

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. Г. БЕРГ и И. С. РАССОНСКАЯ

ТЕРМОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 10 X 1951)

В результате наших предыдущих исследований⁽¹⁾ была показана возможность определения упругости диссоциации термографическим методом. Дальнейшим развитием этого метода явилось использование термографии для установления температур диссоциации веществ при давлениях, достигающих нескольких атмосфер. Такие определения связаны с проведением кривых нагревания под давлением.

По предложению Л. Г. Берга, лабораторией приборостроения при В. Х. О. им. Д. И. Менделеева был сконструирован специальный прибор из нержавеющей стали, позволяющий вести нагрев образца до 900° в атмосфере какого-либо газа заданного давления.

В настоящей работе вкратце излагаются сущность и результаты поставленных нами опытов.

Внешний вид прибора представлен на рис. 1. Нижняя его часть состоит из двух отдельных блоков (А), в которые помещаются тигли с испытуемым веществом и эталоном. Блоки герметически закрываются при помощи накидных гаек. Непосредственно в тигли, без всяких защитных чехлов, вводятся спаи комбинированной Pt—Pt/Rh термопары, проходящей в вертикальных трубках. Концы термопар выводятся в верхней, уже остывшей части через резиновые пробки, сжимаемые для герметизации накидными гайками (Б). В средней части имеется полая перемычка (В), позволяющая газообразной фазе равномерно распределяться в обеих бомбах и соединяющаяся с манометром. При помощи медной капиллярной трубки через редуктор аппарат мог присоединяться к баллону и наполняться газом до желаемого давления. Предварительно показания редуктора были проверены по образцовому манометру на 25 кг/см², снабженному паспортом.

После заполнения газом нижняя часть прибора помещается в печь и закрывается специальной шамотовой крышкой и асбестовым картоном. Равномерность нагрева печи со скоростью примерно 5 град/мин достигалась применением программного регулятора с контактным гальванометром. Кривая нагревания с дифференциальной записью регистрировалась пирометром Н. С. Курнакова.

Полученные кривые не отличаются по внешнему виду от кривых нагревания при атмосферном давлении. Как видно из приведенных термограмм (см. рис. 2 и 3), температуры диссоциации гидроокисей Mg и Ca, как и следовало ожидать, повышаются с увеличением давления.

Несмотря на то, что исследования проводились в атмосфере азота, в то время как продуктом диссоциации является водяной пар, результаты практически не должны были измениться, так как определялись

температуры, при которых упругость диссоциации исследуемого вещества достигает заданного в системе давления, подобно тому, как

это происходит при кипении. Температуры диссоциации гидроокиси магния в атмосфере насыщенного водяного пара, и в воздушной атмосфере, при давлениях ниже атмосферного, по нашим определениям, практически одинаковы.

Кроме гидроокисей Mg и Ca, определение температур дегидратации при различных давлениях проводилось нами для природных минералов анальцима ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и натролита ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Полученные данные приведены в табл. 1 и на рис. 4.

Полученные кривые (рис. 4) имеют почти прямолинейный характер. Изменение направления прямой, начиная с 460° , наблюдается только для гидрата окиси магния. Это обусловлено, вероятно, тем, что выше 460° продуктом диссоциации гидроокиси оказывается окись магния стабильной кристаллической структуры, при более же низких температурах образовывалась метастабильная форма окиси магния, которая могла еще сохранять структуру брусита или быть в аморфном состоянии.

Действительно, как это подтвердили поставленные нами рентгенографические исследования, MgO, получающаяся в первый момент диссоциации Mg(OH)₂ при температуре 380° и атмосферном давлении, не имеет еще свойственной ей структуры периклаза и дает рентгенограмму, характерную для брусита. Аналогичное явление наблюдалось у β -полуhydrата кальция (2), когда получающаяся безводная соль сохраняет структуру гидрата (псевдоструктура).

Вследствие того, что в результате диссоциации могут получаться вещества различной кристаллической структуры или степени дисперсности, должны быть различны и соответствующие упругости диссоциации (3), а поэтому будет изменяться и характер зависимости давления от температуры.

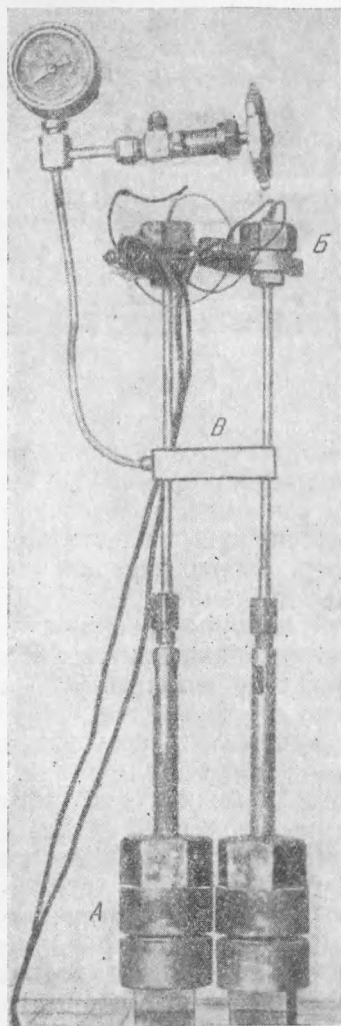


Рис. 1. Прибор для проведения кривых нагревания под давлением.

Таблица 1

Давление в атм.	Температуры диссоциации в °			
	гидроокись магния	анальцим	натролит	гидроокись кальция
1,0	378	390	420	521
4,1	395	412	455	570
5,8	400	418	467	580
8,4	405	425	475	595
10,3	413	430	480	602
15,1	422	435	490	610

Несмотря на то, что упругости диссоциации определены нами только до 15 атм., возможно в некоторых случаях экстраполировать полученные кривые до более высоких давлений, не внося существен-

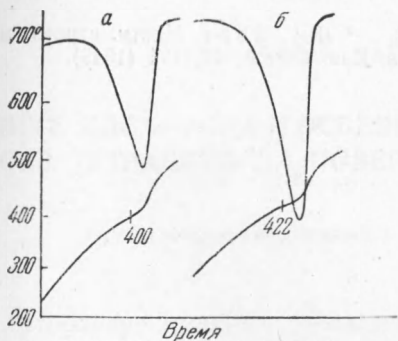


Рис. 2. Термограммы $Mg(OH)_2$ при давлениях: а — 5,8 атм., б — 15,1 атм.

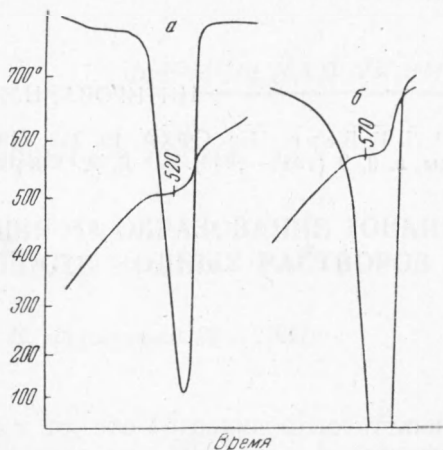


Рис. 3. Термограммы $Ca(OH)_2$ при давлениях: а — 1,0 атм., б — 4,1 атм.

ной ошибки. Однако это вряд ли пока осуществимо для $Mg(OH)_2$ ввиду недостаточности экспериментальных данных, относящихся к кривой после излома. Такая экстраполяция может представить некоторый интерес в связи с исследованиями процессов образования накипей и солеотложений в паровых котлах, так как позволит сделать ряд заключений о поведении при повышенных давлениях различных веществ, входящих в состав этих накипей.

Кроме указанных соединений, снимались кривые нагревания доломита под давлением азота в 11 атм. и под давлением углекислого газа в 45 атм. Термограммы показали, что температура его диссоциации практически не меняется с давлением, оставаясь в пределах $740-760^\circ$. Этот факт свидетельствует о том, что первичная стадия распада доломита не связана с выделением газообразной фазы, и что, таким образом, не диссоциация $MgCO_3$ является причиной распада доломита, а наоборот, распад доломита, освобождая $MgCO_3$, делает возможной его диссоциацию.

Другим подтверждением этого является также то, что даже при низких давлениях, порядка 10 мм рт. ст., когда температура диссоциации $MgCO_3$ снижается до 780° , температура распада доломита остается неизменной.

В заключение можно сказать, что применение термографического анализа при повышенных давлениях, как и следовало ожидать, дает наибольший эффект при исследовании тех веществ, которые в процессе нагревания диссоциируют с образованием газообразного продукта.

Представленное исследование показало принципиальную возмож-

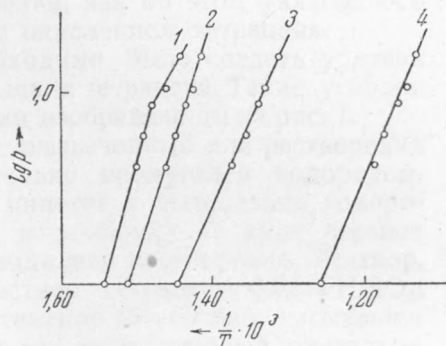


Рис. 4. Зависимость температур диссоциации от давления. 1 — гидроксид магния, 2 — анальцит, 3 — натролит, 4 — гидроксид кальция

ность проведения кривых нагревания под давлением и то значение, которое могут иметь термографические исследования в этой области для характеристики и выяснения сущности некоторых химических процессов.

Поступило
29 VI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. Г. Берг, Изв. СФХА, **19**, 249 (1949). ² Л. Г. Берг, Местн. строит. материалы, в. 9, 9 (1948—1949). ³ В. А. Киреев, Изв. СФХА, **19**, 134 (1949).