

## 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

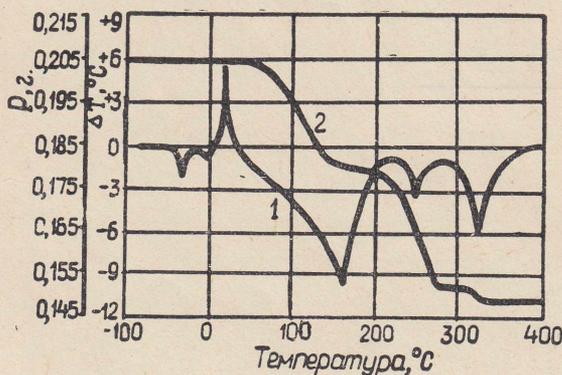


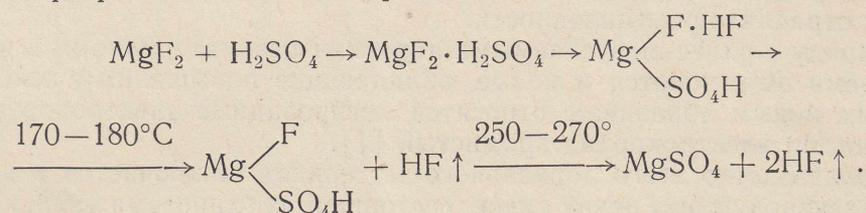
Рис. 1. Термограмма (1) и термогравиграмма (2) процесса сернокислотного разложения фтористого магния

фтористый магний марки «ч» и серная кислота марки «ч» концентрацией 97,5% с избытком 10%. Скорость нагревания образца составляла  $8^\circ$  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  $\text{MgF}_2\text{—H}_2\text{SO}_4$  термографией и термогравиметрией проведены в интервале температур от  $-70^\circ\text{C}$  до  $+400^\circ\text{C}$ . Термограмма системы показывает, что при температуре  $-30\div-23^\circ\text{C}$  и при  $0^\circ\text{C}$  в системе наблюдаются два эндотермических эффекта, не сопровождающиеся изменением веса, связанных, по-видимому, с плавлением криогидратов серной кислоты. Далее, при  $+18\div20^\circ\text{C}$  происходит разогрев системы (экзотермический пик без изменения веса) вследствие возможного образования промежуточных соединений типа  $\text{MgF}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Mg} \begin{matrix} \text{F} \cdot \text{HF} \\ \text{SO}_4\text{H} \end{matrix}$ .

При дальнейшем нагревании наблюдаются три эндотермических эффекта на термограмме (кривая 1) при  $170$ ,  $250^\circ\text{C}$  и при  $320\text{—}330^\circ\text{C}$  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  $320\text{—}330^\circ\text{C}$  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  $100\text{—}110^\circ\text{C}$ , для второго —  $225^\circ\text{C}$ , что указывает на большую прочность промежуточных соединений магния.

### Выводы

При изучении системы  $\text{MgF}_2\text{—H}_2\text{SO}_4$  с помощью дифференциального термического анализа и термогравиметрии в области  $-70\div400^\circ\text{C}$  обнаружены экзотермический эффект без потери веса при  $20^\circ\text{C}$  и эндотермические эффекты при  $170$  и  $250^\circ\text{C}$ , с одновременным ступенчатым изменением веса системы.

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

### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Юнг. Инструментальные методы химического анализа. стр. 274—280, М., Госатомиздат, 1963.
2. Установка 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. Chorey, Chem. Jng., 69, № 9, 94—96, 1962.