

Л. П. КОСТИН, Н. И. ЧИКИШЕВ, А. П. КЕТОВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ

О РАСТВОРИМОСТИ СУЛЬФАТОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ В ОДНОИМЕННЫХ ПИРОСУЛЬФАТАХ

(ПЕРМСКИЙ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ, БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ)

Известно [1], что в состав активного комплекса твердофазных ванадиевых катализаторов производства серной кислоты, который находится на поверхности в расплавленном состоянии, входит пиросульфат калия. Авторами работы [2] предложен способ приготовления расплавленного катализатора для окисления SO_2 в SO_3 на основе пиросульфатов натрия или калия и окислов железа. В процессе работы часть входящего в состав катализатора $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ разлагается до сульфата. Замечено, что при оптимальных условиях, отвечающих максимальной степени превращения SO_2 в SO_3 , содержание сульфатов в катализаторе наименьшее. В связи с этим возник вопрос об изучении растворимости K_2SO_4 в $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ и Na_2SO_4 в $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Данный вопрос представляет не только научный, но и практический интерес, поскольку в последнее время использованию солевых расплавов в промышленности уделяется все большее внимание [3].

Целью данной работы явилось определение растворимости Na_2SO_4 в $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ и K_2SO_4 в $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ при температурах от 400 до 750°C. Для качественной и количественной характеристик состава расплава использовали химический, гравиметрический методы анализа и метод инфракрасной спектроскопии.

Гравиметрический анализ проб проводили в трубчатой печи, в токе инертного газа (аргон). Скорость подъема температуры — 5 град/мин. Расход газа — 2 л/час. ИК-спектры снимали на приборе ИКС 14А в области призмы NaCl. Количественный анализ на содержание ионов $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ проводили по известной методике [4].

Для устранения возможных ошибок, вызванных способностью натрия и калия к стеклообразованию [5], исследование проводили по трем различным методикам. Методика I заключалась в следующем. В кварцевый сосуд, находящийся в трубчатой печи, помещали пиросульфат натрия или калия. После расплавления пиросульфата в сосуд добавляли избыток одноименного сульфата. Затем включали опущенную в реакционный сосуд кварцевую мешалку и нагревали расплав до заданной температуры. Расплав перемешивали 30 минут, отстаивали 15 минут. Отбор проб расплава над осадком проводили кварцевым пробоботборником. При каждой температуре отбирали не менее трех проб с интервалом в 30 минут перемешивания и 15 минут отстаивания. Пробы анализировали количественно на содержание $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$. По разности навески и рассчитанного пиросульфата в ней определяли содержание сульфата.

Сущность методики II заключалась в термическом разложении пиросульфатов натрия и калия при всех вышеуказанных температурах до появления осадка сульфата на дне реакционного сосуда, что свидетельствовало о насыщении расплава сульфатом. Расплав над осадком анализировали на содержание $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$.

Методика III состояла в определении температур начала кристаллизации расплава с известным содержанием растворенного сульфата в пиросульфате.

Растворимость сульфата калия в пиросульфате

Т а б л и ц а

Температура, °С	Количество растворенного K_2SO_4 , вес. %		
	методика I	методика II	методика III
400	12,1	—	11,9
500	15,3	15,2	15,9
600	20,8	19,9	20,7
700	27,6	26,1	26,7
750	28,6	30,3	29,7

Результаты исследований приведены на рис. 1—3 и в таблице.

Экспериментальные данные о растворимости сульфата калия в пиросульфате, полученные по трем методикам, представлены в таблице.

Из приведенных данных следует, что расхождения в значениях величин растворимости близки и находятся в пределах ошибки эксперимента. Следовательно, любая из предложенных методик может быть применена для определения растворимости сульфатов в пиросульфатах.

Из рис. 1 следует, что растворимость сульфатов с повышением температуры увеличивается, причем растворимость сульфата натрия почти в два раза больше, чем сульфата калия.

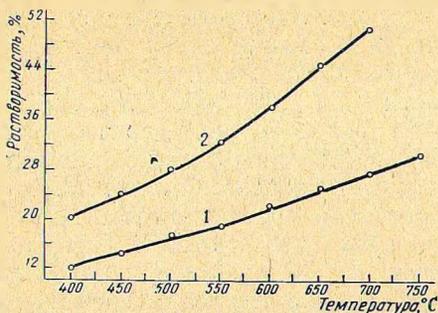


Рис. 1. Зависимость растворимости K_2SO_4 в $K_2S_2O_7$ и Na_2SO_4 в $Na_2S_2O_7$ от температуры: 1 — K_2SO_4 в $K_2S_2O_7$; 2 — Na_2SO_4 в $Na_2S_2O_7$.

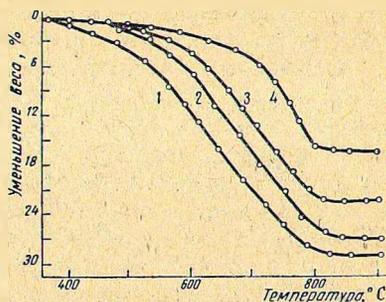


Рис. 2. Гравиметрические кривые разложения $Na_2S_2O_7$ с различным содержанием Na_2SO_4 , %: 1 — 20,4; 2 — 26,8; 3 — 38,7; 4 — 50,4.

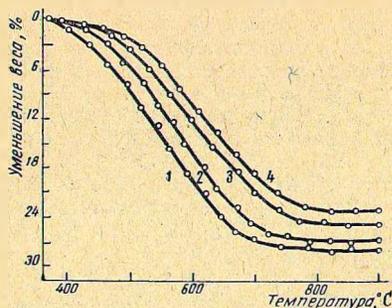


Рис. 3. Гравиметрические кривые разложения $K_2S_2O_7$ с различным содержанием K_2SO_4 , %: 1 — 12,1; 2 — 15,3; 3 — 20,8; 4 — 27,6.

Гравиметрические кривые разложения проб, содержащих растворенный сульфат натрия (рис. 2) и сульфат калия (рис. 3), при различных температурах показывают, что с увеличением концентрации растворенного сульфата начало разложения сдвигается в область более высоких температур. Причем количество разложившегося пиросульфата на гравиметрической кривой соответствует результатам химического анализа.

Растворение сульфатов в пиросульфатах, очевидно, происходит без образования химических соединений, то есть в ИК-спектрах новых полос,

кроме тех, которые характерны для валентных и деформационных колебаний SO_4^{2-} и $S_2O_7^{2-}$ [6], нами не обнаружено.

ВЫВОД

Определена растворимость сульфатов натрия и калия в соответствующих им пиросульфатах при температурах от 400 до 750 °C.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Амелин. Производство серной кислоты. Изд. «Химия», М., 1967.
2. Л. П. Костин, В. С. Бурнышев, В. В. Печковский, А. Н. Кетов, Н. И. Чикишев. Авт. свид. СССР № 256737; Бюлл. изобретений, № 35 (1969).
3. Н. Н. Воскресенская. Ж. неорган. химии, 7, 709 (1962).
4. Ж. Г. Базарова, Г. К. Боресков, Л. М. Кефели, Л. Г. Каракчиева, А. А. Останькович. Докл. АН СССР, 180, 1132 (1968).
5. И. Е. Михайленко. Автореферат канд. диссертации (Москва, 1957).
6. Garnier Yvette, Duval Clement. J. Chromatogr., 2, 72 (1959).

Кафедра
неорганической химии

Поступила в редакцию
30 октября 1970 года