

СТЪКЛООБРАЗУВАНЕ И КОНДЕНЗАЦИЯ В СИСТЕМАТА
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SO}_3\text{—H}_2\text{O}$ **Хр. Добрев, П. Добрева***Централна лаборатория по физикохимична механика при БАН, София 1113*

Постъпила на 13.01.1983 г.

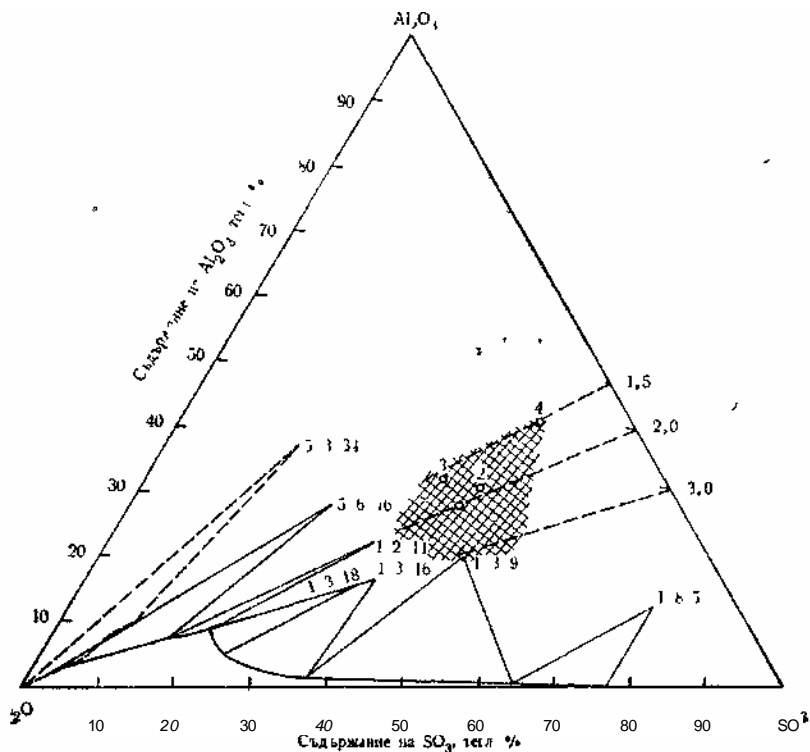
Чрез прилагане на рентгенографски, микроскопски, спектрални (ИЧ и ЯМР) методи, химически и ДТ анализи, данни за разтворимостта и термодинамичната характеристика на кондензационните процеси в системата $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SO}_3\text{—H}_2\text{O}$ е направен опит да се обясни наблюдаваното в нея стъклообразуване. Очертани са границите от състави, при които получените стъкла са конгруентно разтворими и не се променят във времето. Склонността към стъклообразуване в системата се обяснява с особеностите на равновесието в областта на основните алуминиеви сулфати, респ. едновременното съществуване в нея на различни поликондензационни продукти.

1. ВЪВЕДЕНИЕ

В зависимост от състава и условията на осъществяване на кристализационни и утайтелни процеси в системата $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SO}_3\text{—H}_2\text{O}$ се получават нормални, кисели или основни сулфати, които са обект на многобройни изследвания. При изучаване на разтворимостта в системата чрез метода на физико-химичния анализ са установени полета на кристализация на голям брой равновесни и неравновесни твърди фази [1—5]. Описани са н редица препаративни методи за получаване на основни алуминиеви сулфати и възможността за приложението им [6—10].

На фиг. 1 е представена диаграма на разтворимост в системата $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 25°C , построена по данни от [2] и [5], съответно при молно отношение $M=\text{SO}_3:\text{Al}_2\text{O}_3<3$ и при $M>3$. Трябва да отбележим, че всички кисели и основни алуминиеви соли, изолирани из системата (независимо от някои различия в данните за брой, състав и разтворимост, според отделните автори) при температура 25°C , са инконгруентно разтворими, т. е. при разтваряне във вода се разпадат и $M_{\text{тв.ф.}} \neq M_{\text{теч. ф.}}$. На границата на инконгруентността е нормалният алуминиев сулфат ($M=3$), според *T a y - I o r* и *B a s s e t t* — $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ [4], а според *F u n a k i* — $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ [5], докато по-нисшите кристалохидрати са също инконгруентно разтворими, например $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

За нормалния алуминиев сулфат ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{--}18\text{H}_2\text{O}$) е характерна склонността към цялостно втвърдяване на системата при охлаждане на концентрирани разтвори или стопилки [5, 11]. Втвърдената система е изградена от сраснали помежду си кристалчета от $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ със силно ани-



Фиг. 1. Диаграма на разтворимост в системата $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 25°C

зометрична форма, включваща значително количество течна фаза. В предишна работа бе установено, че намаляването на съдържанието на вода в системата под 68 тегл. % благоприятства този процес поради нарастване количеството на кристалчетата [11].

В настоящата работа е проследено поведението на системата при понататъшно намаляване съдържанието на вода и намаляване на молното отношение $M=\text{SO}_3:\text{Al}_2\text{O}_3 < 3$. В широка област от състави, показана на фиг. 1, е наблюдавано конгруентно стъклообразуване и е направен опит за обяснението му.

2. МЕТОД НА РАБОТА

Използуван бе алуминиев сулфат кристалохидрат $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ с квалификация р.а. Разтворите от основни алуминиеви сулфати (ОАС) бяха приготвяни, като към стопилка (разтвор) на алуминиев сулфат се внасяше допълнително количество Al_2O_3 така, че да се достигне желаното отношение M . Като вещество, носител на Al_2O_3 , се използваше прясно утаен осно-

вен алуминиев карбонат (ОАК), притежаващ повишена разтворимост в минерални киселини, получен по [12]. Стъкловидните продукти се получават при бързо отстраняване на вода от системата и са конгруентно разтворими. Използвани са следните методи за анализ:

— химически анализ — алуминий се определят комплексометрично, SO_4^{2-} — по метода на F r i t z и F r e e l a n d [13] и вода — по разликата;

— рентгенофазов анализ—дифрактограмите са снети при лъчение CoK_α ;

— инфрачервена спектроскопия — спектрите са снети на апарат UR-10 в суспензия от нуйол и таблетки KBr (в областта $2600\text{—}4000\text{cm}^{-1}$),

— диференциалнотермичен анализ — проведен е на дериватограф Paulus-Erdey;

— протонен магнитен резонанс — ^1H ЯМР спектрите са снети на спектрограф BS 487 C „Tesla“ при 80 МН и стандарт HMDS;

— микроскопски наблюдения — извършени са на микроскоп Amplival.

3. РЕЗУЛТАТИ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯТА ИМ

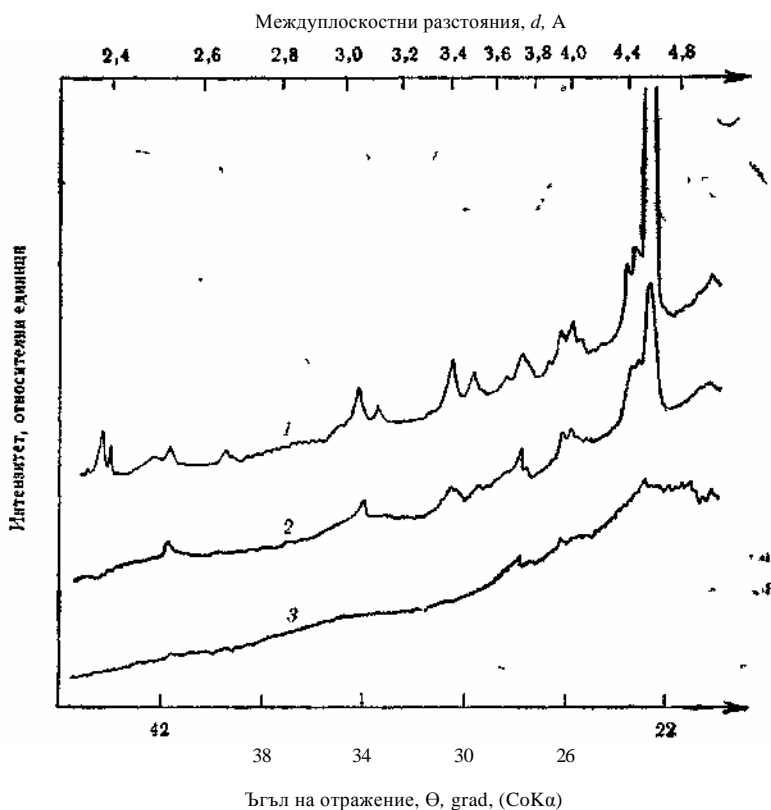
3.1. Стъклообразуване при нормалния алуминиев сулфат

Рентгенофазовите изследвания и микроскопски наблюдения показват че продуктите, получени из стопилка от алуминиев сулфат ($M=3$) при намаляване количеството на водата под 45 тегл. % (недостатъчно за образуване на кристален $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$), са изградени от сраснали помежду си кристалчета и стъкловидна твърда фаза. По-нататъшното намаляване количеството на водата обуславя увеличаване на количеството стъкловидна фаза и намалява съдържанието на кристална фаза, което се вижда от представените на фиг. 2 дифрактограми. Стъклообразуването в тази система вероятно е резултат от възникването в стопилката от алуминиев сулфат на микрообласти с различна подреденост при бързото отстраняване на вода от нея. Така поради температурна и концентрационна нееднородност в стопилката (при $M=3$) е възможно едновременното формиране на кристални зародиши от различни кристалохидрати (18, 16, 14, 12, 9, 6 хидрати), в резултат на което спонтанната кристализация се затруднява и настъпва плавен преход в стъкловидно състояние. Това съответствува на способността на солите, кристализиращи с различно съдържание на хидратна вода, да образуват устойчиви преситени разтвори [14] и представата за стъклата като втвърдена модификация на конгломератни стопилки [15]. На основание казаното може да се приеме, че всички фактори, обуславящи структурната нееднородност на системата, ще благоприятствуват стъклообразуването и, обратно: склонността към преход в стъкловидно състояние е указание за нееднородност на стопилката (разтвора). Възможността да се фиксира структурата на разтвора чрез привеждането му в стъкловидно състояние представлява интерес както във връзка с изучаването му, така и с оглед превръщане на нетрайни във времето разтвори (като например тези от основни алуминиеви сулфати) в конгруентно разтворими стъкловидни продукти.

3.2. Стъклообразуване при основните алуминиеви сулфати

Намаляване на молното отношение $M=\text{SO}_3:\text{Al}_2\text{O}_3<3$ в системата води до получаване на основни алуминиеви соли — водни разтвори или малко-разтворими продукти. Обикновено при $1,5<M<3$ се получават водни раз-

твори на ОАС, които имат ценни за практиката свойства, но приложението им се ограничава от малката им стабилност [16]. Така например разтвори с отношение в границите $2 < M < 2,5$ са стабилни няколко часа, а при разтвори с $M < 2$ разделянето на две фази настъпва само за няколко минути.

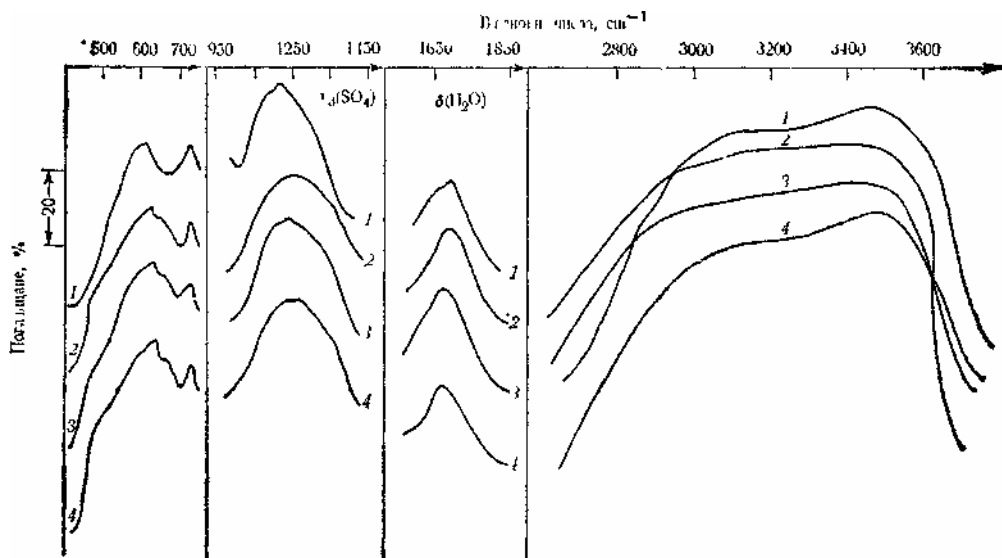


Фиг. 2. Дифрактограми на $Al_2(SO_4)_3 \cdot zH_2O$

1 — продукт, получен при намаляване съдържанието на вода до 45% тегл. — кристален алуминиев сулфат, 2 — продукт, получен при намаляване съдържанието на вода до 38% тегл, изграден от срастнали помежду си кристалчета от алуминиев сулфат и стъкловидна твърда фаза, 3 — стъкловиден алуминиев сулфат, получен при намаляване съдържанието на вода до 30% тегл.

Нашите изследвания върху стъклообразуването в системата показва, че с промяна на състава в посока на намаляване на M се увеличава склонността към преход в стъкловидно състояние при бързото отстраняване на вода. Както бе отбелязано, склонността към стъклообразуване е указание за структурна нееднородност на системата. Следователно при намаляване на M , респ. задълбочаване на поликондензацията, нараства структурната нееднородност на разтвора от ОАС. Този факт ние свързваме с увеличаване на вероятността за формиране на различни по вид, структура и размери микрообласти, съответстващи на разнообразни поликондензационни продукти, чието получаване е неизбежно при неравновесните условия на разглежданото стъклообразуване. За нарастване на структурната нееднородност на тези разтвори и метастабилния характер на равновесието на основ-

ните алуминиеви сулфати съдим и по някои термодинамични и кинетични данни. В предишна работа [17] бе представена характерна за алуминиевите съединения близост в термодинамичните потенциали като резултат от голямата плътност на положителния електрически заряд на алуминиевите



Фиг. 3. ИЧ спектри на различни по състав ОАС:

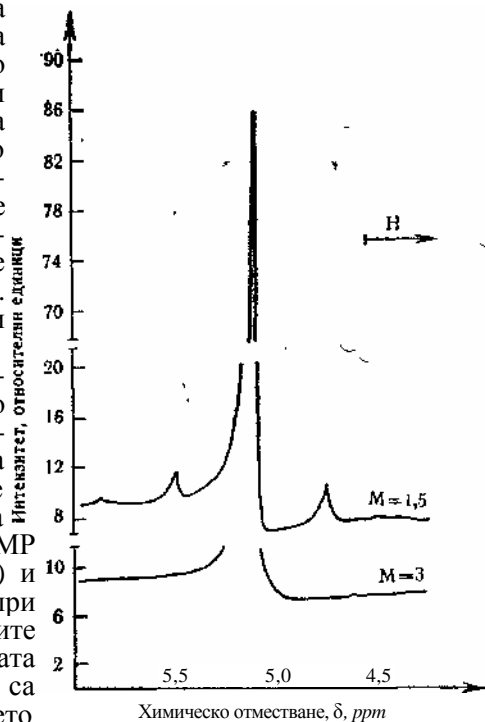
Състав: $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SO}_3:\text{H}_2\text{O}$ 1—1 : 3 : 9, 2—1:1,87:4,57, 3—1 : 1,56: 5,23, 4—1:1,42:1,64

катиони. Тази енергетична близост, респ. близост в киселинно- основните свойства, особено за различните кондензационни продукти, ограничава възможностите за взаимните им превръщания и определя метастабилния характер на равновесието и редица други особености на системата [18]. Преминването на разтвора от течно в стъкловидно състояние, свързано с ограничаване подвижността на частиците, по същество е увеличаване на енергетичния бариер на превръщане на кондензационните продукти, т. е. фиксира се структурната нееднородност и системата не се променя във времето. Например в продължение на шест години не сме установили промени в структурата и свойствата на стъкловиден продукт със състав: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,5\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Съответстващ на близостта в термодинамичните потенциали е аналогичният вид на ИЧ спектрите на различни по състави ОАС (фиг. 3). Запазването в общ вид на симетрията на тетраедричната група SO_4^{2-} показва, че сулфатните йони не са във вътрешната координационна сфера на $\text{Al}-\text{O}_6$ комплекса, тъй като не се наблюдава характерното за сулфатните комплекси понижение на симетрията на групата SO_4^{2-} от T_d до C_{3v} или C_{2v} и обусловено от това разцепване на абсорбционната ивица при 1130 cm^{-1} ($\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$ [19]). Разширението на последната не изключва възможността за наличието на единични SO_4^{2-} групи, координиращи алуминиевите катиони. В ИЧ спектрите не се установяват ивици на вибрации на свободни ОН групи поради водородни връзки — високо плато в областта $2800-3600 \text{ cm}^{-1}$. Значителното отместване на ивицата на деформационните колебания на во-

Дата ($\delta_{\text{H}_2\text{O}}$), хидратираща алуминиевите катиони към по-големи вълнови числа (от 1595 cm^{-1} за свободната вода до $1670\text{--}1685\text{ cm}^{-1}$ за ОАС), е в резултат разхлабване и удължаване на връзката O—H от фрагмента $\text{Al—O—H} \cdots \text{O—S}$. Запазването на ивицата при 730 cm^{-1} ($\nu_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ [20]) е указание за това, че връзката $\text{Al—(OH, OH}_2\text{)}$ не се променя, което заедно с относителното постоянство на връзката O—S дава основание да приемем като определяща за цялото многообразие от поликондензационни продукти формираната в системата мрежа от водородни връзки. Като слаби и енергетично малко различаващи се помежду си водородните връзки обуславят близостта в енергетичното състояние на различните кондензационни продукти, респ. особеностите, характерни за тези разтвори.

Изграждането на мрежа от водородни връзки може да стане с участието на протони от OH^- групи, координирана и некоординирана вода. За разграничаване на отделните типове протони бе използван методът на ЯМР. На фиг. 4 са представени H^1 ЯМР спектри на стъкловидни ОАС ($M=1,5$) и АС ($M=3$), разтворени в D_2O при температура 25°C . Сигналите на протоните от координираната и некоординираната вода независимо от стойността на M са обменно слети ($\delta=5,1\text{ ppm}$), поради което не се разграничават. При намаляване на M се появяват сигнали и при $\delta = 4,75\text{ ppm}$ и $\delta = 5,5\text{ ppm}$

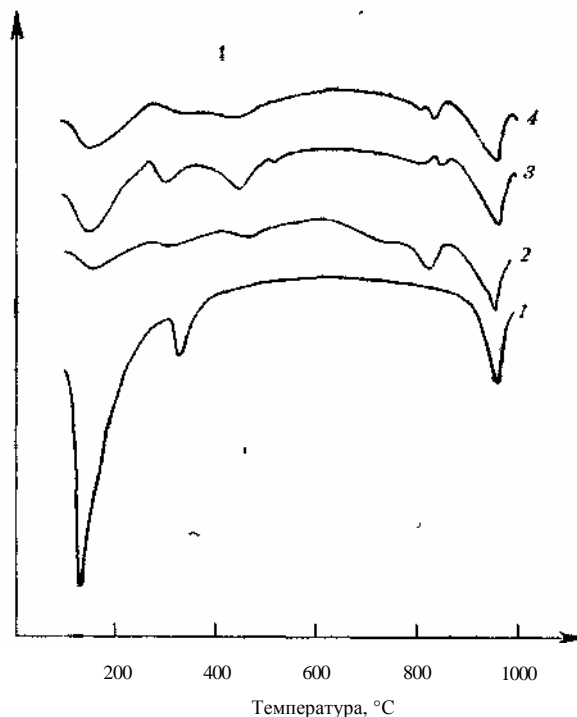


Фиг. 4. H^1 ЯМР спектъра на стъкловидни ОАС и АС

(възможно и при $\delta = 5,85\text{ ppm}$), които се отнасят към протони от два или три различни типа OH^- групи. Наличието на сигнал, отместен в посока към силно поле ($\delta = 4,75\text{ ppm}$) спрямо този на водата, т. е. съществуването на протони, екранирани в значителна степен, обясняваме с вграждането на OH^- групи в структурата на частиците. Сигналите, отместени в посока към слабо поле ($\delta = 5,5\text{ ppm}$ и евентуално $\delta = 5,85\text{ ppm}$), отнасяме към протони от OH^- групи, изпитващи силно влиянието на два (три) близко разположени Al^{3+} в кондензационните продукти. В този случай връзката O—H е разтеглена и протоните участвуват в здрави водородни връзки.

За наличието на различни по тип OH^- групи в структурата на кондензационните продукти свидетелствуват и резултатите от ДТА. На фиг. 5 са представени ДТА криви на стъкловидни ОАС с различен състав, сравнени с кривата на $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. Ендотермичните ефекти в температурните области $100\text{--}350^\circ\text{C}$ и $900\text{--}1000^\circ\text{C}$, отнесени съответно към отделяне на кристализационна вода и SO_3 , са аналогични, което показва еднакъв механизъм на протичане на тези процеси независимо от M . В температурната област $350\text{--}900^\circ\text{C}$ нормалният алуминиев сулфат не търпи съществени про-

мени, докато на ДТА кривите на ОАС се наблюдават няколко ендоефекта, дължащи се на степенна деструкция на различните по тип ОН групи. Точната температура на тези ендоефекти зависи както от състава, така и от условията на получаване и изследване поради метастабилния характер



Фиг. 5 ДТА на продукти с различен състав $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:
 1 — 1:3:16, 2 — 1:1,87:4,57, 3 — 1:1,56:5,23, 4 — 1:1,42:1,64

на стъкловидното състояние. Наблюдава се аналогия в хода на ДТА кривите на ОАС с различен състав, както в спектрите на ИЧ и ЯМР, която е указание за еднакъв строеж на частиците, изграждащи стъкловидните продукти.

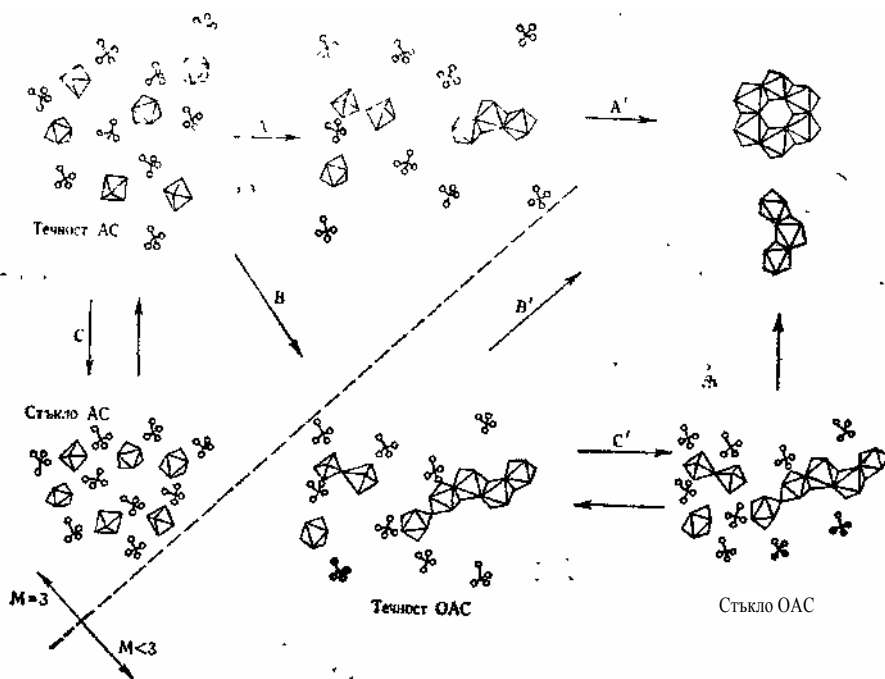
4. СТРУКТУРООБРАЗУВАНЕ И КОНДЕНЗАЦИЯ В СИСТЕМАТА $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

На фиг. 6 е представена схема* на структурообразуване и кондензация в системата, съставена на основание резултатите от изследване на Стъклообразуването, условията на получаване и стабилността на ОАС. На фигурата със стрелките С е означен преходът на разтвор на алуминиев сулфат (АС) от течно в стъкловидно състояние и обратно. Както водните разтвори на АС съдържат $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и SO_4^{2-} йони, така и стъкловидният продукт има същия строеж с хаотично разпределение на частиците и ограничена подвижност. Като резултат от отстраняване на вода от системата ограничава-

*За удобство на схемата не е отразено получаването на редица междинни продукти.

нето на подвижността на частиците може да се осъществи с различна скорост, а получените продукти да са с различна степен на подреденост.

Основната градивна единица в системата независимо от подредеността и състава е алуминиево-кислородният октаедър ($Al-O_6$). При наличието



Фиг. 6. Схема на структурообразуване и поликондензация

на вода към кислородните атоми може да се присъедини по един или два протона и се формира конфигурацията на оксохидрокси, аквохидрокси или аквооксохидрокси полиядрени комплекси. Протичането на кондензационни процеси вследствие депротонизацията на съответните комплекси и прегрупиране на $Al-O_6$, респ. получаване на ОАС може да се реализира при различни стойности на M :

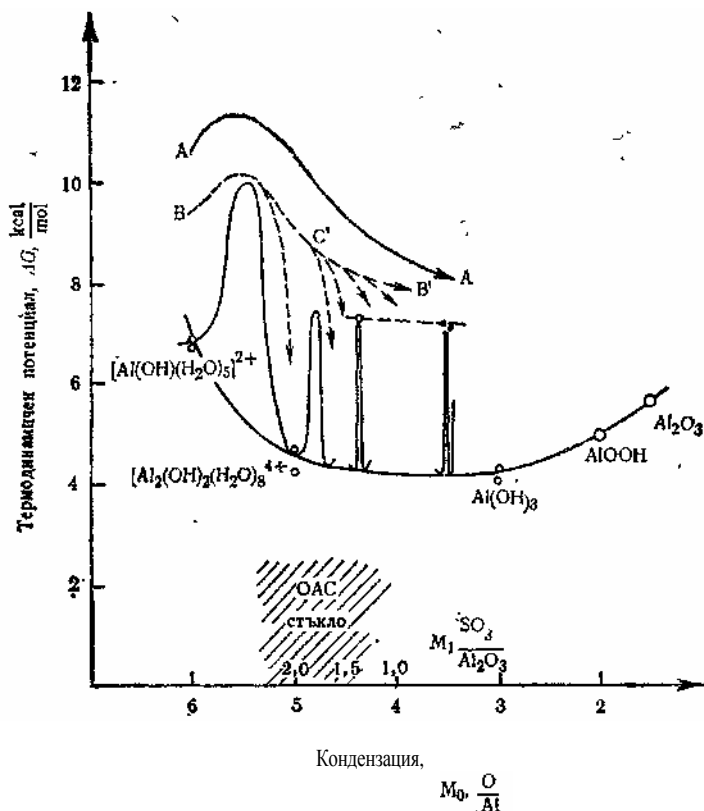
— Кондензация при $M=3$.

В този случай (стрелки А, А' на фиг. 6) прегрупирането на $Al-O_6$ протича в присъствие на голямо количество SO_4^{2-} . Влиянието на SO_4^{2-} върху хода на кондензационните процеси е двустранно: поради депротонизиращото си действие [17] благоприятствуват, а поради отрицателния си заряд — инхибират прегрупирането на $Al-O_6$. При $M=3$ преобладава инхибиращото действие на големия брой отрицателни заряди и за осъществяване на кондензация е необходимо значително разреждане, алкализирание или повишаване на температурата. Така в случая се изисква интензивно въздействие върху системата, за да започне кондензация, след което тя протича бързо и получените продукти са малкоразтворими или инконгруентно разтворими. Например при използването на алуминиев сулфат като коагулант за вода разреждането е до $\sim 10 \text{ mg/dm}^3$, скоростните константи на хидролиза и по-

лимеризация по данни от [21] са съответно 10^{10} s^{-1} и $10^2\text{--}10^3 \text{ s}^{-1}$, т. е. практически процесите протичат мигновено, а продуктите са произведение на разтворимост $10^{23}\text{--}10^{33}$. Малкоразтворими са и ОАС, получавани при висока температура — $170\text{--}230^\circ\text{C}$ [22].

—К о н д е н з а ц и я п р и $M < 3$.

Намаляването на M обуславя протичане на кондензационни процеси и без разреждане, алкализирание или нагряване и представлява интерес поради обратимостта на процесите, респ. възможността за получаване на конгруентно разтворими продукти. Тази особеност свързваме с по-големите възможности за управление процесите на кондензация чрез регулируема промяна на състава. В този случай поради намаляване на инхибиращото действие на SO_4^{2-} при постепенно намаляване на M се увеличава вероятността за едновременното формиране на разнообразни продукти. Така по пътя към задълбочаване на кондензацията (в областта на съществуване на високоосновни, хомогенни разтвори) системата преминава през състояние на подчертана структурна нееднородност, респ. увеличена склон-



Фиг. 7. Диаграма на енергетичното ниво на системата и пътя на поликондензационните процеси

ност към стъклообразуване. Преходът в стъкловидно състояние фиксира хаотичната структура на високоосновните разтвори, а чрез постепенно внасяне на вода може да се възстанови подвижността на частиците, изграждащи стъкловидните ОАС.

Посочените по-горе различия в хода на кондензационните процеси са разгледани и чрез проследяване на вероятния път за протичането им в зависимост от стойностите на M . На фиг. 7 е представена диаграма на енергетичното ниво на системата, построена по данни от [18], върху която са означени вероятните пътища при различни M . Както бе посочено, за започване на кондензация при $M = 3$ се изисква прилагане на интензивно въздействие, което трудно се нормира, и поради инертността си системата бързо преминава по пътя $A-A'$ към получаване на по-високоосновни, малкоразтворими продукти. На фиг. 7 е означен и пътят на кондензация при намаляване на M . Постепенната промяна на състава при движение на системата в посока $B-C'-B'$ обуславя възникването на множество кондензационни продукти и свързаната с това склонност към стъклообразуване.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Характерната за алуминиевите съединения близост в киселинно-основните свойства (следствие от голямата плътност на положителния заряд на Al^{3+}) и свързаните с това техни особености се проявяват в подчертан вид поради специфичното влияние на SO_4^{2-} върху мрежата от водородни връзки. Сулфатните йони, стабилизиращи структурата на водата [23], определят пътя на кондензацията, като при $M=3$ процесите са необратими, а при $M<3$ е възможно получаване на конгруентно разтворими продукти, изградени от сходни по строеж частици. Поради депротонизиращото действие на SO_4^{2-} и хаотичното им разпределение следва да се приеме, че дори в рамките на една групировка от кондензирани $Al-O_6$ в отделните й участъци степента на депротонизацията е различна. Така структурната нееднородност в изследваната система се отнася до размерите и структурата на кондензационните продукти. Структурната неподреденост във високоосновните разтвори на ОАС практически изключва вероятността за формиране на високосиметрични, полиядрени комплекси в тях. Такива, установени в малкоразтворими продукти, вероятно се получават при бързо и дълбоко протичане на кондензацията предимно при $M=3$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kreman, R., K. Huttinger, *Jahrbuch Geol. Reichsanstalt* (Wien), 58, 637 (1908).
2. Bassett, H., T. Goodwin, *J. Chem. Soc.*, 2239 (1949).
3. Henri, I. L., G. B. King, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1142 (1949).
4. Taylor, D., H. Bassett, *J. Chem. Soc.*, 4431 (1952).
5. Funaki, K., *Bull. Tokio Inst. Technol., Ser. B*, N 1, 165 (1950).
6. Council of Scientific and Industrial Research, India 47, 597 (1954).
7. Hideo Tanabe, *J. Pharm. Soc. Japan*, 74, 253 (1954).
8. Японски патент, кл. 15 C 33, № 50—35519, заяв. 27. 12. 1971 г. № 46—105441, публ. 17. 11. 1975 г.
9. Selvarangan, R., V. Nayndamma, *Leather Sci. (Madras, India)*, 11, 383 (1964).
10. Балрев, Хр., Д. Трендафелов, Хр. Добрев, Др. Спасов, *Год. на ЕХТИ — Бургас*, 9, (1972).
11. Трендафелов, Д., Хр. Добрев, П. Добрева, Др. Спасов, Авт. свид. НРБ № 28478/1976 г.
12. Fritz, S., Max. Q. Freelands, *Anal. Chem.*, 26, 1593 (1954).
13. Матусевич, Л. Н., Кристаллизация из растворов в химической промышленности, Изд. Химия, М., 1968, стр. 65—73.

14. У б б е л о д е, А., Плавление и кристаллическая структура, Изд. Мир, М., 1969, стр. 376—389.
15. С т р а х о в, И. П. и др., Химия и технология кожи и меха, Изд. Легкая индустрия, М., 1979, стр. 152—156
16. D o b r e v, C h r., D. T r e n d a f e l o v, P. D o b r e v a, *Freiberg. Forschhef.* — *H.A 653, D. Vlg fur Grundstoffindustrie*, 129 (1981).
17. Д о б р е в, Х р., под печат в *Известия по химия*, бр. 4 (1983).
18. Н а к а м о т о, К., Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, Изд Мир, 1966
19. В e a t t i e, I. R., M. I. G a l l, *J. Chem. Soc (A)*, 3569 (1971).
20. Б а б е н к о в, Е. Д., Очистка воды коагулянтами. Изд. Наука, М., 1977, стр. 83.
21. З а п о л ь с к и й, А. К., Сернокислотная переработка высококремнистого алюминиевого сырья, Наукова думка, Киев, 1981.
22. К р е с т о в, Г. А., Термодинамика ионных процессов в растворах. Химия, Л., 1973.

GLASS-FORMATION AND CONDENSATION IN THE SYSTEM Al_2O_3 - SO_3 - H_2O

Chr. Dobrev, P. Dobrev

*Central laboratory of Physico-Chemical Mechanics,
Bulgarian Academy of Sciences, Sofia 1113*

Received January 13th, 1983

(Summary)

An attempt is made to explain the glass-formation in the system Al_2O_3 — SO_3 — H_2O using x-ray, microscopic and spectral (IR and NMR) methods, chemical and DT analysis, solubility data and thermodynamic characteristics of condensation processes taking place in the system. The limiting compositions are found which produce congruent soluble glasses stable on storing. The ability of glass-formation is explained with the equilibrium features in the field of basic aluminium sulphates and the simultaneous presence of different polycondensation products, respectively.