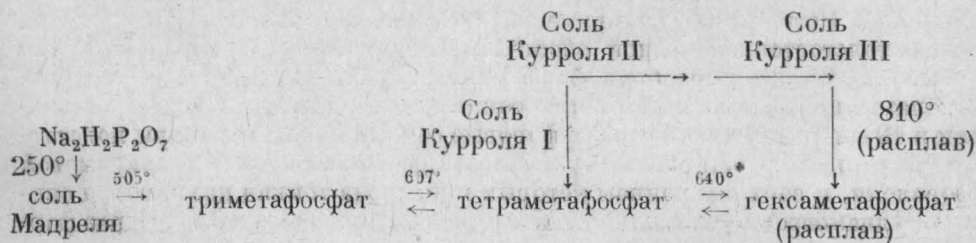


К. Г. ХОМЯКОВ и М. Е. ЛВИНА

К ВОПРОСУ О ПРЕВРАЩЕНИЯХ МЕТАФОСФАТА НАТРИЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Растущее промышленное применение гексаметафосфата натрия вызвало интерес к его свойствам и к природе превращений, претерпеваемых исходным веществом—дигидрофосфатом, а затем метафосфатом натрия при их нагревании [1,2,3]. Эти превращения сводятся, повидимому, к полимеризации метафосфата при высокой температуре. Возможность усложнения молекулы метафосфата натрия была замечена более ста лет назад Грэмом, который показал, что при нагревании дигидрофосфата или дигидропирофосфата натрия до 315° получается малорастворимая в воде соль (соль Мадреля), тогда как дальнейшее повышение температуры до плавления соли с последующим быстрым охлаждением расплава приводит к образованию стекловидной, легко растворимой в воде массы, называемой солью Грэма. Полимеризация метафосфата натрия, образующегося из дигидрофосфата при 250° , происходит, повидимому, постепенно или ступенями, и соль Грэма представляет гексаметафосфат, как это следует из состава двойных солей, образуемых солью Грэма, и из значения молекулярного веса, определяемого по понижению температуры замерзания водных растворов этой соли. По данным различных исследователей, гексаметафосфат натрия плавится при $610-640^\circ$, однако возможны условия, при которых усложнение молекулы идет далее и соль в виде октаметафосфата (соль Курроля) плавится уже при 800°C .

Паскаль [4] в результате ряда работ по изучению метафосфата натрия приходит к следующей схеме превращений, исходя из дигидропирофосфата:



По этой схеме, согласно Паскалю, если отвлечься от труднопроизводимых условий образования солей Курроля, метафосфат натрия претерпевает два последовательных превращения: при 505 и 607°, образуя три- и соответственно тетраметафосфат. Кроме того, в момент плавления тетраметафосфат переходит в расплавленный гексаметафосфат. По Паскалю, переход соли Мадреля в триметафосфат является необратимым процессом, а переходы три- в тетраметафосфат и тетра- в гексаметафосфат обратимы.

А. Булль [5] на основании термического анализа и рентгенографических исследований пришел к выводу, что соль Мадреля, которую он называет метафосфатом А', в интервале температур 400—500°С переходит в метафосфат В. Выше 550° образуется растворимый метафосфат А или соль Грэма. Рентгенографические структуры метафосфатов А' и А одинаковы и отличны от структуры метафосфата В. Булль отрицает обратимые превращения, найденные Паскалем. Термический анализ показывает две остановки: одну при 430°, соответствующую образованию метафосфата, В и другую при 550—590° (в зависимости от скорости нагревания по мнению Булля), соответствующую превращению метафосфата В в растворимый метафосфат А. Все превращения, по утверждению Булля, необратимы, так как на кривых охлаждения он не нашел никаких остановок, кроме той, которая отвечает затвердеванию расплава в метафосфат А. Исследования Булля не могут быть согласованы с данными Паскаля ни в отношении числа отдельных ступеней полимеризации метафосфата натрия, ни в отношении их характера.

В настоящей работе предпринято определение истинной теплоемкости метафосфата натрия в зависимости от температуры путем непрерывного нагрева образца соли в калориметре, сходном по своей конструкции с калориметром Сайкса [6], предложенным им для исследования превращений в металлических сплавах. Метод истинной теплоемкости, уступающий в простоте приемам термического анализа, вместе с тем дает возможность не только обнаружить с определенностью превращения, сопровождающиеся даже весьма малыми тепловыми эффектами, но и судить о характере превращений по виду кривой теплоемкости, а также произвести количественный расчет величины тепловых эффектов. В данной работе не ставилось целью определение абсолютных значений истинной теплоемкости метафосфата натрия, поэтому некоторые из необходимых для этого термометрических поправок не вводились в расчет, однако чувствительность и определенность метода использована в полной мере, и воспроизводимость результатов опыта отвечала относительной погрешности в 3—4%. Ниже приводится описание калориметра, методика измерений, полученные результаты и их сопоставление с литературными данными.

1. Калориметр и методика измерений. Принцип метода заключается в непрерывном сообщении образцу, в условиях, по возможности близких к адиабатическим, точно измеряемого количества тепла и в последовательном определении промежутков времени, потребных для подъема температур образца на относительно небольшую разность температур, в пределах которой теплоемкость может считаться постоянной. Устройство калориметра схематически показано на рис. 1. В дне толстостенной медной оболочки *D* внутренним диаметром 40 мм и высотой 65 мм укреплена фарфоровая трубка—подставка *Г* с двумя каналами, несущая на своем конце тонкий серебряный диск, и на расстоянии в 10 мм от подставки три фарфоровые соломинки *В*. В каналы подставки *Г* вертикально вставлены и укреплены два отрезка толстой нихромовой проволоки, к верхним концам которых приварена тонкая нихромовая спираль *Б* диаметром 7 мм и длиной 15 мм с сопротивлением в 6 ом. Через фар-

форовые соломинки *В* проходят три провода — один серебряный и два константановых, сваренных на выходе из соломинок в один общий спай. Один из константановых проводов через соломинку и по дну оболочки с внешней стороны направляется ко второму спаю с серебряным проводом, расположенному в канале *К* стенки оболочки, образуя таким образом дифференциальную термопару. Второй константановый провод и два серебряных провода от двух спаев выходят наружу через фарфоровую трубу *Е*, на которой установлена оболочка *Д*. Испытуемый образец соли помещается в серебряном тонкостенном стаканчике *А* диаметром 25 мм и высотой 30 мм, в дне которого впаены две камеры, одна большая в центре диам. 10 мм и высотой 30 мм и другая в виде закрытой трубки диаметром 3 мм, расположенные так, что при установке серебряного стаканчика с солью на диске подставки *Г* нагревательная спираль *Б* оказывается внутри центральной камеры, а фарфоровые соломинки, несущие спай трех проводов, оказываются в узкой камере-трубке. Диск, на котором устанавливается серебряный стаканчик, плотно закрывает камеру с нагревательной спиралью. К нижним концам толстых нихромовых отрезков, несущих нагревательную спираль, припаяны серебряные провода по два провода к каждому концу для подвода тока к нагревателю и для измерения напряжения на его концах. Все выходящие наружу провода — три от термоэлементов и четыре от нагревателя перед выходом в трубу *Е* — делают петли по внешней поверхности дна оболочки *Д*, прижимаясь к ней между слюдяными изолирующими дисками с помощью медного кольца *М*, привинчивающегося к дну оболочки. Наличие толстых нихромовых стержней, несущих нагревательную спираль, — весьма важная деталь в конструкции нагревателя, которая позволяет приблизить температуру его выводных концов к температуре образца и тем самым устранить потерю заметных количеств тепла по проводам. Введенные Сайксом дополнительные рассеивающие полосы между стержнями и нагревательной спиралью весьма осложняют конструкцию нагревателя и являются, как показал опыт, излишними при условии тесного теплового контакта выводных проводов с оболочкой калориметра, что достигается в нашем калориметре петлями, прижатыми к дну калориметра. Фарфоровая труба *Е* укрепляется в шамотовом диске *Н*, имеющем канал для вывода проводов. На диске *Н* устанавливается трубчатая печь *П* на толстом слое асбеста для устранения зазоров между диском и печью. Сверху печь закрывается шамотовой крышкой *Т*. Для облегчения тонкой регулировки температуры оболочки калориметра, следящей за температурой образца, печь снабжена внутренней нагревательной спиралью, эта спираль питается самостоятельно от печи. Печь снабжена также трубкой *Р*,

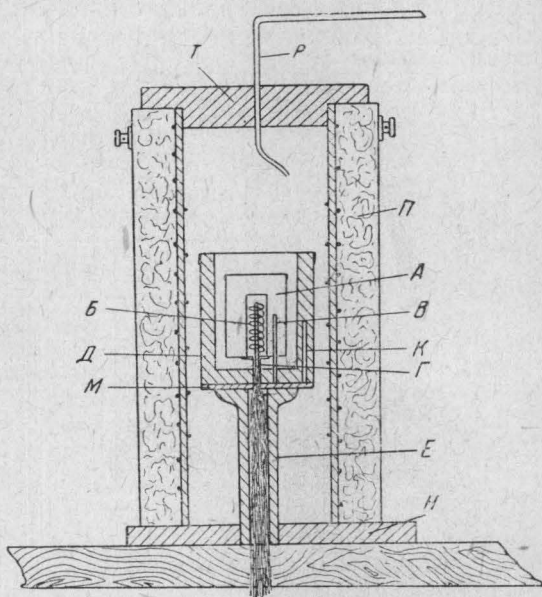


Рис. 1

Рис. 1

проходящей через крышку печи, через которую струей воздуха возможно было, в случае надобности, охладить внутреннее пространство печи и замедлить рост температуры оболочки калориметра. Описанное устройство калориметра имеет то преимущество, что позволяет легко менять испытуемый образец, оставляя основные части прибора неизменными и тем самым в достаточной мере обеспечить постоянство его констант, не определяя их каждый раз заново, а проверяя лишь время от времени. Калориметр подобного типа легко может быть установлен и в кварцевой трубе, если опыт должен быть проведен в разреженном пространстве, вакууме или среде инертного газа. Опыт ставился следующим образом: взвешенный серебряный стаканчик с солью устанавливался на диске подставки Γ , оболочка калориметра и печь закрывались крышками, включался ток в нагреватель калориметра и вслед за этим нагревалась печь. При этом скорость нагрева печи подбиралась так, чтобы в продолжение

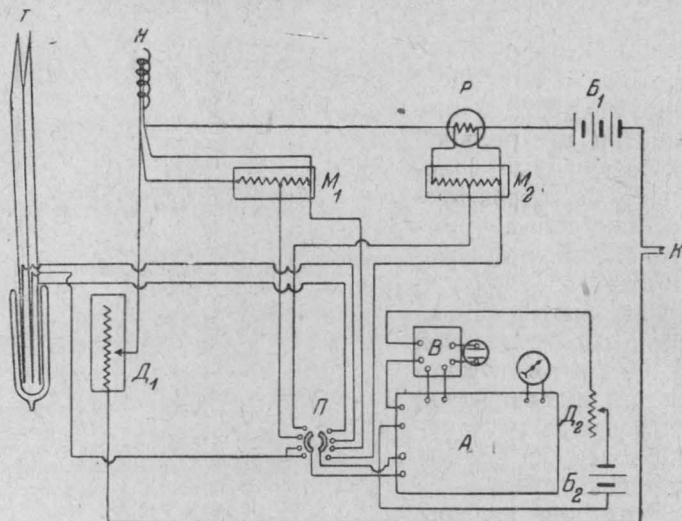


Рис. 2

всего опыта термоэлектродвижущая сила дифференциальной термопары, измеряющая разность температур между образцом и оболочкой калориметра, была близка к нулю. По достижении близких к адиабатическим условий нагрева образца начинался собственно опыт, который заключался в поддержании установившегося режима, в определении промежутков времени, требующихся для подъема температуры образца на заданный интервал (в наших опытах соответствующий росту термоэлектродвижущей силы на $100 \mu V$), и в определении время от времени напряжения на концах нагревателя и нормального сопротивления, включенного в цепь нагревателя для вычисления количества тепла, доставляемого образцу за единицу времени.

Измерение термоэлектродвижущей силы термопар и напряжений на концах нагревателя и нормального сопротивления производилось с помощью компенсатора Диссельгорста. Схема включений показана на рис. 2. Цепь нагревателя H включает нормальное сопротивление R , в 10 ом, питающую аккумуляторную батарею B_1 , ключ K и переменное сопротивление D_1 . Делители напряжения M_1 и M_2 , включенные параллельно нагревателю и нормальному сопротивлению, подают через бестермочный переключатель Π долю напряжений на потенциометр A . К двум другим клем-

мам переключателя присоединяются провода от холодных спаев термоэлементов T .

Расчет теплоемкости производился по формуле:

$$C = \frac{Q\tau - A}{m},$$

где Q —количество тепла, полученное образцом от нагревателя за единицу времени, τ —время, за которое термоэлектродвижущая сила термоэлемента, измеряющая температуру образца, возросла на 100 микровольт, Δt —исправленная на отступление от адиабатичности разность температур, соответствующая изменению термоэлектродвижущей силы на 100 μV при данной температуре, A —тепловое значение калориметра и m —вес соли. В отличие от методики Сайкса, Грузина и др. нами в опыте фиксировалась температура самого образца, а не оболочки, так что в опыте оболочка следит за температурой образца, а не наоборот, что соответствует обычным условиям калориметрического опыта в адиабатическом калориметре. Измерение температуры оболочки, а не образца, было предложено Сайксом из тех соображений, что массивность оболочки в большей мере обеспечивает равномерность подъема температуры и, следовательно, большую точность определения скорости нагрева. Однако опыт показывает, что эти соображения имеют мало оснований. При надлежащей конструкции нагревателя, обеспечивающего отсутствие заметных потерь тепла, при условиях нагрева, достаточно близких к адиабатическим, а также при строгом постоянстве количества энергии, сообщаемой образцу за единицу времени, обеспечивается весьма равномерный, точно измеримый подъем температуры образца, причем опыт и расчет весьма упрощаются. Точность повторных независимых опытов при исследовании сплавов достигает 0,5% и ниже даже при ведении опыта под атмосферным давлением¹ и при исследовании плохо теплопроводящих материалов, как, например, соли 3—5% при тех же условиях, причем в этом случае точность эксперимента безусловно может быть значительно повышена.

Зависимость термоэлектродвижущей силы от температуры выражалась интерполяционной формулой:

$$E = 0,038t + 0,04328t^2 - 0,00891t^3 \text{ и соответственно} \\ t = 25,82E - 0,406E^2 + 0,0058E^3,$$

где E выражено в милливольтгах и t —в $^{\circ}C$.

Дифференциальная термопара калибровалась таким образом, что при отсутствии тока в нагревателе печь длительное время выдерживалась при заданной температуре, и после того, как образец показывал постоянство температуры, производился отсчет показаний термопары. Эти показания не превышали 3—5 μV даже в верхнем диапазоне температур, что указывало на практическое отсутствие паразитных термотоков и заметных потерь тепла по проводам.

Поправка на отклонение от адиабатических условий опыта вычислялась по формуле $P = \sum_1^n k' \left(\frac{P_i}{z} + \alpha \right)$ в предположении справедливости закона охлаждения Ньютона. В этой формуле: P —поправка на неади-

¹ См. Хомяков К. Г., Холлер В. А. и Трошкина В. А. Кривые истинной теплоемкости соединений в системе магний—кадмий. Настоящий сборник, № 6, стр. 43.

бачичность, выраженная в микровольтах, k' — константа охлаждения калориметра, p_i — среднее за минуту отклонение от нулевого положения шкалы зеркального гальванометра в mm при ежеминутном отсчете показаний дифференциальной термопары, Z — чувствительность гальванометра, т. е. отклонение в mm шкалы гальванометра при изменении термоэлектродвижущей силы на один микровольт, α — поправка на дифференциальную термопару и n — число минут, потребное на подъем температуры образца, соответствующий 100 μV . Константа охлаждения калориметра с испытуемым образцом определялась совместно с калибровкой дифференциальной термопары именно после отсчета показаний последней, температура образца пуском тока в нагреватель повышалась на 1—2°, после чего ток выключался и наблюдалась скорость охлаждения калориметра.

Тепловое значение калориметра A определялось отдельными опытами нагревания хлористого калия, теплоемкость которого вычислялась по формуле Келли. Оказалось, что тепловое значение весьма близко к вычисляемому по аддитивности из теплового значения отдельных частей калориметра серебряного стаканчика, нагревателя и диска подставки.

Из величин, входящих в формулу для вычисления теплоемкости, наименее точно определяются Δt — подъем температуры и связанная с нею величина τ — время, необходимое для этого подъема температуры. Действительно, спаи дифференциальной термопары, вследствие инерции, запаздывают в показаниях и неточно отражают температуру образца и оболочки, следовательно, в определении поправки на радиацию всегда имеется некоторая неточность, усугубляемая тем, что при работе под атмосферным давлением даже небольшое отклонение от адиабатических условий вызывает, без сомнения, конвекционные потоки воздуха. Градиент температуры от центра к периферии образца всегда малый для металлических объектов, для солей также не имеет, повидимому, существенного значения в том случае, когда он остается неизменным со временем. Однако всякий раз, когда начинают участвовать в процессе потенциальные формы энергии, вызывающие аномальные значения теплоемкости, должно происходить изменение градиента температуры, вносящее неизбежную погрешность в результат опыта. Отсюда следует, что оптимальные условия опыта отвечают малым скоростям нагрева, однако в этом случае опыт становится утомительным вследствие чрезмерной его продолжительности. В наших опытах скорость нагрева была равна от 0,5 до 1,0° в минуту.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для опытов применялся как готовый химически чистый препарат метафосфата натрия, так и синтезированный нейтрализацией метафосфорной кислоты содой с последующим упариванием раствора на водяной бане и высушиванием соли в шкафу до постоянного веса. Все испытанные нами препараты дали один и тот же результат, показывая два превращения, принадлежащие собственно метафосфату натрия. Синтезированный препарат, содержащий небольшое количество орто-соли, давал, кроме того, остановки при температуре перехода в пиро- и метаформу. Чистый же метафосфат натрия не изменяет резкого значения теплоемкости до 490°C. На рис. 3 графически представлены результаты нескольких параллельных измерений истинной теплоемкости от 350 до 600°, причем сплошной линией намечены средние значения.

Как видно, теплоемкость метафосфата натрия, равная 0,20 при 350°, медленно падает с ростом температуры, принимая минимальное значение 0,18 при 470°—480°. Это уменьшение теплоемкости с ростом температуры

указывает, что и в этом температурном интервале происходят, по видимому, слабые изменения вещества, сопровождающиеся положительным тепловым эффектом. Начиная с 490° теплоемкость сначала медленно, затем быстрее возрастает и при 524° наблюдается пик, с максимальным значением теплоемкости в $0,37$ кал/гр. град, после чего в интервале всего в 5° теплоемкость снова принимает значение, равное $0,20$ кал/гр. град. Рост теплоемкости от 490° до 524° , т. е. на протяжении 34° , имеющий экспоненциальный характер и быстрый спад вслед за максимальным значением, весьма напоминает типичный ход теплоемкости в превращениях без скрытой теплоты. Однако

в настоящей работе не ставилось целью определение природы превращений и не производилось поэтому специальных опытов при различных скоростях нагревания, чтобы выяснить, соблюдается ли одно из обязательных условий, характеризующих превращения второго рода — независимость численного значения теплоемкости от скорости нагревания в интервале превращения. С 540° теплоемкость снова возрастает и при 577° достигает максимального значения $1,37$ кал/гр. град. Кривая теплоемкости и в этом случае не симметрична относительно максимума, хотя это выражено и менее резко. Интегральная теплота превращения при 524° вычисляется равной 155 кал/гр. моль, а теплота превращения при 577° значительно выше и составляет 860 кал/гр. моль.

Нас интересовал вопрос об обратимости превращений метафосфата натрия. К сожалению, для превращения при 577° мы не могли поставить соответствующих опытов, что же касается превращения при 524° , то повторные нагревания одного и того же образца неизменно показывали наличие этого превращения, что указывает на его обратимость. Результаты, полученные нами, не соответствуют полностью данным Паскаля и Булля. Мы не нашли превращений при 430° , на которые указывает Булль, и которые, по его мнению, означают образование метафосфата В, если отвлечься от медленных изменений в этом температурном интервале. Превращение при 505° , указываемое Паскалем, соответствует, очевидно, нашему первому превращению в интервале $490-524^\circ$, так же как превращение $540-590^\circ$, найденное Буллем, отвечает нашему второму превращению. Обратимость превращения при $490-524^\circ$ несомненна, и утверждение Булля о необратимом характере всех переходов неправильно.

В наших опытах далеко не исчерпан сложный вопрос о превращениях метафосфата натрия и в то же время не использованы еще все возможности метода истинной теплоемкости, и в этом смысле настоящее исследование следует рассматривать как предварительное.

В порядке важнейших выводов нашей работы можно отметить следующее:

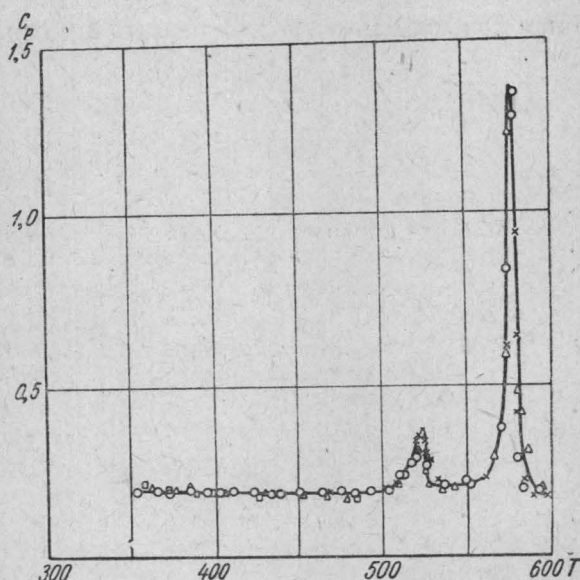


Рис. 3

1. Нами дано описание калориметра и метода определения истинной теплоемкости солей в зависимости от температуры до 600°C.

2. Определена истинная теплоемкость метафосфата натрия в интервале температур 350—600°C.

3. Установлено, что истинная теплоемкость метафосфата натрия весьма медленно снижается в интервале температур 350—470°. В температурных интервалах 490—524° и 540—590° происходят превращения метафосфата натрия, причем первое из них имеет характер превращения без скрытой теплоты.

4. Определены тепловые эффекты превращения, составляющие в среднем 155 кал/гр. моль для первого превращения и 860 кал/гр. моль для второго.

Поступила в редакцию
11.1.1950 г.

Кафедра
общей химии

ЛИТЕРАТУРА

1. Бронников А. X. и Постников В. Ф. ЖПХ, XI, 1295, 1938
 2. Бронников А. X. ЖПХ, XII, 1287, 1939.
 3. Драгунов. ЖПХ, III, 797, 1930.
 4. Paskal. Compt. rend. 176, 1398, 1923. 178, 1541, 1924. 178, 1906, 1924
 5. Bouille A. Compt. rend. 200, 658, 1935.
 6. Sykes C. Proc. Royal. Soc. A. 148, 422, 1935.
-