

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ИЗМЕРЕНИЙ НА ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КРИСТАЛЛОГИДРАТА ТИПА КАРНАЛЛИТА

Владимир З. Пойлов^б, Яна Эдерова^а, Антонин Блажек^а

^а Пражский химико-технологический институт, 166 28 Прага 6, ЧССР

^б Пермский политехнический институт, 614000 Пермь, СССР

Поступило в редакцию 24. мая 1983 г

В работе приведены результаты дифференциально-термического анализа (ДТА) искусственного карналлита $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, показана большая роль фазового состояния анализируемого образца. Рассмотрены причины расхождения данных ДТА различных авторов. Экспериментально установлено влияние давления паров воды на термограммы карналлита. Приведены данные о влиянии на кривые ДТА переменного электрического тока, пропускаемого через образцы карналлита.

При термическом анализе кристаллогидратов, подвергающихся при нагревании разложению или гидролизу, вид кривых ДТА и значения температур фазовых превращений существенно зависят от многих условий измерений.¹⁻³ Это обстоятельство усложняет анализ термографических данных, а в некоторых случаях, требует проведения дополнительных исследований по изучению влияния условий измерений на дифференциально-термический анализ кристаллогидратов.

Искусственный карналлит принадлежит к указанному типу кристаллогидратов.¹ Изучением его поведения при нагревании методами термического анализа и интерпретацией термографических кривых занимаются например работы^{1,4,5}.

К настоящему времени при термографических измерениях мало учитывается фазовое состояние образца. В связи с этим в данной работе предпринята попытка учесть это влияние при различных условиях проведения дифференциально-термического анализа кристаллогидрата типа карналлита. С этой целью в работе использован комбинированный метод термического анализа с одновременным измерением электропроводности образца, предложенный в работе¹.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дифференциально-термический анализ проводили на установке обычного типа с отдельными тиглями, изготовленной Блажеком⁶. В исследованиях использовали шестиводный карналлит, полученный перекристаллизацией, с размером кристаллов 0,25—0,30 мм и стехиометрическим соотношением $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$. Нагревание образцов проводили в алундовых цилиндрических тиглях диаметром 6 мм и высотой 15 мм, снабженных чехлом для дифференциальной термо-

пары в днище тигля⁷. Для тиглей были изготовлены крышки с вмонтированными платиновыми электродами и центральным отверстием диаметром 2 мм для отвода паров воды. Измерения температуры производили с помощью Pt/PtRh 10 термопары и цифрового милливольтметра. Навеска образцов карналлита во всех измерениях составляла 100 ± 1 мг. Исследования проводили без продувки образца воздухом со скоростью нагревания $6^\circ\text{C}/\text{мин}$. Начало появления жидкой фазы при термографических измерениях регистрировали по величине переменного электрического тока, протекающего между электродами, помещенными в тигель с образцом. Для этого на электроды подавали напряжение 2—4 в. Последовательно с образцом подключали записывающий миллиамперметр. При появлении в тигле жидкой фазы в цепи возникал электрический ток, величина которого при постоянном напряжении на электродах пропорциональна электропроводности образца. Для получения воспроизводимых результатов все термографические измерения проводили 2—3 раза.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ДИСКУССИЯ

С целью выявления влияния давления паров воды над образцом на кривые ДТА были проведены термографические измерения карналлита в открытом тигле и в тигле, закрытом крышкой. Результаты измерений приведены на рис. 1 и 2. Термограмма карналлита, полученная нами при нагревании в закрытом

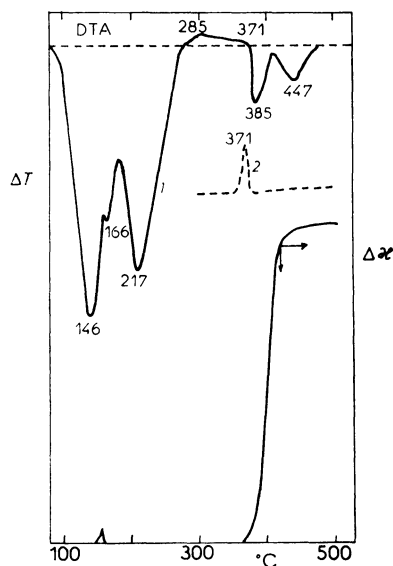


Рис. 1

Кривые ДТА и электропроводности карналлита, измеренные в открытом тигле. Кривая 1 снята при нагревании образца, кривая 2 — при охлаждении

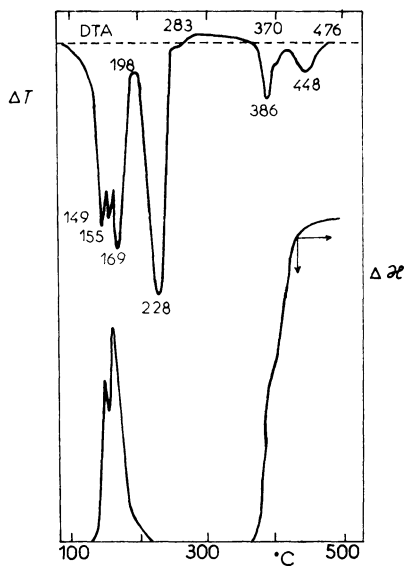


Рис. 2

Кривые ДТА и электропроводности карналлита, измеренные в закрытом тигле

тигле (рис. 2) имеет аналогичный характер с термограммами, полученными в работах^{4,5}. Отличие состоит лишь в значениях температур эффектов, что объясняется разными скоростями нагревания и величины навески образцов. На термограмме снятой в открытом тигле (рис. 1) первые эндотермические эффекты соответствуют⁴ плавлению шестиводного карналлита (146°C), дегидратации четырех молекул воды (166°C) и одновременно протекающим процессам дегидратации двух молекул воды и гидролизу карналлита (217°C). При 285°C на термограмме отчетливо проявляется экзотермический эффект, ранее не анализируемый в литературе. Этот эффект, по-видимому, относится к термическому распаду твердых растворов продуктов гидролиза в карналлите, образующихся⁸ при 240°C (температура этого образования, полученная нами на 23°C ниже). Как известно¹, распад твердых растворов сопровождается выделением тепла. Последние два эндотермические эффекта относятся к плавлению обезвоженного частично гидролизованного карналлита (385°C) и термическому распаду продуктов гидролиза (447°C). Начало процесса плавления карналлита при 371°C подтверждается быстрым увеличением электропроводности образца (рис. 1), а также появлением экзотермического эффекта кристаллизации расплава, зафиксированного нами при 371°C при охлаждении образца с 500°C до 300°C . Эти данные противоречат существующему мнению⁴ о том, что в процессе нагревания карналлита первоначально происходит распад продуктов гидролиза, а затем плавление карналлита.

Анализируя термограмму карналлита, снятую в закрытом тигле (рис. 2), можно отметить, что повышение давления паров воды в тигле привело к смещению эффектов дегидратации в сторону высоких температур и появлению небольшого дополнительного эффекта при 155°C . Смещение эффектов дегидратации при повышении давления паров над некоторыми кристаллогидратами ранее установлено и объясняется смещением равновесия процесса дегидратации⁹. Для выяснения причины появления нового эндоеффекта рассмотрим кривую изменения электропроводности на рис. 1. Из данных рисунка видно, что в открытом тигле кристаллы карналлита пропускают ток лишь кратковременно при температуре 158°C , по-видимому, за счет частичного плавления кристаллов с поверхности. Дегидратация карналлита в этих условиях протекает из твердой фазы. В закрытом тигле плавление начинается при 135°C (рис. 2) и жидкая фаза существует в тигле до 210°C . Таким образом, при повышенном давлении паров воды и их затрудненном отводе кристаллы карналлита расплавляются в кристаллизационной воде. Этот процесс, по-видимому, сопровождается разложением карналлита на бишофит и кристаллы хлорида калия. (Такое разложение отмечено¹⁰ при нагревании кристаллов карналлита в запаянной ампуле при повышенных давлениях паров воды). Выделившиеся кристаллы KCl растворяются затем в растворе бишофита что, по всей вероятности, связано с появлением дополнительного небольшого

эндоеффекта при 155°C и с изменением на кривой электропроводности в этой температурной области.

Из приведенных данных ДТА и кривых электропроводности (рис. 1 – 2) также видно, что дегидратация двух последних молекул воды из карналлита протекает только из кристаллической фазы. В то же время отщепление первых четырех молекул воды из $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от давления паров воды может протекать из твердой (рис. 1) или жидкой фазы (рис. 2).

Общеизвестно, что при нагревании большой навески становится проба по экспериментальным условиям негетерогенной вследствие внутреннего температурного разделения. Применение находит кроме того возможность коммуникации продуктов протекающих процессов с окружающей средой, которая также влияет на гетерогенность пробы. В нашем случае при нагревании больших навесок карналлита имеют верхние слои кристаллов более высокую температуру и раньше плавятся, затрудняя отвод паров воды из нижних и средних слоев. В результате центральные слои кристаллов пробы за счет испарения воды из нижних слоев будут иметь повышенное содержание воды. Влияние избыточной влаги на данные ДТА можно видеть на термограмме рис. 3, снятой нами в тигле с крышкой при ранее указанных условиях измерений. Из данной термограммы видно, что увлажненный карналлит имеет два новых эндотермических эффекта при 116°C и 399°C . Эффект при 116°C соответствует¹ плавлению бишофита $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Появление этого эффекта свидетельствует о том, что избыточная вода частично разлагает карналлит с образованием бишофита и хлорида калия.

По мере дальнейшего нагревания пробы хлорид калия вновь реагирует с расплавом хлорида магния образуя карналлит, которому прислужит эндоеффекты плавления (151°C) и дегидратации (170 и 226°C) (рис. 3). Бишофит имеет более высокую скорость гидролиза чем карналлит¹¹, что приводит к повышению степени гидролиза увлажненного образца. Об этом свидетельствует эндотермический эффект при 399°C , соответствующий по нашему мнению разложению гидролизованного хлорида магния. Таким образом, в слоях кристаллов с затрудненным отводом паров воды может протекать частичное разложение карналлита на бишофит и хлорид калия, что ведет к повышению степени гидролиза продукта и изменению кривой ДТА.

Прохождение электрического тока через пробу карналлита при обсуждении электропроводности сопровождается выделением определенного количества тепла, которое может влиять на результаты дифференциально-термического анализа. В этой связи нами были проведены термографические измерения карналлита с одновременной регистрацией электропроводности при различных напряжениях электрического тока — 2, 4, 7, 10 в. Было установлено, что при величине навески 100 мг электрический ток с напряжением ≤ 4 в не влияет на величину эндотермических эффектов и их положение на шкале температур.

Повышение напряжения на электродах до 7 в (рис. 4а) вызывает уменьшение эндотермического эффекта дегидратации четырех молекул воды (164°C) и появление экзотермического эффекта в интервале температур 385–448°C после плавления обезвоженного карналлита. Кроме того, при напряжении 7 в на термограмме наблюдается сдвиг эффектов на 4–5°C в область меньших температур, а процесс удаления первых четырех молекул воды заканчивается при температуре 189°C, что на 9°C меньше чем у образца нагреваемого без пропускания тока. Расчетным путем было установлено, что при напряжении 7 в температура расплава кристаллогидрата может повыситься лишь на 0,56°C, а температура расплава обезвоженного карналлита — на 1,49°C. Такое изменение температуры образца при прохождении электрического тока значительно меньше чем наблюдаемый на термограмме сдвиг температур эндоеффектов. По-видимому, в этом случае прохождение переменного электрического тока через расплав кристаллогидрата помимо теплового воздействия оказывает непосредственное влияние на ускорение образования промежуточного кристаллогидрата $\text{KCl-MgCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. При повышении напряжения до 10 в (рис. 4б) отмеченные эффекты усиливаются.

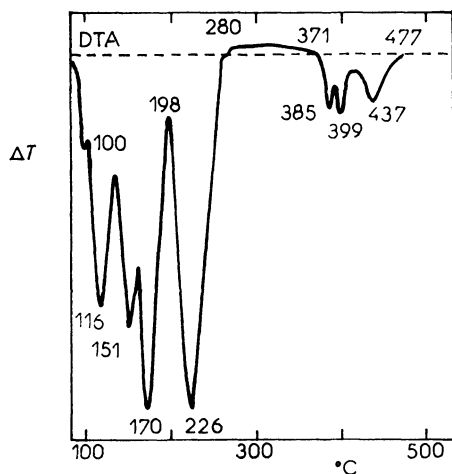


Рис. 3

Термограмма карналлита с повышенным (22%) содержанием влаги, полученная в закрытом тигле

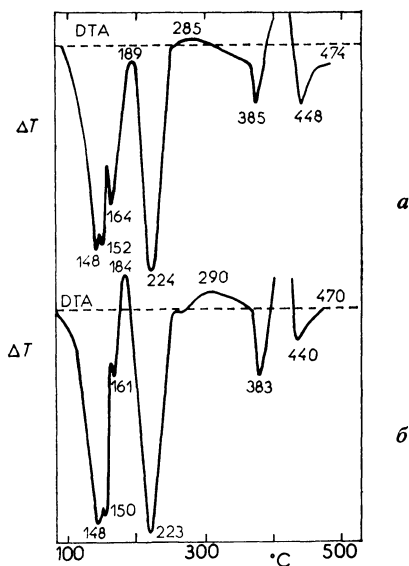


Рис. 4

Кривые ДТА карналлита, полученные при пропускании электрического тока напряжением 7 в (а) и напряжением 10 в (б) в закрытом тигле

Литература

1. Берг Л. Г.: *Введение в термографию*, стр. 104, Изд.-во АН СССР, Москва 1961.
2. Pannetier G., Bregeault J. M.: Proc. Anal. Chem. Conf., Budapest 1966, Vol. III, 371.
3. Paulik J., Paulik F.: *Simultaneous Thermoanalytical Examinations by Means of the Derivatograph*, Part A, Comprehensive Analytical Chemistry, Vol. XII, стр. 8. Elsevier, Amsterdam 1981.
4. Орехова А. И., Распопова Т. Г., Браяловская В. Л.: *Известия ВУЗов, Цветная металлургия* 17, но 2, 78 (1974).
5. Вольхин В. В., Онорин С. А., Зильберман М. В. и др.: Отчет о НИР Б 817151, стр. 12, Пермский политехнический институт, Пермь 1980.
6. Blažek A.: *Termická analýza*, стр. 231. SNTL, Praha 1972.
7. Schwiete N. E., Ziegler G.: Ber. Deut. Keram. Ges. 35, 193 (1958).
8. Эндензон М. А.: Магний, стр. 133. Изд.-во АН СССР, Москва 1969.
9. Bregeault J. M., Tardy M., Pannetier E.: Proc. 3rd Intern. Conf. on Thermal Anal., Davos 1971, Vol. 2, стр. 573.
10. Van't Hoff J. H., Meyerhoffer W.: Z. Phys. Chem. (Leipzig) 30, 64 (1899).
11. Serowy F., Tittel M.: Freib. Forschungs. Ausg. A-Berg. A—128, 23 (1959).