

## RÝCHLE ORIENTAČNÉ STANOVENIE MNOŽSTVA KREMEŇA V KERAMICKÝCH ZEMINÁCH ZA POUŽITIA DTA

EDMUND KANCLÍŘ

Oddelenie anorganickej chémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Kremeň je bežnou prímiesou keramických zemín. Nachádza sa v nich prevažne v stabilnej forme  $\alpha$ . Pokiaľ nemá takú veľkosť zŕn, že ho možno rýchlo určiť mikroskopicky, jeho stanovenie vyžaduje veľmi zdĺhavý chemický rozbor alebo racionálny rozbor, ak nie je k dispozícii röntgen.

V tomto príspevku je opísané rýchle orientačné stanovenie množstva kremeňa v keramických zeminách, obzvlášť kaolinitických, zakladajúce sa na reverzibilnej premene modifikácie  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  kremeňa, pomocou diferenčnej termickej analýzy (DTA). Na možnosť zachytenia tejto premeny sa už upozornilo v prácach, kde sa opisovali prístroje DTA s väčšou citlivosťou [1, 2], prípadne v práci, kde sa používal galvanometer s väčšou citlivosťou [3].

Premena  $\alpha \rightarrow \beta$  modifikáciu sa začína okolo 553 °C a končí sa pri 577 °C [4]. Maximálna výchylka premeny sa v literatúre uvádza rozlične, napr. pri 573 °C [2, 3, 5], pri 574,1 °C [4] alebo pri 575 °C [1]. Zmena entalpie pre uvedený teplotný interval je +9,2 cal/g [4].

Táto premena kremeňa pri zázname DTA v prítomnosti niektorých keramických zemín býva prekrytá dehydratáciou kaolinitu, ktorá pri používanom vzraste teploty (100 °C/10 minút) nastáva medzi 500—700 °C, pričom potrebné teplo na dehydratáciu je  $+213 \pm 8$  cal/g [5]. Pretože dehydratácia kaolinitu je ireverzibilná, možno pri stanovení  $\alpha$  kremeňa v kaolinitických zeminách využiť reverzibilnú premenu  $\beta \rightarrow \alpha$  kremeň pri ochladzovaní. Na stanovenie kremeňa nie je teda potrebné zaznamenávať endotermickú výchylku premeny  $\alpha \rightarrow \beta$  kremeň pri opakovanom zahrievaní. Premena pri ochladzovaní sa prejaví ostrou exotermickou výchylkou asi pri 573 °C. Endotermická výchylka pri zahrievaní splynula s omnoho väčšou endotermickou výchylkou kaolinitu.

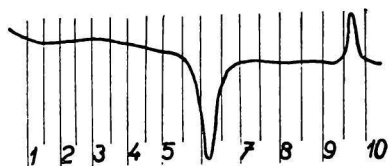
### Experimentálna časť

Pre orientačné stanovenie množstva kremeňa v kaolinitických zeminách pripravili sa z plaveného kaolínu a kremeňa zmesi (tab. 1), ktoré sa podrobili DTA na prístroji opísanom v [6]. Na registráciu krivky chladnutia za účelom zachytenia exotermickej výchylky pri premene kremeňa  $\beta \rightarrow \alpha$  sa používa ten istý fotografický papier, pričom sa

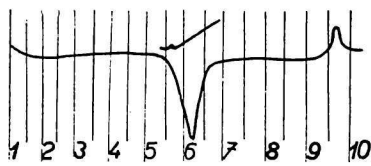
Tab. 1. Chemické rozborý

zloženie %	s.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO
plavený kaolín	13,25	46,31	39,18	0,70	0,26	0,47	0,22
mletý kremeň	0,47	98,32	0,69	0,14	0,08	0,20	stopy

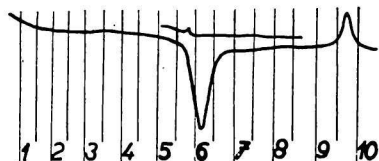
zväčši citlivosť galvanometra. Zmesi plaveného kaolínu z 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 % kremeňa a čistý kremeň sa podrobili DTA a sledovala sa výška exotermickej výchyľky. Pri DTA bol vzostup teploty 100 °C/10 minút, citlivosť  $\frac{1}{2}$  (údaj na reduktore citlivosti). Po dosiahnutí teploty 1000 °C vo vzorke sa pec vypla a nechala sa ochladzovať samovoľne; citlivosť 1/1. Ako vidieť na obr. 1—12, možno pri dodržovaní určitých podmienok vykonávania DTA [6] orientačne stanoviť kremeň v množstve nad 5 %. Porovnaním krivky DTA keramickej zeminy kaolinitického typu, obsahujúcej neznáme množstvo kremeňa, s krivkami DTA umele pripravovaných zmesí kaolínu s kremeňom (obr. 13) možno z exotermickej výchyľky odhadnúť množstvo kremeňa v kaoli-



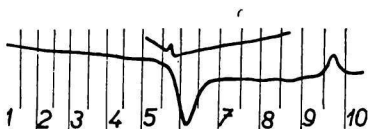
Obr. 1. Plavený kaolín.



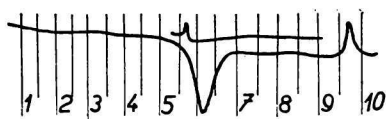
Obr. 2. 95 % plaveného kaolínu + 5 % kremeňa.



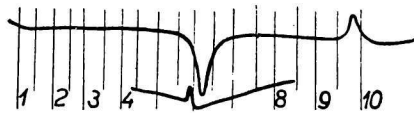
Obr. 3. 90 % plaveného kaolínu + 10 % kremeňa.



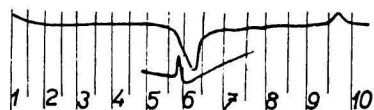
Obr. 4. 80 % plaveného kaolínu + 20 % kremeňa.



Obr. 5. 70 % plaveného kaolínu + 30 % kremeňa.



Obr. 6. 60 % plaveného kaolínu + 40 % kremeňa.



Obr. 7. 50 % plaveného kaolínu + 50 % kremeňa.

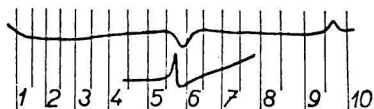


Obr. 8. 40 % plaveného kaolínu + 60 % kremeňa.

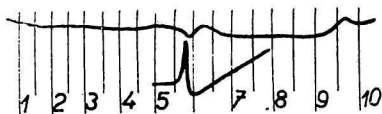
nitickej zemine. Toto stanovenie sme použili pri orientačnom vyhodnocovaní keramických zemín z Ipeľskej doliny. Na obr. 14 je uvedená krivka DTA keramickej zeminy KŠ z Ipeľskej doliny, podiel  $< 0,060$  mm, kde sa podľa uvedených kriviek DTA (obr. 1—12) orientačne zistilo 20 % kremeňa. Na ďalšom spresnení tejto metódy sa pracuje.



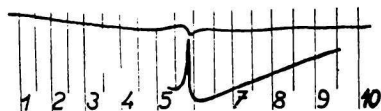
Obr. 9. 30 % plaveného kaolínu + 70 % kremeňa.



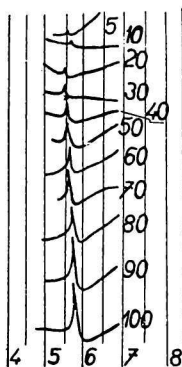
Obr. 10. 20 % plaveného kaolínu + 80 % kremeňa.



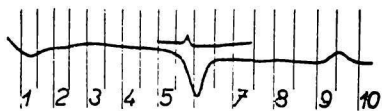
Obr. 11. 10 % plaveného kaolínu + 90 % kremeňa.



Obr. 12. Kremeň.



Obr. 13. Prehľad exotermických výchyliek kremeňa.



Obr. 14. Keramická zemina KŠ.

### Súhrn

V práci sa opisuje rýchle orientačné stanovenie kremeňa v keramických zeminiach kaolinitického typu v množstve nad 5 % za použitia DTA. Využíva sa pri tom reverzibilná premena kremeňa  $\beta \rightarrow \alpha$  pri ochladzovaní po skončení zahrievaní. Krivka DTA pri ochladzovaní sa zaznamenáva pri zväčšenej citlivosti galvanometra.

## БЫСТРОЕ ОРИЕНТИРОВОЧНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИЛИЦИЯ В КЕРАМИЧЕСКИХ ПОРОДАХ ПРИ ПОМОЩИ ДТА

ЭДМУНД КАНЦЛИРЖ

Одделение неорганической химии Химического института Словацкой Академии Наук  
в Братиславе

### Выводы

В работе описывается быстрый ориентировочный способ определения силиция в керамических породах каолинового типа в количестве превышающем 5 % при помощи ДТА. При этом используется явление реверсильного перехода форм силиция  $\beta \rightarrow \alpha$  при охлаждении по окончании нагревания. Кривая ДТА при охлаждении отмечается при увеличенной чувствительности гальванометра.

Поступило в редакцию 7. X. 1955 г.

## RASCHE ORIENTIERUNGSBESTIMMUNG DER QUARZMENGE IN KERAMISCHEN ERDEN MITTELS DTA

EDMUND KANCLÍŘ

Abteilung für anorganische Chemie des Chemischen Instituts an der Slowakischen  
Akademie der Wissenschaften in Bratislava

### Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird eine rasche Orientierungsbestimmung von Quarz in keramischen Erden des kaolinitischen Typs in Mengen über 5 % unter Verwendung der DTA beschrieben. Dabei wird die reversible Umwandlung des Quarzes  $\beta \rightarrow \alpha$  bei der Abkühlung nach beendeter Erhitzung benützt. Die Kurve der DTA bei der Abkühlung wird bei erhöhter Empfindlichkeit durch ein Galvanometer aufgezeichnet.

In die Redaktion eingelangt den 7. X. 1955

### LITERATÚRA

1. Preining P., Schedling A. J., Wein J. B., Acta phys. austr. 8, 89—96 (1953).
2. Lehman H., Fischer P., Tonind. Ztg. 78, 309—310 (1954).
3. Vašíček J., Sborník prací z technologie silikátů, Praha 1954, 57—75.
4. Selnikov N. N., Dokl. Akad. Nauk SSSR 92, 369—372 (1953).
5. Kallauner O., Chemická technologie žárnin, Praha 1951, 111. 6. Proks I., Chem. Zvesti 9, 344—353 (1955).

Došlo do redakcie 7. X. 1955