

УДК 546.06

В.Д. Александров, А.Ю. Соболев (Донбасская национальная академия строительства и архитектуры)

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ КАРБОНАТ НАТРИЯ ДЕСЯТИВОДНЫЙ – СУЛЬФАТ НАТРИЯ ДЕСЯТИВОДНЫЙ, УСТАНОВЛЕННЫЕ МЕТОДОМ ДТА

Методом дифференциального термического анализа проанализирована и уточнена полученная ранее методом ТА диаграмма состояния системы кристаллогидратов $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. По построенному треугольнику Таммана, и расчёту вида линии ликвидус по уравнению Шредера определён предполагаемый состав эвтектики. Установлено раздвоение тепловых эффектов кристаллизации смеси относительно линии ликвидус и солидус.

Ключевые слова: кристаллогидраты, метод дифференциального термического анализа, треугольник Таммана, уравнение Шредера, раздвоение тепловых эффектов.

Методом диференційного термічного аналізу проаналізована й уточнена отримана раніше методом ТА діаграма стану системи кристалогідратів $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. З побудованого трикутника Таммана, й розрахунку виду лінії ліквідус за рівнянням Шредера визначений передбачуваний склад евтектики. Встановлено роздвоєння теплових ефектів кристалізації суміші відносно лінії ліквідус та солідус.

Ключові слова: кристалогідрати, метод диференційного термічного аналізу, трикутник Таммана, рівняння Шредера, роздвоєння теплових ефектів.

В работе [1] нами методом термического анализа (ТА) была построена диаграмма состояния бинарных кристаллогидратов в системе

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (КН-10) — $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (СН-10).

Эта диаграмма имела необычный вид с непрерывной U-образной кривой ликвидуса и эвтектической прямой при температуре $T_{\text{э}} = 270\text{K}$. Линия ликвидус описывалась эмпирическим уравнением

$$T_{\text{л}} = T_{\text{л}} + = -0,45x + 0,48 \cdot 10^{-2}x^2, \quad (1)$$

(где x – содержание $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в системе КН-10–СН-10), с минимумом $T_{\text{мин}} = 294\text{K}$ и концентрацией $x(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 47$ мол%.

Для уточнения типа этой диаграммы в данной работе нами был использован метод дифференциального термического анализа (ДТА).

Методика эксперимента. В данной работе исследовались составы с теми же концентрациями, что и в работе [1]. Все смеси в системе СН-10—КН-10 изучались в условиях, в которых индивидуальные кристал-

логидраты имели достаточно хорошее переохлаждение. Исследовали смеси, содержащие 0(I), 11 (II), 22(III), 33(IV), 43(V), 53(VI), 63(VII), 72(VIII), 82(IX), 91(X), 100(XI) мол % СН-10. Образцы готовили по стандартной методике [1]. Все образцы, имеющие одинаковые массы по 1 г, помещали в стеклянные пробирки с притёртыми крышечками. Нагрев и охлаждение образцов осуществляли с помощью печи сопротивления в интервале температур от -20 до $+50^\circ\text{C}$. Интервал температур подобран так, чтобы все составы имели хорошее переохлаждение. Печь и образцы помещали в морозильную камеру, работающую при температуре -30°C . Скорости нагрева и охлаждения подбирались примерно одинаковыми и варьировались в диапазоне 0,1–0,2 К/с. Запись кривых ДТА, а также управление процессами нагрева-охлаждения производилось при помощи измерителя-регулятора ТРМ202 фирмы «Овен» и компьютера. Образцов каждого состава приготавливалось не менее 3-х, количество термоциклов

на каждом составе — не менее 10.

Результаты и обсуждение.
Результаты измерений по ДТА-граммам средних температур ликвидуса $\langle T_L \rangle$, солидуса $\langle T_S \rangle$ и энтальпий $\langle \Delta H_L \rangle$ занесены в таблицу 1. По данным таблицы 1 построена диаграмма состояния в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, которая оказалась аналогичной диаграмме состояния, построенной методом ТА в работе

[1] (рис.1).

Для уточнения возможного эвтектического состава были привлечены данные по энтальпиям плавления. Пользуясь ими, построен треугольник Таммана и получен предполагаемый состав эвтектики (59 мол% $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + 41 мол% $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) (рис.1, нижняя часть).

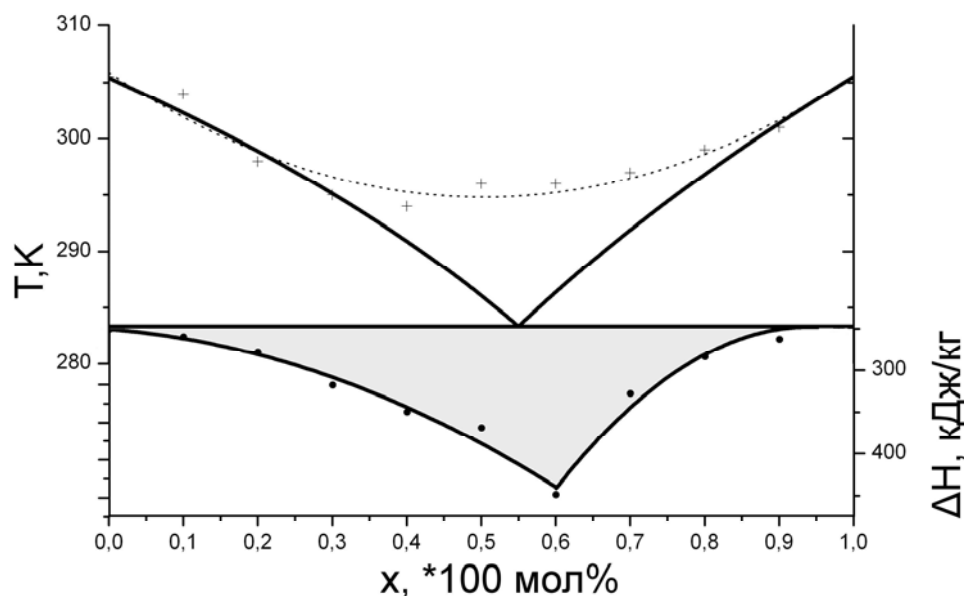


Рис. 1. Диаграмма состояния, построенная по экспериментальным точкам (пунктирная линия) и теоретическим расчетам (сплошная линия)

Таблица 1. Составы образцов и соответствующие им средние температуры ликвидуса T_L , солидуса T_S , и энтальпии в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

№ образца	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
Содержание КН-10 в СН-10, моль %	0	11	22	33	43	53	63	72	82	91	100
$\langle T_L \rangle$, К	305,5	302	299	297	295,5	294,5	295	296,5	298	302	305,4
$\langle T_S \rangle$, К	0	-0,5	-2	-2	-1,5	-1	-0,9	-0,8	-0,2	-0,4	-0,8
$\langle \Delta H_L \rangle$, кДж/кг	251	260	278	318	350	369	449	328	284	263	247

Состав эвтектики также был рассчитан по уравнениям Шрёдера (2), (3) (жирная сплошная линия на рис. 1).

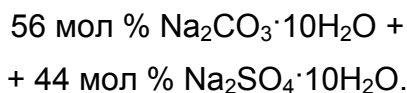
$$T_L = \frac{\Delta H_{\text{КН-10}}}{\frac{R}{T_{\text{КН-10}}} - \frac{M_{\text{КН-10}}}{M_{\text{КН-10}}} \ln(x_{\text{КН-10}})} x \leq x_3$$

(доэвтектическая область) (2)

$$T_L = \frac{\Delta H_{\text{CH-10}}}{\frac{\Delta H_{\text{CH-10}}}{T_{\text{CH-10}}} - \frac{R}{\mu_{\text{CH-10}}} \ln(x_{\text{CH-10}})},$$

$x \geq x_3$ (заэвтектическая область) (3)

На основании этих уравнений получена эвтектика примерно следующего состава:



Вид линии ликвидус (пунктирная линия) на рис. 1 возможно связан с особенностями строения жидкого раствора, характеризующегося двумя типами водородных связей между молекулами воды, между водородом

воды и кислородом, ионами SO_4^{2-} , CO_3^{2-} . По-видимому, близость параметров решёток СН-10 и КН-10 способствует непрерывному характеру растворимости этих кристаллогидратов в общей кристаллизационной воде при малых концентрациях одного из компонентов.

В жидком состоянии молекулы $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ диссоциируют на ионы Na^+ , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , H_2O с близкими по характеру водородными связями с непрерывным чередованием анионов SO_4^{2-} и CO_3^{2-} [2]: однотипными (рис.2) и разнотипными (рис.3).

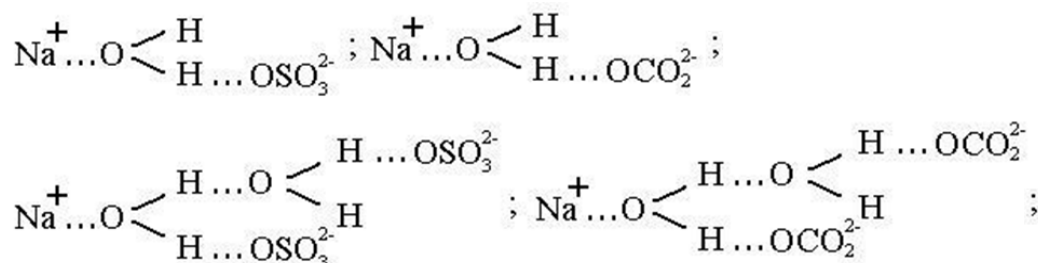


Рис. 2. Однотипные водородные связи

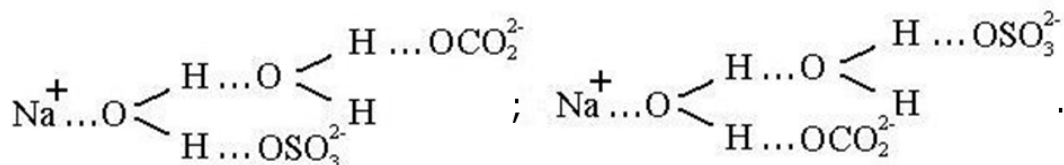


Рис. 3. Разнотипные водородные связи

Подобный порядок Н-связей с анионами может быть обусловлен тем, что энергия прочных водородных связей воды с анионами SO_4^{2-} (7,2–7,4 эВ) несколько меньше подобной связи с анионами CO_3^{2-} (7,4–8,2 эВ) и с близостью менее прочных Н – связей: 4,5–4,7 эВ для Na^+ и 4,5–4,9 эВ для CO_3^{2-} .

При кристаллизации подобных растворов последовательность формирования кристаллогидратов, возможно, будет происходить в порядке: $\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} + n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} + n\text{H}_2\text{O}$, т.к. энергии водородных связей в си-

стеме СН-10 больше, чем в системе КН-10 ($E_{\text{H}} > E_{\text{H}'}$). При этом до концентраций ~ 50% будут преобладать кристаллы СН-10, а выше 50% состава растворов – кристаллы КН-10. Наличие смешанных кристаллов, схожих по кристаллохимическим параметрам, вероятнее всего приводит к тому, что линия ликвидус имеет вид, представленный на рис.1. Линия солидуса характеризует, прежде всего, кристаллизацию остатков воды и незакристаллизованных мелких кристаллогидратов обоого типа.

При анализе экзотермических эффектов, наблюдаемых при кристаллизации смесей кристаллогидратов установлено, что наиболее интенсивное тепловыделение при таком фазовом превращении регистрирует-

ся при температурах ликвидуса и солидуса (рис. 4). В то же время, в промежутке между этими температурами признаков тепловыделения на ДТА-граммах не выявляется.



Рис. 4. ДТА-граммы исследованных образцов

На рис. 4, демонстрирующем вид линий ДТА, виден автономный характер экзотермических эффектов при кристаллизации. Необходимо отметить, что подобные ДТА-граммы характерны для всех составов данной системы (включая крайние составы).

Это явление достаточно необычно, поскольку считается, что

процесс тепловыделения при кристаллизации должен происходить непрерывно от температуры ликвидуса до температуры солидуса [3]. Подобное раздвоение термических эффектов иногда наблюдается на практике [4], однако пока не находит своего объяснения.

Список использованной литературы

1. Александров В.Д. Построение диаграмм состояния резорцин-гидрохинон и пирокатехин-гидрохинон / В.Д. Александров, А.Ю. Соболев, О.В. Соболев // Украинский химический журнал. — 2012. — Т. 78, № 2. — С. 88–93.
2. Коулсон Ч. Валентность / Ч. Коулсон. — М.: Мир, 1965. — 426 с.
3. Чалмерс Б. Теория затвердевания / Б. Чалмерс. — М.: Металлургия, 1968. — 288 с.
4. Щebetовская Н.В. Построение диаграмм состояния резорцин-гидрохинон и пирокатехин-гидрохинон методами термического анализа / Н.В. Щebetовская // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2011. — Вып. 16(184). — С. 32–36.

Надійшла до редколегії 06.03.2012.

© Александров В.Д., Соболев А.Ю., 2012

УДК 546.881

О.І. Сазонова, К.Є. Білоусова, Г.М. Розанцев, Н.Д. Щепіна (Донецький національний університет)

ДЕЯКІ УТОЧНЕННЯ СТАНУ АНІОНІВ МОЛІБДЕНУ(VI) У ПІДКИСЛЕНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Запропоновано модель процесів поліконденсації в підкислених розчинах MoO_4^{2-} , яка адекватно описує результати рН-потенціометричного титрування, побудовано діаграми розподілу поліаніонів Молибдену (VI) в інтервалі $C^0(\text{Mo}) = 0,01\text{--}0,05 \text{ M}$ і $\text{pH} = 1\text{--}8$ ($Z = 0\text{--}2,5$) в присутності нітрат-іонів. Показано, що при $Z < 1,5$ утворюються полімолібдат-аніони $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ і $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$; а при $1,5 < Z < 2,5$ – аніони $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$, $\text{Mo}_8\text{O}_{28}^{4-}$ і $\text{H}_2\text{Mo}_8\text{O}_{28}^{2-}$. Визначено концентраційні константи утворення поліаніонів і відмічено вплив концентрації на протікання процесів поліконденсації в розчинах. Існування аніонів підтверджено хімічним та ІЧ-