

З.М.Шарипова<sup>2</sup>, З.С.Елемесова<sup>2</sup>, И.М.Оскембеков<sup>1</sup>, Н.С.Бектурганов<sup>1</sup>, Л.В.Гейнц<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева, Караганда;

<sup>2</sup>Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букедова  
(E-mail: zauresharipova@mail.ru)

### Термодинамический анализ взаимодействия в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NH}_4\text{HF}_2 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Проведен термодинамический анализ взаимодействия оксида алюминия с бифторидом и сульфатом аммония в интервале температур 298–800 К, фторидов алюминия с сульфатом аммония в интервале 298–800 К, фторида алюминия с гидросульфатом аммония в интервале 298–800 К. Получены температурные зависимости энергии Гиббса реакции. Показано, что взаимодействие в системе идет до образования сульфата алюминия аммония через стадию образования гексафтороалюмината аммония. Результаты подтверждены экспериментально.

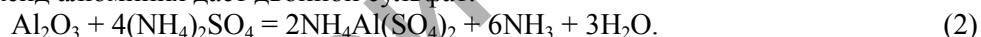
**Ключевые слова:** оксид алюминия; бифторид аммония; сульфат аммония; термодинамический анализ; энергия Гиббса; гексафтороалюминат аммония; сульфат алюминия аммония.

В литературе нет информации о поведении оксида алюминия при совместном влиянии бифторида и сульфата аммония. Чтобы получить отсутствующие сведения, мы провели термодинамический анализ взаимодействия оксида алюминия в данной системе.

Оксид алюминия реагирует с бифторидом аммония с образованием гексафтороалюмината аммония:



С сульфатом аммония оксид алюминия дает двойной сульфат:



О вероятности этих взаимодействий можно судить по изменению стандартной энергии Гиббса:

$$\Delta_r G^0_T = 3\Delta_f G^0_T(\text{H}_2\text{O}) + 2\Delta_f G^0_T((\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6) - 6\Delta_f G^0_T(\text{NH}_4\text{HF}_2) - \Delta_f G^0_T(\text{Al}_2\text{O}_3);$$

$$\Delta_r G^0_T = 2\Delta_f G^0_T(\text{NH}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)_2) + 6\Delta_f G^0_T(\text{NH}_3) + 3\Delta_f G^0_T(\text{H}_2\text{O}) - 4\Delta_f G^0_T((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) - \Delta_f G^0_T(\text{Al}_2\text{O}_3).$$

Не у всех соединений известна температурная зависимость теплоемкости. Поэтому стандартную энергию Гиббса образования соединения  $\Delta_r G^0_T$  в температурном интервале 298–800 К определяли приближенным методом [1], полагая, что  $\Delta C_p^0 = \text{const}$ , через стандартную энтальпию образования соединения  $\Delta_f H^0_{298,15}$ , стандартную энтропию образования соединения  $\Delta_f S^0_{298,15}$  и стандартную теплоемкость образования соединения  $\Delta_f C_p^0_{298,15}$  на основе данных [2, 3]:

$$\Delta_r G^0_T = \Delta_f H^0_{298,15} - T\Delta_f S^0_{298,15} - T M \Delta_f C_p^0_{298,15},$$

где  $M$  — коэффициент, равный

$$M = 298,15/T - 1 + \ln(T/298,15).$$

Отсутствующие в справочной литературе данные по стандартным энтропии и теплоемкости  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  получены с использованием метода Кумока [4]. Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса реакций (1) и (2) приведена в таблице 1 и на рисунке 1.

Т а б л и ц а 1

Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса реакций оксида алюминия с бифторидом и сульфатом аммония

Реакция	$T, \text{K}$	298,15	300	400	500	600	700	800
1	$-\Delta_r G^0_T, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	553,2	553,4	579,2	601,3	623,0	644,3	665,3
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T = -0,2236T - 487,8$						
2	$\Delta_r G^0_T, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	297,9	297,8	200,1	80,0	-38,7	-156,7	-275,7
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T = -1,1479T + 647,9$						

На основании результатов термодинамического анализа можно сделать вывод, что реакция оксида алюминия с бифторидом аммония вероятнее, чем с сульфатом аммония.

Для подтверждения вывода был проведен эксперимент, при котором смесь оксида алюминия, бифторида и сульфата аммония, нагревали до 473 К и выдерживали в течение 3 часов. Затем продукт

взаимодействия подвергали рентгенофазовому анализу. Результаты анализа (рис. 2) подтвердили образование гексафтороалюмината аммония.

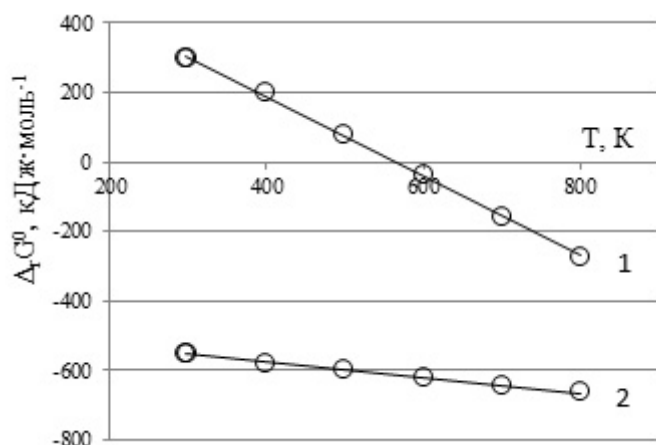


Рисунок 1. Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса реакции оксида алюминия с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (1),  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  (2)

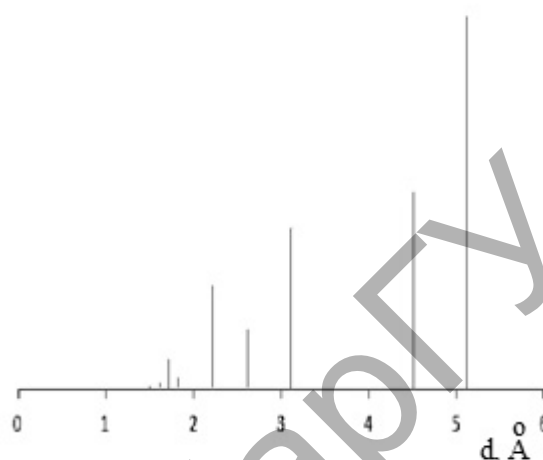
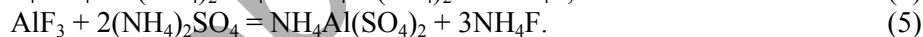
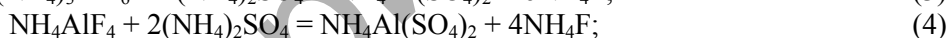
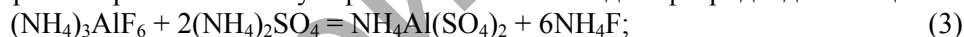


Рисунок 2. Штрих-рентгенограмма полученного  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$

Дальнейшее взаимодействие в системе будет протекать между гексафтороалюминатом и сульфатом аммония. Гексафтороалюминат аммония в интервале 523–628 К претерпевает превращения:



Поэтому необходимо рассмотреть влияние сульфата аммония на каждый фторид в данной цепи:



Температурная зависимость энергии Гиббса реакций (3–5) приведена в таблице 2 и на рисунке 2. Необходимые для расчета данные по стандартным энтропии и теплоемкости  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$  получены с использованием метода Кумока [4].

Таблица 2

**Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса реакций фторидов алюминия с сульфатом аммония**

Реакция	T, K	298,15	300	400	500	600	700	800
3	$\Delta_r G^0_T, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	324,3	324,5	338,6	354,3	371,3	389,3	410,0
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T = 0,168T + 272,5$						
4	$\Delta_r G^0_T, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	261,5	261,7	272,8	284,9	297,9	311,7	326,0
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T = 0,127T + 222,5$						
5	$\Delta_r G^0_T, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	148,9	149,1	156,8	165,1	173,8	182,8	192,2
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T = 0,085T + 122,8$						

Согласно рисунку изменение стандартной энергии Гиббса принимает положительные значения во всем исследуемом интервале температур. Следовательно, в данном интервале температур взаимодействие фторидов алюминия с сульфатом аммония маловероятно. Повышение температуры способствует уменьшению вероятности взаимодействия.

При температуре 633 К сульфат аммония претерпевает превращение в гидросульфат, а двойные фториды алюминия превращаются в простой фторид. Поэтому рассмотрим взаимодействие гидросульфата аммония со фторидом алюминия:



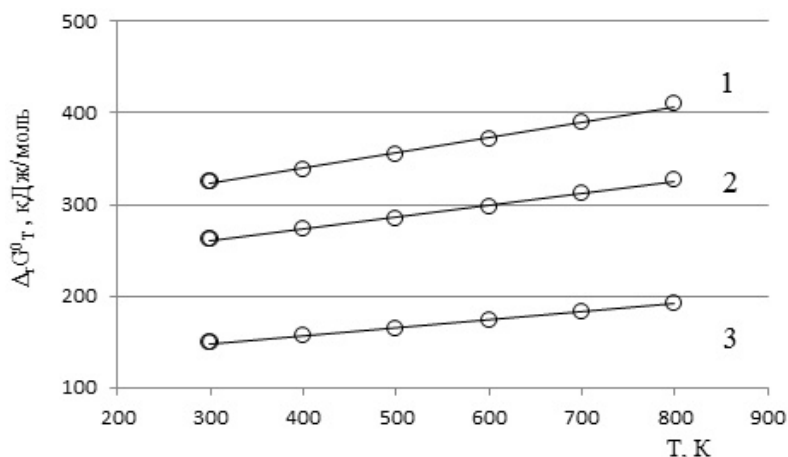


Рисунок 3. Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса реакций сульфата аммония с  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  (1),  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$  (2) и  $\text{AlF}_3$  (3)

Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса данной реакции приведена в таблице 3 и на рисунке 4.

Таблица 3

Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса реакции с гидросульфатом аммония

Реакция	T, K	298,15	300	400	500	600	700	800
6	$\Delta_r G^0_T, \text{kJ} \cdot \text{моль}^{-1}$	177,6	176,4	120,7	70,4	22,8	-25,4	-73,4
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T = -0,499T + 323,8$						

Согласно рисунку изменение стандартной энергии Гиббса реакции простого фторида алюминия с гидросульфатом аммония принимает отрицательные значения с 648 К. Повышение температуры способствует увеличению вероятности взаимодействия.

Результаты термодинамического анализа указывают на принципиальную возможность образования сульфата алюминия аммония при взаимодействии гексафтороалюмината аммония с гидросульфатом аммония.

Образование сульфата алюминия аммония подтверждено экспериментально при взаимодействии гексафтороалюмината и гидросульфата аммония в течение 3 часов при 673 К. На рисунке 5 представлена рентгенограмма продукта взаимодействия, которая соответствует сульфату алюминия аммония.

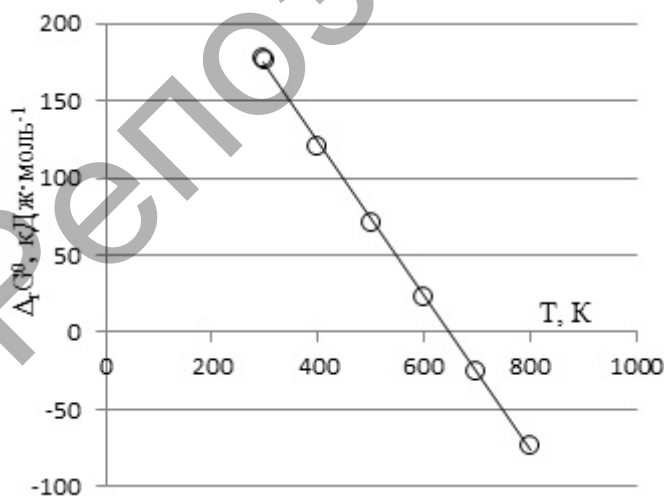


Рисунок 4. Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса реакции фторида алюминия с гидросульфатом аммония

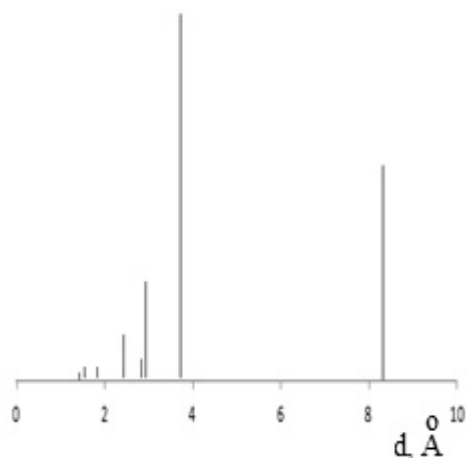


Рисунок 5. Штрих-рентгенограмма полученного  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$

Таким образом, на основании результатов проведенных исследований можно говорить о том, что в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NH}_4\text{HF}_2 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в температурном интервале 298–800 К взаимодействие протекает в две стадии. На первой стадии взаимодействуют оксид алюминия и бифторид аммония, образуя гексафтороалюминат аммония. На второй стадии под влиянием сульфата аммония продукт первого взаимодействия превращается в сульфат алюминия аммония.

#### Список литературы

- 1 Герасимов Я.И. Курс физической химии. — Т. 1. — М.: Госхимиздат, 1963. — 624 с.
- 2 Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справ. — Т. I–IV. — М.: Наука, 1978–1982.
- 3 Термические константы веществ: Справ. / Под ред. В.П.Глушко. — М.: Наука, 1965–1981. — № 1–10.
- 4 Касенов Б.К., Пашинкин А.С., Алдабергенов М.К. Термодинамические методы в химии и металлургии. — Алматы: Рауан, 1994. — 256 с.

З.М.Шәріпова, З.С.Елемесова, И.М.Өскембеков, Н.С.Бектұрғанов, Л.В.Гейнц

#### $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NH}_4\text{HF}_2 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ жүйесінде әрекеттесуді термодинамикалық талдау

Алюминий оксидінің аммоний бифториді және аммоний сульфатымен 298–800 К температуралар аралығында әрекеттесуінің термодинамикалық талдауы жүргізілді. Сондай-ақ алюминий фторидінің аммоний сульфатымен жоғарыдағы аралықта әрекеттесуі термодинамикалық тұрғыдан зерттелді. Алюминий фторидінің аммоний гидросульфатымен 298–800 К аралығында әрекеттесуінің термодинамикалық талдауы өткізілді. Реакцияның Гиббс энергиясының температуралық тәуелділіктері анықталды. Жүйеде әрекеттесу аммоний гексафтороалюминатының түзілу сатысы арқылы алюминий аммоний сульфатының түзілетіні көрсетілді. Нәтижелер тәжірибелермен дәлелденді.

Z.M.Sharipova, Z.S.Yelemesova, I.M.Oskembekov, N.S.Bekturganov, L.V.Heinz

#### Thermodynamic analysis of the interaction in the system $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NH}_4\text{HF}_2 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Thermodynamic analysis of the interaction of aluminum oxide with bifluoride and ammonium sulfate was carried out in the temperature range 298–800 K. Thermodynamic analysis of the interaction of aluminum fluorides with ammonium sulfate was carried out in the temperature range 298–800 K. Thermodynamic analysis of the interaction of aluminum fluoride and ammonium hydrosulfate was carried out in the temperature range 298–800 K. Temperature dependences of the Gibbs energy of the reaction were obtained. It is shown that interaction in the system proceeds to form ammonium sulfate through the stage of ammonium hexafluoroaluminate forming. The results are confirmed experimentally.

#### References

- 1 Gerasimov Ya.I. *Kurs fizicheskoy khimii* [Course of physical chemistry], Moscow: Goskhimizdat, 1963, 1, 624 p.
- 2 Gurych L.V., Weitz I.V., Medvedev V.A. and others. *Termodinamicheskie svoystva individual'nykh veshchestv* [Thermodynamic properties of individual substances], Moscow: Nauka, 1978–1982, I–IV.
- 3 *Termicheskie konstanty veshchestv* [Thermal constants of substances. Reference book], Ed. by V.P.Glushko, Moscow: Nauka, 1965–1981, 1–10.
- 4 Kasenov B.K., Pashinkin A.S., Aldabergenov M.K. *Termodinamicheskie metody v khimii i metallurgii* [Thermodynamic methods in chemistry and metallurgy], Almaty: Rauan, 1994, 256 p.