

54
A15

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М. В. ЛОМОНОСОВА

Химический факультет

На правах рукописи

Ю. В. АЖИКИНА

**Изучение процесса образования
ортосиликата бериллия с помощью
химических транспортных реакций**

Автореферат
диссертации на соискание
ученой степени кандидата
химических наук

Научный руководитель — чл. кор.
АН СССР профессор
А. В. НОВОСЕЛОВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1965

54
A15

СК

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого Совета или прислать свои отзывы. О дне и времени защиты за 10 дней будет сообщено в газете «Вечерняя Москва».

Предварительно защита назначена на 1965 г. С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета.

Дата отправки автореферата 1965 г.

Ученый секретарь
кандидат химических наук

(Т. Н. Жолондковская)

Ортосиликат бериллия Be_2SiO_4 встречается в природе в виде минерала фенакита и является ценным промышленным сырьем для получения бериллия.

Исследования в области геохимии бериллия показывают, что формирование минералов бериллия происходит в процессе кристаллизации последних порций магматического расплава, в условиях высокой концентрации летучих компонентов, в частности фтористых соединений. Важная роль фтора при образовании бериллиевых минералов (фенакита, хризоберилла, берилла и др.) доказана не только на основании наблюдений и изучения залегания этих месторождений в природе, но также и в результате проведения экспериментальных исследований.

В течение последних лет в лаборатории неорганической химии химического факультета МГУ под руководством чл.-кор. АН СССР проф. А. В. Новоселовой проводились работы по искусственному получению некоторых минералов. Были синтезированы встречающиеся в природе силикаты бериллия, цинка, их твердых растворов и силикат алюминия Al_2SiO_5 . В качестве минерализаторов в синтезах применялись добавки двойных фторидов соответствующих металлов. Наблюдения, сделанные в ходе этих работ, показали, что при синтезах силикатов образуется газовая фаза, легко гидролизующаяся во влажном воздухе. Одним из интересных результатов данных работ явилось получение монокристаллов силикатов с помощью химических транспортных реакций.

Синтез монокристаллов силикатов осуществлен впервые и механизм этих реакций может служить моделью процессов эндогенного образования указанных силикатов.

Настоящая работа представляет собой продолжение исследований в этой области. Она была поставлена с целью выяснения процесса образования силикатов в указанных условиях. В качестве объекта исследования была выбрана реакция синтеза ортосиликата бериллия (фенакита).

Как известно из литературы, синтез фенакита из окиси бериллия и двуокиси кремния не происходит без добавки минерализаторов. В присутствии некоторых фтористых соединений и при создании градиента температур в реакционной трубке фенакит образуется при относительно низких температурах (800—1000°) и может быть получен в виде хорошо образованных кристаллов в более холодной зоне трубки. Перенос фенакита через газовую фазу, осуществляется с помощью химических транспортных реакций, механизм которых до сих пор не изучался.

Для выяснения механизма образования Be_2SiO_4 нами были про-

254631
Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Киргизской ССР

изведены исследования как твердых, так и газообразных продуктов реакции. Для термодинамической характеристики реакций, участвующих в образовании и переносе фенакита, было проведено изучение равновесия в системе, содержащей окись бериллия, двуокись кремния и фторобериллат натрия. Чтобы полученные данные использовать для расчета констант равновесий и свободных энергий протекающих в системе реакций, необходимо было определить состав газовой фазы в равновесных условиях и парциальные давления отдельных компонентов.

Условия проведения синтеза и исследование продуктов реакции

Исходными веществами для синтеза силиката бериллия служили окись бериллия и двуокись кремния, к которым добавлялся в количестве 2—5% фторобериллат натрия состав Na_2BeF_4 . Все вещества синтезировались нами и перед опытами подвергались тщательной осушке.

Реакции проводились в эвакуированных кварцевых ампулах, нагреваемых в электрических печах. Градиент температур между холодным и горячим концом ампулы составлял 100—150°. После нагревания ампулы при температурах 800—950° в течение 5—7 час в более холодном ее конце вырастали хорошо образованные кристаллы силиката бериллия, достигавшие 5—6 мм длины. Рентгенограммы синтезированного силиката бериллия и природного фенакита оказались идентичными. Для анализа газообразных продуктов к ампуле с реагирующими веществами была припаяна ловушка, охлаждаемая во время опыта жидким азотом. Определение состава газовой фазы проводили с использованием методов химического анализа, инфракрасной и масс-спектроскопии. Наиболее подходящим в наших условиях оказался масс-спектральный анализ газовой фазы. Данные, полученные в результате химического анализа и снятия ИК-спектров, было трудно интерпретировать, поэтому мы могли их использовать только при сопоставлении с данными масс-спектрометрического исследования.

Таблица 1*

Масс-спектр газовой фазы, образующей в системе $\text{BeO}-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{BeF}_4$

Ионы	SiOF_2^+	SiOF^+	Si_2OF_6^+	Si_2OF_5^+	SiF_3^+	SiF_2^+	SiF^+	SiF_4^+
Относительные интенсивности	107	3,0	26	100	7140	105	1120	7,0

* В таб. 1—3 приведены относительные интенсивности ионных токов. За 100 принята интенсивность ионного тока Si_2OF_6^+ (таб. 1 и 2). Масс-спектры снимались при энергии ионизации электронов 80—100 э. в.

Масс-спектры сконденсированных в ловушке веществ показали наличие фтористого кремния и фторсилоксанов. В табл. 1 представлены результаты масс-спектрального исследования газообразных продуктов, собранных в ловушке во время одного из опытов по синтезу Be_2SiO_4 .

В табл. 2 приведены для сравнения результаты одного из опытов по исследованию масс-спектров фторсилоксанов, синтезированных нами по методу Губо нагреванием стеклянной ваты в парах четырехфтористого кремния (масс-спектр SiF_4 представлен в табл. 3).

Как видно из табл. 1, в газовой фазе изучаемой системы имеется в большом избытке четырехфтористый кремний. В масс-спектрах газовой фазы и фторсилоксанов обнаружены ионы SiOF_6^+ и Si_2OF_5^+ SiOF_2^+ и SiOF^+ , указывающие на присутствие молекул Si_2OF_6 и SiOF_2 ; очевидно, наличие фторсилоксанов в газовой фазе обеспечивает перенос кислорода и кремния в процессе образования фенакита.

Таблица 2

Масс-спектр фторсилоксанов

Ионы	SiOF_2^+	SiOF^+	Si_2OF_6^+	Si_2OF_5^+
Относительные интенсивности	80	6,0	16	100

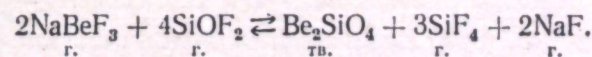
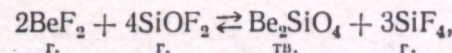
Таблица 3

Масс-спектр четырехфтористого кремния

Ионы	SiF_3^+	SiF_2^+	SiF^+	SiF_4^+
Относительные интенсивности	100	1,3	4,0	2,0

Перевод бериллия в газообразное состояние при температурах синтеза 800—1000° осуществлялся, по-видимому, в результате образования фтористого бериллия. Кроме того, фторобериллат натрия Na_2BeF_4 , который добавлялся к смеси окиси бериллия и двуокиси кремния, при нагревании диссоциировал и обеспечивал наличие бериллия в газовой фазе в виде NaBeF_3 .

Образование фенакита из газовой фазы в более холодном конце ампулы могло происходить в результате следующих транспортных реакций:



Силикат бериллия в ампуле получался, вероятно, не только по этим реакциям, так как кроме крупных кристаллов Be_2SiO_4 , выросших из газовой фазы, в исходной массе окислов также были кристаллы Be_2SiO_4 .

II. Изучение равновесия в системе, содержащей окись бериллия, двуокись кремния и фторобериллат натрия

Для оценки термодинамической возможности протекания предполагаемых в системе реакций мы произвели измерение общего давления газовой фазы, образующейся во время синтеза. Для нахождения парциальных давлений отдельных компонентов исследован масс-спектр газовой фазы, участвующей в равновесии и, кроме того, мы пользовались некоторыми литературными данными.

Измерение общего давления в ампуле с веществом во время синтеза фенакита мы пытались произвести с помощью кварцевого манометра Бурдона, покрывая внутреннюю поверхность манометра слоем серебра для защиты его от агрессивного действия паров фтористых соединений. Но серебряный слой быстро разрушался и равновесного давления достигнуть мы не смогли. Нам удалось измерить общее давление в ампуле с помощью U-образного манометра, наполненного галлием. Предварительные опыты показали, что галлий заметно не изменяется в присутствии газообразных продуктов, образующихся при синтезе фенакита. Давление, оказываемое на жидкий галлий газообразными продуктами, выделяющимися в ампуле, измерялось компенсационным методом с помощью ртутного манометра. В табл. 4 приведены величины общего давления (в мм рт. ст.), возникающего в ампуле во время синтеза Be_2SiO_4 .

Таблица 4
Измерение равновесия в системе, содержащей BeO , SiO_2 и Na_2BeF_4

$t, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{K}$	$P_{\text{мм рт. ст.}}$
775	1048	166
813	1086	177
830	1103	194
853	1126	200

Состояние равновесия достигалось для каждой температуры с двух сторон. На рис. 1 показан ход установления равновесия при одном из указанных температур (813°C).

Определение парциальных давлений отдельных компонентов газовой фазы мы произвели при одной температуре (813°C). Для отбора пробы газовой фазы для масс-спектрометрического исследова-

ния мы пользовались приборчиком, состоящим из двух сообщающихся друг с другом ампул; в одну из ампул помещали смесь веществ для синтеза, другая пустая ампула в процессе синтеза заполнялась образующейся при реакции газовой фазой. Во время опыта приборчик располагали в печи таким образом, что обе ампулы были при одинаковой температуре. После нагревания ампул при температуре 813°C в течение 8 часов производилась закалка системы в сосуде Дьюара. Ампула, содержащая сконденсированную газовую фазу, отпаивалась и присоединялась к масс-спектрометру. В масс-спектре анализируемых продуктов реакции присутствовали ионы, относящиеся к двум нейтральным молекулам SiOF_2 и SiF_4 . Масс-спектр равновесной газовой фазы приведен в табл. 5.

Таблица 5
Масс-спектр равновесной газовой фазы ($t = 813^\circ$)

Ионы	SiF_3^+	SiF_2^+	SiF^+	SiOF_2^+	SiOF^+	$\frac{\text{SiOF}_2}{\text{SiF}_4}$
Относительные интенсивности	100	6	4	15	—	0,15

На основании масс-спектрального исследования мы смогли определить отношение парциальных давлений SiOF_2 и SiF_4 , которое должно быть близко к соотношению их в горячей зоне во время синтеза Be_2SiO_4 . Мы полагаем, что в газовой фазе, кроме молекул SiF_4 и SiOF_2 , обнаруженных в масс-спектре, должны присутствовать молекулы фтористого бериллия, фторобериллата натрия состава 1:1 и фтористого натрия. По-видимому, из-за конденсации их во время заправки мы не смогли их обнаружить при масс-спектральном исследовании газовой фазы. Используя литературные данные, мы вычислили давления насыщенных паров при 813°C для фтористого натрия, фтористого бериллия и фторобериллата натрия NaBeF_3 :

$$P_{\text{NaF}} = 6,1 \cdot 10^{-6} \text{ атм}; \quad P_{\text{BeF}_2, \text{ пад жид.}} = 3,07 \cdot 10^{-3} \text{ атм} = 2,34 \text{ мм рт. ст.}, \\ P_{\text{NaBeF}_3} = 7,0 \cdot 10^{-5} \text{ атм.}$$

Парциальные давления NaBeF_3 и NaF при 813° хотя очень малы и практически не сказываются на общем давлении, однако нами учитывались при расчете соответствующих констант равновесия. Поэтому найденное при 813° общее давление газовой фазы, равное 177 мм рт. ст., представляет собой сумму парциальных давлений фтористого кремния, фторсилоксана и фтористого бериллия:

$$P_{\text{общ}} = P_{\text{SiF}_4} + P_{\text{SiOF}_2} + P_{\text{BeF}_2} = 177 \text{ мм рт. ст.}$$

Зная величину давления насыщенного пара фтористого бериллия при 813°C ($2,34 \text{ мм рт. ст.} = 3,07 \cdot 10^{-3} \text{ атм}$) и отношение $\frac{P_{\text{SiOF}_2}}{P_{\text{SiF}_4}} = 0,15$

из проведенных нами масс-спектрометрических исследований, мы рассчитали парциальные давления SiF_4 и SiOF_2 : $P_{\text{SiF}_4} = 1,99 \cdot 10^{-1}$

атм; $P_{\text{SiOF}_2} = 2,99 \cdot 10^{-2}$ атм. Эти величины были использованы для расчета констант равновесия реакций, протекающих в системе, а также для приближенной оценки изменения изобарного потенциала реакций ΔG_T^0 . В табл. 6 приведены уравнения возможных реакций и результаты расчета констант равновесия и величин ΔG_T^0 соответствующих реакций.

Реакциям (4—7) соответствуют отрицательные величины изменения изобарного потенциала, поэтому образование силиката бериллия может происходить за счет этих реакций. Реакции, имеющие положительные величины ΔG_T^0 , в сочетании с реакциями, идущими со значительным уменьшением ΔG_T^0 , могут протекать в направлении положительных величин ΔG_T^0 . Так, образование фторсилоксана по реакциям (2) и (3) возможно, если эти реакции идут совместно с реакциями (4), (5) и (7), в которых фторсилоксаны используются на образование Be_2SiO_4 .

Таблица 6

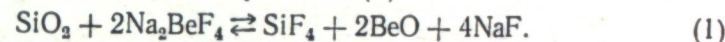
Константы равновесия (K_p) и изменение изобарных потенциалов возможных реакций, протекающих в системе $\text{BeO}-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{BeF}_4$

№ п/п.	Т опыта (°K)	Уравнение реакции	K_p (атм)		ΔG_T^0 1086 (кал/моль)
			выражение через P	численная величина	
1.	973 (700°C)	$\text{SiO}_2 + 2\text{Na}_2\text{BeF}_4 \rightleftharpoons \text{SiF}_4 + 2\text{BeO} + 4\text{NaF}$ тв. тв. газ тв. тв.	P_{SiF_4}	$1,99 \cdot 10^{-1}$	+3480
2.	1086	$\text{BeO} + \text{SiF}_4 \rightleftharpoons \text{BeF}_2 + \text{SiOF}_2$ тв. газ газ газ	$\frac{P_{\text{BeF}_2} \cdot P_{\text{SiOF}_2}}{P_{\text{SiF}_4}}$	$4,65 \cdot 10^{-4}$	+16580
3.	1086	$\text{SiO}_2 + \text{SiF}_4 \rightleftharpoons 2\text{SiOF}_2$ тв. газ газ	$\frac{P_{\text{SiOF}_2}^2}{P_{\text{SiF}_4}}$	$4,50 \cdot 10^{-3}$	+11660
4.	1086	$4\text{SiOF}_2 + 2\text{NaBeF}_3 \rightleftharpoons \text{Be}_2\text{SiO}_4 + 3\text{SiF}_4 + 2\text{NaF}$ газ газ газ тв. газ газ	$\frac{P_{\text{SiF}_4}^3 \cdot P_{\text{NaF}}^2}{P_{\text{SiOF}_2}^4 \cdot P_{\text{NaBeF}_3}^2}$	$7,58 \cdot 10^2$	-14390
5.	1086	$4\text{SiOF}_2 + 2\text{BeF}_2 \rightleftharpoons \text{Be}_2\text{SiO}_4 + 3\text{SiF}_4$ газ газ газ тв. газ	$\frac{P_{\text{SiF}_4}^3}{P_{\text{SiOF}_2}^4 \cdot P_{\text{BeF}_2}^2}$	$1,05 \cdot 10^9$	-44800
6.	1086	$2\text{BeF}_2 + 2\text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{Be}_2\text{SiO}_4 + \text{SiF}_4$ газ тв. тв. газ	$\frac{P_{\text{SiF}_4}}{P_{\text{BeF}_2}^2}$	$2,13 \cdot 10^4$	-21420
7.	1086	$2\text{BeO} + 2\text{SiOF}_2 \rightleftharpoons \text{Be}_2\text{SiO}_4 + \text{SiF}_4$ тв. газ газ тв. газ	$\frac{P_{\text{SiF}_4}}{P_{\text{SiOF}_2}^2}$	$2,2 \cdot 10^2$	-11640

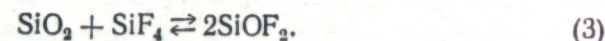
III. О механизме образования ортосиликата бериллия

На основании проведенных нами исследований газообразных соединений, образующихся при взаимодействии окиси бериллия, двуокиси кремния со фторобериллатом натрия, а также опираясь на данные о составе твердых продуктов реакции и на расчеты изменения изобарных потенциалов реакций в данной системе, можно предложить следующий механизм образования фенакита.

При нагревании исходных веществ при относительно низких температурах (ниже 700° C) идет реакция (1):

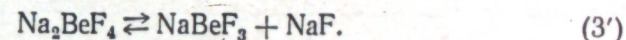


В результате протекания реакции (1) в газовой фазе растет давление фтористого кремния. Одновременно с реакцией (1) начинается образование фторсилоксанов согласно уравнениям (2) и (3):

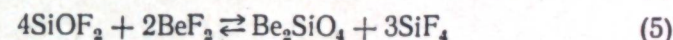
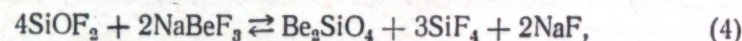


При этом общее давление газовой фазы продолжает расти, появление фторсилоксанов приводит только лишь к изменению состава газовой фазы.

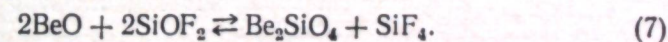
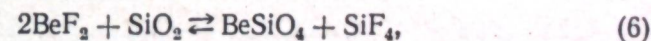
С повышением температуры начинается процесс (3')



Наличие в газовой фазе молекул фторобериллата натрия состава 1:1, фтористого бериллия и фторсилоксана приводит к взаимодействию между ними и образованию фенакита (реакции (4) и (5)):



Образование кристаллов силиката бериллия в массе исходных окислов возможно по реакциям (6) и (7), идущих с уменьшением изобарного потенциала реакции:



Транспортными реакциями, обеспечивающими перенос силиката бериллия через газовую фазу, являются реакции (4) и (5).

Выводы

Для выяснения механизма образования силикатов из газовой фазы проведены физико-химические исследования гетерогенных реакций на примере синтеза искусственного фенакита Be_2SiO_4 .

1. Проведено исследование газообразных и твердых продуктов реакции в системе, содержащей BeO , SiO_2 и Na_2BeF_4 .

Путем изучения масс-спектров газовой фазы установлено, что в процессе синтеза Be_2SiO_4 образуются фторсилоксаны состава Si_2OF_6 и SiOF_2 .

2. Синтезированы газообразные фторсилоксаны взаимодействием фтористого кремния со стеклянной ватой (метод Губо). Установлено, что их масс-спектры тождественны с масс-спектрами газовой фазы, участвующей в синтезе фенакита.

3. Результаты химического анализа газообразных продуктов реакции и исследования ИК-спектров согласуются с данными масс-спектрального исследования и подтверждают наличие в газовой фазе фторсилоксанов и фтористого кремния.

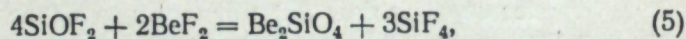
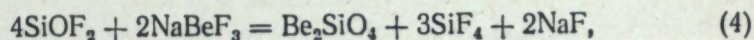
4. Измерено статическим методом общее равновесное давление газовой фазы.

5. С помощью масс-спектрального анализа определен состав газовой фазы и вычислены парциальные давления отдельных компонентов (при 813°). Общее давление газовой фазы, участвующей в равновесии, представляет собой сумму парциальных давлений следующих компонентов:

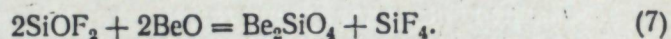
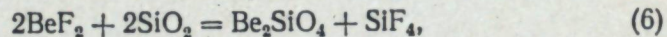
$$P_{\text{общ}} = P_{\text{SiF}_4} + P_{\text{SiOF}_2} + P_{\text{BeF}_2} + P_{\text{NaBeF}_3} + P_{\text{NaF}}$$

6. Рассчитаны K_p и ΔG_T^0 реакций, протекающих в системе.

7. Показано, что образование Be_2SiO_4 может происходить как из газовой фазы с помощью химических транспортных реакций:



а также из исходных окислов с участием следующих гетерогенных равновесий:



Основной материал по теме диссертации опубликован в следующих работах:

1. Григорьев А. И., Ажикина Ю. В. (Орлова), Сипачев В. А., Новоселова А. В. «Докл. АН СССР», 152, № 1, 134, 1963.
2. Новоселова А. В., Ажикина Ю. В. (Орлова), Соболев Б. П., Сидоров Л. Н. «Докл. АН СССР», 159, № 6, 1338, 1964.
3. Новоселова А. В., Ажикина Ю. В., Соболев Б. П., Бабин В. Н. Тезисы доклада на XX Международном конгрессе по теоретической и прикладной химии. М., 1965 (в печати).
4. Новоселова А. В., Ажикина Ю. В., ЖНХ, 1965 (в печати).

Сдано в набор 13/III 1965 г.
Л-49189

Печ. л. 0,5

Подписано к печати 1/IV 1965 г.
Заказ 583

Тираж 200 экз.

Типография Изд-ва МГУ, Москва, Ленинские горы

Центральная научная
библиотека
Академии наук СССР

254631

