

ВЛИЯНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ДЕРИВАТОГРАФИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Ашмянская Е.И., Супонева Т.М., Иорбалиди А.А., Поляченко О.Г.
Могилевский государственный университет продовольствия
г. Могилев, Республика Беларусь

Нами исследованы процессы термического разложения комплексных соединений, образованных солями металлов с некоторыми летучими лигандами – водой, этиловым спиртом и аммиаком. Эти исследования были выполнены с использованием дериватографа системы Паулик-Паулик-Эрдей и специальных ампул, изготовленных из тугоплавкого стекла и сообщающихся с атмосферой через тонкий стеклянный капилляр.

Было обнаружено, что при полном испарении навески этилового спирта из образца или при полном разложении этих соединений измеренное количество спирта оказывается заметно меньше взятой навески. Например, при изучении взаимодействия этанола с безводными сульфатами меди (366,7 мг) и марганца (594,3 мг) было обнаружено, что полученное количество испарившегося из образца этанола (92,0 и 96,0 мг) меньше его заданного количества (94,3 и 98,6 мг), соответственно, на 2,3 и 2,6 мг. Эти отличия существенно превышают возможную погрешность определения массы испарившегося вещества дериватографическим методом (менее 1 мг).

Кроме того, линия, соответствующая полному переходу в пар всей навески лиганда, оказывается не горизонтальной, как это должно наблюдаться при отсутствии химического взаимодействия пара с твердой солью, а слегка наклонной. В случае паров воды и аммиака ход этой линии соответствует постепенному увеличению массы дериватографической ампулы с веществом, в случае паров этанола, наоборот, наблюдается постепенное, хотя и очень медленное, уменьшение массы ампулы. Версия о возможности физической адсорбции лигандов порошкообразным веществом была отвергнута в результате изучения таких процессов в ампулах без вещества.

Обнаруженное явление удалось объяснить особенностями конструкции использованной нами дериватографической ампулы, которая сообщается с воздухом через тонкий капилляр. Благодаря этому наблюдается медленная диффузия паров вещества из объема ампулы в воздух и воздуха – внутрь ампулы после завершения изучаемых процессов. За счет этого масса ампулы оказывается отличной от той, которая соответствует ее заполнению воздухом (начальное состояние ампулы до проведения нагревания). Наблюдающаяся разница в показаниях весов дериватографа (Δm) должна быть равна разности массы паров m_v и воздуха m_A в объеме ампулы при температуре эксперимента.

Используя уравнение Менделеева-Клапейрона, получаем: $\Delta m = (PV/RT) \cdot (M_v - M_A)$, где M_v – молярная масса пара, а M_A – молярная масса воздуха (29), $P = 1$ атм, $R = 0,08206$ л·атм/моль·К. Внутренний объем ампулы V , найденный путем ее взвешивания с воздухом (т.е. пустой) и с водой, найден равным 4,04 мл. Тогда теоретическая поправка к показаниям весов дериватографа для газообразного этанола ($M_v = 46$) при температуре его испарения 80 °С будет равна 2,4 мг, что хорошо согласуется с приведенными выше экспериментальными величинами. Это явление может оказывать заметное влияние на точность дериватографического определения состава изучаемых комплексных соединений.