INFRAČERVENÉ ABSORPČNÉ SPEKTRUM SYNTETICKÉHO SCAWTITU

LADISLAV ŠTEVULA, MILOSLAV PISÁRČIK, JÁN PETROVIČ

 \acute{U} stav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied, 809 34 Bratislava, Dúbravská cesta 5

Došlo 13. 1. 1977

V práci sa uvádza infračervené absorpčné spektrum syntetického scawtitu $Ca_1(Si_6O_{18})$ (CO_3). 2 H_2O , ktorý vzniká v sústave $CaCO_3$ — $-SiO_2$ — H_2O za hydrotermálnych podmienok. Na základe údajov o kryštálovej štruktúre scawtitu sa interpretuje poloha a intenzita absorpčných pásov v spektre syntetického scawtitu v porovnaní so štruktúrou a infračerveným absorpčným spektrom syntetického spurritu. Výrazný intenzívny pás v spektre scawtitu v oblasti vlnočtov 960 až 890 cm⁻¹ možno priradiť vibráciám medzi uhlíkovým atómom skupiny CO_3 a kyslíkovými atómami oktaédrov CaO₆.

ÚVOD

V kryštálovej štruktúre scawtitu [1] sa uhlíkový atóm skupiny CO₃ nachádza na priesečíku roviny súmernosti a dvojnásobnej osi súmernosti, tj. má šesť susedných kyslíkov a síce dva atómy O(8) a štyri atómy O(7) všetky s polovičnou váhou. Takáto distribúcia je ovšem nezlučiteľná s očakávaným umiestnením atómu uhlíka v rovnostrannom trojuholníku kyslíkových atómov. Atóm uhlíka sa v skutočnosti viaže k dvom atómom O(7) a k jednému atómu O(8) za vzniku trojuholníka, ktorého poloha sa môže štatisticky striedať v dvoch orientáciách (obr. 1). Ak sa pre tieto orientácie pripustí iba jedna z týchto polôh, potom sa celková súmernosť štruktúry zníži na Im. Vyššia priestorová grupa I 2/m je prípustná iba pre taký model štruktúry, v ktorej sú obe orientácie zastúpené štatisticky. Idealizovaný (zjednodušený) model štruktúry, ktorý vysvetľuje možnosť neusporiadaných stavov i dvojčatenia vyhovuje definícii OD štruktúr.

Skupina CO_3 je orientovaná svojími kyslíkovými atómami na oktaédre CaO_6 tým spôsobom, že jeden atóm kyslíka skupiny CO_3 sa orientuje k pri-



Obr. 1. Schematické znázornenie zdanlivej situácie okolo atómu uhlíka v skupine CO₃ a jej pravdepodobná interpretácia [1].

Silikáty č. 2, 1978

ľahlej vrstve oktaédrov CaO₆ a dalšie dva se orientujú k protiľahlej vrstve oktaédrov CaO₆ (obr. 2). CaCO₃ nie teda viazaný ako molekula s kalciumsilikáthydrátom a scawtit nie je podvojnou zlúčeninou. Skupiny CO₃ nekomunikujú s tetraédrami SiO₄ zoskupenými do prstencov Si₆O₁₈, ktorých hexagonálna symetria je v reálnej štruktúre porušená.

V ortosilikátovej štruktúre spurritu [2] sú tetraédre SiO₄ a skupiny CO₃ spojené navzájom atómami Ca, pričom každý z troch (z celkove piatich nezávislých) atómov Ca koordinuje 7 atómov kyslíka a ďalšie dva atómy Ca koordinujú po 8 atómov kyslíka.



Obr. 2. Projekcia zjednodušenej štruktúry scawtitu v smere osi b [1].

V sústave $CaCO_3$ —SiO₂—H₂O za hydrotermálnych podmienok pri teplote 300 °C a 350 °C vzniká scawtit. Reakčné produkty hydrotermálneho procesu obsahujú však okrem scawtitu a kalciumsilikáthydrátov aj podiel nezreagovaného uhličitanu vápenatého, prípadne kysličníka kremičitého [3].

Použitím východiskových materiálov vhodnej proveniencie (zrnitosti, merného povrchu) sa pripravil scawtit ako monominerálny reakčný produkt neobsahujúci prakticky východiskové materiály.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Pri syntéze scawtitu sa použil uhličitan vápenatý (fy Merck) s čiastočkami do 2 μ m a kremeň (Brazília) s čiastočkami do 25 μ m. Vodná suspenzia (10 dielov vody a 1 diel zmesi) východiskových materiálov s mólovým pomerom C/S = 1,0 sa v platinovom kelímku podrobila hydrotermálnemu procesu v autokláve pri teplote 350 °C (tlak vodnej pary 16,3 MPa) v trvaní 7 dní.

Pri syntéze spuritu [4] sa postupovalo tak, že homogenizovaná zmes uhličitanu vápenatého (fy Merck), kysličníka vápenatého a disperzného kysličníka kremičitého (silica colloidal powder, BDH) v pomere 1:4:2 za prídavku 3 váh. % bezv. CaCl₂ ako mineralizátora sa v atmosfére CO₂ zahrievala pri teplote 880 °C v trvaní 8 hod.

Infračervené absorpčné spektrá sa získali na spektrofotometri Perkin-Elmer 221 metódou tabletiek KBr s koncentráciou vzorky 0,6 mg na 300 mg KBr. Pre spektrálne merania sa použili vzorky scawtitu a spurritu, ktoré na základe rtg. fázovej analýzy možno považovať za monominerálne.

Infračervené apsorpčné spektrum ...

VÝSLEDKY

Infračervené absorpčné spektrum scawtitu má v oblasti vlnočtov 1650 až 1250 cm⁻¹ jeden výrazný, intenzívny pás prislúchajúci vibráciám typu v_3 skupiny CO₃. Pás pozostáva z dvoch slabších pásov, z ktorých pás s vlnočtom 1480 cm⁻¹ je charakteristický pre aragonit a pás s vlnočtom 1448 cm⁻¹ pre kalcit [5].

V spektrálnej oblasti 1250—900 cm⁻¹ sa nachádzajú dva intenzívne pásy, z ktorých triplet 1050, 1020 a 1000 cm⁻¹ s maximom absorpcie pri 1020 cm⁻¹ je typický pre početné kalciumsilikáthyxráty [6], kým druhý pás s maximom pri vlnočte 925 cm⁻¹ je veľmi intenzívny a patrí pravdepodobne vibráciám medzi uhlíkovým atómom skupiny CO₃ a kyslíkovými atómami oktaédrov CaO₆ (obr. 3, záznam 1). Pás s vlnočtom 875 cm⁻¹ patrí vibráciám skupiny CO₃ typu ν_2 , pás v okolí 795 cm⁻¹ vibráciám väzieb Si—O typu ν_3 . Ďalšie dva pásy s vlnočtami 745 a 710 cm⁻¹ patria vibráciám typu ν_4 v skupine CO₃.

Infračervené absorpčné spektrum spurritu Ca₅(SiO₄)₂CO₃ má v oblasti



Obr. 3. Infračervené absorpčné spektrum syntetického scawtitu (záznam 1) a spurritu (záznam 2).

vlnočtov 1650-1250 cm⁻¹ na rozdiel od scawtitu dva intenzívne ostré pásy 1505 a 1388 cm⁻¹. V oblasti 1100—1000 cm⁻¹ spurrit prakticky neabsorbuje. V oblasti 1000-900 cm⁻¹ vidieť v spektre spurritu tri pásy s vlnočtom 940, 915 a 898 cm⁻¹, ktoré sú zrejmé aj v spektre scawtitu, avšak sú relatívne veľmi intenzívne (obr. 3, záznam 2). V oblasti 900–830 cm⁻¹ sa nachádza okrem pásu 875 cm⁻¹ eště pás s vlnočtom 855 cm⁻¹. Pás 700 cm⁻¹ v spektre spurritu je pre tento minerál pravdepodobne charakteristický, pretože neprislúcha ani jednému z pásov v spektrách polymorfných modifikácií CaCO₃.

DISKUSIA

V spektrách syntetických kalciumsilikáthydrátov napr. v spektre xonotlitu Ca₆(Si₆O₁₈) (OH)₂ s trojčlánkovou dvojnou reťazovou štruktúrou — je podľa [6] výrazný pás v okolí 1000 cm⁻¹, posúvajúci sa v spektrách vodných suspenzií C_3S a C_2S po hydrotermálnom procese k nižším vlnočtom, pričom sa člení na niekolko pásov vznikajúcich azda karbonatizáciou reakčných produktov.

Pri vyššom stupni rozlíšenia absorpčných pásov [7] je možné zistiť v spektrách $C_2SH(C)$, kilchoanitu a kalciochondroditu vo výraznom širokom páse slabšie pásy. Kryštálová štruktúra týchto minerálov je blízka ostrovkovej (ortosilikátovej) štruktúre $\gamma - C_2S$ a prejavuje sa vznikom pásov v oblasti vlnočtov 900—850 cm⁻¹, v ktorej absorbuje spurrit.

Pás 745 cm⁻¹ v spektre scawtitu sa síce kryje s pásom v spektre vateritu, avšak podľa rtg. fázovej analýzy vzorka neobsahuje vaterit. Slabý pás 710 cm⁻¹ je totožný s pásom kalcitu a nie je možné priradiť ho jednoznačne scawtitu.

Infračervené absorpčné spektrum syntetického spurritu vykazuje v porovnaní s údajom [4] lepšie rozlíšenie jednotlivých pásov.

Z porovnania kryštálovej štruktúry scawtitu a spurritu je zrejmé, že usporiadanie stavebných jednotiek je odlišné, avšak kyslíkové atómy skupiny O_{3} sa viažu na polyédre Ca—O podobným spêsobom, čo sa prejavuje v analógii polôh pásov absorpčných spektier oboch minerálov v oblasti vlnočtov 960-890 cm⁻. Väčší počet pásov v spektre spurritu možno interpretovať rozdielnou koordináciou atómov Ca v polyédroch Ca-O, resp. dĺžkou väzieb Ca-O polarizujúcich tetraéder Si •, prípadne počtom atómov Ca obklopujúcich skupinu CO₃ [8].

ZÁVER

V práci sa interpretuje infračervené absorpčné spektrum syntetického scawtitu. Spektrum obsahuje výrazný pás v oblasti vlnočtov 960-890 cm⁻¹, ktorý sa zhoduje s pásom v spektre syntetického spurritu.

Autori dakujú s. Ing. S. Ďurovičovi, CSc., za diskusiu o štruktúre scawtitu a s. RNDr. J. Čorbovi za zhotovenie početných rtg. difrakčných záznamov. Za mimoriadne úsilie, ktoré vynaložili pracovníci laboratória v preparatívnej časti práce ďakujeme menovite s. L. Mackovej a s. P. Šipošovi.

Literatúra

- [1] Pluth J. J., Smith J. V.: Acta Cryst. B 29, 73 (1973).
- [2] Smith J. V., Karle I. L., Hauptman H., Karle J.: Acta Cryst. 13, 454 (1960).
 [3] Stevula L., Petrovič J.: Silikaty 21, 331 (1977).

2

[4] Kurdowsky W.: Pol. Akad. Nauk, Prace miner. 14, 45 (1968).

[5] Sato M., Matsuda S.: Z. Kristallogr. 129, 405 (1969).

- [6] Henning O., Gerstner B.: Wiss. Z. Hochsch. Architekt. Bauw. Weimar 19, 287 (1972).
- [7] Speakman K., Taylor H. F. W., Bennet J. M., Gard J. A.: J. Chem. Soc. (A), 1052 (1967).
- [8] Scholze H., Hildebrandt U.: Zement-Kalk-Gips 23, 573 (1970).

ИНФРАКРАСНЫЙ СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО СКАВТИТА

Ладислав Штевула, Милослав Писарчик, Ян Петрович

Институт неорганической химии САН, Братислава

Скавтит Са₇(Si₆O₁₈) (CO₃). 2 H₂O получался из водной суспензии CaCO₃ и SiO₂ в гидротермальных условиях в автоклаве при температуре 350 °C во время 7 суток. На основе данных относительно кристаллической структуры интерпретировался инфракрасний спектр поглощения синтетического скавтита и сопоставлялся со спектром синтетического спуррита, исходя из тождественного положения полос поглощения в области частот 960—890 см⁻¹.

Резкую интенсивную полосу ноглощения с максимумом при частоте 925 см⁻¹ в спектре синтетического скавтита можно соотпосить с вибрациями связей между кислородными атомами группы СО₃ и октаэдрами Са₆. В работе рассматриваются полосы поглощения в области частот 1000—900 см⁻¹ в спектрах синтетических кальциумсиликатгидратов и образования дальнейших полос как результат их карбонатации.

- Рис. 1. Схематическое изображение кажущейся ситуации сблизи атома углерода с группе СО3 и се вероятная интерпретация [1].
- Рис. 2. Проекция упрощенной структуры скавтита в направлении оси b [1].
- Рис. 3. Инфракрасный спектр поглощения синтетического скавтита (запись 1) и спуррита (запись 2).

INFRARED ABSORPTION SPECTRUM OF SYNTHETIC SCAWTITE

Ladislav Števula, Miloslav Pisárčík, Ján Petrovič

Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava

Scawtite $Ca_{7}(Si_{6}O_{18})$ (CO₃). 2 H₂O was prepared under hydrothermal conditions in autoclave at 350 °C for a period of 7 days from aqueous suspension of CaCO₃ and SiO₂. On the basis of data on crystal structure the IR absorption spectrum of synthetic scawtite is interpreted and compared with that of synthetic spurite with respect to the identical positions of absorption band in the 960—890 cm⁻¹ range.

The significant absorption band at 925 cm^{-1} in the spectrum of synthetic scawtite can be assigned to vibrations of bonds between the oxygen atoms of the CO₃ group and CaO₆ octahedra.

A discussion is concerned with the absorption bands in the range 1000-900 cm⁻¹ on the spectra of synthetic calcium silicate hydrates, and with the formation of further bands as a result of their carbonation.

- Fig. 1. Schematic representation of the apparent situation around the carbon atom in the CO_3 group and its probable interpretation [1].
- Fig. 2. Projection of simplified scawtite structure in the direction of b axis [1].
- Fig. 3. Infrared absorption spectrum or synthetic scawtite (record 1) and that of spurrite (record 2).