

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1966

УДК 541.64

О ВЛИЯНИИ ДАВЛЕНИЯ ПАРОВ ВОДЫ В ПРОЦЕССЕ ДЕГИДРАТАЦИИ $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, НА МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС СОЛИ МАДРЕЛЛА

Н. М. Домбровский

Было установлено, что молекулярный вес соли Мадрелла — $(\text{NaPO}_3)_x \cdot \text{H}_2\text{O}$ зависит от температуры дегидратации и величины кристаллов исходного динатрийпирофосфата. При дегидратации $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ в температурном интервале 230—300° молекулярный вес в малой степени изменяется с температурой, но зависит от размера кристаллов и, вероятно, от концентрации дефектов в кристаллической решетке. При увеличении размера кристаллов от $1,0 - 3,5 \cdot 10^{-3}$ до $0,5 - 1,5 \cdot 10^{-1}$ мм молекулярный вес нерастворимой соли, образующейся в этом температурном интервале, увеличивается от 25—30 до 150 тысяч и выше.

Представляло интерес исследовать влияние давления паров воды в процессе поликонденсации динатрийпирофосфата на коэффициент полимеризации нерастворимой соли Мадрелла.

В качестве исходного препарата использовали мелкокристаллический динатрийпирофосфат с размером кристаллов $1,0 \cdot 10^{-3} - 3,5 \cdot 10^{-3}$ мм. Для получения такого препарата дважды перекристаллизованный мононатрийфосфат в виде гидрата $\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки ч.д.а. первоначально обезвоживали в вакуум-экскаторе над P_2O_5 при 0°, а затем частично дегидратировали при 170° до превращения ортофосфата в пирофосфат. С одной стороны, для получения соли Мадрелла динатрийпирофосфат нагревали в изотермических условиях, в небольшом по объему сосудике Степанова [1] с оттянутым тонким капилляром. При дегидратации в таком сосудике выделяющиеся пары воды первоначально вытесняют из сосудика воздух, а в дальнейшем процесс протекает в атмосфере водяного пара, давление которого приближается к внешнему давлению. С другой стороны, для сравнения получали серию образцов соли Мадрелла дегидратацией динатрийпирофосфата в атмосфере воздуха. Для этого навеску $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ в платиновой чашке нагревали в интервале 230—350° до полной дегидратации пирофосфата, в интервале 350—500° — в течение одного часа и при 530° — 0,5 часа.

По окончании дегидратации из полученных препаратов удаляли растворимые конденсированные фосфаты растворением их в воде в течение длительного времени. Нерастворимую соль отфильтровывали, промывали водой и высушивали при 170—200°. Образцы исходной соли, динатрийпирофосфата и соли Мадрелла идентифицировали рентгенофазовым анализом.

Измерение молекулярного веса соли Мадрелла проводили вискозиметрическим методом. Образцы растворяли в 1,35 н. LiBr при комнатной температуре при постоянном перемешивании в течение длительного времени. Количество нерастворяющегося полимера при высоком молекулярном весе (свыше 500 тысяч) достигало иногда 25—35%. Нерастворимую соль отделяли центрифугированием, и растворы до измерения вязкости хранили при 0°. Для уменьшения скорости деполимеризации полифосфатов к раствору бромида лития добавляли LiOH до $\text{pH} = 8$. Вязкость измеряли при $25,00 \pm 0,02^\circ$ в вискозиметре Оствальда [2]. Из данных предельного числа вязкости на основании графической зависимости $\lg [\eta]$ от $\lg \bar{P}$ (\bar{P} — коэффициент полимеризации),

Зависимость молекулярного веса соли Мадрелла от давления паров воды и температуры дегидратации динатрийпирофосфата

| Температура, °C | Мол. вес (в тысячах) | | Температура, °C | Мол. вес (в тысячах) | |
|--------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| | дегидратация в атмосфере воздуха | дегидратация в сосудике Степанова | | дегидратация в атмосфере воздуха | дегидратация в сосудике Степанова |
| 231 | 23,0 | — | 303 | 26,5 | 490 |
| 235 | 18,5 | — | 325 | 40 | 220 |
| 245 | 18,0 | — | 350 | 70 | 95 |
| 251 | 19,0 | — | 375 | 100 | 230 |
| 255 | 22,5 | — | 400 | 205 | 410 |
| 265 | 26,5 | — | 450 | 410 | 750 |
| 276 | 26,0 | — | 500 | 550 | 840 |
| 285 | 26,0 | 430 | 530 | 570 | 850 |

найденной Штраусом с сотрудниками [3] и дополненной нами в области относительно низких значений молекулярного веса, определяли молекулярный вес соли Мадрелла.

Данные о величине молекулярного веса соли Мадрелла, полученной при дегидратации динатрийпирофосфата в атмосфере воздуха и в сосудике Степанова, представлены в таблице.

При дегидратации $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ в атмосфере воздуха в интервале 230—300° образуется соль Мадрелла с относительно низким молекулярным весом (20—30 тысяч). При повышении температуры выше 300° молекулярный вес постепенно увеличивается, достигая при 500—530° величины порядка 550 тысяч.

Если процесс поликонденсации динатрийнирофосфата протекает под повышенным давлением водяного пара, то наблюдается несколько иная закономерность. При температуре дегидратации до 300° образуется соль Мадрелла с относительно высоким молекулярным весом — 430—490 тысяч, что почти в 20 раз превышает величину молекулярного веса этой соли, полученной при дегидратации в атмосфере воздуха.

При повышении температуры до 350° величина молекулярного веса понижается от 490 до 95 тысяч, т. е. почти в пять раз. При более высокой температуре молекулярный вес быстро увеличивается и при 500—530° достигает 850 тысяч. Это максимальный молекулярный вес соли Мадрелла, полученной нами в лабораторных условиях дегидратацией динатрийпирофосфата. Так как некоторая часть соли Мадрелла высокого молекулярного веса не растворяется в 1,35 н. LiBr и, учитывая, что скорость растворения этой соли уменьшается с повышением ее молекулярного веса, следует заключить, что средний молекулярный вес таких образцов соли Мадрелла достигает, вероятно, $1 \cdot 10^6$.

На величину молекулярного веса соли Мадрелла, помимо давления паров воды в системе, оказывает влияние скорость реакции дегидратации динатрийпирофосфата.

Если сравнить условия дегидратации в сосудике Степанова в интервале 285—300° и в атмосфере воздуха в интервале 325—375°, то они будут почти одинаковы, за исключением одного фактора — продолжительности дегидратации. В интервале 325—375° дегидратация динатрийпирофосфата в атмосфере воздуха протекает под давлением водяного пара, близким к атмосферному, поскольку, как это показал Лидделл [4], максимальная температура дегидратации $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ при нормальном атмосферном давлении и умеренно быстром нагревании не превышает 343°. Однако, если сравнить скорости дегидратации в сосудике Степанова при 285—300° и в атмосфере воздуха при 325—375°, то оказывается, что скорость реакции в сосудике Степанова на несколько порядков меньше скорости реакции в атмосфере воздуха.

При высокой скорости реакции и ограниченной подвижности больших золифосфатных ионов образуется кристаллическая решетка соли Мадрелла с высокой концентрацией дефектов, что не может не отразиться на

величине молекулярного веса этой соли. Наоборот, с уменьшением скорости дегидратации улучшаются условия роста полифосфатных цепей за счет присоединения отдельных линейных сегментов к имеющимся полифосфатным цепям и правильной их упаковки в кристаллической решетке. В этом, по нашему мнению, и заключается причина того, что молекулярный вес соли Мадрелла, полученной в сосудике Степанова при $285-300^\circ$, превышает молекулярный вес этой соли, полученной при дегидратации динатрийпиофосфата в атмосфере воздуха в интервале $325-375^\circ$.

Несомненно, что в этой реакции существенную роль играют гидратные моно- и полимолекулярные пленки, которые образуются в процессе дегидратации на поверхности кристаллов, улучшая тем самым диффузию реагента и промежуточных продуктов. При умеренных температурах ($250-300^\circ$) это в большей мере относится к дегидратации в сосудике Степанова, где вследствие повышенного давления паров воды на поверхности кристаллов, и особенно в межкристаллитных областях и трещинах, а также в местах коагуляции дислокаций образуются моно- и полимолекулярные гидратные пленки, которые способствуют заливанию дефектов кристаллического вещества и уменьшению концентрации точечных дефектов в кристаллической решетке. Все это в некоторой степени должно способствовать увеличению молекулярного веса образующейся соли Мадрелла.

Необходимо учитывать, что при дегидратации динатрийпиофосфата, кроме реакции поликонденсации, в присутствии паров воды протекает обратная реакция — реакция деградации Р—О—Р-связей в результате гидролиза. Очевидно, что скорость обратной реакции при прочих равных условиях будет зависеть от давления водяного пара в системе: с повышением давления скорость обратной реакции будет увеличиваться. Таким образом, на величину молекулярного веса соли Мадрелла должно также оказывать влияние соотношение скоростей прямой реакции поликонденсации и обратной реакции деградации Р—О—Р-связей. Вероятно, скорость деградации Р—О—Р-связей заметно увеличивается при температуре выше 300° , чем и объясняется понижение молекулярного веса соли Мадрелла, образующейся в интервале $300-350^\circ$.

Следует отметить, что при дегидратации $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ в интервале $230-350^\circ$ при навесках 3—5 г нерастворимая соль образуется в виде порошкообразного вещества, т. е. внешний вид твердых частиц в результате превращения не изменяется. При более высокой температуре появляется раствор, вследствие чего нерастворимая соль получается в виде сплошной твердой массы.

Таким образом, давление водяного пара в системе динатрийпиофосфат — соль Мадрелла — вода оказывает существенное влияние на величину молекулярного веса соли Мадрелла. При относительно низком давлении водяного пара молекулярный вес соли Мадрелла, образующейся в интервале $230-300^\circ$, почти не изменяется и равен 25—30 тысячам, а затем увеличивается, достигая при $500-530^\circ$ величины порядка 550 тысяч. При давлении водяного пара, приближающемся к атмосферному, молекулярный вес соли Мадрелла, полученной в интервале $285-300^\circ$, достигает 430—490 тысяч; с повышением температуры до 350° он понижается до 90—100 тысяч, а затем увеличивается, достигая при 500° величины свыше 800 тысяч.

Выводы

Показано, что молекулярный вес соли Мадрелла, образующейся при дегидратации динатрийпиофосфата в температурном интервале $230-500^\circ$, зависит от давления паров воды в системе $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 - (\text{NaPO}_3)_x$.

$\cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$. С увеличением давления паров воды и продолжительности дегидратации молекулярный вес увеличивается, достигая при 500° величины выше 800 тысяч.

Черновицкий государственный
университет

Поступила в редакцию
9 II 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Г. Б е р г, А. В. Николаев, Е. Я. Р од е, Термография, Изд. АН ССР, 1944,
стр. 53.
2. Методы исследования полимеров, Сб., Изд. иностр. лит., 1961, стр. 226.
3. U. P. Strauss, J. W. Day, J. Amer. Chem. Soc., 81, 79, 1959.
4. R. W. Liddell, J. Amer. Chem. Soc., 71, 207, 1949.

TO THE EFFECT OF WATER VAPOUR PRESSURE IN THE COURSE OF DEHYDRATION ON THE MOLECULAR WEIGHT OF MADRELL'S SALT

N. M. Dombrovskii

Summary

The molecular weight of Madrell's salt forming at dehydration of disodiumpyrophosphate at $230-500^\circ\text{C}$ in the system $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 - (\text{NaPO}_3)_x \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ depends on the water vapour pressure.

The molecular weight grows with the increase of water vapour pressure and dehydration time and becomes higher than 800 000 at 500°C .