

UNTERSUCHUNG DER BEI HOCHTEMPERATUR-FESTKÖRPERREAKTIONEN VON KALIUMKARBONAT UND VERSCHIEDENEN OXIDEN ENTSTEHENDEN PRODUKTE MITTELS INFRAROT-SPEKTROSKOPIE*

Von

K. ERŐSS-KISS, S. GÁL, M. SZERÉNYI** und E. PUNGOR

Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie, Technische Universität Budapest

Eingegangen am 9. Juli, 1975

Die vorliegende Arbeit ist ein Teil unserer komplexen Forschungsarbeit »Untersuchung der Reaktionen von Alkalikarbonaten und verschiedenen Oxiden in fester Phase und in Schmelzphase« und ergänzt die früher mit derivatographischen und röntgendiffraktometrischen Methoden (1–8) erhaltenen Ergebnisse durch infrarot-spektroskopische Untersuchungen.

In der vorliegenden Arbeit wurden die beim Kaliumkarbonatausschluß erhaltenen Produkte verschiedener Oxide untersucht. Ziel des Studiums dieser Reaktionen war vom theoretischen Gesichtspunkt aus die Untersuchung des Reaktionsmechanismus und der Reaktionskinetik, vom analytischen und industriellen Gesichtspunkt aus dagegen die Kontrolle des Aufschlußgrades.

Im Laufe der Arbeit wurden Gemische von Kaliumkarbonat mit Bortrioxid, β -Siliciumdioxid, α - und β -Eisenoxid sowie α - und γ -Aluminiumoxid im Verhältnis 1 : 1, 2 : 1 und 4 : 1 nach der im wasserfreien Medium und im Temperaturintervall bis 1000 °C verlaufenden Aufschlußreaktion untersucht. Ziel unserer Untersuchungen war das Studium der zwischen Kaliumkarbonat und Oxiden unterschiedlicher Säurestärke verlaufenden Reaktion, wobei auf die Frage eine Antwort gesucht wurde, ob ein quantitativer Verlauf der Reaktion durch Veränderung des Verhältnisses von Aufschlußmittel und aufzuschließender Substanz zu erreichen ist.

Diese Säure-Basen-Reaktionen bei sehr hohen Temperaturen verlaufen ohne Änderung der Oxydationszahl, und es verändern sich im Verlaufe des Prozesses lediglich die Koordinationsverhältnisse der Atome oder Ionen. Die mit den Reaktionen einhergehenden Energie- und Gewichtsveränderungen wurden derivatographisch, die Endprodukte der Reaktionen röntgendiffraktometrisch und infrarot-spektroskopisch untersucht. Über die letzte Methode wird in dieser Arbeit berichtet.

In der Schmelze des Aufschlußmittels, des Kaliumkarbonats, finden wir Kaliumionen und Karbonationen, das heißt, sauerstoffhaltige Anionen mit hoher Sauerstoffanionen-Aktivität. Die Zusammensetzung der nach dem

* Herrn Prof. Dr. G. Schay zum 75. Geburtstag gewidmet.

** Forschungsinstitut für Fernmeldewesen.

Aufschluß untersuchten Proben hängt einerseits von der Säurestärke des aufzuschließenden Oxids, andererseits vom Mischungsverhältnis des Aufschlußmittels und der aufzuschließenden Substanz ab.

Versuchsergebnisse und ihre Bewertung

Zu den Messungen wurden bei 300 °C getrocknetes Kaliumkarbonat und Oxide mit Korngrößen unter 0,045 mm verwendet. Die untersuchten Oxide traten nach den derivatographischen und röntgendiffraktometrischen Untersuchungen bis 1000 °C in unterschiedlichem Masse mit dem Kaliumkarbonat in Reaktion. Die Reaktionen begannen bereits in fester Phase, die Reaktionsgeschwindigkeit stieg aber sprunghaft bei Umwandlung der Kristallmodifikation bzw. beim Schmelzen der Oxide und des Kaliumkarbonates an.

Die Kaliumkarbonataufschluß-Produkte der verschiedenen Oxide sind die dem bis 1000 °C aufgeheizten Derivatograph nach der Aufnahme entnommenen Proben. Diese wurden nach der Kaliumbromidpastillen-Technik weiter aufgearbeitet. 2 mg der Probe wurden mit 1 g KBr vermischt und anschließend unter einem Druck von 250 atü zu einer Pastille verpreßt. Von den Pastillen wurden Aufnahmen mit dem Infrarot-Spektrophotometer Zeiss UR-10 unter den folgenden Versuchsbedingungen angefertigt:

Spaltprogramm: 4
Registriereschwindigkeit: 50 cm⁻¹/min
Schreibzeit f. Vollausschlag: 50 sec
Spektrenmaßstab: 12 mm/100 cm⁻¹
Verstärkung: 7,0
Bandbreite: 2
Zeitkonstante: 2

1. Die Reaktion von Kaliumkarbonat und Bortrioxid

Die aufzuschließende Substanz war wasserfreies, glasartiges Bortrioxid. Nach den derivatographischen Aufnahmen setzt die Aufschlußreaktion schon in fester Phase ein und verläuft nach dem Schmelzen des Bortrioxids bei über 400 °C mit erhöhter Geschwindigkeit. Das Kaliumkarbonat verliert bei etwa 850 °C unter Kohlendioxidentwicklung an Gewicht, wobei Kaliumoxid zurückbleibt, das in Kalium- und Sauerstoffionen dissoziiert. Diese Reaktion macht das Kaliumkarbonat geeignet für den Aufschluß von verschiedenen in Wasser und Säuren unlöslichen Oxiden.

In Abbildung 1 sind die Spektren der Kaliumkarbonataufschluß-Produkte des Bortrioxids für verschiedene Mischungsverhältnisse sowie die von Kaliumkarbonat, Bortrioxid, Kaliummetaborat und Kaliumorthoborat

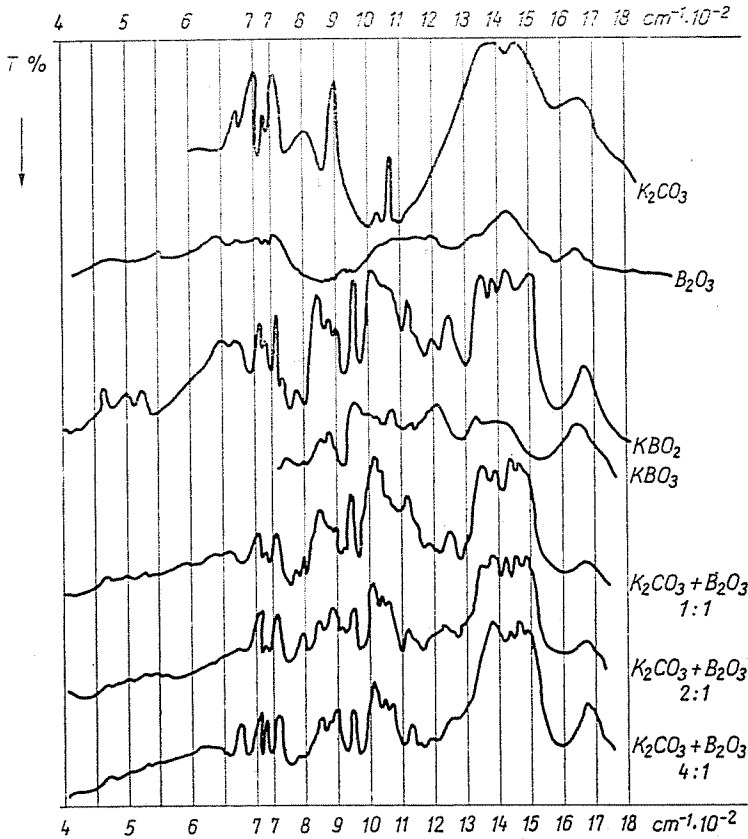


Abb. 1. Aufschlußprodukte des Bortrioxids

wiedergegeben. Die Identifizierung der Aufschlußprodukte wurde mit Hilfe der letztgenannten Vergleichsspektren vorgenommen. (Bemerkung: das Spektrum des Kaliumorthoborats wurde mit einem anderen Gerät aufgenommen.)

Beim Mischungsverhältnis 1 : 1 wird nach dem Aufschluß ein Spektrum erhalten, das mit dem des Kaliummetaborats übereinstimmt, der Aufschluß verläuft also quantitativ bis zur Bildung des Metaborats, was auch die derivatographischen und röntgendiffraktometrischen Aufnahmen ergeben haben.

Bei Mischungsverhältnissen von 2 : 1 und 4 : 1 verändern sich die Spektren und aus der Analyse der Banden kann folgendes festgestellt werden: der Aufschluß geht nach der Bildung des Metaborats bis zur Bildung von Orthoborat weiter und im Produkt kommt auch das im Überschuß vorliegende, nicht umgesetzte Kaliumkarbonat vor. Darauf lassen die folgenden Banden- und Bandenkonturveränderungen schließen:

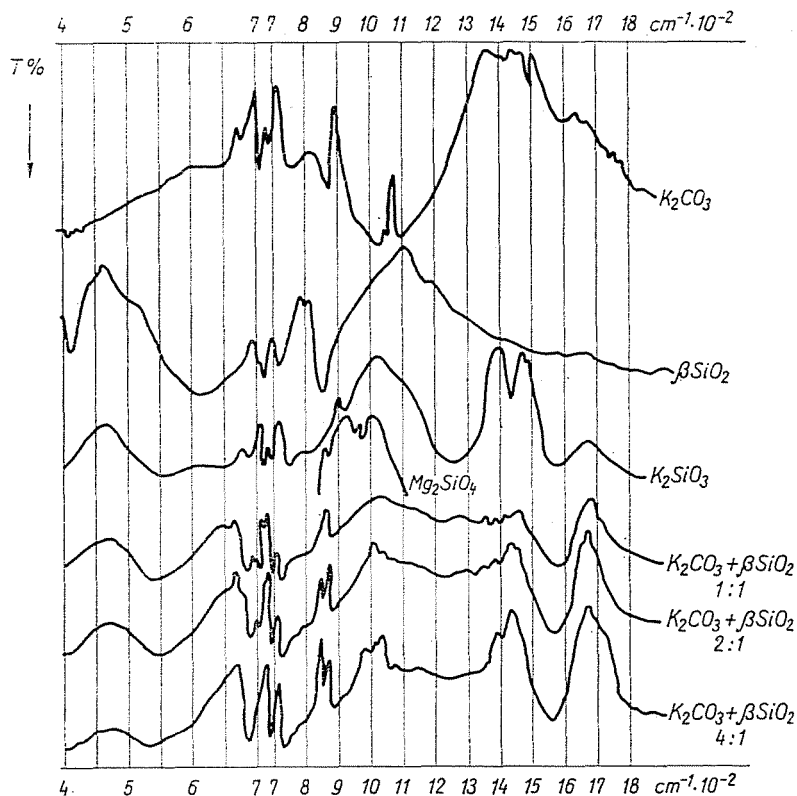
Das Intensitätsverhältnis der von $800-900\text{ cm}^{-1}$ auftretenden Banden

verändert sich. Beim Metaborat und beim Mischungsverhältnis 1 : 1 ist die Bande bei 840 cm^{-1} intensiver, beim Orthoborat und bei den Mischungsverhältnissen 2 : 1 und 4 : 1 die bei 890 cm^{-1} . Daß die zwei Komponenten zugleich zugegen sind, wird außer durch derivatographische und röntgen-diffraktometrische Ergebnisse auch dadurch bewiesen, daß die Bandenkontur dieses Intervalls aus drei Teilmaxima besteht, die des reinen Orthoborats aber nur aus zwei und die des Metaborats dagegen aus drei. Die Bande bei 890 cm^{-1} ist aber, im Vergleich zu der bei 840 cm^{-1} , intensiver als beim reinen Kaliumorthoborat. Diese Erscheinung ist mit der Absorption des nicht umgesetzten Kaliumkarbonates zu erklären.

Im Intervall von $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ zeigt wiederum eine Veränderung der Bandenkontur und des Intensitätsverhältnisses das Vorliegen der Orthokomponente und von nicht umgesetztem Kaliumkarbonat an. Beim Kaliummetaborat und beim Mischungsverhältnis 1 : 1 besteht die Bandenkontur aus einem Teilmaximum (1020 cm^{-1}) und einer Schulter (1060 cm^{-1}). Das Teilmaximum bei 1020 cm^{-1} ist wesentlich intensiver als die Schulter. Bei den Mischungsverhältnissen 2 : 1 und 4 : 1 wird die Bandenkontur dreigliedrig, da das nicht umgesetzte Kaliumkarbonat ein neues Teilmaximum bei 1070 cm^{-1} gibt. Diese letzte Annahme wird auch dadurch unterstützt, daß dieses Teilmaximum beim Mischungsverhältnis 4 : 1 intensiver als beim Mischungsverhältnis 2 : 1 ist.

Innerhalb der Bandenkontur verändert sich das Intensitätsverhältnis so, daß die Intensität des Teilmaximums bei 1020 cm^{-1} abnimmt. Dies tritt infolge des Auftretens des Ortho-Produktes ein, da im Spektrum des reinen Kaliumorthoborats das Teilmaximum bei 1060 cm^{-1} intensiver ist.

Die gleiche Annahme bestätigt auch, daß bei 1120 cm^{-1} im Spektrum des Meta-Produktes und in dem vom Mischungsverhältnis 1 : 1 eine intensive, im Spektrum des Ortho-Produktes und in den Spektren der Produkte mit Mischungsverhältnissen 2 : 1 und 4 : 1 eine weniger intensive Bande auftritt. Weiterhin sind im Spektrum des Meta-Produktes und des Produktes des 1 : 1-Gemisches zwei Banden bei 1200 und 1250 cm^{-1} zu beobachten und im Spektrum des Ortho-Produktes eine breite Bande. Bei den Mischungsverhältnissen 2 : 1 und 4 : 1 wird das in diesem Bereich auftretende ursprüngliche Doppelmaximum mit dem Ansteigen der Menge an Ortho-Komponente verwaschener. Wenn schließlich die Intensitäten der zwischen 1300 und 1500 cm^{-1} auftretenden Banden mit den Intensitäten aller anderen Banden verglichen werden, so ist festzustellen, daß bei der Meta-Komponente und bei dem Aufschlußprodukt mit dem Mischungsverhältnis 1 : 1 kein Unterschied besteht, während die Intensitäten in diesem Bereich bei den Produkten mit dem Mischungsverhältnis 2 : 1 und 4 : 1 mit steigender Menge an nicht umgesetztem Kaliumkarbonat größer werden, da nämlich in diesem Intervall die intensivsten Banden des Kaliumkarbonates auftreten.

Abb. 2. Aufschlußprodukte des β -Siliciumdioxids

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, daß bei der Aufschlußreaktion eines Gemisches von Kaliumkarbonat und Bortrioxid im Verhältnis 1 : 1 quantitativ Metaborat gebildet wird, was außer durch Spektrenvergleich auch dadurch bewiesen wird, daß keine Banden von nicht umgesetztem Bortrioxid im Spektrum des 1 : 1-Gemisches vorzufinden sind.

Mit dem Überschuß an Kaliumkarbonat bei den Mischungsverhältnissen 2 : 1 und 4 : 1 entsteht neben Kaliummetaborat auch Kaliumorthoborat und das Produkt enthält außerdem noch unumgesetztes Kaliumkarbonat.

2. Die Reaktion von Kaliumkarbonat und β -Siliciumdioxid

Zur Untersuchung der Reaktion wurde natürlicher β -Quarz verwendet, der nach Pulverisierung solange mit konzentrierter Salzsäure gekocht wurde, bis die Lösung farblos blieb. Die mit destilliertem Wasser ausgewaschene, getrocknete und durchgeseigte Substanz wurde mit Kaliumkarbonat zur Reaktion gebracht.

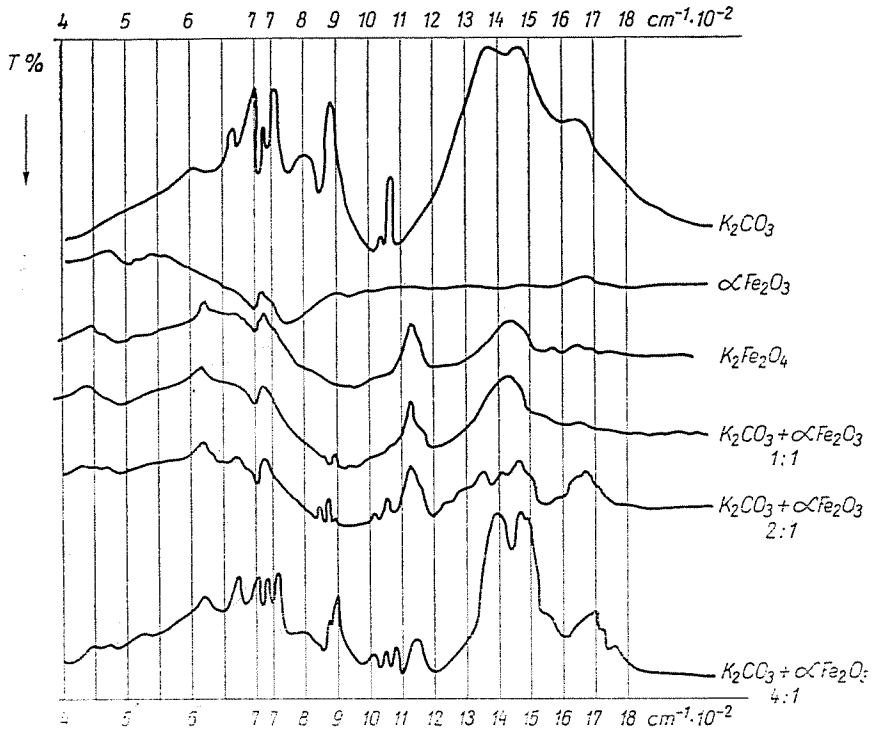


Abb. 3. Aufschlußprodukte des α -Eisen(III)oxids

Derivatographische Untersuchungen haben ergeben, daß die Reaktion in fester Phase bei Temperaturen über 500 °C einsetzt und bei 820 °C mit maximaler Geschwindigkeit verläuft. Zwischen 830 und 850 °C vermindert sich die Geschwindigkeit infolge der Bildung einer Metasilikatkruste auf der Oberfläche der Teilchen. Über 850 °C steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Schmelzen des Kaliumcarbonates sprunghaft an. Die Infrarotspektren des Aufschlußmittels und der aufzuschließenden Substanz — Kaliumcarbonat und β -Siliciumdioxid —, von Kaliummetasilikat sowie von Aufschlußprodukten der Gemische im Verhältnis 1 : 1, 2 : 1 und 4 : 1 sind in Abbildung 2 dargestellt.

In dem 1 : 1-Gemisch verläuft die Aufschlußreaktion nicht vollständig, was aufgrund des Spektrums aus folgendem hervorgeht: Neben den Banden von Kaliummetasilikat treten im Spektrum des Produktes auch die Banden von β -Siliciumdioxid auf (450 cm^{-1} , 690 cm^{-1} und zwischen 1000 und 1100 cm^{-1}), wodurch sich eine andere Bandenkontur als im Spektrum von Kaliummetasilikat ausbildet. Die Spektren der Gemische mit Mischungsverhältnissen von 2 : 1 und 4 : 1 sind schon mehr gegliedert und die durch unumgesetztes β -Siliciumdioxid verursachten Bandengebilde verschwinden sukzessive. In

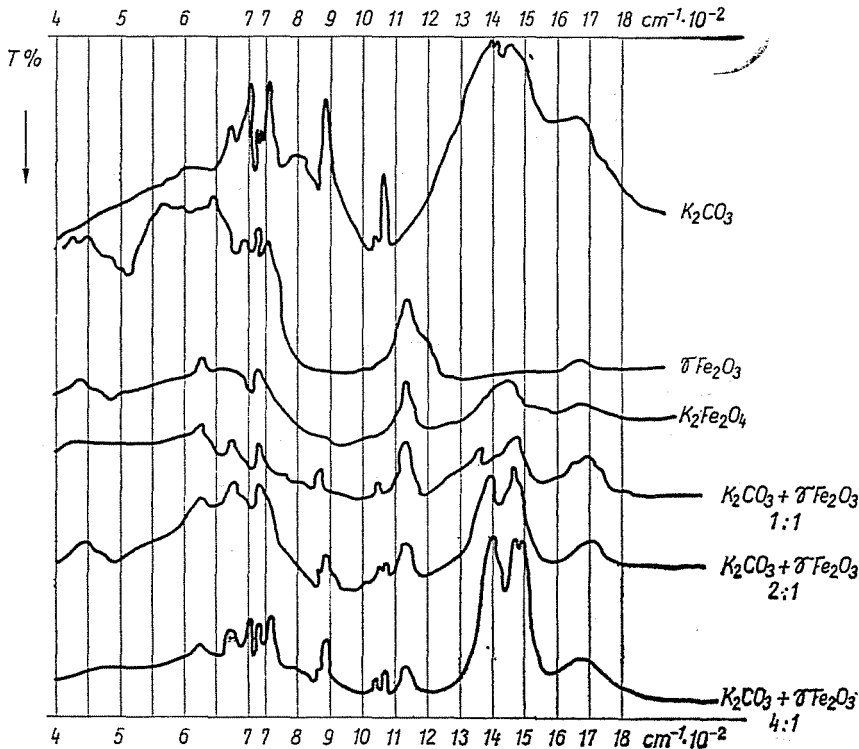


Abb. 4. Aufschlußprodukte des γ -Eisen(III)oxids

beiden Spektren erscheinen klar die Banden des Kaliummetasilikats, aber daneben treten auch die durch überschüssiges Kaliumkarbonat verursachten Banden auf, was hauptsächlich aus der Erhöhung der Intensität der Bandengebilde zwischen 1300 und 1500 cm^{-1} zu ersehen ist. Die für Orthosilikate charakteristischen Bandenreihen im Bereich von $900\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ treten nicht auf.

Der Aufschluß von β -Siliciumdioxid verläuft also nur bei einem Kaliumkarbonatüberschuß von $4:1$ quantitativ bis zur Bildung von Kaliummetasilikat. Das $1:1$ -Gemisch enthält β -Siliciumdioxid und Kaliummetasilikat, das $2:1$ -Gemisch schon weniger β -Siliciumdioxid und mehr Metasilikat und das $4:1$ Gemisch Metasilikat und Kaliumkarbonat.

3. Die Reaktion von Kaliumkarbonat und α - sowie γ -Eisen(III)oxid

Für die Untersuchungen wurde das von uns hergestellte γ -Eisen(III)-oxid und daraus durch Erhitzen auf $800\text{ }^\circ\text{C}$ erhaltenes α -Eisen(III)oxid verwendet. Die Geschwindigkeit der Aufschlußreaktion ist bei der γ -Modifikation größer, was mit der Erfahrungstatsache im Einklang steht, daß bei Substan-

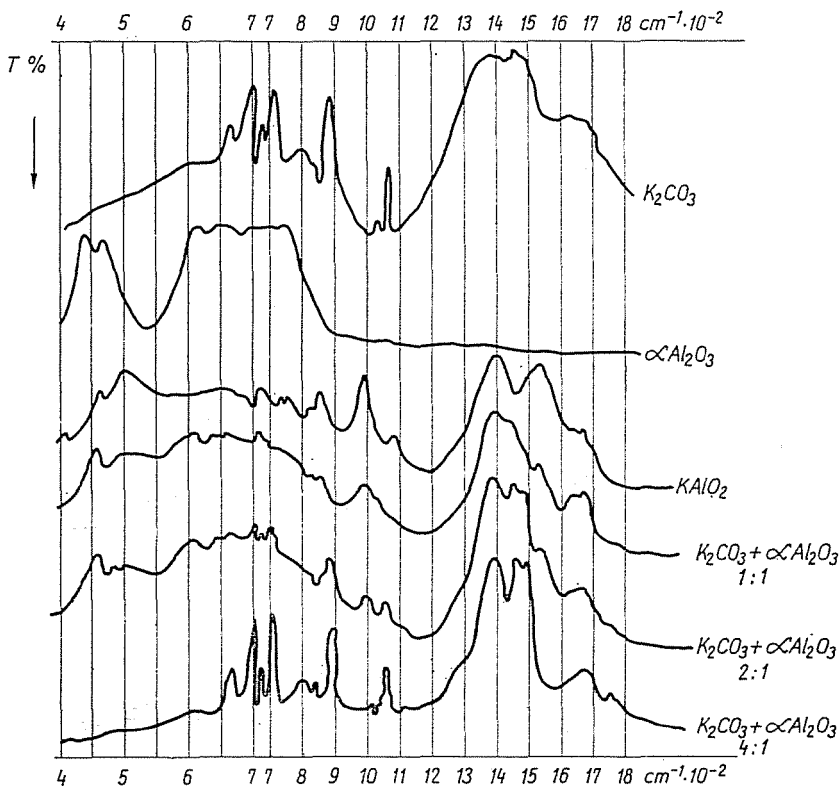


Abb. 5. Aufschlußprodukte des α -Aluminiumoxids

zen gleicher chemischer Zusammensetzung die Reaktionsgeschwindigkeit dann größer ist, wenn in dem untersuchten Temperaturbereich eine Veränderung der Kristallmodifikation eintritt. Im Falle des γ -Eisen(III)oxids beginnt die Reaktion oberhalb 500 °C, im Falle des α -Eisen(III)oxids erst oberhalb 650 °C, der bis 1000 °C zu messende Gewichtsverlust ist jedoch gleich, was bedeutet, daß mit steigender Temperatur die Reaktion auf gleiche Weise quantitativ bis zur Ausbildung der Metaphase verläuft.

In Abbildung 3 sind die Infrarotspektren des Kaliumkarbonats, des α -Eisen(III)oxids, des Kaliummetaferrits sowie der aufgeschlossenen Gemische mit Mischungsverhältnissen von 1 : 1, 2 : 1 und 4 : 1 wiedergegeben.

Die Spektren der Gemische im Verhältnis 1 : 1 und 2 : 1 sind praktisch gleich dem Spektrum des Kaliummetaferrits, beim 2 : 1-Gemisch treten aber auch auf unumgesetztes Kaliumkarbonat zurückzuführende Banden auf (1070 cm^{-1} und die Gliederung im Bereich zwischen 1300 und 1500 cm^{-1}). Beim 4 : 1-Gemisch bildet sich auch Kaliummetaferrit, das Spektrum verändert sich aber bedeutend infolge des in größeren Mengen vorliegenden

unumgesetzten Kaliumkarbonates (zwischen 650 und 900 cm^{-1} überlagern die intensiven Banden des Kaliumkarbonates die breite Bande des Kaliummetaferrits und es tritt eine zu zwei Maxima führende Aufspaltung und eine bedeutende Intensitätserhöhung der zwischen 1300 und 1500 cm^{-1} auftretenden Bande ein).

Nach Abbildung 4 verläuft der Prozeß des Aufschlusses von γ -Eisen(III)-oxid auf sehr ähnliche Weise, nur in der Reaktionsgeschwindigkeit treten Abweichungen auf.

Die Erfahrungen zusammenfassend kann gesagt werden, daß beim Aufschluß von α - und γ -Eisen(III)oxid ein Kaliumkarbonatüberschuß den Ablauf der Reaktion nur geringfügig beeinflusst und schon bei einem Gemisch im Verhältnis 1 : 1 quantitativ Kaliummetaferrit gebildet wird und die Reaktion nicht in Richtung der Orthoferritbildung weiterschreitet.

4. Die Reaktion von Kaliumkarbonat und α - sowie γ -Aluminiumoxid

γ -Aluminiumoxid wurde aus aktivem Aluminiumoxid-Adsorbens durch Erhitzen auf 400 °C hergestellt. α -Aluminiumoxid wurde ebenfalls aus dem Adsorbens durch Erhitzen auf 1500 °C erhalten. Die Kristallstrukturen wurden röntgendiffraktometrisch kontrolliert. Nach derivatographischen Untersuchungen erfolgt die $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung erst bei Temperaturen über 1000 °C.

Kaliumkarbonat tritt bei Temperaturen über 300 °C mit γ -Aluminiumoxid in Reaktion und reagiert bei 750 °C mit maximaler Geschwindigkeit. Bei höheren Temperaturen beginnt das auf der Oberfläche der Teilchen entstehende Kaliummetaaluminat die Reaktion zu verlangsamen (die DTG-Kurve weist bei 810 °C ein Minimum auf). In der Nähe des Schmelzpunktes des Kaliumkarbonates wird die Umwandlung erneut beschleunigt, und diese erreicht eine maximale Geschwindigkeit bei 880–920 °C.

Bei der α -Modifikation beginnt die Reaktion oberhalb 600 °C und erreicht bei 750 °C eine maximale Geschwindigkeit. Nach einem Rückgang steigt die Reaktionsgeschwindigkeit oberhalb 890 °C wieder an. Abbildung 5 veranschaulicht die Untersuchung des Aufschlusses von α -Aluminiumoxid. Im Spektrum des aufgeschlossenen Gemisches im Verhältnis 1 : 1 sind neben den Banden des Kaliummetaaluminats die Banden von unaufgeschlossenem α -Aluminiumoxid und unumgesetztem Kaliumkarbonat zu beobachten. Beim 2 : 1-Gemisch erscheinen noch immer die Banden von nichtaufgeschlossenem α -Aluminiumoxid und das in größerem Überschuß vorliegende Kaliumkarbonat modifiziert die Bandenintensitätsverhältnisse (dies ist zwischen 1300 und 1500 cm^{-1} am augenscheinlichsten). Beim 4 : 1-Gemisch verläuft die Aufschlußreaktion praktisch vollständig bis zur Bildung von Kaliummetaaluminat, aber im Spektrum treten ausgeprägt die Banden des unumgesetzten Kaliumkarbonates auf.

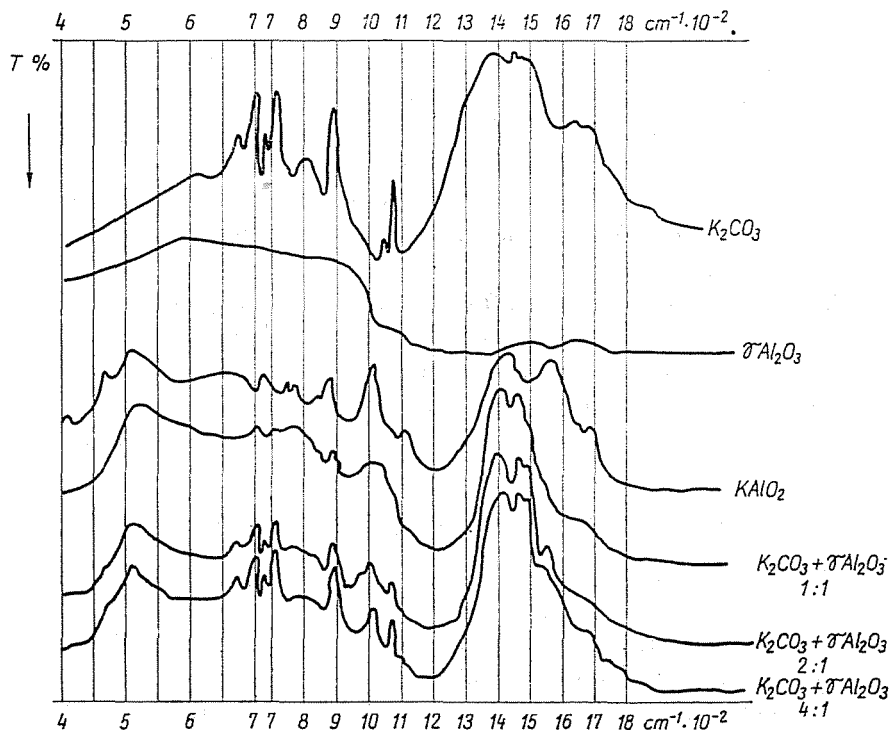


Abb. 6. Aufschlußprodukte des γ -Aluminiumoxids

Im Falle des γ -Aluminiumoxids (Abbildung 6) verläuft der Aufschluß schon beim 1 : 1-Gemisch quantitativ bis zur Bildung von Metaaluminat. Die Spektren der aufgeschlossenen Gemische mit Verhältnissen von 2 : 1 und 4 : 1 enthalten außer den Banden des Kaliummetaaluminats auch die Banden von unumgesetztem Kaliumkarbonat.

Im Falle des α -Aluminiumoxids ist also der Aufschluß nur bei einem Mischungsverhältnis von 4 : 1, im Falle des γ -Aluminiumoxids schon bei einem Mischungsverhältnis von 1 : 1 quantitativ.

Zusammenfassung

Die Kaliumkarbonataufschlußreaktionen von Bortrioxid, β -Siliciumdioxid, α - und γ -Eisen(III)oxid sowie α - und γ -Aluminiumoxid wurden infrarotspektroskopisch untersucht. Die Arbeit wurde durch frühere derivatographische und röntgendiffraktometrische Versuchsergebnisse ergänzt.

Aufgrund der im IR-Spektrum auftretenden Banden der Produkte von Aufschlußreaktionen wurde festgestellt, daß bei einem Gemisch von Kaliumkarbonat und Bortrioxid im Verhältnis 1 : 1 Kaliummetaborat, im Überschuß von Kaliumkarbonat dagegen Kaliummeta- und orthoborat gebildet werden. Der Aufschluß der anderen Oxide verläuft bis zur Bildung der Metaform, im Falle von β -Siliciumdioxid und α -Aluminiumoxid ist die Reaktion jedoch nur beim 4 : 1-Gemisch quantitativ.

Literatur

1. GÁL, S.: C. Sc. Thesis, Budapest, 1971.
2. GÁL, S., SIMON, J., ERDEY, L.: Proc. III. Anal. Chem. Conf., Budapest, Vol. 2., 243, (1970)
3. GÁL, S.: Nagy hőmérsékleten lejátszódó feltárási reakciók termoanalitikai vizsgálata. Dr. Thesis BME. 1963.
4. ERDEY, L., GÁL, S.: Talanta, **10**, 23, (1963)
5. GRUVER, R. M.: J. Amer. Ceram. Soc., **33**, 90, (1950)
6. ERDEY, L.: Polytechn. Chem., **1**, 91 (1957)
7. VERDONK, A. H.: Synthesis and thermal decomposition of potassium oxalat-aluminates. Dr. Thesis Utrecht (1970)
8. GÁL, S.: Studies of the reactions of alkali-carbonates with various oxides at high temperatures. Thiol International Conference on Thermal Analysis, Davos (1971) Vortrag.

Prof. Dr. Ernő PUNGOR
Dr. Klára ERŐSS-KISS
Sándor GÁL
Magdolna SZERÉNYI

} H-1521 Budapest