

В. Н. МАКАТУН

МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ РЕАКЦИИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ, СОПРОВОЖДАЮЩИХСЯ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЕМ

При изучении термической диссоциации твердых веществ методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциального термического анализа (ДТА) достаточно четкую информацию о числе стадий процесса можно получить лишь в том случае, когда индивидуальные стадии достаточно разделены по температуре. Если же процессы накладываются друг на друга и не регистрируются отчетливо на термогравиметрических кривых, оказывается полезным применение дифференциального термовесового анализа (ДТВ). Но методы ДТВ сложны в аппаратном оформлении, к тому же они оказываются непригодными, если образующаяся при диссоциации газовая фаза многокомпонентна.

Нами приводится описание достаточно простого и чувствительного метода, позволяющего установить стадийность удаления компонент многокомпонентного газа в процессе термической диссоциации соединений. Метод назван дифференциальной термобарометрией (ДТБ). Его эффективность проиллюстрирована на примере изучения термической дегидратации дигидрата селенита меди.

Дифференциальная термобарометрия основана на непрерывном фиксировании изменения давления в откачиваемом с постоянной скоростью объеме при линейном нагреве образца, помещенного в этот объем.

Блок-схема прибора, используемого для получения ДТБ-кривых, представлена на рис. 1. Исследуемый образец помещается в стеклянную или кварцевую ампулу (1), обогреваемую печью (2). Питание печи обеспечивает линейный подъем температуры образца. Ампула соединена вакуум-плотно через ловушку (3) и кран (4) с системой откачки. Датчиком газовой выделения служит термовакуумметрическая лампа (5) с платиновым сопротивлением в качестве чувствительного элемента. Применение датчиков сопротивления более предпочтительно по сравнению с термоэлементами, например, лампой ЛТ-2, поскольку в первом случае сигнал на выходе в значительно

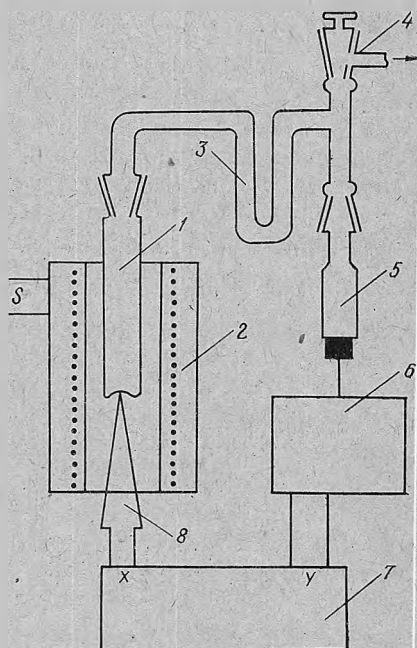


Рис. 1. Схема прибора для регистрации дифференциальных термобарометрических кривых.

меньшей степени зависит от температурных колебаний внешней среды и, как показал опыт, датчик не требует специального термостатирования. Питание лампы и первичное усиление сигнала осуществляется измерительным блоком стандартного вакуумметра «Penning-Pirani» (6), выход которого согласован со входом координаты Y двухкоординатного самопишущего потенциометра ПДС-021 (7). Температура образца измеряется Pt-Pt Rh термопарой (8), сигнал от которой непосредственно подается на вход X потенциометра.

При линейном нагреве образца на диаграммной бумаге потенциометра записывается кривая в координатах, пропорциональных по оси X температуре образца (t), а по оси Y — изменению давления в системе с температурой ($dp : dt$).

Запись кривых осуществляется следующим образом. Навеска образца помещается в холодную печь и краном (4) или, что более воспроизводимо, набором капилляров различного сечения задается определенная скорость откачки газа из системы. Постоянное разрежение в вакуумпроводах, соединяющих измерительную часть установки с насосом, достигается любым стабильно работающим форвакуумным насосом. В нашем случае использован двухступенчатый форвакуумный насос VZ-7. Масса образца, скорость откачки и скорость нагрева печи взаимно согласуются таким образом, чтобы вызванное газовыделением изменение давления в установке находилось в пределах $1 \cdot 10^{-2}$ — $4 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст.; в этих пределах зависимость между теплопроводностью газа (а значит, и сигналом на выходе термоманометра) и давлением приближается к линейной.

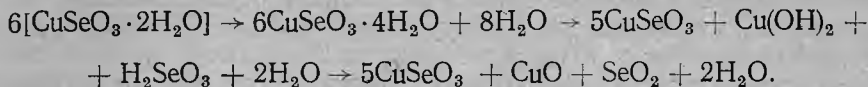
После предварительной откачки, когда в зоне образца устанавливается постоянное разрежение, включается нагрев печи и производится запись кривой. В случае, если выделяющаяся газовая фаза двухкомпонентна, ловушка (3) помещается в термостат с такой температурой, чтобы давление паров одной из компонент газа было $\leq 10^{-3}$ мм рт. ст. В таких условиях возможно определение наличия в веществе до 10^{-6} г воды, если удаление воды не слишком растянуто по температурной шкале.

Однако для получения достаточно хорошего разрешения необходимо, чтобы после прекращения газовыделения скорость достижения фонового значения давления была значительно выше скорости нагрева. Это требование несколько снижает абсолютную чувствительность метода в случае изучения быстро следующих друг за другом процессов. Так, если задаться разрешающей способностью в 2° и скоростью нагрева 10 град/мин, перо самописца должно возвратиться от максимального отклонения к фоновому значению примерно через 10 сек. Как было установлено опытным путем, при средней протяженности индивидуального процесса в 30 — 40° для обеспечения этого разрешения необходима такая масса образца, чтобы на каждой стадии удалялось порядка $5 \cdot 10^{-4}$ г воды, если речь идет о дегидратации.

С помощью вышеописанного метода оказалось возможным получить дополнительную информацию о некоторых особенностях процесса термической дегидратации дигидрата селенита меди. Как было показано ранее методами ДТА и ТГ*, дегидратация $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ идет в две стадии. На первой стадии удаляется $1\frac{1}{3}$ молекулы воды, на второй — одновременно с оставшейся водой удаляется некоторое количество дву-

* В. Н. Макагун, В. В. Печковский, В. М. Горяев. Сб.: Общая и прикладная химия, вып. 2. Минск, 1970, с. 184.

окиси селена. Эти процессы количественно соответствуют следующим превращениям:



Вышеприведенный механизм удаления части двуокиси селена при дегидратации $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ основывается на предположении о возможности гидролитического разложения селенита меди.

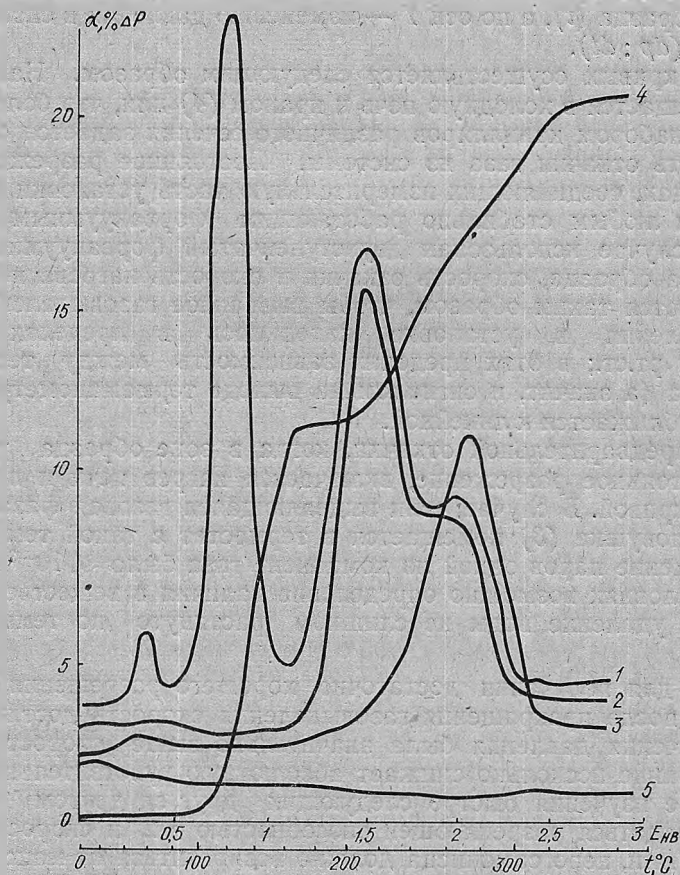


Рис. 2. Кривые дегидратации гидратов селенита меди:
1, 2, 3 — ДТБ; 4 — ТГ; 5 — нулевая линия.

Однако, как следует из приведенной схемы, в предполагаемой реакции гидролиза участвует лишь половина имеющейся в гидрате $\text{CuSeO}_3 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$ воды. Установить же ступенчатость дегидратации промежуточного гидрата $\text{CuSeO}_3 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$ не представилось возможным, так как применявшимися методами измеряться суммарные тепловые или весовые эффекты, связанные с одновременным удалением воды и SeO_2 .

На рис. 2 представлены ДТБ-кривые образцов $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (кривая 1), частично дегидратированных препаратов селенита меди (кривые 2, 3), а также ТГ-кривая (4) $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, записанная в условиях, сопоставимых с условиями записи ДТБ-кривых. (Значения степени раз-

ложения в процентах по оси ординат относятся только к ТГ-кривой.) Условия записи следующие: масса образца 15 мг; скорость нагрева $\dot{\tau}$ град/мин; начальное давление $1,5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.; давление при максимальном отклонении пера самописца $4 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. Так как давление пара SeO_2 при комнатной температуре меньше 10^{-3} мм рт. ст., ловушку дополнительно не охлаждали. Выделяющаяся при таких условиях SeO_2 не оказывает заметного влияния на датчик, о чем свидетельствуют опыты по разложению не содержащих воды селенитов. Кривая 5 — нулевая линия, полученная при прогреве пустой ампулы. Таким образом, кривые 1—3 иллюстрируют динамику удаления воды из селенита меди без маскирующего влияния двуокиси селена. Небольшие пики при $40\text{--}50^\circ\text{C}$ следует отнести к потере сорбированной или окклюзированной воды. Пик с максимумом при 120°C отвечает удалению $1\frac{1}{3}$ молекулы H_2O на мольную единицу $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Это подтверждается отсутствием этого пика на кривой (2), полученной от образца, разложенного на 10,9%, что соответствует перегибу на ТГ-кривой.

В температурном интервале $190\text{--}300^\circ\text{C}$ идет удаление оставшейся воды и части двуокиси селена до конечной степени потери веса, равной 24% (удалению стехиометрического количества воды соответствует потеря веса в 16%). На этом участке ТГ-кривой заметных перегибов не наблюдается. Однако в этой температурной области на ДТБ-кривой дегидратации наблюдаются два отчетливых пика с максимумами при 210 и 270°C , что свидетельствует о двухступенчатости второй стадии дегидратации селенита меди. Часть воды гидрата $\text{CuSeO}_3 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$ удаляется в сравнительно узком температурном интервале $190\text{--}230^\circ\text{C}$. Логично предположить, что процесс дегидратации, вызвавший появление этого пика на ДТБ-кривой, не связан с распадом CuSeO_3 и удалением SeO_2 в газовую фазу, поскольку в противном случае на ТГ-кривой должны быть более или менее отчетливые перегибы. Процесс, ответственный за появление пика с максимумом при 270°C , сильно растянут по температуре: он начинается при 190°C и заканчивается при 300°C . Об этом свидетельствует кривая 3, полученная от образца, разложенного на 17,7%, на которой отсутствует пик при 210°C . Отклонение кривой от нулевой линии начинается при 190°C . По-видимому, именно с этой стадией дегидратации связано гидролитическое разложение CuSeO_3 . Точное соответствие температуры выхода ТГ- и ДТБ-кривых на горизонтальный участок показывает, что частичная диссоциация CuSeO_3 вызвана только наличием связанной воды в образце и прекращается с удалением последних следов воды из препарата. Заметим, что диссоциация безводного CuSeO_3 идет с заметной скоростью при таких давлениях лишь при температуре выше 400°C .

Таким образом, применение метода ДТБ к изучению дегидратации $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ позволило установить наличие при температурах выше 180°C двух параллельно идущих процессов: один из них достигает максимальной скорости при температуре 210°C и, по-видимому, не связан с распадом молекул CuSeO_3 ; второй — сильно растянут по температурной шкале и достигает максимальной скорости при 270°C . Удаляющаяся вода является результатом диссоциации продуктов гидролитического расщепления CuSeO_3 .

Выводы

1. Предложен достаточно простой и чувствительный метод, названный дифференциальной термобарометрией, для изучения стадий-

ности процессов термической диссоциации, сопровождающихся газовыделением.

2. Показано, что наиболее эффективно применение метода ДТБ в том случае, когда образующаяся газовая фаза двухкомпонентна, причем компоненты газовой фазы имеют различные температуры конденсации.

3. С помощью предложенного метода установлено наличие трех стадий процесса дегидратации $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.