

ВЕСЦІ

НАЦЫЯНАЛЬНАЯ АКАДЭМІЯ НАВУК БЕЛАРУСІ

СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК 2010 № 4

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК 2010 № 4

ЗАСНАВАЛЬНІК – НАЦЫЯНАЛЬНАЯ АКАДЭМІЯ НАВУК БЕЛАРУСІ

Часопіс выдаецца са студзеня 1965 г.

Выходзіць чатыры разы ў год

ЗМЕСТ

НЕАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

- Полько Д. Д., Башкиров Л. А., Труханов С. В., Лобановский Л. С., Сирота И. М. Магнитные и электрические свойства высококоэрцитивных ферритов $Sr_{1-x}Pr_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ 5
- Салычч О. И., Орехова С. Е. Тепловые эффекты реакций фазообразования твердых растворов алюминатов и алюмосиликатов в системах $MgO(MnO, FeO, CuO, ZnO) - Al_2O_3-SiO_2$ 9

КАЛОЇДНАЯ ХІМІЯ

- Комаров В. С., Ратько А. И., Кузнецова Т. Ф. Влияние магнитного поля на пористую структуру гидроксидов металлов 15
- Кудина Е. Ф., Печерский Г. Г., Полешук Н. С. Гелеобразование в системах на основе жидкого стекла..... 20
- Макаревич Н. А., Афанасьев Н. И., Бровко О. С., Паламарчук И. А., Бойцова Т. А. Конформационные и комплексообразующие свойства лигносульфонатов и хитозана 25

АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ

- Рахманько Е. М., Полянских Е. И., Цыганов А. Р. Особенности экстракции пиридоксина (витамин B_6) бутанолом в присутствии высаливателей..... 31
- Астапович Р. И., Егоров В. В., Назаров В. А., Высоцкий Д. Л., Матулис В. Э., Ивашкевич О. А. Метоклопрамид-селективный электрод и его применение в анализе лекарственных препаратов 34

ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ

- Емельяненко В. Н., Вережкин С. П., Степурко Е. Н., Писарев П. Н., Роганов Г. Н. Термодинамика SS- и RS-лактоидов и процесса полимеризации RS-лактоида..... 41

УДК 536.666:544.344.015.2.014

О. И. САЛЫЧИЦ, С. Е. ОРЕХОВА

**ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ РЕАКЦИЙ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ
 ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ АЛЮМИНАТОВ И АЛЮМОСИЛИКАТОВ
 В СИСТЕМАХ $MgO(MnO, FeO, CuO, ZnO)-Al_2O_3-SiO_2$**

Белорусский государственный технологический университет

(Поступила в редакцию 10.11.2009)

Магнийалюмосиликатная система является физико-химической основой для синтеза большого числа керамических материалов специального назначения, в ряду которых особое место занимает термостойкий и электроизоляционный материал – магниевый алюмосиликат $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ – кордиерит. Его применение ограничивают повышенная пористость, недостаточные механическая прочность и плотность, высокая энергоёмкость производства (1350–1450 °С). С целью расширения возможностей использования алюмосиликатной керамики нами проведено исследование влияния модифицирования магнийалюмосиликатной системы, соответствующей составу $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$, на свойства полученных материалов. Синтезированы керамические материалы при частичном и полном замещении MgO в составе $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ на оксиды MnO , FeO , CuO , ZnO и изучены их свойства. Установлено, что физико-химические, тепло- и электрофизические свойства (температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), удельное объемное электрическое сопротивление (ρ_V), прочность при изгибе ($\sigma_{изг}$), кажущаяся плотность ($\rho_{каж}$) и др.) полученных керамических материалов, синтезированных при более низких температурах, по сравнению с $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (1150–1200 °С) улучшаются (табл. 1) [1, 2].

Т а б л и ц а 1. Свойства керамических материалов, полученных на основе систем $MgO(MnO, FeO, CuO, ZnO) - Al_2O_3 - SiO_2$

Система	Температура синтеза, °С	ТКЛР·10 ⁶ , К ⁻¹	ρ_V , Ом·см	$\sigma_{изг}$, МПа	$\rho_{каж} \cdot 10^{-3}$, кг/м ³
$MgO-Al_2O_3-SiO_2$	1350–1450	1,0–3,0	10^9-10^{10}	50,0	1,85–2,10
$MgO(MnO)-Al_2O_3-SiO_2$	1100–1500	0,7–2,2	$(0,3-3,5) \cdot 10^{11}$	58,9–91,5	2,54–2,91
$MgO(FeO)-Al_2O_3-SiO_2$	1150–1200				
$MgO(CuO)-Al_2O_3-SiO_2$	1100–1150				
$MgO(ZnO)-Al_2O_3-SiO_2$	1150–1200				

В качестве модифицирующих добавок использованы оксиды металлов MnO , FeO , CuO , ZnO , электронные конфигурации которых отличаются разным числом электронов на d -подуровне: d^5 , d^6 , d^9 и d^{10} .

Методами количественного и качественного рентгенофазового анализов (РФА), ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием системы электронного зондового энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного EDX химического анализа JED-2201 JEOL установлены закономерности и изучена кинетика процессов фазообразования твердых растворов алюминатов и алюмосиликатов в исследуемых системах. Установлено, что они находятся в зависимости от природы модифицирующих оксидов [3, 4]. В системах, модифицированных оксидами более основной химической природы (MnO , FeO), как и в случае магнийалюмосиликатной системы, образуются соединения алюмосиликатного ряда, рентгенографически

близкие низко- (кордиерит) и высокотемпературным (индиалит) модификациям алюмосиликата магния $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ – твердые растворы $Mg_{2-y} \Delta_y Al_4Si_5O_{18}$ ($0,5 < y < 1,5$), где Δ – Mn (II), Fe (II). Качественный фазовый состав исследуемых материалов, модифицированных оксидами более амфотерной природы (ZnO, CuO), характеризуется присутствием силикатов и твердых растворов алюминатов $Mg_{1-x} \Delta_x Al_2O_4$ ($0,25 < x < 0,75$), где Δ – Cu (II), Zn.

В литературных источниках отсутствуют термодинамические характеристики твердых растворов алюминатов и алюмосиликатов, что приводит к невозможности проведения термодинамического анализа процессов их фазообразования. По этой же причине также невозможно установить предпочтительность термодинамической реакции фазообразования и устойчивость образующихся соединений в исследуемых модифицированных магнийалюмосиликатных системах. Поэтому актуально экспериментальное определение тепловых эффектов реакций фазообразования твердых растворов алюминатов и алюмосиликатов в исследуемых модифицированных магнийалюмосиликатных системах и отсутствующих в литературных источниках стандартных теплот образования твердых растворов алюминатов и алюмосиликатов.

Тепловые эффекты соответствующих процессов фазообразования твердых растворов алюминатов и алюмосиликатов в исследуемых системах определены с использованием универсального, надежного и наиболее востребованного метода термического анализа – дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Для измерений использовали дифференциальный сканирующий калориметр TGA/DSC 1 HT/319 системы STAR^e компании METTLER TOLEDO (Германия). При нагревании исследуемых реакционных смесей в интервале температур 25–1400 °С одновременно вели запись термогравиметрической (ТГ), дифференциально-термогравиметрической (ДТГ) и дифференциально-калориметрической (ДСК) кривых. Определение изменения стандартной энтальпии реакций фазообразования проводили с привлечением программного обеспечения STAR^e SW 9.20 посредством определения площади температурного пика на кривой ДСК исследуемой реакционной смеси в сравнении с предварительно выбранным типом базовой ДСК-линии соответствующего эталонного образца (прокаленный Al_2O_3) с учетом массы образца исследуемой реакционной смеси. Погрешность определения или воспроизводимости теплового эффекта реакции составила 5%.

Как уже указывалось, составы исследуемых композиций получены в результате частичной или полной эквимолекулярной замены MgO в составе магнийалюмосиликатной системы, соответствующей стехиометрическому содержанию оксидов MgO, Al_2O_3 и SiO_2 в кордиерите $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$, на оксиды MnO, FeO, CuO и ZnO (серии M, F, C и Z соответственно).

Т а б л и ц а 2. Составы исследуемых композиций

Индекс состава	Серия	Массовое содержание оксидов, мас.%						
		MgO	Al_2O_3	SiO_2	ZnO	FeO	MnO	CuO
I	I	13,8	34,9	51,3	–	–	–	–
Z-1	Z	10,0	33,7	49,6	6,7	–	–	–
Z-2		6,4	32,6	48,0	13,0	–	–	–
Z-3		3,1	31,5	46,5	18,9	–	–	–
Z-4		–	30,6	45,0	24,4	–	–	–
F-1	F	10,1	33,9	50,0	–	6,0	–	–
F-2		6,5	33,1	48,7	–	11,7	–	–
F-3		3,2	32,3	47,5	–	17,0	–	–
F-4		–	31,5	46,3	–	22,2	–	–
M-1	M	10,1	34,0	50,0	–	–	5,9	–
M-2		6,6	33,1	48,8	–	–	11,5	–
M-3		3,2	32,3	47,6	–	–	16,9	–
M-4		–	31,5	46,5	–	–	22,0	–
C-1	C	10,0	33,7	49,7	–	–	–	6,6
C-2		6,5	32,7	48,1	–	–	–	12,7
C-3		3,1	31,7	46,7	–	–	–	18,5
C-4		–	30,7	45,3	–	–	–	24,0

Химический состав исходного немодифицированного керамического материала (серия I) соответствовал химическому стехиометрическому составу $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (мас.%): MgO – 13,8; Al_2O_3 – 34,9; SiO_2 – 51,3. Химические составы исследуемых композиций приведены в табл. 2. В качестве сырья использовали огнеупорную глину, технический глинозем, тальк онотский, а в качестве модифицирующих добавок – химически чистые соединения: карбонат марганца (II) $MnCO_3$, оксид железа (II) FeO , оксид меди (II) CuO , оксид цинка ZnO . Индексы составов исследуемых модифицированных композиций соответствуют первым буквам в латинском обозначении элементов, образующих модифицирующие оксиды. Цифры от 1 до 4 соответствуют постепенному увеличению содержания модифицирующего оксида.

В результате комплекса исследований, проведенных методами, указанными выше, для всех модифицированных магнийалюмосиликатных систем получены уравнения реакций фазообразования в них.

На рис. 1 представлены кривые ДСК, полученные в результате ДСК-анализа реакционных смесей одной из исследуемых серий. На основании экспериментально определенных величин тепловых эффектов реакций фазообразования (рис. 1) по известной методике [5–8] с привлечением справочных данных [5, 9–11] рассчитаны отсутствующие в литературных источниках стандартные теплоты образования твердых растворов алюминатов и алюмосиликатов, представленные в табл. 3. Сравнение рассчитанных в соответствии с указанной методикой и представленных в справочной литературе значений стандартных теплот образования алюминатов (табл. 4) подтверждает допустимость используемого метода и позволяет считать результаты расчета достаточно точными. Суммарная погрешность при расчете стандартной теплоты образования соединения с учетом погрешностей, вносимых при экспериментальном определении тепловых эффектов реакций фазообразования и при использовании данных справочной литературы, может достигать 5–15%.

Полученные данные позволили установить взаимосвязь между значениями стандартных теплот образования твердых растворов алюминатов и алюмосиликатов и природой модифицирующих оксидов, входящих в состав исследуемых соединений. В соответствии с методом Щукарева [12, 13] для исследуемых соединений в координатах $\Delta H_f^{\circ} / n = f(M)$ построены гистограммы-«изоатомы», представляющие собой зависимость величины стандартной теплоты образования соединения, отнесенной к числу атомов n , входящих в состав одной формульной единицы соединения, от молекулярной массы всего соединения.

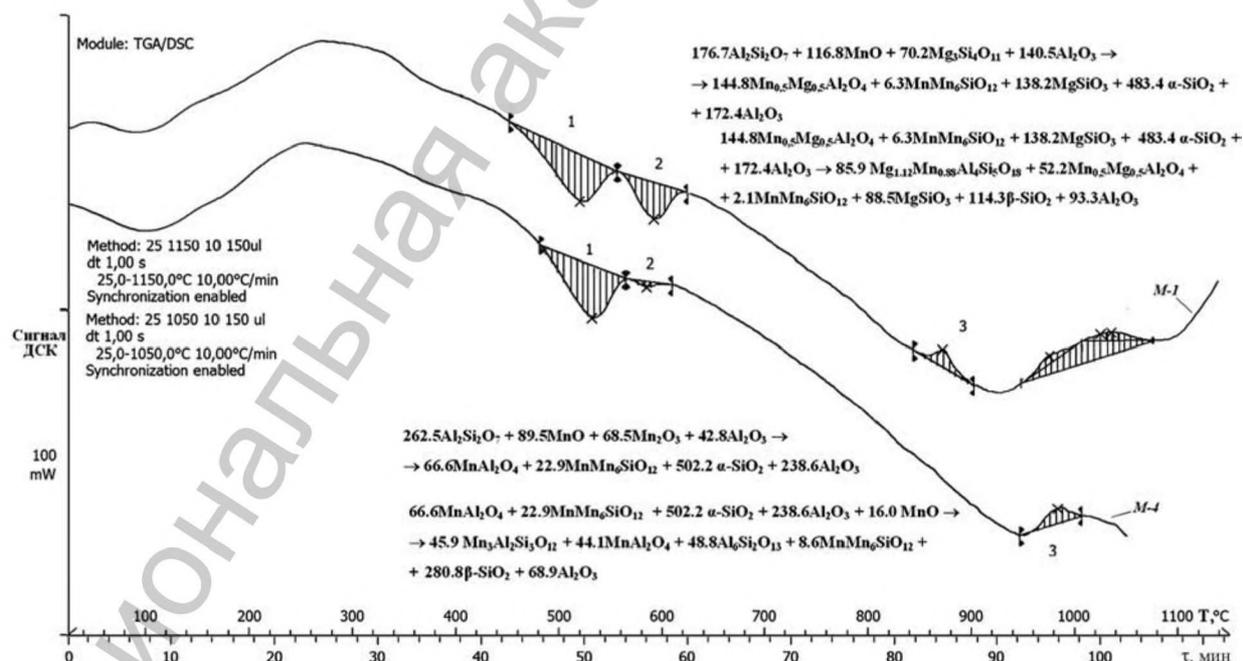


Рис. 1. Кривые ДСК реакционных смесей составов М-1 и М-4

Таблица 3. Сводная таблица расчетных значений стандартных теплот образования твердых растворов ($\Delta H_{f,298}^{\circ}$) алюминатов и алюмосиликатов

Индекс состава	Соединение	Формула соединения	Расчетное значение стандартной теплоты образования – $\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль	Стандартный тепловой эффект процесса фазообразования – ΔH_f° , ΔH_f° , кДж
M-1	Твердые растворы алюминатов	$Mn_{0,5}Mg_{0,5}Al_2O_4$	2259	7,15
F-1		$Fe_{0,245}Mg_{0,755}Al_2O_4$	2209	8,50
C-1		$Cu_{0,5}Mg_{0,5}Al_2O_4$	2301	5,54
Z-1		$Zn_{0,45}Mg_{0,55}Al_2O_4$	2090	13,03
M-1	Твердые растворы алюмосиликатов низкотемпературной модификации	$Mn_{0,88}Mg_{1,12}Al_4Si_5O_{18}$	9066	39,73
F-1		$Fe_{0,49}Mg_{1,51}Al_4Si_5O_{18}$	9909	8,50
F-4	Алюмосиликаты	$Fe_2Al_4Si_5O_{18}$	9218	8,39
M-4		$Mn_3Al_2Si_2O_{10}$	5135	4,40

Таблица 4. Расчетные и справочные значения стандартных теплот образования алюминатов ($\Delta H_{f,298}^{\circ}$)

Соединение	Расчетное значение – $\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль	Справочное значение [11] – $\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль	Отклонение расчетных значений от справочных, %
$MgAl_2O_4$	2486	2313	7,4
$MnAl_2O_4$	2080	2098	0,9
$FeAl_2O_4$	2018	1982	1,8
$CuAl_2O_4$	2029	1808	12,2
$ZnAl_2O_4$	2073	2067	0,3

На представленных гистограммах (рис. 2, а–в) столбцы, отвечающие определенным соединениям, условно соединены друг с другом кривыми-«изоатомами». Эти кривые позволяют получить представление о том, как меняется величина стандартной теплоты образования соединения, отнесенная к одному усредненному моль-атому, при переходе от одного соединения к другому в пределах определенной плеяды соединений – алюминаты, твердые растворы алюминатов и алюмосиликаты низкотемпературной модификации.

Кривые-«изоатомы» имеют большое значение для возможности оценки термодинамической устойчивости или предпочтительности образования соединений из простых веществ при стандартных условиях и установления взаимосвязи стандартных теплот образования исследуемых соединений и природы модифицирующих оксидов. Характерной особенностью представленных кривых-«изоатом» является наличие на них экстремальных точек. Присутствие на «изоатомах» резких энергетических минимумов и максимумов свидетельствует об энергетической избирательности образования соединения среди плеяды ему подобных в соответствии с природой входящего в его состав модифицирующего оксида. Известно [5], что в силикатных системах значения теплот образования продуктов реакции достигают значительных величин, так как при их образовании происходит выделение энергии в количествах, измеряемых в тысячах кДж. Поэтому при невысоких температурах в таких системах преимущественно протекают экзотермические реакции.

Если проследить ход кривой-«изоатомы» алюминатов (рис. 2, а), то видно, что она плавно возрастает и имеет максимум, соответствующий образованию $FeAl_2O_4$, что свидетельствует о снижении энергетической предпочтительности образования алюминатов в ряду $MgAl_2O_4 - MnAl_2O_4 - FeAl_2O_4$. Последующее резкое изменение хода кривой можно объяснить увеличением энергетической предпочтительности фазообразования алюминатов $CuAl_2O_4$ и $ZnAl_2O_4$, образованных оксидами амфотерной природы.

Отсутствие явных минимумов и максимумов на кривой-«изоатоме» твердых растворов алюминатов (рис. 2, б) объясняется энергетической конкуренцией процессов образования нескольких соединений $Cu_{0,130}Mg_{0,870}Al_2O_4$, $Fe_{0,245}Mg_{0,755}Al_2O_4$, $Mn_{0,50}Mg_{0,50}Al_2O_4$, $Zn_{0,45}Mg_{0,55}Al_2O_4$ и $Cu_{0,50}Mg_{0,50}Al_2O_4$. В этом случае увеличение содержания оксидов амфотерной природы в структуре твердых растворов алюминатов напротив способствует снижению абсолютной величины стандартной теплоты их образования. Наименьшая экзотермичность образования наблюдается

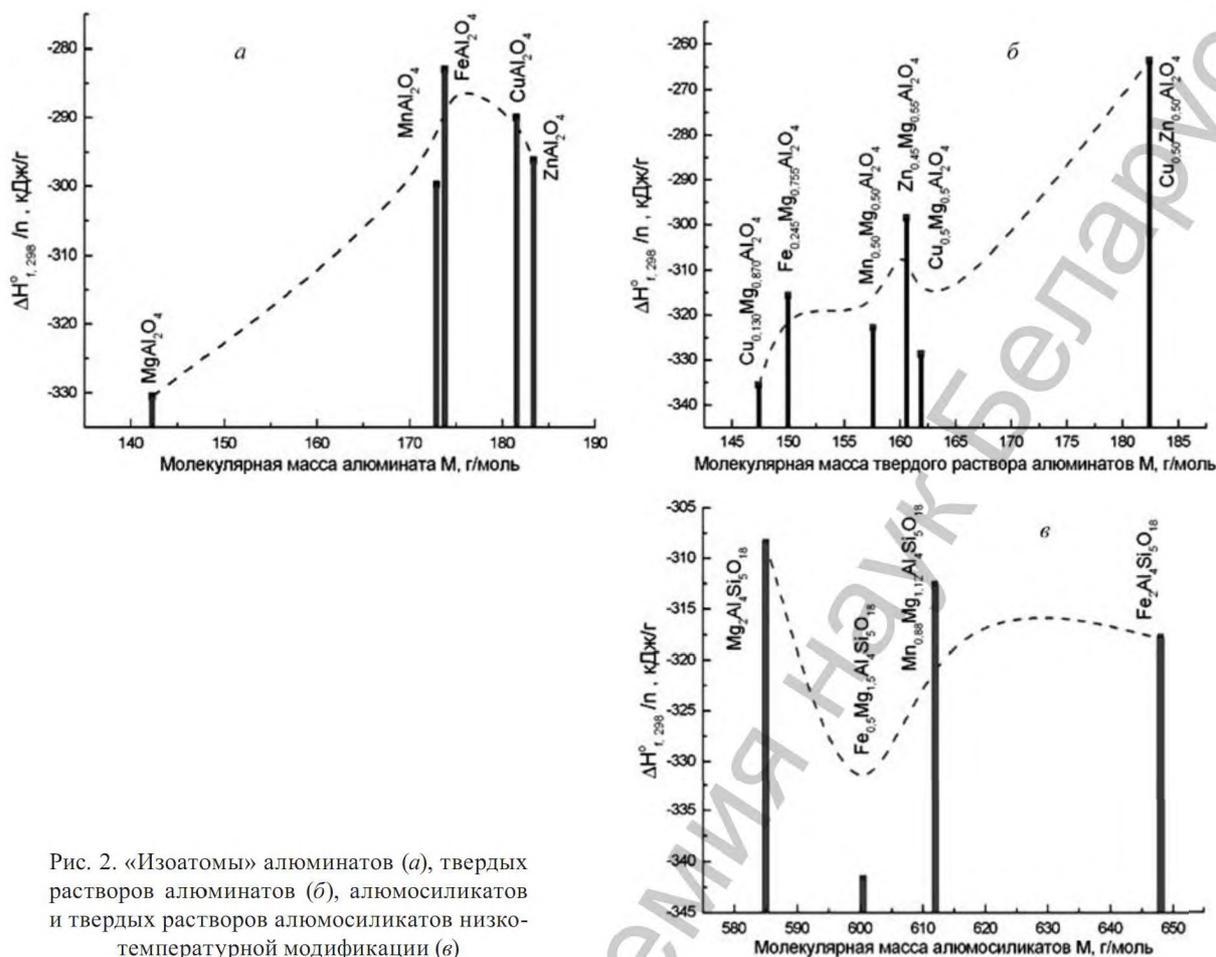


Рис. 2. «Изоатомы» алюминатов (а), твердых растворов алюминатов (б), алюмосиликатов и твердых растворов алюмосиликатов низкотемпературной модификации (в)

для твердых растворов алюминатов $\text{Cu}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Al}_2\text{O}_4$, образованных подобными по природе элементами, что может быть обусловлено конкуренцией катионов Cu^{2+} и Zn^{2+} в процессе формирования кристаллической решетки твердого раствора алюминатов.

Экзотермичность образования соединений алюмосиликатного ряда низкотемпературной модификации (рис. 2, в) при увеличении содержания в их составе оксидов амфотерной природы напротив повышается. Наиболее энергетически выгодным является образование твердого раствора $\text{Fe}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$. Образование других соединений алюмосиликатного ряда сопровождается выделением меньшего количества энергии. Однако минимум на «изоатоме», сдвинутый в область устойчивости алюмосиликатов $\text{Mn}_{0,88}\text{Mg}_{1,12}\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ и $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$, свидетельствует об энергетической предпочтительности образования $\text{Fe}_{0,5}\text{Mg}_{1,5}\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$, $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ и $\text{Mn}_{0,88}\text{Mg}_{1,12}\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ по сравнению с образованием магниевого алюмосиликата.

Таким образом, в результате проведенных исследований методом ДСК определены тепловые эффекты реакций фазообразования твердых растворов алюминатов $\text{Mg}_{1-x}\text{Э}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($0,25 < x < 0,75$) и алюмосиликатов $\text{Mg}_{2-y}\text{Э}_y\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ($0,5 < y < 1,5$) в системах $\text{MgO}(\text{ЭO}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, где Э – Mn (II), Fe (II), Cu (II) и Zn. Рассчитаны отсутствующие в литературных источниках стандартные теплоты образования твердых растворов алюминатов $\text{Mg}_{1-x}\text{Э}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ и алюмосиликатов $\text{Mg}_{2-y}\text{Э}_y\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$. Термодинамические и кинетические характеристики исследованных процессов фазообразования твердых растворов алюминатов и алюмосиликатов в модифицированных магнийалюмосиликатных системах могут быть использованы для разработки технологии получения на их основе термостойких электроизоляционных керамических материалов, а также при проведении научных исследований модифицированных магнийалюмосиликатных систем.

Литература

1. Салычиц О. И., Орехова С. Е. // Сб. тр. II заоч. Междунар. науч.-практ. конф. «Система управления экологической безопасностью». Екатеринбург, 2008. Т. 2. С. 94–97.
2. Салычиц О. И., Орехова С. Е. // Труды БГТУ. Серия III. Химия и технология неорган. веществ. 2009. Вып. XVII. С. 12–16.
3. Салычиц О. И., Орехова С. Е. // Сб. ст. «Свиридовские чтения». Мн., 2008. Вып. 4. С. 38–43.
4. Салычиц О. И., Орехова С. Е. // Материалы II Междунар. науч.-практ. конф. «Молодежь и наука: реальность и будущее». Невинномысск, 2009. Т. 8. С. 222–224.
5. Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. Термодинамика силикатов. М., 1972.
6. Иванова Л. И. // Журн. физ. химии. 1961. № 9. С. 2120.
7. Ландия Н. А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. Тбилиси, 1962.
8. Карапетьянц М. Х. // Журн. физ. химии. 1958. № 8. С. 1763–1773.
9. Глушко В. Г. Термические константы веществ. В 10 вып. Вып. IV–VII, IX. М.: ВИНТИ, 1966 – 1979.
10. Волков А. И., Жарский И. М. Большой химический справочник. Минск, 2005.
11. Третьяков Ю. Д. Твердофазные реакции. М., 1978.
12. Щукарев С. А. // Ученые записки Лен. гос. ун-та. 1945. Вып. 7. № 79. С. 197–254.
13. Будников П. П., Гинстлинг А. М. Реакции в смесях твердых веществ. М., 1965.

O. I. SALYTCHITS, S. E. OREHOVA

THERMAL EFFECTS OF ALUMINATE AND ALUMOSILICATE SOLID SOLUTION PHASE FORMATION PROCESSES IN $MgO(MnO, FeO, CuO, ZnO)-Al_2O_3-SiO_2$ SYSTEMS

Summary

Thermal effects of phase formation processes for $Mg_{1-x}Э_xAl_2O_4$ ($0,25 < x < 0,75$) aluminates' and $Mg_{2-y}Э_yAl_4Si_5O_{18}$ ($0,5 < y < 1,5$) alumosilicates' solid solutions in systems $MgO(ЭO)-Al_2O_3-SiO_2$ ($Э - Mn(II), Fe(II), Cu(II)$ и Zn) have been determined by differential scanning calorimetry (DSC). Standard formation heats of aluminate and alumosilicates hard solutions have been determined. The relationship between standard formation heats of aluminates' and alumosilicates' solid solutions and the chemical nature of modifying oxides ЭO has been.