

Оптимизация условий получения нитратной формы квинтинита: $Mg_4Al_2(OH)_{12}(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

Антонов А.А.¹, Половецкая В.А.²

¹ ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, a.antonov@ksc.ru

² МГТУ, Мурманск, marikaluky@gmail.com

Аннотация. Материалы на основе слоистых двойных гидроксидов находят широкое применение в различных отраслях химии, медицины, материаловедения. Невысокая стоимость, разнообразие составов, а также возможность изменения свойств и введения различных компонентов в межслоевое пространство делают слоистые двойные гидроксиды востребованными и перспективными материалами во многих отраслях, в том числе, в роли носителей катализаторов и самих катализаторов. В статье приведена разработанная авторами схема, позволяющая получать нитратную форму квинтинита, обладающую выраженными анионообменными свойствами, без постоянного контроля pH, необходимость которого является основным недостатком наиболее перспективных и применяемых до настоящего времени методов осаждения слоистых двойных гидроксидов.

The optimization of synthesis conditions of quintinite nitrate form: $Mg_4Al_2(OH)_{12}(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

Antonov A.A.¹, Polovetskaya V.A.²

¹ FRC KSC RAS, Apatity, a.antonov@ksc.ru

² MSTU, Murmansk, marikaluky@gmail.com

Abstract. Materials developed on basis of layered double hydroxides are of interest in different branches of chemistry, medicine and material science. Low value of price, the diversity of their compositions, abilities of their properties to change and intercalations of different components into the interlayer space make layered double hydroxides popular and promising materials in many industries, also as catalyst carriers and catalysts themselves. The paper presents the original technique developed by authors, which allows obtaining the quintinite nitrate form, which is of interest due to pronounced anion exchange ability, without permanent control of pH value, which is the main disadvantage of the most promising and currently used methods of precipitation of layered double hydroxides.

Введение

Нитратная форма слоистого двойного гидроксида состава $Mg_4Al_2(OH)_{12}(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ примечательна своей способностью обменивать входящие в её состав анионы NO_3^- на широкий спектр ионов и нейтральных молекул, обладающих свойствами кислот Льюиса. Получение этого соединения в монофазном виде является непростой задачей, поскольку сродство NO_3^- к матрице СДГ имеет наименьшее значение в ряду анионов [1]:



что вместе с тем и обуславливает потенциал его применения как анионита и носителя лекарственных препаратов. Всё сказанное выше делает соединение $Mg_4Al_2(OH)_{12}(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ интересным с точки зрения химической технологии, а получение его в монофазном виде – актуальной задачей.

Целью данной работы является разработка оптимального метода получения слоистого двойного гидроксида с молекулярной формулой $Mg_4Al_2(OH)_{12}(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ и выявление перспектив его применения в качестве сорбента органических оснований

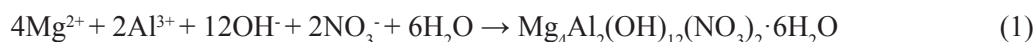
Реализация цели потребовала решения следующих задач:

1. Нахождение стандартных значений энтропии и изменения одного из термодинамических потенциалов реакции образования $Mg_4Al_2(OH)_{12}(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ из простых веществ;
2. Анализ термодинамической возможности образования $Mg_4Al_2(OH)_{12}(NO_3)_2 \cdot nH_2O$;
3. Определение оптимальных условий синтеза.

Материалы и методы

В основу экспериментальной работы легли расчёты оптимальных значений параметров состояния, которые впоследствии были использованы для получения нитратной формы квинтинита.

Расчет параметров состояния проводился для реакции:



условно протекающей с изменением рН и с изменением концентрации нитрат-иона.

Вычисления выполнялись при фиксированном значении $t = 90^\circ\text{C}$, которая найдена по кривой растворимости CO_2 в воде [2] (рис. 1); в качестве побочных процессов рассматривались реакции образования метагидроксида алюминия (диаспора) $\text{AlO}(\text{OH})$, гидроксида магния (брусита) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и аналога квинтинита-3Т с формулой $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, так как именно эти соединения (их смесь) образовались из исходной композиции, состав которой полностью соответствовал уравнению (1).

Значения абсолютной энтропии и термодинамических потенциалов реакций образования диаспора, квинтинита-3Т и его нитратной формы предварительно рассчитывались с использованием разработанного нами подхода, основанного на гармоническом анализе колебательных спектров [3]. Необходимые для выполнения расчётов значения функций состояния гидратированных ионов взяты из [4].

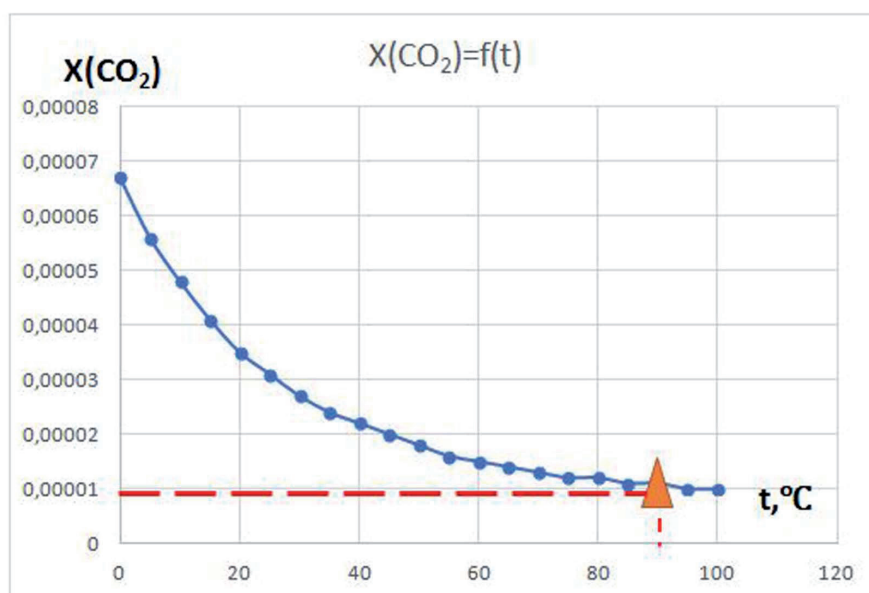


Рис. 1. Растворимость CO_2 в воде (дана в мольных долях) как функция температуры.

Fig. 1. Water solubility of CO_2 (given in mole fractions) as a temperature function.

$A > 0$ – необходимое условие самопроизвольного протекания химической реакции, $A = 0$ в состоянии истинного равновесия, где $A = f(T, P, \xi)$ – химическое сродство, ξ – степень протекания реакции.

$$d\xi = \frac{dn_i}{v_i} \quad (2)$$

$$A = - \sum_i v_i \mu_i \quad (3)$$

При достаточном разбавлении исходных растворов можно принять:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \quad (4)$$

Аналитическое выражение для химического потенциала чистого вещества как функции от температуры получим из уравнения Гиббса-Гельмгольца:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T} \right) = - \frac{\tilde{H}}{T^2} \quad (5)$$

Химический потенциал чистого вещества в конденсированной фазе можно считать функцией только от T ; это позволяет разделить переменные:

$$d \left(\frac{\mu(T)}{T} \right) = - \frac{\tilde{H}(T)}{T^2} dT$$

В первом приближении можно считать $\tilde{H} = const$:

$$\int_{T_0}^T d \left(\frac{\mu(T)}{T} \right) = - \tilde{H} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2}$$

как будет показано далее, сильное нагревание не требуется.

$$\left. \frac{\mu(T)}{T} \right|_{T_0}^T = - \left. \frac{\tilde{H}}{T} \right|_{T_0}^T$$

$$\mu_i^0(T) = \frac{T}{T_0} \mu_{i,T=T_0}^0 + \tilde{H}_i \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) \quad (6)$$

Подставив (4) в (6), получим выражение для химического потенциала вещества в смеси при произвольной температуре (в пределе при бесконечном разбавлении, когда $\tilde{H} \approx const$):

$$\mu_i = \frac{T}{T_0} \mu_{i,T=T_0}^0 + \tilde{H}_i \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) + RT \ln x_i \quad (7)$$

Из (1) выразим мольную долю:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{n_{0i} + v_i \xi}{\sum_i (n_{0i} + v_i \xi)} \quad (8)$$

Окончательно получим выражение для химического средства из (3), (7) и (8):

$$A = - \sum_i \left\{ v_i \left(\frac{T}{T_0} \mu_{i,T=T_0}^0 + \tilde{H}_i \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) + RT \ln \frac{n_{0i} + v_i \xi}{\sum_i (n_{0i} + v_i \xi)} \right) \right\} \quad (9)$$

Результаты и обсуждение

В таблице 1 представлены результаты расчётов энтропии и термодинамических потенциалов реакции образования $Mg_4Al_2(OH)_{12}(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ и побочных продуктов из простых веществ по спектрам комбинационного рассеяния [5]; параметры элементарной ячейки заимствованы из [6].

Таблица 1. Стандартные значения термодинамических потенциалов реакций образования и абсолютных энтропий нитратной формы квинтинита и продуктов побочных реакций.

Table 1. Standard values of thermodynamic potentials of formation reactions and absolute entropies of the quintinite nitrate form and products of adverse reactions.

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	$\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)
$Mg_4Al_2(OH)_{12}(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	-7836	-6752	72
$Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3H_2O$	-8224	-7291	85
$AlO(OH)$	-891	-822	66

По этим данным найдено химическое средство соответствующих реакций образования как функция состава исходной композиции, включая рН (рис. 2).

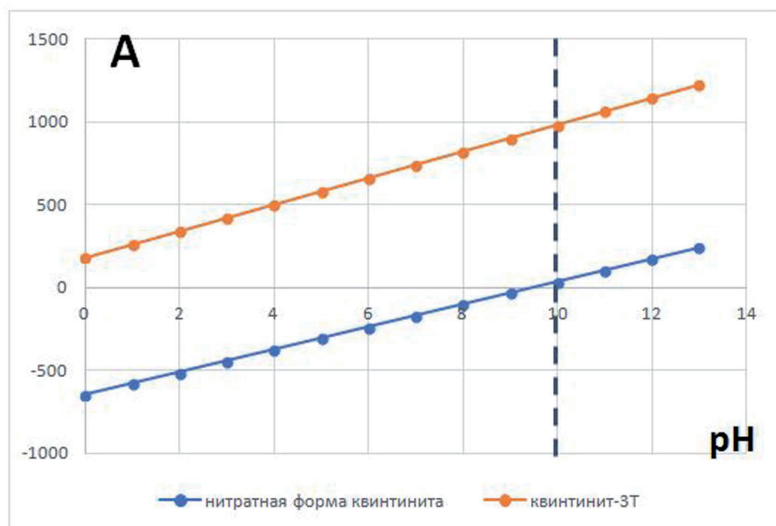


Рис. 2. Зависимость расчётных значений химического сродства реакций образования квинтинита-3Т и его нитратной формы от pH маточного раствора.

Fig. 2. Dependence of calculated values of the chemical affinity of formation reactions of quintinite-3T and its nitrate form on the pH mother solution.

В окрестности рассчитанных значений параметров состояния найдены следующие условия, при которых образуется монофазная нитратная форма $Mg_4Al_2(OH)_{12}(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$: температура 90 °C (создаётся до смешения компонентов и поддерживается до завершения процессов оляции-окисления), синтез выполняется в буферном растворе глицин-NaOH с pH=10, стехиометрия остальных прекурсоров соответствует уравнению (1).

Разработанная схема получения монофазной нитратной формы СДГ включает следующие этапы:

1. Приготовление раствора $NaNO_3$, содержащего $n(NO_3^-)=2n(Mg^{2+}+Al^{3+})$ в буферном растворе $H_2N-CH_2-COOH - NaOH$ (pH≈10) – Раствор 1;
2. Растворение смеси нитратов магния и алюминия в полученном растворе – Раствор 2;
3. Приготовление раствора NaOH в буферном растворе $H_2N-CH_2-COOH - NaOH$ (pH≈10), при этом количество вещества гидроксида натрия соответствует стехиометрии, описываемой уравнением (1) - Раствор 3;
4. Нагревание полученных растворов до $t > 80^\circ C$ для удаления растворённого углекислого газа;
5. Осаждение нитратной формы СДГ из горячего Раствора 2 Раствором 3;
6. Состаривание полученного осадка при 90 °C в течение 24 часов;
7. Фильтрация и промывка полученного осадка (горячей водой для предотвращения процесса анионного обмена NO_3^- на CO_3^{2-});
8. Сушка полученного продукта при 60 °C.
9. Для идентификации продуктов синтеза использовался рентгенофазовый анализ, отсутствие органического остатка контролировалось по ИК-спектрам.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90028 и ФИЦ КНЦ РАН, проект № 0186-2019-0011.

Литература

1. Miyata S. Anion exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clays Clay Miner.* V. 31. 1983 P. 305–311.
2. Волков, Жарский. Большой химический справочник. М.: Современная школа. 2005. 608 с.
3. Антонов А.А. Гармонический анализ колебательных спектров твёрдых тел и его применение при расчёте функций состояния минералов // Тр. Ферсм. науч. сессии ГИ КНЦ РАН. Апатиты, 2019. С. 643–647.
4. Lide D. R. (ed.) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90th ed. CRC Press, 2010. 2760 p.
5. RRUFF. Database of Raman spectroscopy [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://rruff.info>. Загл. с экрана.
6. American Mineralogist Crystal Structure Database [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>. Загл. с экрана.