

ТЕРМОТЕНЗИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

E. Я. Роде



Е. Я. Роде
Доктор химии

Тензиметрический метод исследования, основанный на измерении упругости пара различных систем, является одним из важных отделов физико-химического анализа.

Сочетание термического анализа с тензиметрическими определениями позволяет нам изучать весьма сложные процессы, как, например, процессы диссоциации и обжига руд, испарения рассолов, диссоциации и выветривания солей и т. п.

При тензиметрических исследованиях мы имеем дело с равновесиями, в которых принимает участие газообразная фаза. Сюда могут быть отнесены системы: твердое тело—газ, жидкость—газ и др.

В случае диссоциации вещества определенного состава с образованием промежуточных соединений зависимость между составом вещества x и упругостью газа p при данной температуре графически представляется прерывной линией p , x —изотермой, состоящей из ряда отрезков прямых линий. По виду этой кривой можно судить о числе и составе соединений, получающихся при диссоциации.

Изучая соотношения между температурой t и составом x при постоянном давлении p , т. е. нагревая вещество до постоянного веса при все более возрастающих температурах и нанося результаты на диаграмму, мы получаем кривые x , t : состав—температура при постоянном давлении p , изобары, которые по отношению к гидратным формам являются кривыми обезвоживания.

Диаграммы эти являются как бы обратными друг другу.

В этом случае изотермы x , p и изобары x , t представляют линии, параллельные осям координат.

До сего времени главное внимание химиков было обращено на изучение соединений определенного состава рассмотренного типа, подчиненных закону кратных пропорций. В настоящее время нужно признать, что такой вид превращений является частным случаем более общего случая непрерывного изменения твердой фазы.

Так, можно указать на ряд гидратов переменного состава, содержание воды в которых может варьировать в широких пределах (изоморфные смеси, твердые растворы).

У целого ряда гидратов переменного состава удаление или введение воды не вызывает заметных изменений в структуре.

Здесь можно указать на цеолиты, животные и органические белки, роговые обманки, слюды, некоторые окислы, фосфорнокислые, борнокислые, щавелевокислые соли, брукит и другие соединения. Для этих веществ потеря и поглощение воды или кислорода не нарушают однородности вещества и производят непрерывное изменение цвета и оптических свойств. Измерения упругостей диссоциации этих веществ дают непрерывную изотерму p, x . Соответствующая изобара t, x тоже непрерывна. Кривые эти не параллельны осям координат.

С точки зрения правила фаз мы имеем здесь дивариантные системы, состоящие из одной твердой гомогенной фазы и газа, упругость пара коих — p , для данной температуры T зависит от состава x .

По виду кривых, получаемых при физико-химическом исследовании вещества, можно судить о природе соединения и установить наличие происходящего в веществе превращения при повышении температуры. Для этой же цели может служить метод определения кривых нагревания, т. е. кривых $\tau - T$, изображающих зависимость между временем и температурой. На кривых нагревания, при температурах диссоциации наблюдаются остановки, т. е. интервалы мнимального изменения температуры.

Термотензиметрический анализ, таким образом, обладает методами, которые позволяют ему установить точную числовую связь и зависимость между составом и свойствами веществ, участвующих в равновесии. Применением термотензиметрического анализа могут быть изучены химические превращения как протекающие в природе, так и в лабораторных и заводских установках.

Физико-химические методики исследования, применявшиеся до сих пор для веществ, диссоциирующих при повышенной температуре, заключались в определении кривых нагревания $T - \tau$ и кривых x, T состав — температура (изобар), являющихся по отношению к гидратным веществам кривыми обезвоживания.

Оба метода кривых нагревания и обезвоживания оказывают большую услугу при исследовании природы вещества. Но и метод обезвоживания в таком виде, в каком он обычно применяется, не может дать точных результатов, так как упругость пара, при которой выделяется вода, точно не определяется. Поэтому не всегда могут быть полностью решены вопросы о границах устойчивости определенных фаз, о их взаимном сродстве и возможных превращениях, об обратимости и т. п. Здесь большую услугу оказывает более прецизионный, термотензиметрический метод исследования, допускающий непосредственное определение упругости пара и определение изотерм x , r и изобар x , T .

Сопоставление этих кривых дает понятие о структуре поверхности $x-r-T$ для данной системы.

Вышеуказанный методика, т. е. изучение кривых нагревания и обезвоживания, тензиметрическое исследование изобар и изотерм с параллельным применением рентгенографического анализа в дополнение к прежним методам исследования, химическим, оптическим, петрографическим и др., к изучению гидратов, карбонатов, окислов, сульфидов и тому подобных веществ, может быть с успехом применена не только для качественного, но и количественного распознавания как природных, так и искусственных минеральных веществ и дает богатый материал для суждения о природе этих соединений и о процессах, имеющих место при диссоциации.

Изучив свойства природных веществ, мы получим результаты, дающие возможность делать заключение о тех процессах, которые привели к образованию этих веществ с определенными свойствами.

Я остановлюсь на некоторых областях применения термотензиметрического анализа, в которых велась и в настоящее время ведется работа в Институте общей и неорганической химии Академии наук СССР.

Ниже вкратце приведены результаты, полученные в итоге изучения сидеритов, природных гидратов и окислов железа и марганца (железные и марганцевые руды), окислов свинца, различных простых и сложных солей и рассолов.

Широко развернувшиеся за последние годы геологопоисковые и разведочные работы накопили большой фактический материал по различным месторождениям. В то же время постановка теоретических физико-химических исследований, касающихся вопросов генезиса месторождений, их распределения, типов образующихся руд и процессов их восстановляемости, значительно отстает от освоения этого материала. Новые методы изучения раскрывают такие тонкие различия в природе подобных сложных веществ, которые ускользали от прежних способов исследования.

Применение этой методики к выяснению природы тихвинских бокситов дало весьма благоприятные результаты: по остановкам на кривых нагревания Н. С. Курнакову и Г. Г. Уразову удалось установить диаспоровый и гидрагилитовый типы бокситов и выяснить природу этих рудных образований.

1. Сидериты. Нами изучены термическим методом сидериты Бакальских и Алапаевских месторождений Урала. Сидерит здесь является первоисточником при образовании различных типов железных руд.

По остановкам на кривых нагревания сидеритов мы судим о природе процессов, имеющих место при диссоциации. Процессы эти являются довольно сложными.

Природные продукты окисления сидеритов дают кривые нагревания двух типов. Кроме остановок, отвечающих диссоциации еще не разложенного сидерита, для первого типа имеются остановки, характерные для гидрогематита, а для второго типа — для турвита. Это указывает на то, что окисление сидерита в природных условиях может итти по двум направлениям: во-первых, с образованием маловодных форм окиси железа типа гидрогематита и, во-вторых, с образованием более гидратированных веществ — турвитов, представляющих смеси гидрогематита и гидрогетита. В последнем случае конечной стадией окисления и гидратации является гидрогетит (лимонит).

2. Природные гидраты окиси железа. Сидерит при своем разрушении в условиях зоны кислородного выветривания образует как маловодные формы гидратов окиси — гидрогематиты, так и более водные формы — турвиты и гидрогетиты. Разнообразие минеральных образований последней группы, то плотных, то пористых, то развитых в виде натечных форм, заставило минералогов выделить здесь значительное количество минералов.

В результате применения термотензиметрического и рентгенометрического методов исследования к изучению природных минералов группы окиси и гидроокиси железа все исследованные минеральные образования могут быть разделены на три класса. Схематическая диаграмма обезвоживания этих соединений и взаимных соотношений их представлена на рис. 1.

К первому классу нами отнесены гидрогематиты, являющиеся однородными фазами переменного состава. Им отвечает левая часть рис. 1 с содержанием воды от 0 до 8%.

Основным растворителем воды в них является окись железа, существующая в двух полиморфных модификациях: ромбоэдрический парамагнитный $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ и кубический ферромагнитный $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$. Природные соединения класса гидрогематитов могут быть представлены соединением как α ,

так и γ -ряда. Содержание воды в природных α -гидрогематитах является переменным и доходит до 8%. Вода эта удаляется непрерывно при повышении температуры.

Кривые нагревания гидрогематитов α -ряда имеют перелом около 125° , указывающий на начало выделения цеолитной воды. Диаграммы обезвоживания непрерывны и вполне аналогичны таковым для веществ цеолитного типа (рис. 1, кривая 1). Все они имеют структуру решетки гематита $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ иногда с весьма незначительными уклонениями в размерах параметров решетки.

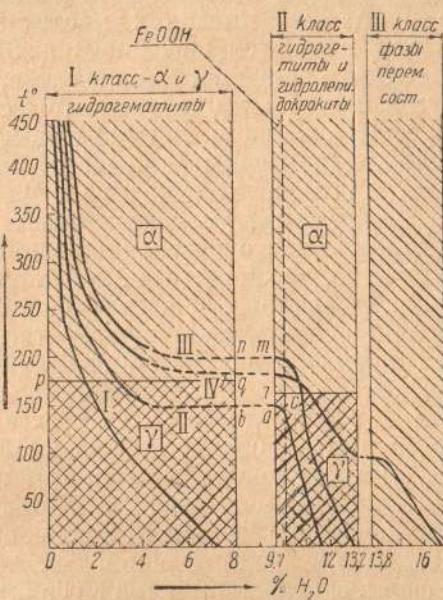


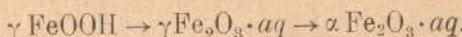
Рис. 1. Диаграмма (x, t) обезвоживания природных гидратов окиси железа

Гидрогематиты γ -ряда в природе встречаются значительно реже, чем соединения α -ряда. Искусственно γ -гидрогематиты могут быть получены нагреванием γ -моногидратов (ледикокрокита, рубиновой слюдки). При повышении температуры ферромагнитная $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ претерпевает необратимое монотропное превращение в обычную, немагнитную $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, что, как установлено нами, дает на кривых нагревания экзотермический эффект. Последнему превращению отвечает переходная линия $p-q$, рис. 1.

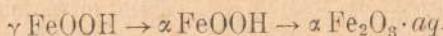
Ко второму классу нами отнесены гидрогетиты и гидролепидокрокиты — фазы переменного состава с содержанием воды от 9,7% и выше — до 13,2% (средняя часть рис. 1).

Эти фазы заключают одноводный гидрат, который в природе встречается в виде двух полиморфных модификаций αFeOOH - гетита и γFeOOH - лепидокрокита (рубиновой слюдки). Это дает два ряда соединений: гидрогетиты — ряд $\alpha\text{FeOOH}\cdot aq$ и гидролепидокрокиты ряд $\gamma\text{FeOOH}\cdot aq$. Избыток воды сверх моногидрата находится в них в виде соединений цеолитного типа.

При изучении кривых обезвоживания представителей γ -ряда наряду с обычно имеющими место превращениями по схеме



нами впервые установлена возможность хода диссоциации по схеме



Схематические кривые, отвечающие такому двоякому ходу превращений, представлены на рис. I: кривая II отвечает первой схеме, а кривая III — второй. Переходная линия $r-s$ отвечает превращению γFeOOH в αFeOOH .

К третьему классу фаз переменного состава нами были отнесены ксантосидериты, бобовые и озерные руды с содержанием воды от 13,8% и выше. Схематическая кривая их обезвоживания приведена на рис. I (кривая IV).

Турвиты ранее относились обычно к классу гидрогематитов. Термотензиметрическое изучение различных разностей бакальских и полетаевских турвитов показывает, что эти образования не являются однородными минералами, а представляют собой смеси двух фаз α -гидрогематита и α -гидрогетита. Рентгенометрическое изучение различных разностей турвитов полностью подтверждает вышеприведенные данные об их природе.

3. Окислы свинца и железа и их восстановляемость. В рассмотренных выше случаях диссоциации сидеритов и гидратов окисей железа газообразными продуктами, выделяющимися при диссоциации, были соответственно углекислый газ и водяной пар. В изученных нами процессах диссоциации окислов свинца¹ выделяющейся газообразной фазой является кислород. Здесь нами установлено существование и определены условия получения двух классов соединений переменного состава.

Метод кривых нагревания может быть с успехом применен не только при изучении процессов диссоциации (разложения), но и к более сложным реакциям двойного обмена, вытеснения и т. п.

Так, при изучении реакции восстановления окиси железа и руд, заключающих железо в виде окиси, водородом и углеродом² на кривых нагревания наблюдаются остановки, отвечающие последовательным стадиям восстановления окиси железа.

Восстановление твердым углеродом окислов свинца¹, богатых активным кислородом, идет с сильным экзотермическим эффектом. Восстановление окиси свинца происходит в две стадии, из которых первая, возможно, отвечает восстановлению до субокиси, и вторая — дальнейшему восстановлению до металла.

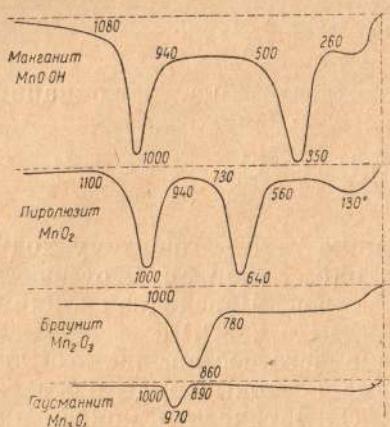


Рис. 2. Кривые нагревания марганцевых минералов

только воды, но и активного кислорода. И здесь физико-химическое исследование этих образований, произведенное Е. Я. и Т. В. Роде, дало весьма ценные результаты.

По виду полученных кривых мы можем судить о природе марганцевых руд, а также выделить отдельные группы соединений.

Схематические кривые нагревания марганцевых минералов: манганита, пиролюзита (полианита), браунита и гаусманита представлены на рис. 2. Изучение этих кривых дало возможность приступить к исследованию более сложных образований, какими являются марганцевые руды Чиатурского и Акбулахского районов Закавказья. На основании физико-химического изучения они могут быть разделены на три группы: первая — красные манганитовые руды, вторая — черные пиролюзитовые и третья — чиатурские коричневые руды.

Изучение состава и рентгенограмм продуктов нагрева-

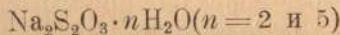
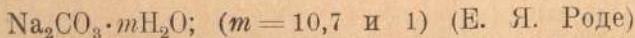
4. Марганцевые минералы и руды. В связи с насаждением собственной ферромарганцевой промышленности и пуском Зестафонского завода вопросы детального физико-химического изучения руд и сплавов марганца приобретают весьма актуальное значение при малой изученности минералогической и физико-химической природы марганцевых руд. Последние являются более сложными объектами для изучения, чем руды железные, так как в них может меняться содержание не-

ния различных типов руд и минералов дало возможность получить предварительную диаграмму состав — температура (изобара) для системы $MnO - MnO_2$ и установить для браунита Mn_2O_3 существование двух модификаций: тетрагонального αMn_2O_3 и кубического βMn_2O_3 .

5. Тензиметрия солей. Н. С. Курнаковым и его учениками В. Бурдаковым³, И. А. Андреевским⁴, А. Г. Бергманом⁵, Б. А. Муромцевым, Н. К. Воскресенской⁶, Е. Я. Роде произведен ряд исследований, посвященных измерению упругости диссоциации гидратов переменного состава. Выводы Н. С. Курнакова⁷ весьма интересны по глубине взгляда на широкое распространение и важное значение этих соединений переменного состава. Они наблюдены Н. С. Курнаковым и И. А. Андреевским для производных вивианитовой группы $R''(PO_4)_2$; $R'' = Fe, Co, Ni$. Почти бесцветные, моноклинные кристаллы вивианита, или ортофосфорной соли закиси железа $Fe_2(PO_4)_2 \cdot mH_2O$ ($m =$ до 10), поглощая на воздухе переменные количества кислорода, становятся синими. Параллельно с возрастанием окиси железа происходит уменьшение в содержании воды. Соответствующая изотерма упругости пара имеет вид непрерывной кривой, свойственной гидратным веществам цеолитного типа.

Из подобных веществ наиболее простыми по составу являются тетраминовые соли палладия и платины $R'''Cl_4NH_3 \cdot mH_2O$ ($R''' = Pd, Pt, m$ до 1 и более), изучавшиеся В. Я. Бурдаковым³, Н. С. Курнаковым и И. А. Андреевским и Б. А. Муромцевым. Полученные последним изотермы упругости пара x, p этих соединений для 10, 25 и 35° представляют непрерывные кривые, начиная от содержания воды, равного нулю, и кончая моментом образования насыщенного раствора. Хорошо образованные кристаллы этих соединений во время хода обезвоживания сохраняют свою прозрачность. Только удаление последних количеств воды делает их мутными вследствие одновременной потери небольших количеств аммиака.

А. Г. Бергманом⁵ в сотрудничестве с А. П. Палкиным, А. П. Ростковским, Н. К. Воскресенской, И. Н. Плаксиным, Н. С. Домбровской, О. М. Черевацкой и З. А. Колмовой получен целый ряд изотерм упругости пара для простых, двойных, комплексных и бикомплексных солей. Если большинство простых солей дает резко выраженную ступенчатую изотерму упругости пара, как, например, для гидратов



(А. Г. Бергман), то уже в простых комплексных соединениях мы имеем часто наличие или заметных областей твердых растворов, как, например, $[\text{Co}_3 \text{En}] \text{Cl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, (где En этилендиамин и $n =$ до 3,49) или непрерывного ряда твердых растворов, как, например, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]n \text{H}_2\text{O}$ ($n =$ до 3,37).

Чем сложнее состав молекулы ангидрида, тем, повидимому, чаще распространен цеолитный характер воды. Это подтверждается исследованием ряда бикомплексных солей

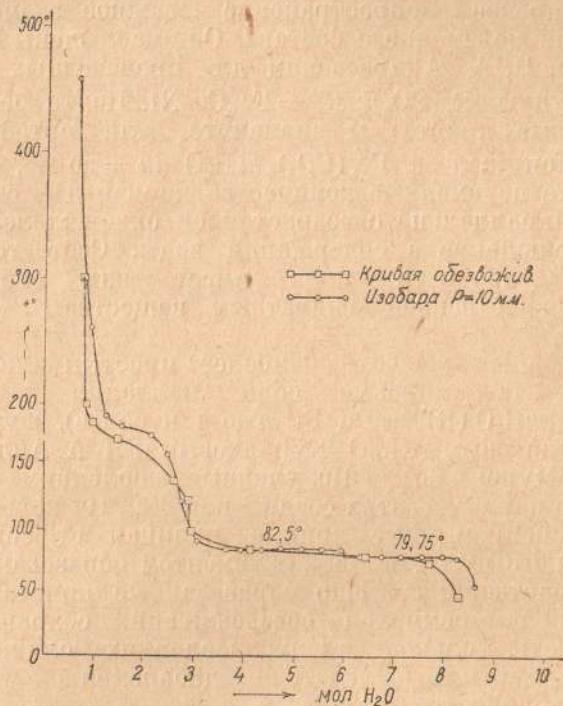


Рис. 3. Диаграмма (x), и (x, p), для торбернита

типа $[\text{Me}^{\text{I}} \text{R}^{\text{I}}], [\text{Me}^{\text{II}} \text{R}^{\text{II}}]$, где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Co}, \text{Cr}$; $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Al}$; $\text{R}^{\text{I}} = \text{NH}_3, \frac{1}{2} \text{C}_2\text{H}_4(\text{NH})_2$; $\text{R}^{\text{II}} = \frac{1}{2} \text{C}_2\text{O}_4$ (А. Г. Бергман), а также таких солей, как $([\text{Co}_3 \text{En}] \text{Cl}_3)_2 \text{CoCl}_2 \cdot m \text{H}_2\text{O}$ ($m =$ до 5 и более молекул); (Н. С. Курнаков, Б. А. Муромцев), и $([\text{Co}_3 \text{En}] \text{Cl}_3)_2 \text{NiCl}_2 \cdot m \text{H}_2\text{O}$ ($m =$ до 13 и более молекул) (А. Г. Бергман).

Такие же сложные соотношения мы наблюдаем в исследованных нами и Т. В. Роде минералах уранитовой группы,

где мы имеем сочетание таких непрерывных кривых с горизонтальными участками, отвечающими разрывам в ходе обезвоживания, характерными при диссоциации определенных соединений.

На рис. 3 изображена изобара для упругости водяного пара в 10 м.м рт. ст. для уранилфосфата меди $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

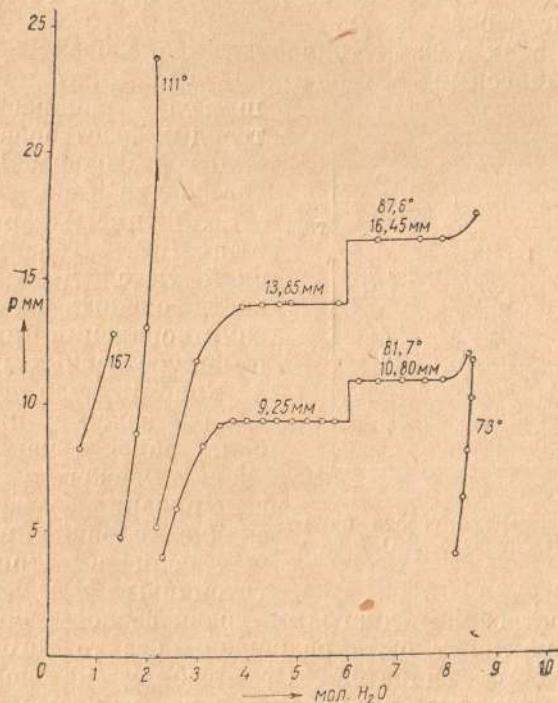


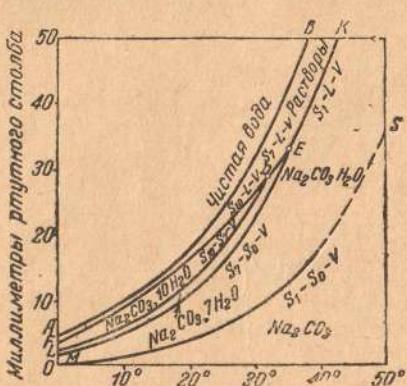
Рис. 36.

встречающегося в природе в виде минерала торбернита. Подробное рассмотрение этой кривой указывает на существование двух определенных гидратов с 8 и 6 молекулами воды. Разница в температурах диссоциации обоих гидратов незначительна и равна 2,5° С при упругости пара в 10 м.м рт. ст. Это явилось причиной того, что на кривой обезвоживания эти площадки слились в одну.

Вышеуказанные соотношения повторяются при рассмотрении изотерм для 87,6 и 81,7° (рис. 3, диаграмма x, p). При обезвоживании солей иногда происходит задержка в отдаче воды. Явление это различными авторами называется

торможением, периодом индукции, мертвым периодом диссоциации. Аналогичное явление имеет место и при гидратации. Это явление, выраженное весьма резко, наблюдалось А. Г. Бергманом у кристаллов сернокислого кадмия $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Вопрос осложняется еще обычно весьма частыми и продолжительными явлениями гистерезиса, т. е. расхождением данных между изотермами обезвоживания и оводнения. Явления эти особенно резко проявляются в области твердых растворов.

В итоге этих тензиметрических исследований получен весьма интересный материал, указывающий на весьма широкое распространение твердых растворов среди самых разнообразных классов соединений.



Тензиметрические данные могут быть использованы для определения переходных точек системы, и, как показали

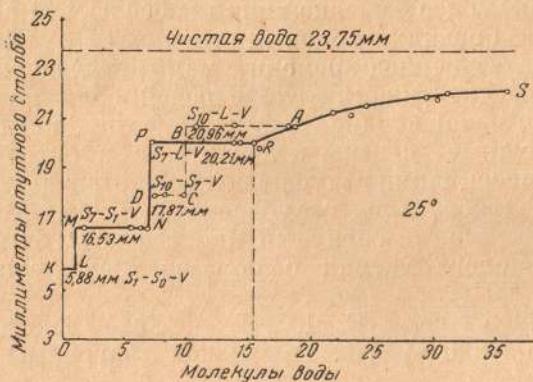


Рис. 5. Изотермы обезвоживания растворов угленатриевой соли

примеры систем Na_2SO_4 — вода и Na_2CO_3 — вода, значения, получаемые при этом для переходных точек, близки к таким, получаемым другими методами.

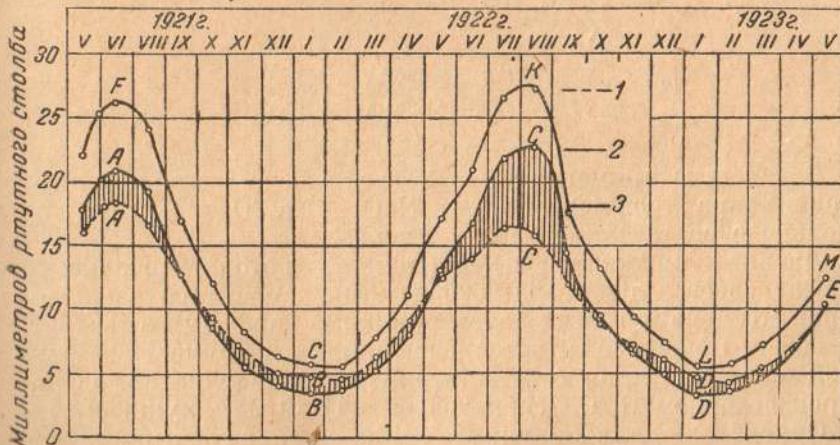


Рис. 6. Диаграмма выветривания и оводнения глауберовой соли в условиях Карабугаза

Экспериментально полученные значения упругости диссоциации могут быть использованы и для теоретического вычисления теплот образования соответствующих гидратов при разных температурах.

Зная упругость диссоциации гидрата при различных температурах, а также упругость водяного пара воздуха, можно делать заключения о большей или меньшей устойчивости гидратов, а также интенсивности процессов выветривания. Так, сопоставление кривых абсолютной влажности воздуха для средних месячных температур у Карабугазского залива за период времени с мая 1921 г. по май 1923 г. с упругостью диссоциации глауберовой соли дает рис. 6, показывая, что наибольшей интенсивности процесс выветривания достигает в июле и августе, а в октябре-ноябре упругость диссоциации глауберовой соли становится меньше упругости водяного пара, глауберова соль не диссоциирует, и может иметь место обратный процесс оводнения безводного сернокислого натрия с образованием десятиводной соли.

В настоящее время Е. Я. и Т. В. Роде ведется работа по изучению полной тензиметрической диаграммы взаимной системы



Определены политермы упругости пара насыщенных растворов чистых солей, входящих в состав данной системы, и произведено исследование упругости пара при 25° насыщенных растворов следующих тройных систем:

- 1) $\text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$,
- 2) $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{H}_2\text{O}$,
- 3) $\text{MgSO}_4 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$,
- 4) $\text{MgSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

В качестве примера на рис. 7 изображена изотерма упругости пара тройной системы $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ параллельно с составом по методу Енеке.

Двойным кружком обведены точки, в которых находятся в равновесии две твердых фазы (нонвариантное равновесие). Нумерация этих точек римскими цифрами отвечает таковой, приведенной в исследовании растворимости взаимной системы хлористый натрий — сернмагниевая соль, произведенном Н. С. Курнаковым и С. Ф. Жемчужным⁹.

Определена также упругость пара переходных точек внутри четверной диаграммы, что позволяет наметить общее тензиметрическое строение всей диаграммы.

Для точного знания тензиметрической структуры каждого из полей необходимо измерить действительное положение пучка тензиметрических линий на поверхности поля. Такие наблюдения сделаны для некоторых характерных путей, отвечающих заданным направлениям.

Для поля хлористого натрия были получены изотермические кривые с различными молекулярными отношениями $K = \frac{MgSO_4}{MgCl_2}$, свойственными типическим природным рассолам, например $K = 0,45$ (Черное море), $K = 1,5$ (Карабугаз) и $K = 4,5$ (Каспийское море).

При этом наблюдается факт, отмеченный уже другими исследователями, а именно: при пересечении линии, опреде-

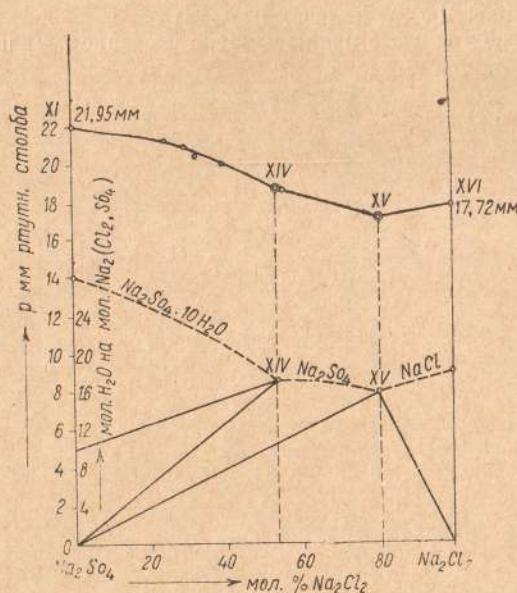


Рис. 7. Диаграмма (p, x) для 25° системы $Na_2Cl_2 - Na_2SO_4 - H_2O$.

ляющей границы устойчивого существования хлористого натрия и астраханита ($Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$), выделения последнего не происходит, и при дальнейшем обезвоживании наблюдается сразу выделение эпсомита ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$).

Аналогичное явление наблюдается в природе, например, на рассолах крымских и астраханских озер, которые при испарении проходят верхнюю часть стабильного астраханитового поля диаграммы кристаллизации Н. С. Курнакова и С. Ф. Жемчужного и астраханита не выделяют.

Изучение достаточного количества таких разрезов позволит нам провести линии равных давлений (изобар) в диаграмме, что даст возможность количественно рассчитать ход испарения любого рассола системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Я. Роде, ЖРХО, 62 (1930), 1420 — 1442.
2. Е. Я. Роде ЖРХО 62, (1930), 1453 — 1466.
3. Н. С. Курнаков и В. Бурдаков, Изв. ИФХА II, 2 (1924), 483.
4. Н. С. Курнаков и И. А. Андреевский, Изв. ИФХА, II, 2 (1924), 485.
5. А. Г. Бергман, ЖРХО, 56 (1925), 177 — 232
6. Н. К. Воскресенская, ЖХ, 2, 64, (1932), 630 — 636
7. Н. С. Курнаков, Основы химии Менделеева, 9 изд., 1928, статья
Растворы и сплавы
8. Е. Я. Роде Изв. ИФХА, 6 (1933), 97 — 134
9. Сборник „Карабугаз и его промышленное значение“, III изд., 1930