

TEPELNÝ ROZKLAD $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_8\text{CO}_3$

FRANTIŠEK HANIC a kol.

Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied, 809 34 Bratislava, Dúbravská cesta 5

Došlo 31. 7. 1978

Študovali sa podmienky vzniku zlúčeniny $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_8\text{CO}_3$ reakciou $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ a atmosféry $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ a jej teplotná stálosť. Tepelný rozklad $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_8\text{CO}_3$ prebieha v troch stupňoch. Prvé dva stupne tepelného rozkladu sú dehydroxylačné reakcie, tretí stupeň je dekarbonatácia. I. stupeň dehydroxylácie je reakcia prvého poriadku. Jej aktivačná energia je 133 kJ/mol H_2O , jej reakčná entalpia je 64,4 kJ/mol H_2O .

ÚVOD

Tetrakalcium-karbonáto-aluminát tetrahydrát, $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, je pri laboratórnej teplote a príslušnom tlaku nasýtenej vodnej pary stabilná zlúčenina v sústave $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, ktorá sa tvorí reakciou $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ a atmosféry $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

Cieľom tejto práce bol kvalitatívny a kvantitatívny popis termického rozkladu zlúčeniny $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ pomocou termických, röntgenových a spektrálnych metód za účelom objasnenia väzby H_2O v zlúčenine a mechanizmu tepelného rozkladu.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Zlúčenina $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ sa pripravovala dvomi spôsobmi:

1. reakciou $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7(\text{Sr}_4\text{A})$ v prietoku $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2$ pri teplote 313 K v termoanalýzatori DuPont 990 (termováhy TGA 951). Rýchlosť prietoku plynov bola 60 ml/min. Narastanie hmotnosti vzorky v priebehu reakcie sa kontrolovalo na zapisovači prístroja a je znázornené na obr. 1. Doba reakcie bola 31,5 h. Na tom istom prístroji sa sledoval úbytok hmotnosti zlúčeniny, vzniknutej hydroxyláciou a karbonatáciou, pomocou tepelného rozkladu (VTA) v kontrolovanej atmosfére pri konštantnom prietoku dusíka (60 ml/min), pri rýchlosti záhrevu 20 K/min v intervale teplôt 293—1300 K (obr. 2). Vykonal sa tiež experiment, v ktorom sa uskutočnila reakcia medzi Sr_4A a H_2O pri 313 K za neprítomnosti CO_2 . Po 400 min bol prírastok na hmotnosti vzorky 0,37 %. Za rovnakú dobu vzrástla hmotnosť v prietochnej atmosfére $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ o 8,58 %. Prítomnosť CO_2 urýchlila teda reakciu približne 23krát.

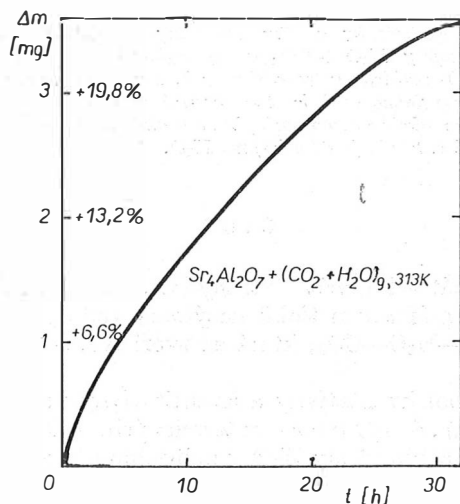
2. pozvoľnou reakciou Sr_4A s atmosferickým CO_2 a H_2O v laboratórnej atmosfére v priebehu cca 4 týždňov.

Identitu produktov oboch typov reakcií dokázali výsledky chemickej analýzy, termických metód (DTA a VTA) a porovnanie rtg. práškových difrakčných záznamov a IČ spektier. Výsledky chemickej a termickej analýzy (VTA) sú uvedené v tabuľke 1. Charakteristický DTA záznam zlúčeniny $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ je znázornený na obr. 3. Záznam sa zhotovil v atmosfére dusíka pri jeho konštantnom prietoku 60 ml/min a pri rýchlosti záhrevu 50 K/min v termoanalýzatore DuPont 990 u vzorky, vzniklej pozvoľnou reakciou Sr_4A s atmosferickým CO_2 a H_2O . Podobný

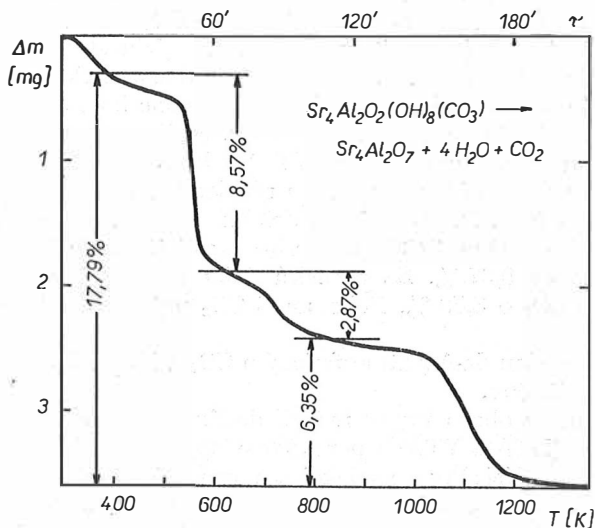
záznam poskytla vzorka syntetizovaná v prietočnej atmosfére $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ pri zvýšenej teplote.

IČ spektrá sa zmerali na prístroji Perkin—Elmer 221 v oblasti $2\text{--}15\ \mu\text{m}$ po peletizácii s KBr v pomere 2 : 1. IČ spektrum zlúčeniny $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ je znázornené na obr. 4.

Röntgenové práškové difrakčné záznamy základných zlúčenín Sr_4A a $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sa zhotovili na práškovom difraktometri Philips s goniometrom PW 1540.



Obr. 1. Narastanie hmotnosti vzorky v priebehu reakcie medzi $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ a prietochnou atmosférou $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (60 ml/min) pri 313 K. Časová stupnica je v hodinách.

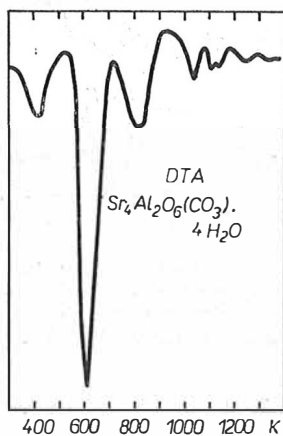


Obr. 2. Krivka VTA zlúčeniny $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ v prietočnej atmosfére dusíka (60 ml/min). Rýchlosť zohrevu 20 K/min .

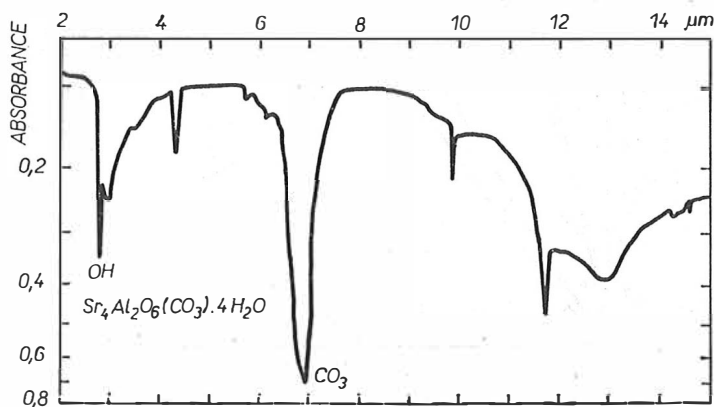
Fázy, vznikajúce pri tepelnom rozklade $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sa kontrolovali na vysokoteplotnom difraktometri s $\Theta - \Theta$ geometriou, konštruovanom na Ústave anorganickej chémie SAV. Použilo sa žiarenie $\text{CuK } \alpha$. Rtg. záznamy, zhotovené za normálnej a zvýšenej teploty, znázorňuje obr. 5.

Tetrastronciumaluminát, Sr_4A , použitý pri syntéze zlúčeniny $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sa pripravil zo stechiometrickej zmesi SrCO_3 a Al_2O_3 o čistote „p. a.“, ktorá sa najprv homogenizovala na ultrazvukovom generátore UZDN I-UC2 a potom žihala 4 hod. pri 1673 K. Vzhľadom na značnú reaktivitu zlúčeniny Sr_4A so vzdušnou vlhkosťou a CO_2 sa tetrastronciumaluminát ihneď po skončení výpalu hermeticky uzavrel.

Vyhodnotenie rýchlosti dehydroxylácie, pravdepodobného mechanizmu rozkladu a približnej hodnoty aktivačnej energie pre I. stupeň dehydroxylácie sa uskutočnilo z meraní na termoanalyzátori DuPont 990 (termováhy TGA 951) v kontrolovanej

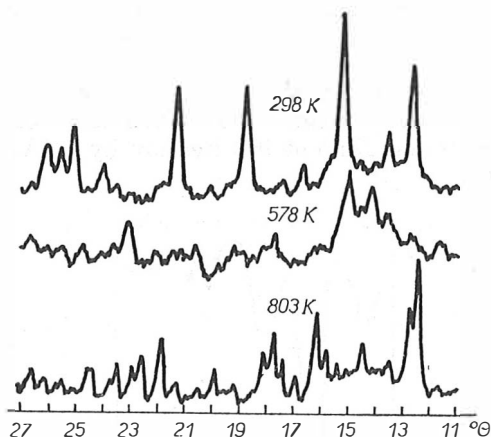


Obr. 3. Krivka DTA zlúčeniny $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ v prietochnej atmosfére dusíka (60 ml/min). Rýchlosť zohrevu 50 K/min.

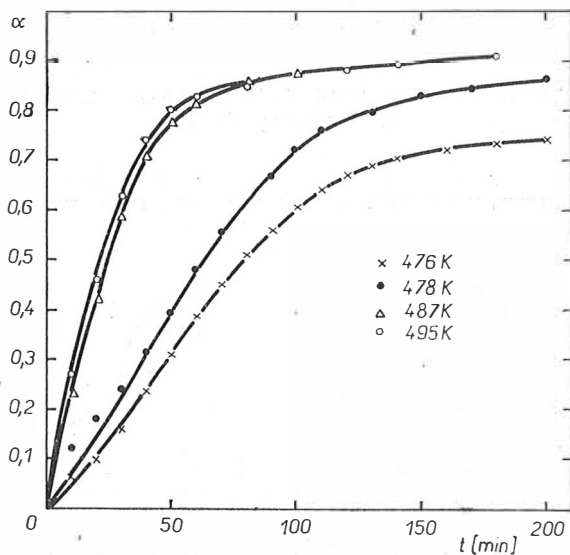


Obr. 4. IR spektrum zlúčeniny $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ v oblasti 2–15 μm .

atmosfére pri konštantnom prietoku dusíka 60 ml/min. Stupeň konverzie α v teplotnom intervale 443—659 K, v ktorom prebieha I. stupeň tepelného rozkladu $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, sa stanovil ako podiel úbytku hmotnosti Z_τ pri izotermickom meraní v čase τ z celkového úbytku hmotnosti Z_f v uvedenom teplotnom intervale, stanoveného dynamickou metódou pri konštantnej rýchlosti zázehvu 10 K/min. K vyhodnoteniu Z_f sa použila termogravimetrická krivka, zhotovená na termoanalyzátoze DuPont 990.



Obr. 5. Röntgenové prádkové difrakčné záznamy zliučiny $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a produktov jej termického rozkladu. Záznam, zhotovený pri teplote 578 K je identický s difrakčnými záznamami pri teplotách 514, 556 a 611 K. Záznam pri teplote 803 K je identický so záznamom pri teplote 773 K. Použilo sa žiarenie $\text{CuK}\alpha$.



Obr. 6. Izotermy tepelného rozkladu $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ v prietochnej atmosfére dusíka (60 ml/min).

Predstavu o mechanizme I. stupňa rozkladu poskytli izotermické úbytky hmotnosti pri teplotách 476, 478, 487 a 495 K. Izotermy sú na obr. 6. Zo získaných izoteriem sa odčítali poločasy rozkladu $\tau_{0,5}$, potrebné pre vyhodnotenie funkcie

$$\alpha = f[\tau/\tau_{0,5}]. \quad (1)$$

VYHODNOTENIE VÝSLEDKOV A DISKUSIA

Chemická identita hydratovanej a karbonátovanej zlúčeniny $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ vyplynula z výsledkov jej chemickej a termickej analýzy, uvedenými v tabuľke I. Výsledky VTA (obr. 2) poukazujú na to, že termický rozklad $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ prebieha v troch stupňoch. Z porovnania medzi termálnym rozkladom trikalciúmaluminátu hexahydrátu, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ a fázy $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [1], ako aj z IČ spektier (obr. 4) vyplýva záver, že voda je v štruktúre obidvoch zlúčenín viazaná vo forme hydroxidových skupín. IČ spektrá obsahujú absorpčný pás pri 2,8—2,9 μm , ktorý je typický pre prítomnosť hydroxidových skupín.

Tabuľka I

Porovnanie chemického zloženia produktov reakcie 1 a 2 s teoretickým pre štruktúrny vzorec $3\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{AlO}(\text{OH}) \cdot \text{Sr}(\text{OH})_{2-x}(\text{CO}_3)_x$.

Výsledky sú uvedené v hmotnostných %.

x	SrO	Al_2O_3	H_2O 443 až 659 K	H_2O 659 až 850 K	CO_2	Poznámka
2,0	65,53	16,12	8,54	2,85	6,96	Vypočítané chemické zloženie
1,9	65,66	16,15	8,70	2,86	6,62	
1,8	65,80	16,19	8,87	2,86	6,29	
1,7	65,93	16,22	9,02	2,87	5,95	
1,6	66,07	16,25	9,19	2,87	5,61	
1,5	66,21	16,29	9,35	2,88	5,27	
1,4	66,35	16,32	9,51	2,89	4,93	
1,3	66,49	16,35	9,68	2,89	4,58	
1,2	66,62	16,38	9,84	2,90	4,24	
1,1	66,76	16,42	10,01	2,90	3,90	
1,0	66,91	16,46	10,18	2,91	3,55	
~ 1,7	65,83	16,72	11,88		5,56	Chemická analýza produktu reakcie 2
~ 1,9			8,57	2,87	6,35	Termogravimetrická analýza produktu reakcie 1

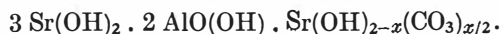
V prvom stupni tepelného rozkladu sa v teplotnom intervale 443—659 K uvoľňuje zo štruktúry $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ voda z hydroxidových skupín, viazaných na atómy stroncia.

V druhom stupni tepelného rozkladu sa zo štruktúry uvoľňuje v teplotnom intervale 659—850 K voda z hydroxidových skupín, viazaných na atómy hliníka. Po ukončení druhého stupňa rozkladu štruktúra už neviaže nijakú vodu.

V treťom stupni sa v teplotnom intervale 850—1400 K rozkladajú uhličitanové skupiny za uvoľňovania CO_2 . Výsledným produktom tepelného rozkladu je zlúčenina $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$.

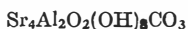
Existencia troch rozkladných produktov tepelného rozkladu bola potvrdená tiež vysokoteplotnou práškovou difraktometriou. Difraktoметриcké záznamy, zhotovené pri rozličných teplotách, viedli k identifikácii troch vysokoteplotných fáz. Prvá fáza bola identifikovaná na záznamoch, zhotovených pri teplotných hladinách 514, 556, 578 a 611 K. Druhá fáza sa zistila pri teplotných hladinách 773 a 803 K. Tretia vysokoteplotná fáza, Sr_4A , vznikla po vyžíhaní na teplotu 1500 K (obr. 5).

Na základe uvedených výsledkov je možné pripísať zlúčenine $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ štruktúrny vzorec $\text{Sr}_4(\text{AlO})_2(\text{OH})_8(\text{CO}_3) = 3 \text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{AlO}(\text{OH}) \cdot \text{SrCO}_3$. Posledný zo štruktúrnych vzorcov vystihuje väzbu hydroxidových a uhličitanových skupín na jednotlivé katióny a úzko súvisí s jednotlivými stupňami tepelného rozkladu. Súčasne reprezentuje najvyšší stupeň hydroxylácie a karbonatácie tetrastroncium-aluminátu a ďalšia hydroxylácia a karbonatácia účinkom atmosféry $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ za uvedených podmienok už neprebíha. Zistili sme však rozdiely v obsahu CO_2 v zlúčenine podľa doby pôsobenia atmosféry $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, reakčnej teploty a koncentrácie plyných zložiek. V dôsledku toho možno predpokladať, že pri karbonatácii prebieha na atóme Sr postupná substitúcia hydroxidových skupín, čomu zodpovedá štruktúrny vzorec



Tabuľka I porovnáva vypočítané chemické zloženie s chemickou analýzou vzorky, vzniknutej pozvoľnou hydroxyláciou a karbonatáciou za normálnej teploty v laboratórnej atmosfére a s termogravimetrickou analýzou vzorky vzniknutej na termováhach v prietochnej atmosfére $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ pri teplote 313 K. Zatiaľ čo v prvom prípade sa dosiahol stupeň premeny s hodnotou $x \sim 1,7$, reakcia Sr_4A s prietochnou atmosférou $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ viedla k vzniku produktu s $x \sim 1,9$. K termochemickým meraniam sa použili produkty s predĺženou dobou reakcie Sr_4A s atmosférou $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ so zložením $x \sim 2,0$.

VÝSLEDKY TERMOCHEMICKÝCH MERANÍ. MERANIE RÝCHLOSTI DEHYDROXYLÁCIE, STANOVENIE MECHANIZMU ROZKLADU A VÝPOČET AKTIVAČNEJ ENERGIE PRVÉHO STUPŇA TEPELNÉHO ROZKLADU



Obr. 7 znázorňuje priebeh funkcie α , vyhodnotenej podľa (1). Obr. 8 zobrazuje modelové krivky $\alpha = f[\tau/\tau_{0,5}]$ pre reakčné mechanizmy F_1 , R_2 , A_2 , D_1 [2].

F_1 je reakcia prvého poriadku charakterizovaná rovnicou:

$$\ln(1 - \alpha) = -k\tau, \quad (2)$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k(1 - \alpha), \quad (3)$$

R_2 je reakcia, kontrolovaná konštantnou rýchlosťou posunu fázového rozhrania z okraja dovnútra pre idealizovaný diskovitý tvar podľa rovnice:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = k\tau. \quad (4)$$

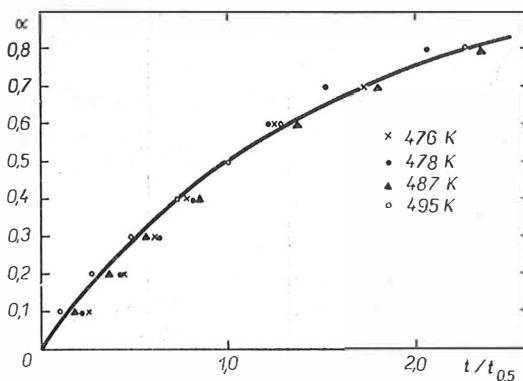
A_2 je reakcia, kde je určujúcim kinetickým faktorom nukleácia reakčného produktu, vyjadrená tzv. Avrami—Jerofjejevovou rovnicou:

$$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2} = k\tau, \quad (5)$$

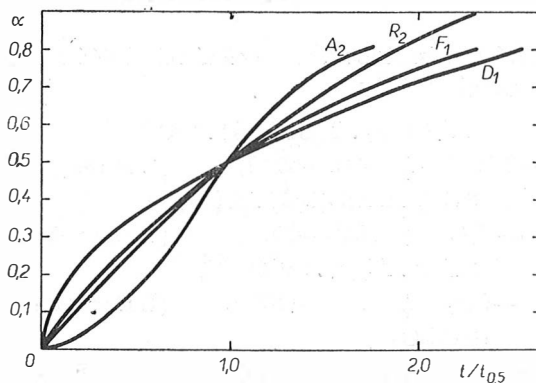
D_1 je reakcia kontrolovaná difúziou produktov z fázového rozhrania.

Z modelových kriviek na obr. 8 sa experimentálnym výsledkom najviac blíži priebeh funkcie F_1 (reakcia prvého poriadku). Rýchlostné konštanty pre interval premeny $\langle 0,1, \alpha, 0,8 \rangle$ pre tento mechanizmus sme stanovili zo smerníc priamok na obr. 9. Vyhodnotenie rýchlostných konštant spolu s poločasmi rozpadu $\tau_{0,5}$ je pre jednotlivé teploty T uvedené v tabuľke II. Podobné výsledky, k akým viedlo štúdium mechanizmu I. stupňa tepelného rozkladu $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_8\text{CO}_3$ sa zistili v prípade I. stupňa tepelného rozkladu $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ [3].

Z grafického spracovania Arrheniovoho vzťahu sme vypočítali približnú hodnotu aktivačnej energie E_a pre I. stupeň dehydroxylácie 133 kJ/mol H_2O (obr. 10).



Obr. 7. Závislosť $\alpha = f[\tau/\tau_{0,5}]$ pre zliučninu $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ v prietočnej atmosfére dusíka. Plná čiara reprezentuje priebeh modelovej reakcie prvého poriadku F_1 .

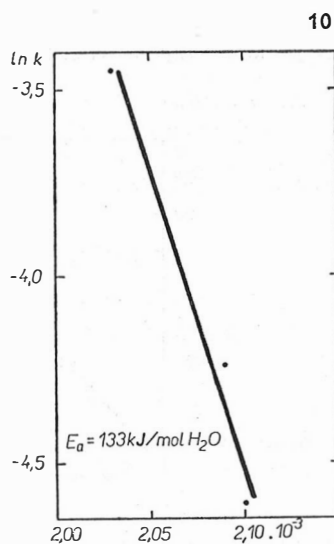
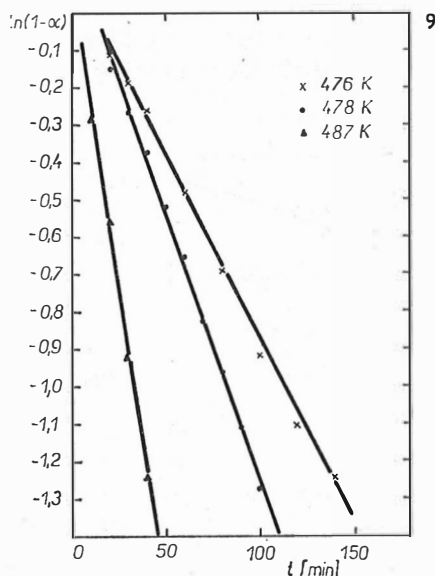


Obr. 8. Priebeh kriviek modelových reakcií F_1, D_1, A_2, R_2 .

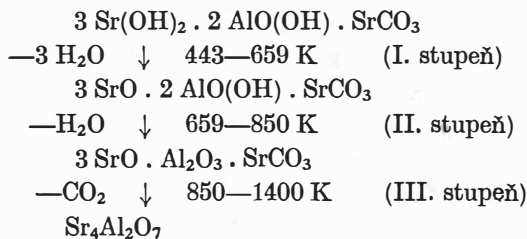
Tabuľka II

Rýchlostné konštanty I. stupňa tepelného rozkladu zlučieniny $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ s poločasmi rozpadu $\tau_{0,5}$ pre jednotlivé teploty T podľa obr. 10

T [K]	$(1/T) 10^3$	k [min^{-1}]	$\ln k$	$\tau_{0,5}$ [min]
476	2,10	0,0099	-4,6152	79
478	2,09	0,0143	-4,2474	63
487	2,03	0,0320	-3,4418	24

Obr. 9. Závislosť $\ln(1-\alpha)$ vs. τ pre zlučieninu $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ Obr. 10. Grafické určenie aktivačnej energie E_a pre I. stupeň tepelného rozkladu zlučieniny $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Na základe uvedených výsledkov bolo možné navrhnúť schému tepelného rozkladu zlučieniny $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{OH})_8\text{CO}_3$:



Tepelný rozklad $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{OH})_8\text{CO}_3$ prebieha odlišným spôsobom ako rozklad $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ [4]. V prípade trikalciumpulminátu hexahydrátu dochádza v I. stupni

rozkladu k tvorbe prechodnej fázy $12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (0-1) \text{ H}_2\text{O}$ a $\text{Ca}(\text{OH})_2$. II. stupeň začína disociáciou $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Konečným produktom tepelného rozkladu trikalciualuminátu hexahydrátu je $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. Tepelný rozklad $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_8\text{CO}_3$ prebieha v troch stupňoch podľa naznačenej schémy.

STANOVENIE REAKČNEJ ENTALPIE I. STUPŇA DEHYDROXYLÁCIE ZLÚČENINY $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_8\text{CO}_3$

Reakčnú entalpiu I. stupňa rozkladu $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_8\text{CO}_3$ sme vyhodnotili z meraní na DSC module termoanalyzátoru DuPont 990 z plochy extrému podľa vzorca:

$$H_I = \frac{A}{m} \times 60 \times \text{citlivosť} \times \text{časová základňa} \times E, \quad (6)$$

kde A je plocha extrému, m je navážka, E je bezrozmerná konštanta (v danom prípade $E = 1,15$). Výsledky meraní sú v tabuľke III. Priemerná hodnota reakčnej entalpie I. stupňa tepelného rozkladu zlúčeniny $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_8\text{CO}_3$ je podľa našich meraní 193,2 kJ. Prepočítané na mol H_2O je táto hodnota blízka hodnotám disociačnej entalpie I. a II. stupňa tepelného rozkladu $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$, ktoré sú 56,2, resp. 72,2 kJ mol $^{-1}_{\text{H}_2\text{O}}$. Zodpovedajúca hodnota pre I. stupeň tepelného rozkladu $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_8\text{CO}_3$ je 64,4 kJ mol $^{-1}_{\text{H}_2\text{O}}$. Pomocou rozpúšťacej kalorimetrie bola pre I. stupeň rozkladu $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ zmeraná hodnota 63,21 kJ mol $^{-1}_{\text{H}_2\text{O}}$ (1).

Tabuľka III

Reakčná entalpia ΔH_I I. stupňa tepelného rozkladu
zlúčeniny $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$

Navážka v mg	ΔH v mcal/mg	ΔH v kJ/mol
9,92	74,4	197,0
10,19	71,0	188,0
9,95	73,5	194,7
Priemerná hodnota	73,0	193,2

Literatúra

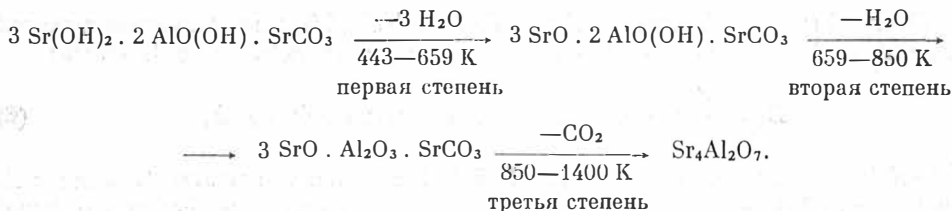
- [1] Proks I., Nerád I., Kosa L.: Silikáty, 22, 125 (1978).
- [2] Sharp J. H., Brindley G. W., Narahari Achar: *Numerical Data for Some Commonly Used Solid State Reaction Equations. Thermodynamics and Kinetics of Dehydroxylation of Hydrous Minerals*. Final Report No. AF 19/628—2773, pp 94. Pennsylvania State University 1965.
- [3] Horváth I., Proks I., Nerád I.: J. Thermal Anal. 12, 105 (1977).
- [4] Kuzel H. J.: N. Jb. Miner. Mh. 1969, 397.

ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_8\text{CO}_3$

Ф. Ганиц и друг.

Институт неорганической химии САН, Братислава

Соединение $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ образуется взаимодействием $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ с проточной средой $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Его структурная формула — $\text{Sr}_4(\text{AlO})_2(\text{OH})_8\text{CO}_3 = 3 \text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{AlO}(\text{OH}) \cdot \text{SrCO}_3$. Термический распад проходит во трех реактивных степенях:



Первая степень распада является реакцией первого порядка. Ее энергия активации $E_a = 133$ кДж/мол. H_2O , энтальпия реакции $\Delta H = 64.4$ кДж/мол. H_2O .

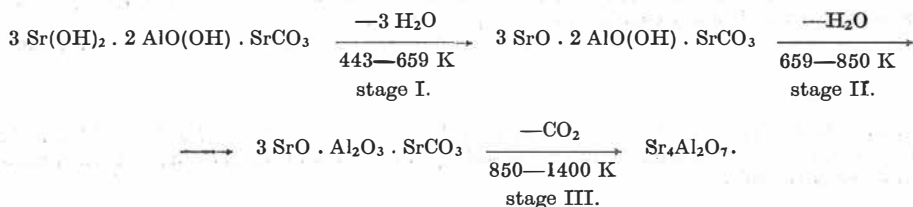
- Рис. 1. Рост веса пробы во время взаимодействия между $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ и проточной средой $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (60 мл/мин) при 313 К. Единицы времени приводятся в часах.
- Рис. 2. Кривая ТГА соединения $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ в проточной среде азота (60 мл/мин). Скорость нагрева 20 К/мин.
- Рис. 3. Кривая ДТА соединения $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ в проточной среде азота (60 мл/мин). Скорость нагрева 50 К/мин.
- Рис. 4. ИК спектр соединения $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ в области 2—15 мкм.
- Рис. 5. Рентгеновские порошковые дифрактограммы соединения $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ и продуктов его термического распада. Запись, получена при температуре 578 К идентична с дифракционными записями при температурах 514, 556 и 611 К. Запись при температуре 803 К идентична с записью при температуре 773 К. Применяли излучение $\text{CuK}\alpha$.
- Рис. 6. Изотермы термического распада $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ в проточной среде азота (60 мл/мин.).
- Рис. 7. Зависимость $\alpha = f[\tau/\tau_{0.5}]$ для соединения $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ в проточной среде азота. Полная линия изображает ход модельной реакции первого порядка F_1 .
- Рис. 8. Ход кривых модельных реакций F_1, D_1, A_2, R_2 .
- Рис. 9. Зависимость $\ln(1 - \alpha)$ на τ для соединения $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.
- Рис. 10. Графическое определение энергии активации E_a для первой степени термического распада соединения $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

THERMAL DECOMPOSITION OF $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_8\text{CO}_3$

František Hanic et al.

Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava

The compound $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ is produced by the reaction of $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ with the atmosphere of $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Its structural formula is $\text{Sr}_4(\text{AlO})_2(\text{OH})_8\text{CO}_3 = 3 \text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{AlO}(\text{OH}) \cdot \text{SrCO}_3$. Thermal decomposition of this compound proceeds in the following three stages:



The first stage I of the decomposition proceeds according to a model for a first-order reaction. The values of the activation energy $E_a = 133 \text{ kJ/mole H}_2\text{O}$, and the reaction enthalpy $\Delta H = -64.4 \text{ kJ/mole H}_2\text{O}$ have been determined.

- Fig. 1. Increasing sample weight in the course of reaction between $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ and the stream of $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (60 ml/min) at 313 K. The time scale is given in hours.
- Fig. 2. TG curve of the compound $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ in the flowing atmosphere of nitrogen (60 ml/min). Heating rate 20 K/min.
- Fig. 3. DTA curve of the compound $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ in flowing atmosphere of nitrogen (60 ml/min). Heating rate 50 K/min.
- Fig. 4. IR spectrum of the compound $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ in the range of 2–14 μm .
- Fig. 5. X-ray powder diffraction patterns of the compound $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ and of the products of its thermal decomposition. The pattern prepared at 578 K is identical with those made at 514, 556 and 611 K. The pattern made at 803 K is identical with that made at 773 K. $\text{CuK}\alpha$ radiation was used.
- Fig. 6. Isothermal plots of the thermal decomposition of $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ in flowing nitrogen atmosphere (60 ml/min).
- Fig. 7. Plot of $\alpha = f[\tau/\tau_{0.5}]$ for the compound $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ in flowing nitrogen atmosphere. The full line represents the course of the first order model reaction F_1 .
- Fig. 8. Model curves for reactions F_1, D_1, A_2, R_2 .
- Fig. 9. The relationship between $\ln(1 - \alpha)$ and τ for the compound $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$.
- Fig. 10. Graphic determination of activation energy E_a for stage I of thermal decomposition of the compound $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$.