

ХИМИЯ

Л. Г. БЕРГ, О. К. ЯНАТЬЕВА и Е. М. САВИЦКИЙ

О ВЛИЯНИИ МЕХАНИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА РЕАКЦИИ МЕЖДУ СОЛЯМИ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 18 IX 1950)

Как известно, многие реакции соединения или взаимодействия солей сопровождаются изменением их суммарного объема. По правилу Лешателье, для таких процессов внешнее давление должно вести к сдвигу реакции в сторону образования солей, обладающих меньшим суммарным объемом, чем исходные.

Нас интересовал мало затронутый в литературе вопрос о влиянии механического давления на реакции между солями в твердом состоянии. Этот вопрос представляет большой интерес для выяснения генезиса ряда природных солей.

Для исследования были взяты следующие смеси: 1) $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$; 2) $\text{CaCO}_3 + \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 3) $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{K}_2\text{SO}_4$; 4) $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ и 5) $\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В случае реакций между этими солями должны были получаться доломит (1 и 2), глазерит (3), глауберит (4) и лангбейнит (5), генезис которых полностью еще не выяснен и опыты по синтезу которых проводились почти исключительно в водных растворах. При выборе этих объектов нами было предусмотрено, чтобы ожидаемые продукты реакции обладали характерными термическими эффектами для определения их наличия в смеси термографическим методом, являющимся наиболее чувствительным в ряду методов фазового анализа и позволяющим обнаружить продукты реакции в смеси при содержании их в количестве меньше 1%.

Исследование заключалось в следующем: тщательно растертые смеси солей около 3 г помещались в стальной цилиндр и подвергались механическому сдавливанию с помощью стального поршня (диаметром в 1 см) на гидравлическом прессе. Основная масса опытов была проведена в одинаковых условиях при комнатной температуре под давлением в 6000 атм. с 5-минутной выдержкой, причем для уверенности опыты повторялись по нескольку раз.

Для определения в подвергнутых сдавливанию смесях наличия продуктов реакции снимались термограммы как сдавленных, так и исходных смесей. На последних обычно наблюдались резкие пики, отвечающие термическим эффектам исходных солей. Появление дополнительных эффектов на термограммах смесей, подвергнутых сдавливанию, указывало на образование новых фаз.

Подсчет молекулярных объемов для вышеуказанных смесей и возможных продуктов реакции показал, что для смесей $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ и $\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ давление не должно было способствовать реакции. Действительно, термограммы исходных смесей и подвергну-

тых сдавливанию оказались совершенно идентичными без каких-либо признаков появления новых эффектов.

На термограммах остальных смесей после сдавливания обнаруживались новые незначительные эффекты, указывающие на появление новых фаз, правда, в очень небольших количествах. Повторное расщирение смеси с последующим сдавливанием приводило к нарастанию количества продуктов реакции. Это позволяет высказать предположение, что при выбранных условиях опыта реакция идет преимущественно на межфазовых поверхностях реагирующих солей.

Смеси $\text{CaCO}_3 + \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Для данной смеси в результате реакции могли образоваться или доломит + сульфат кальция, или магнезит + сульфат кальция, или доломит + магнезит + сульфат кальция. Опыты со смесью $\text{CaCO}_3 + \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ были проведены при соотношениях исходных солей 2:1 (стехиометрические) и 1:10 (равные объемы с целью увеличения поверхностей соприкосновения солей).

Для первой смеси на термограммах сдавленных образцов наблюдалось появление небольшого, но четкого эндотермического эффекта около 750° , очень похожего на таковой для доломита (рис. 1, кривые 1–3). Для второй смеси на термограммах можно было констатировать еще один эффект при 650° , который можно приписать образованию, наряду с доломитом ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), и магнезита (MgCO_3); однако без специальных исследований этого нельзя утверждать, так как на термограммах чистого кизерита также наблюдается иногда незначительный эндоэффект при 620° , обусловленный, вероятно,

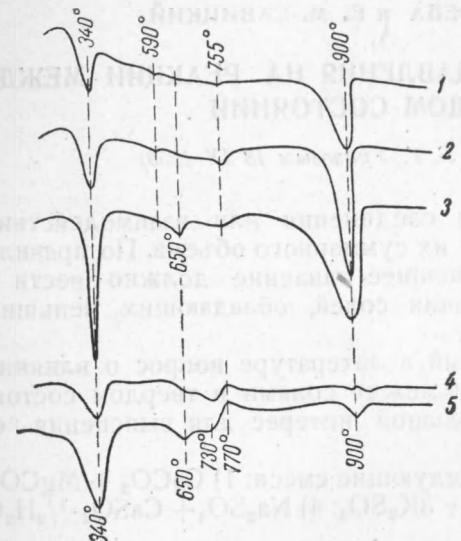


Рис. 1. Дифференциальные кривые нагревания смесей CaCO_3 с $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. 1 — исходная смесь $\text{CaCO}_3 + \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2:1); 2 — та же смесь после сдавливания 5 мин. при комнатной температуре; 3 — та же смесь после сдавливания 8 час. при 300° ; 4 — исходная смесь (1:10); 5 — та же смесь после сдавливания 5 мин. при комнатной температуре

частичным гидролизом кристаллогидрата сульфата магния.

В опытах с большим избытком кизерита ($\text{CaCO}_3 : \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = 1 : 10$) на термограммах как исходной смеси, так и подвергнутой сдавливанию наблюдалась также эффекты при 660 и 740° с последующим небольшим экзотермическим эффектом при 770 – 790° (рис. 1, кривые 4, 5).

Кроме того, эффект диссоциации CaCO_3 при 900° иногда не обнаруживался даже на термограммах исходной смеси. Это можно объяснить только наложением на эндотермический эффект диссоциации кальцита экзотермического эффекта, обусловленного, возможно, взаимодействием образующейся окиси кальция с MgSO_4 .

Таким образом, процессы, происходящие при нагревании в этой смеси, очень сложны для расшифровки. Тем не менее, сопоставление термограмм исходных смесей и подвергнутых сдавливанию позволяет отметить некоторое различие в них, заключающееся в относительных величинах термических эффектов и указывающее на определенное влияние механического давления на реакции взаимодействия между солями.

Методы рентгенографии и кристаллооптики, как менее чувствительные, не могли обнаружить в смесях продуктов реакции, так как количество последних, повидимому, не превышало 1—2%.

Смеси сульфатов натрия и калия дают на термограммах четкие эндотермические эффекты полиморфных превращений этих солей (240 и 575°). Термограммы сдавленных смесей отличаются от исходных тем, что эффект полиморфного превращения K_2SO_4 при 575°, как правило, полностью исчезает, в то время, как таковой для Na_2SO_4 (240°) остается неизменным (см. рис. 2). Кроме того, на термограмме обнаруживаются два новых эффекта при температурах 430 и 450°, из которых первый (430°) соответствует эффекту распада глазерита ($3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$). Что же касается второго (450°), то его, вероятно, можно отнести к процессу полиморфного превращения K_2SO_4 , температура которого снижена за счет образования твердого раствора.

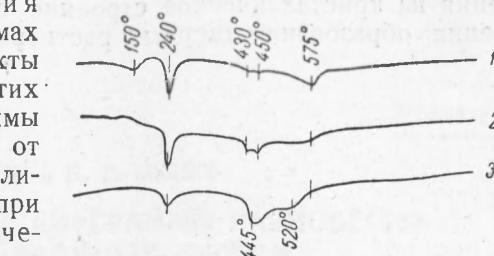


Рис. 2. Дифференциальные кривые нагревания смесей K_2SO_4 с Na_2SO_4 . 1 — исходная смесь $K_2SO_4 + Na_2SO_4$; 2 — та же смесь после сдавливания 5 мин. при комнатной температуре; 3 — та же смесь после 5-кратного растирания и сдавливания 5 мин. при комнатной температуре

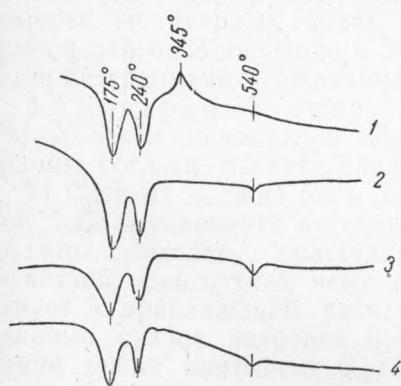


Рис. 3. Дифференциальные кривые нагревания смесей Na_2SO_4 с $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$. 1 — исходная смесь $Na_2SO_4 + CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$; 2 — та же смесь после сдавливания 5 мин. при комнатной температуре; 3 — та же смесь после 2-кратного растирания и сдавливания 5 мин. при комнатной температуре; 4 — та же смесь после 2-кратного растирания и сдавливания 6 час. при комнатной температуре

группировкой кристаллической решетки (рис. 3, кривая 1). Заслуживает внимания то, что на термограммах сдавленных смесей экзотермический эффект отсутствует.

Таким образом, опыты по изучению влияния механического давления на реакции между солями в твердом состоянии показали, что примененное давление порядка 6000 атм. во всех ожидаемых случаях вызывало появление в смесях новых фаз в количестве около 1—2%.

Необходимо продолжить эти исследования в широком диапазоне температур, давлений и времени сдавливания, так как можно полагать, что в природных условиях, где фактор времени играет большую роль,

Это предположение подтверждается также опытом многократного растирания с последующим сдавливанием смеси. 5-кратное растирание привело к увеличению количества продуктов реакции, и на кривой нагревания этой смеси эффект распада глазерита (445°) оказался значительно больше эффекта полиморфного превращения (520°) (рис. 2, кривая 3).

Смеси сульфатов кальция и натрия дали наиболее четкую картину образования глауберита ($Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$) под влиянием механического давления, причем повторное сдавливание, так же как и выдерживание под давлением до 6 час., увеличивало количество образующегося глауберита (см. рис. 3).

На термограмме исходной смеси, помимо эффектов обезвоживания полугидрата сульфата кальция (165°) и полиморфного превращения сульфата натрия (240°), имеется экзотермический эффект, который связан с переносом кристаллической решетки обезвоженного полугидрата

даже более низкие давления, повидимому, могут вызвать вторичные реакции между солями.

Интересно также провести специальное исследование влияния давления на кристаллическое строение солей, их полиморфные превращения, образование твердых растворов и т. д.

Поступило
7 IX 1950