ХИМИЯ

УДК 543.226.541.123.7

DOI: 10.21779/2542-0321-2017-32-1-42-47

С.М. Омарова¹, П.А. Арбуханова², У.Г. Магомедбеков³, Н.Н. Вердиев², Д.А. Некрасов¹

Ионнообменные процессы в системе Li, Na // F, Cl, SO₄

¹ Московский политехнический университет; Россия, 107023, г. Москва, ул. Большая Семеновская, 38; sabinom@mail.ru;

² Филиал объединенного института высоких температур РАН; Россия, 367017, г. Махачкала, пр. Шамиля, 39а; verdiev55@mail.ru;

³ Дагестанский государственный университет; Россия, 367001, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; ukhgtmag@mail.ru

Исследования предприняты с целью выявления температур начала твердофазных реакций в трехкомпонентных взаимных системах Li, Na // F, Cl; Li, Na // Cl, SO₄, являющихся элементами ограничения четырехкомпонентной взаимной системы Li, Na // F, Cl, SO₄. Необходимость определения температур начала гетерогенных реакций, где реагенты и продукты находятся в твердой фазе, связана с тем, что эти реакции широко используются в направленном неорганическом синтезе для получения индивидуальных веществ и композиций с регламентируемыми свойствами. Особенностью этих реакций является и то, что они протекают в твердой фазе, т. е. при температурах ниже, чем температура кристаллизации самого низкоплавкого реагента и продукта реакции.

Исследования проводились в инертной среде (аргон), температуры начала твердофазных реакций определялись дифференциально-термическим методом (ДТА) физико-химического анализа с использованием установки синхронного термического анализа STA 449 F3 фирмы «Netzsch». Направленность и правомерность обеих химических реакций подтверждена термодинамическими расчетами. В системе Li, Na // F, Cl фазовый состав продуктов реакции взаимного обмена подтвержден рентгенофазовым анализом (РФА). РФА проводили на дифрактометре «Empyrean» фирмы «PANalytical».

Проведенными исследованиями установлено, что обменная гетерогенная, твердофазная реакция в системе Li, Na // F, Cl протекает при 516 °С, а в системе Li, Na // Cl, SO₄ – при 546 °С.

Результаты проведенных исследований могут быть использованы в неорганическом синтезе продуктов обменных реакций при установленных нами температурных режимах, а также при подборе композиций с заданными свойствами.

Ключевые слова: *перевальная эвтектическая точка, твердофазная реакция, гомогенные, гетерогенные и обменные процессы, реагенты, продукты.*

Введение

Твердофазные реакции служат основой многих химико-технологических процессов, в частности они получили широкое применение при синтезе жаропрочных и износостойких покрытий, изготовлении композитов памяти быстродействующих вычислительных машин, конденсаторных материалов, люминофоров, твердых электролитов и т. д. [1–4].

Особенно интересны твердофазные реакции, протекающие в точках конверсий тройных необратимо-взаимных и сингулярных солевых систем. Это прежде всего связано с тем, что такого типа процессы широко используются в направленном неорганическом синтезе [5–7]. При этом существенное значение имеет определение температур начала твердофазных реакций. Температура протекания твердофазных реакций намного ниже, чем температура плавления метастабильной пары солей, используемых в об-

менных реакциях как ингредиенты для получения стабильной пары солей тройных взаимных систем.

Например, метастабильная пара солей (Na₂MoO₄ – BaCl₂) в системе Na, Ba // Cl, MoO₄ является исходным ингредиентом твердофазной реакции:

на основе которой получают хлорид натрия и молибдат бария. Направленный синтез стабильной пары солей, т. е. конечных продуктов реакции взаимного обмена NaCl и BaMoO₄, проводится при температуре 640–650 °С [8]. Следует отметить, что температура плавления хлорида натрия 801 °С, а молибдата бария – 1458 °С, а твердофазная реакция, в результате которой образуются эти ингредиенты протекает при 640–650 °С, т. е. синтез стабильной пары солей можно осуществить с малыми энергетическими затратами.

В настоящем сообщении представлены результаты определения температур начала твердофазных реакций в трехкомпонентных взаимных системах: Li, Na // F, Cl; Li, Na // Cl, SO₄ с метастабильными диагоналями NaF – LiCl и LiCl – Na₂SO₄ соответственно, при исследовании которых можно выделить ключевые моменты выявления температур начала синтеза и сделать определенное заключение о механизмах протекания такого типа реакций.

Экспериментальная часть

Исследования проводились дифференциально-термическим (ДТА) и рентгенофазовым (РФА) методами физико-химического анализа. ДТА проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Phoenix, предназначенного для работы в интервале от комнатной температуры до 1500 °С в атмосфере инертных газов (гелий), РФА – на дифрактометре «Empyrean», монохроматизация осуществлялась с использованием никелевого β-фильтра ($I = 30$ мА, $U = 40$ кВ), время шага 0,013 град/сек, для расшифровки использовалась картотека «PANalytical» ICSD Data base.

Исследования проводились в платиновых тиглях с использованием платиноплатинородиевой термодомны. Скорость нагревания и охлаждения образцов составляла 10 град/мин. Точность измерения температур $\pm 0,3$ °С, масса навесок 0,2 г. Индифферентное вещество – свежеприготовленный Al₂O₃ квалификации «ч. д. а.». Квалификация исходных солей: NaF, Na₂SO₄ – «х. ч.», LiCl – «о. с. ч.».

Для установления температур начала твердофазных реакций, реагенты LiCl и NaF, LiCl и Na₂SO₄, общей массой реакционной смеси 0,2 г, взвешивались в стехиометрических соотношениях, тщательно перетирались в платиновых чашках до мелкодисперсного состояния. Во избежание протекания реакции каждый реагент доводили до мелкодисперсного состояния в отдельности. Для достижения равномерного распределения смесь реагентов выдерживали на перемешивающем устройстве LS 200 в течение 30 минут. Реакционную смесь погружали в шахтную печь и нагревали до фиксирования температуры спекания составов. После установления температуры спекания образцов для установления фазового состава смесь в количестве 5 г после тщательного перемешивания погружали в шахтную печь с инертной средой и выдерживали при установленных ранее ДТА температурах в течение 30 минут. Продукты обменных реакций исследовались РФА.

Эксперимент по выявлению температуры спекания реакционной смеси проводился неоднократно, разброс температур составлял не более ± 10 °С.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Граневые элементы системы Li, Na // F, Cl, SO₄ нами исследованы ранее, обзор данных приведен в работе [9]. В результате разбиения системы на симплексы и проведенных термодинамических расчетов установлено, что в призме составов четырехкомпонентной взаимной системы Li, Na // F, Cl, SO₄ реализуется секущий треугольник LiF – Li₂SO₄ – NaCl основанием которого является двухкомпонентная система Li // F, SO₄, а боковыми сторонами – стабильные диагонали: LiF – NaCl и Li₂SO₄ – NaCl. Компоненты боковых сторон треугольника являются продуктами реакций взаимного обмена.

В конверсионной точке трехкомпонентной взаимной системы Li, Na // F, Cl возможно протекание обменной реакции

а в системе Li, Na // Cl, SO₄ реакция протекает по схеме:

Произведены термодинамические расчеты по определению направленности обеих химических реакций, соответствующих трехкомпонентным взаимным системам: Li, Na // F, Cl; Li, Na // Cl, SO₄.

Термодинамические характеристики реагентов, необходимые для расчетов, заимствованные из [10, 11], приведены в табл.:

Термодинамические характеристики реагентов

№	Реагенты	t _{пл} , °C	ΔH° ₂₉₈ кДж/моль	ΔH° ₈₀₀ кДж/моль	ΔG° ₂₉₈ кДж/моль	ΔG° ₈₀₀ кДж/моль
1	LiCl	610	–408,36	–407,458	–384,11	–342,696
2	Na ₂ SO ₄	884	–1389,50	–1379,9	–1271,70	–1068,597
3	NaF	996	–572,83	–575,667	–542,57	–491,957
4	LiF	849	–614,67	–617,857	–586,40	–539,573
5	NaCl	801	–411,41	–410,347	–384,38	–336,836
6	Li ₂ SO ₄	858	–1437,20	–1442,194	–1322,04	1119,607

Проведенные нами термодинамические расчеты показывают, что для реакции (1) значения термодинамических функций при стандартных условиях соответствуют: ΔH°₂₉₈ = –44,89 кДж/моль; ΔG°₂₉₈ = –44,10 кДж/моль. а для реакции (2) – ΔH°₂₉₈ = –53,8 кДж/моль; ΔG°₂₉₈ = –50,88 кДж/моль.

Эти расчеты по квалификации [12] также свидетельствуют о том, что обе тройные взаимные системы необратимо-взаимного типа, и продуктами реакций взаимного обмена в этих системах являются: NaCl, LiF (1); Li₂SO₄, NaCl (2).

Так как твердофазная реакция протекает при T = 819 К, рассчитываем значения ΔG° этих реакций при T = 800 К.

(1) ΔG°₈₀₀ = [ΔG°₈₀₀(LiF) + ΔG°₈₀₀(NaCl)] – [ΔG°₈₀₀(NaF) + ΔG°₈₀₀(LiCl)] = [(–539,573) + (–336,836)] – [(–491,957) + (–342,696)] = (–876,409) – (–834,653) = –41,756 кДж/моль.

(2) ΔG°₈₀₀ = [2*ΔG°₈₀₀(NaCl) + ΔG°₈₀₀(Li₂SO₄)] – [2*ΔG°₈₀₀(LiCl) + ΔG°₈₀₀(Na₂SO₄)] = [2*(–336,836) + (–1119,607)] – [2*(–342,696) + (–1068,597)] = (–1797,279) – (–1753,989) = –43,29 кДж/моль.....

Определение квалификации взаимной системы (обратимо-взаимная, необратимо-взаимная или сингулярная необратимо-взаимная) и исследование ДТА точек полных

конверсий при неорганическом синтезе являются важным этапом. Это объясняется тем, что на термограммах ДТА точек полных конверсий сингулярных необратимо-взаимных систем проявляются два термоэффекта, первый соответствует компоненту, в поле которого расположена точка конверсии, второй – перевальной эвтектике. В необратимо-взаимных системах в зависимости от величины теплового эффекта обменной реакции на термограммах ДТА точек полных конверсий могут проявиться и три термоэффекта, т. е. кристаллизация исследуемого образца завершается не в перевальной эвтектике, а в одной из тройных эвтектик [13]. В этом случае идет неполная конверсия, и дифрактограмма РФА покажет наличие в образце трех фаз.

В данном случае ДТА изучались конверсионные точки обеих взаимных систем и на термограммах зафиксированы по два термоэффекта.

Проведенными нами экспериментальными исследованиями установлено, что твердофазная реакция в системе Li, Na // F, Cl протекает при 516 °С, а в системе Li, Na // Cl, SO₄ – при 546 °С, что намного ниже температур плавления метастабильных пар солей, следовательно, и синтез стабильной пары солей можно осуществлять при выявленных в данной работе температурах.

Конверсия реагентов твердофазной реакции (1) при температуре 516 °С подтверждена РФА (рис.), правомерность реакции (2), протекающей при температуре 546 °С, подтверждена ДТА и термодинамическими расчетами (ΔH°_{298} , ΔG°_{298}).

В элементы ограничения системы Li, Na // F, Cl, SO₄ входят три трехкомпонентные взаимные системы: Li, Na // F, Cl; Li, Na // F, SO₄; Li, Na // Cl, SO₄, в точках конверсии которых протекают реакции взаимного обмена. Система Li, Na // F, SO₄ адиagonального типа разбienia, этому способствуют соединения конгруэнтного плавления Na₃FSO₄. В данной системе две точки конверсии, в которых протекают соответственно две обменные реакции, и в обеих реакциях принимает участие соединение Na₃FSO₄. Ввиду того, что в справочной литературе отсутствуют термодинамические характеристики по данному соединению, подтвердить термодинамическими расчетами направленность этих реакций не представляется возможным.

Рис. Результаты РФА твердофазной реакции: $\text{NaF} + \text{LiCl} = \text{NaCl} + \text{LiF}$; 1 – NaCl; 2 – LiF

В элементы ограничения системы Li, Na // F, Cl, SO₄ входят три трехкомпонентные взаимные системы: Li, Na // F, Cl; Li, Na // F, SO₄; Li, Na // Cl, SO₄, в точках конверсии, которых протекают реакции взаимного обмена. Система Li, Na // F, SO₄ адиagonального типа разбienia, этому способствует соединения конгруэнтного плавления Na₃FSO₄. В

данной системе две точки конверсии, в которых протекают, соответственно две обменные реакции и в обеих реакциях принимает участие соединение Na₃FSO₄. Ввиду того, что в справочной литературе отсутствуют термодинамические характеристики по данному соединению, подтвердить термодинамическими расчетами направленность этих реакций не представляется возможным.

Заключение

Значение температуры 516 °С, соответствующее началу твердофазной реакции

определено методом ДТА, а фазовый состав продуктов реакции установлен рентгенофазовым анализом.

Правомерность протекания реакции по схеме

подтверждена термодинамическим расчетом ($\Delta H^\circ_{298} = -53,8$ кДж/моль; $\Delta G^\circ_{298} = 50,88$ кДж/моль), причем температура начала твердофазной реакции, по данным ДТА, соответствует 546 °С.

Следует отметить, что экспериментально выявленные температуры начала твердофазных реакций могут быть использованы при синтезе стабильных пар солей системы Li, Na // F, Cl; Li, Na // Cl, SO₄, т. к. заранее известные температуры обменных процессов позволяют уменьшить энергетические затраты и значительно сократить время синтеза композиций с заданными свойствами.

Литература

1. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. – М.: Химия, 1978. – 30 с.
2. Семячков В.А., Рыбакова А.Н., Жигалов В.С., Мягков В.Г. Твердофазные реакции в пленочных двухслойных структурах переходных металлов // Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета им. акад. М.Ф. Решетникова. – 2012. – № 1. – С. 138–141.
3. Таланов В.М., Шабельская Н.П. Кинетика твердофазных реакций образования феррита-хромита цинка // Успехи современного естествознания. – 2005. – № 8. – С. 30–34.
4. Баранчиков А.Е., Ванецев А.С., Третьяков Ю.Д. Кинетика твердофазной реакции образования NiFe₂O₄ // Журн. неорг. химии. – 2008. – Т. 53, № 4. – С. 549–552.
5. Вердиев Н.Н., Гаркушин И.К., Гаджиева С.Г., Трунин А.С. Исследование трехкомпонентной взаимной системы Na, Sr // F, WO₄ и синтез вольфрамата стронция на её основе // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1988. – Вып. 6. – С. 121–122.
6. Гаркушин И.К., Кисломед А.Н., Баник В.В., Трунин А.С. Способ получения фторида бария: АС СССР, № 1309489, 1980.
7. Вердиев Н.Н., Арбуханова П.А., Алхасов А.Б., Магомедбеков У.Г., Вердиева З.Н., Искендеров Э.Г. Система LiF – NaF – KCl // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2016. – Т. 59, № 5. – С. 37–40.
8. Гаркушин И.К., Трунин А.С., Антипов А.Н., Дибиров М.А. Способ получения молибдата бария: АС СССР. № 971801. Б.И. № 41, 07.11.82.
9. Вердиев Н.Н., Арбуханова П.А., Вердиева З.Н., Омарова З.М., Магомедбеков У.Г. Галогенидно-сульфатные смеси щелочных металлов как теплоаккумуляторы // Материалы IV Межд. конф. «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы». – Махачкала, 2015. – С. 167–172.

10. Глушко В.П. Термические константы веществ. Вып. X. Ч. I. Таблицы принятых значений: Li, Na. – М.: АН СССР, ВИНТИ, Институт высоких температур, 1981. – 300 с.
11. Третьяков Ю.Д., Путляев В.И. Введение в химию твердофазных материалов. – М.: Наука, 2006. – 399 с.
12. Гаркушин, И.К., Истомова М.А. Словарь-справочник по физико-химическому анализу. – Самара: СГТУ, 2012. – 237 с.
13. Трунин А.С. Комплексная методология исследования многокомпонентных систем // Самара: СГТУ, 1997. – 308 с.

Поступила в редакцию 23 ноября 2016 г.

UDC 543.226.541.123.7

DOI: 10.21779/2542-0321-2017-32-1-42-47

Ionexchange processes in the system Li, Na // K, Cl, SO₄

S.M. Omarova¹, P.A. Arbuhanova², U.G. Magomedbekov³, N.N. Verdiev², D.A. Nekrasov¹

¹ *Moscow Polytechnic University, 107023, г. Moscow, Bolshaya Semenovskaya st., 38; sabinom@mail.ru;*

² *Branch of Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences, Russia, 367017, г. Makhachkala, Shamil av., 39a; verdiev55@mail.ru;*

³ *Dagestan State University; Russia, 367001, Makhachkala, M. Gadzhiyev st., 43a; ukhgmag@mail.ru*

The research is held in order to identify the temperature of the starting solid state reactions in three-component mutual systems Li, Na // F, Cl; Li, Na // Cl, SO₄, which are elements of faceting quaternary systems mutual system Li, Na // F, Cl, SO₄. The need to determine the initial heterogeneous reactions where reactants and products are in the solid phase, is connected with the fact that these reactions are widely used in inorganic synthesis for the individual ingredients and compositions of regulated properties. A characteristic feature of these reactions is the fact that they occur in the solid phase, ie at temperatures lower than the crystallization temperature of the low melting point of the reagent and the reaction product.

The studies were conducted in an inert atmosphere (argon), the onset temperature of solid-state reactions was determined by differential thermal (DTA) physical and chemical analyzes using the installation of simultaneous thermal analysis STA 449 F3 of the company «Netzsch». The direction and validity of both chemical reactions is confirmed by thermodynamic calculations. In the system of Li, Na // F, Cl phase composition of the products of interchange reaction is confirmed by x-ray diffraction (XRD). RFA was performed on diffractometer «Empyrean» of the company «PANalytical».

The research established that exchange, heterogeneous, solid-phase reaction in the system of Li, Na // F, Cl, occurs at 516 °C and, in the system of Li, Na // Cl, SO₄ at 546 °C.

The results of the study can be used in the synthesis of inorganic products of identified metabolic chemical reaction during a contact temperature mode, as well as in the selection of compositions with desired properties based on the ingredients of these systems.

Keywords: *eutectic point of the saddle, enzyme reactions, homogeneous, heterogeneous and reciprocal processes, reagents, product.*

Received 23 November, 2016