurde der Anteil an Kalziumoxyd, welcher nicht in Reaktion trat, nach *B. Franke*¹³ bestimmt, wogegen die weitere Analyse nach *Jander-Hoffmann*¹⁴ ausgeführt wurde. Die Analyse des unter obigen Bedingungen einem Istd. Glühen unterworfenen Produktes ergab, daß vor allem Di- und Trikalziumsilikat im Verhältnis von zirka 1:2 entstanden sind. Außerdem waren im Glühprodukt die Verunreinigungen der verwendeten Komponenten und Spuren von nicht reagierendem Nitrat bzw. Nitrit vorhanden (mit Diphenylamin mit 0,003% NO₂-Ion bestimmt). Die Menge des bei mehreren Synthesen freigebliebenen CaO bewegte sich in den Grenzen von 4 bis 5%, die des SiO₂ von 5 bis 5,5%. Der Glühverlust bei 900° betrug 2,5%.

Die *Debye-Scherrer*-Röntgenanalyse des Glühproduktes zeigt laut Befund des physikalischen Institutes der Slov. Akademie f. W. u. K. vor allem Linien des α -Dikalziumsilikats (dabei sind nicht die Angaben *Trömels*¹⁵ berücksichtigt).

¹² *W. Jander*, Z. anorg. Chem. **163**, 1 (1927). — *N. A. Toropov, A. M. Ginstling* und *I. G. Luginina*, Doklady Akademii Nauk SSSR (N. S.) **84**, 293 (1952).

¹³ *B. Franke*, Z. anorg. Chem. **247**, 180 (1941).

¹⁴ *W. Jander* und *E. Hoffmann*, Angew. Chem. **46**, 76 (1933).

¹⁵ *G. Trömel* und *H. Möller*, Zement-Kalk-Gips **5**, 235 (1952).

Als Vorversuche (Angaben laut Diplomarbeit V. Kosi) (Tabelle 1) wurden Versuche mit handgepreßten, 6 Stdn. bei 575 ± 6 bzw. $\pm 11^\circ \text{C}$ geglühten Pastillen der angeführten Gemenge mit nachstehendem Resultat ausgeführt:

Tabelle 1.

| Nr. | Zusammensetzung des Gemenges | Glühtemp. $^\circ \text{C}$ | % des in 2% HCl löslichen SiO_2 |
|-----|--|--------------------------------|--|
| 1 | $\text{SiO}_2 + 2 \text{CaO}$ | 575 ± 11 | 0,8 |
| 2 | $\text{SiO}_2 + 2 \text{Ca(OH)}_2$ | 575 ± 11 | 4,3 |
| 3 | $\text{SiO}_2 + 2 \text{Ca(NO}_3)_2$ | 575 ± 6 | 39,5 |
| 4 | $\text{SiO}_2 + 2 \text{Ca(OH)}_2 + 0,1 \text{Fe}_2\text{O}_3$ | 575 ± 11 | 3,9 |
| 5 | $\text{SiO}_2 + 2 \text{Ca(OH)}_2 + 0,2 \text{Fe(NO}_3)_2$ | 575 ± 11 | 16,6 |
| 6 | $\text{SiO}_2 + 2 \text{Ca(NO}_3)_2 + 0,1 \text{Fe}_2\text{O}_3$ | 575 ± 6 | 35,5 |
| 9 | $\text{SiO}_2 + 2 \text{Ca(OH)}_2 + 0,2 \text{Ca(NO}_3)_2$ | 575 ± 6 | 77,5 |

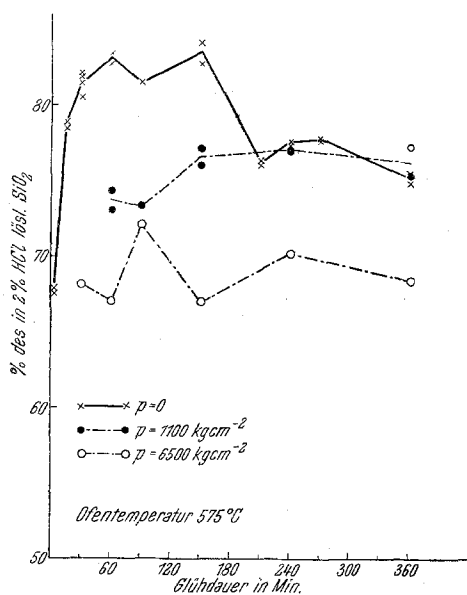


Abb. 5. Einfluß der Vorpressung und Glühdauer auf den Anfall von in 2%iger HCl löslichem SiO_2 .

Gemenge der Zusammensetzung 9 (Tabelle 1) verwendet, die Rohre wurden 16 cm tief in den Ofen eingelegt. Beim Versuch (Abb. 4) hatten alle Rohre eine Länge von 25 cm.

Vergleicht man die beim Glühen des Gemenges 9 in 25 cm langen

Vor dem Versuch 9 wurden noch die Versuche 7 und 8 derselben Zusammensetzung wie Nr. 3 bei 700 und 900° unter sonst gleichen Bedingungen ausgeführt. Der Prozentsatz an gebundenem SiO_2 betrug dabei 50 bzw. 53% .

Wie bekannt¹⁶, stellt die Zersetzung einer Substanz der Type $\text{AB}_{\text{starr}} \rightarrow \text{A}_{\text{starr}} + \text{B}_{\text{gasförmig}}$ eine Aufeinanderfolge vieler Einzelvorgänge dar. Weil in unserem Fall beide Verbindungen, welche die CaO -Komponente liefern, dieser Type angehören, untersuchten wir wenigstens grundsätzlich den Einfluß der Länge der Reaktionsröhre (Abb. 3) sowie des vorangegangenen Pressens der Substanz (Abb. 4) auf unsere Synthese.

Bei allen Versuchen wurde das

¹⁶ G. F. Hüttig, l. c., Anm. 1, S. 502, und die dort zitierte Literatur.

¹⁷ L. c., Anm. 1.

Röhren erzielten Resultate (Versuch Nr. 12) mit jenen in der angeführten Literatur veröffentlichten¹⁷, so bemerkt man, daß in unserem Falle eine weitaus vollkommene Umsetzung stattfand. Um uns zumindest im groben über die Beständigkeit der Zwischenzustände zu orientieren, welche stets bei der Reaktion aktiver Komponenten entstehen, untersuchten wir den Einfluß des vorangegangenen Pressens der Substanz auf die anfallende Menge von in 2%iger HCl löslichem SiO₂, sowie eventuelle Unterschiede bei längerer Glühdauer. (Bei gleichbleibenden übrigen Bedingungen wie nach Versuch 12.) Die Angaben in Abb. 5 weisen auf eine relative Beständigkeit der erzielten Produkte hin, regen aber auch zu weiteren Untersuchungen über den Verlauf der Synthese und der Zwischenzustände an.

Den Einfluß der Vorpressung untersuchten wir auch am Gemenge 2 (Tabelle 1). Das gepulverte Gemenge wurde in 25 cm lange Röhren eingeschüttet und 60 bzw. 90 Min. bei einer Temp. von $575 \pm 6^\circ \text{C}$ geglüht. Der Anteil an gebundenem SiO₂ betrug im ersten Falle 16,3%, im zweiten 13,2%. Ein Versuch im Verhältnis SiO₂ + 2,2 Ca(OH)₂ ergab eine etwas kleinere Ausbeute.

Fallweise wird noch die verteilte These hervorgehoben, derzufolge es für eine Umsetzung notwendig ist, daß sich wenigstens eine Komponente im geschmolzenen oder aufgelösten Zustand befindet. Demgemäß wiederholten wir unsere Versuche (Bedingungen 12) derart, daß wir das Ca(NO₃)₂ durch eine Substanz ersetzten, welche zwar ungefähr den gleichen Schmelzpunkt aufweist, sich jedoch bei den Versuchsbedingungen nicht zersetzt. Obwohl die Verbindungen KJO₃ und NaCN nach den Literaturangaben¹⁸ bei Schmelztemp. als beständig angeführt werden, zeigten sie bei unserem Gemenge schwache Zersetzungserscheinungen

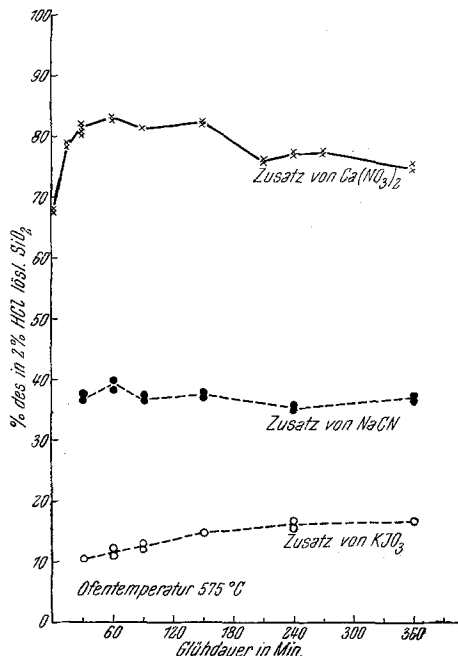


Abb. 6. Einfluß der schmelzbaren, nahezu unzersetzbaren Komponente auf den Verlauf der Synthese.

¹⁸ J. D'Ans und E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, S. 235 und 246. Berlin: Springer-Verlag. 1943.

(Cyanid stärker als Jodat). Der Synthesenverlauf bei deren Anwesenheit ist aus der Abb. 6 ersichtlich.

Bei der gleichen Synthese ersetzten wir $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ mit der äquimolaren Menge LiNO_3 , welches unter den gegebenen Bedingungen analog zerfällt, und erzielten damit eine 74%ige Umsetzung. Bei Verwendung von kristallisiertem Cu-Nitrat wurden nur 48,2% umgesetzt. Sein Verhalten entsprach nicht jenem der übrigen angeführten Salze.

Nach demselben Grundsatz verfahren wir beim Aufschluß von Feldspat zur Gewinnung von wasserlöslichen K- und in verd. HCl löslichen Al-Verbindungen. Auch dabei konnten wir eine unverhältnismäßig höhere Reaktivität des aus dem Hydroxyd gewonnenen CaO bemerken, falls im gegebenen Verhältnis (0,1 Mol, noch nicht als optimal festgelegt) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 oder $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ beigemischt und bei Zersetzungstemperaturen dieser Salze, somit bei 575, 800, bzw. unter 1000°C gearbeitet wird. Deshalb meinen wir, daß durch Zusatz eines solchen Salzes und bei Anwendung seiner spezifischen Zersetzungstemp. ein besonders aktiver Zustand geschaffen wird, welcher eine rasche Umsetzung bei niedriger Temperatur ermöglicht.