

ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ И ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФТОРИСТОГО МАГНИЯ С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Н. П. КУРИН, Н. С. ТУРАЕВ, В. П. ПИЩУЛИН, Ф. И. ТИЩЕНКО

(Представлена научным семинаром кафедр ПМАХП и ОХТ)

Взаимодействие фтористого магния с серной кислотой — эндотермический процесс. Термодинамические расчеты показывают, что для сернокислотного разложения фторида магния при стандартных условиях требуется подвести $98,27 \text{ кДж/моль}$, то есть в 1,53 раза больше, чем для разложения фтористого кальция.

При изучении процесса сернокислотного разложения фтористого магния нами было замечено разогревание реакционной массы при смешении фторида магния с серной кислотой, а также снижение скорости роста температуры массы при ее нагревании в интервале $150\text{--}180^\circ\text{C}$, при этом наблюдалось интенсивное выделение фтористого водорода. Эти два замеченных тепловых эффекта свидетельствуют о стадийности процесса разложения фторида магния серной кислотой.

Для установления фазовых превращений в системе $\text{MgF}_2\text{--H}_2\text{SO}_4$ был проведен дифференциальный термический анализ одновременно с термогравиметрией. Такое сочетание дифференциального термического

анализа с термогравиметрией позволяет одновременно проводить наблюдения за потерей веса образца, указывающей на изменение состава промежуточных соединений, и за сопровождающими нагревание тепловыми эффектами [1].

Дифференциальный термический анализ в совокупности с термогравиметрией был осуществлен на установке для термовесового анализа УТА-1 по стандартной методике [2]. Для исследования использовались

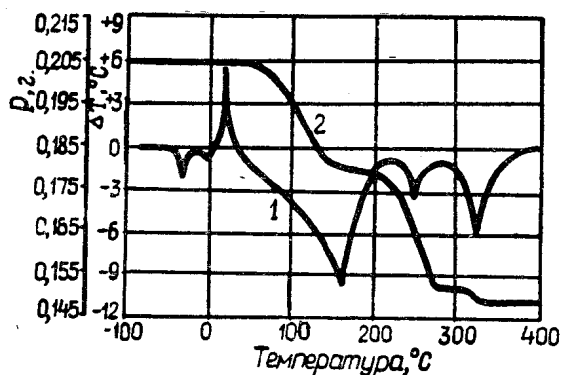


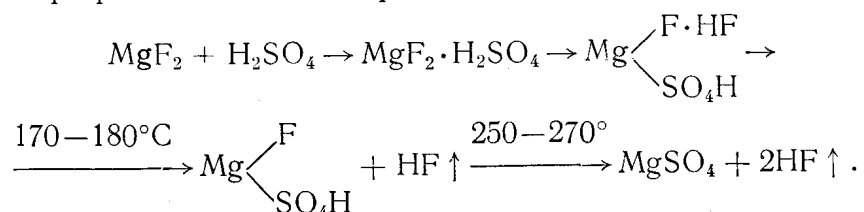
Рис. 1. Термограмма (1) и термогравиграмма (2) процесса сернокислотного разложения фтористого магния

фтористый магний марки «ч» и серная кислота марки «ч» концентрацией 97,5% с избытком 10%. Скорость нагревания образца составляла 8° в минуту. Навеска реакционной массы для термовесового анализа составляла 0,2043 г, навеска для дифференциального термического анализа — 0,4492 г. Усредненные из шести значений термограмма (кривая 1)

и термогравиграмма (кривая 2) приведены на рис. 1. Исследования системы $MgF_2-H_2SO_4$ термографией и термогравиметрией проведены в интервале температур от $-70^\circ C$ до $+400^\circ C$. Термограмма системы показывает, что при температуре $-30 \div -23^\circ C$ и при $0^\circ C$ в системе наблюдаются два эндотермических эффекта, не сопровождающиеся изменением веса, связанных, по-видимому, с плавлением криогидратов серной кислоты. Далее, при $+18 \div 20^\circ C$ происходит разогрев системы (экзотермический пик без изменения веса) вследствие возможного образования промежуточных соединений типа $MgF_2 \cdot H_2SO_4$, $Mg \begin{matrix} \text{F} \cdot \text{HF} \\ \text{SO}_4\text{H} \end{matrix}$.

При дальнейшем нагревании наблюдаются три эндотермических эффекта на термограмме (кривая 1) при 170 , $250^\circ C$ и при $320-330^\circ C$ и соответствующие им три ступенчатых изменения веса образца на термогравиграмме (кривая 2). Первые два изменения веса равны между собой и соответствуют последовательному выделению двух молекул фтористого водорода. Последний эндотермический эффект при $320-330^\circ C$ и потеря веса связаны с кипением (испарением) избыточной серной кислоты из системы.

Таким образом, на основании полученных термограмм и термогравиграмм и по аналогии с механизмом реагирования фтористого кальция с серной кислотой [3, 4] можно представить вероятный механизм реагирования фтористого магния с серной кислотой следующей схемой:



Следует заметить, что для процесса сернокислотного разложения фтористого магния температуры разложения промежуточных соединений гораздо выше, чем для процесса с фтористым кальцием, у которого для первого промежуточного соединения температура разложения составляет $100-110^\circ C$, для второго — $225^\circ C$, что указывает на большую прочность промежуточных соединений магния.

Выводы

При изучении системы $MgF_2-H_2SO_4$ с помощью дифференциального термического анализа и термогравиметрии в области $-70 \div 400^\circ C$ обнаружены экзотермический эффект без потери веса при $20^\circ C$ и эндотермические эффекты при 170 и $250^\circ C$, с одновременным ступенчатым изменением веса системы.

На основании полученных данных предложен вероятный механизм реагирования фтористого магния с серной кислотой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Юинг. Инструментальные методы химического анализа, стр. 274—280, М., Госатомиздат, 1963.
2. Установа для термовесового анализа УТА-1. Гос. Геол. Комитет СССР, Л., 1965.
3. W. Rogers, K. Muller, Chem. Engng. Progr., 59, № 5, 85, 1965.
4. N. Chorney, Chem. Eng., 69, № 9, 94—96, 1962.