

А. В. НИКОЛАЕВ и А. Г. ЧЕЛИЩЕВА

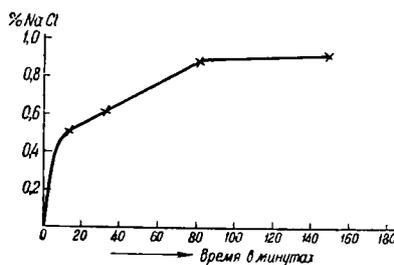
**ОБ ОБРАЗОВАНИИ ЗАЩИТНОЙ КОРКИ НА ПОВЕРХНОСТИ  
ПОВАРЕННОЙ СОЛИ ПРИ РАСТВОРЕНИИ В РАСТВОРАХ  
СЕРНОКИСЛОГО НАТРИЯ**

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 29 VI 1939)

При изучении скорости растворения поваренной соли в растворах  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  разной концентрации мы столкнулись с неожиданным фактом образования корки тенардита на растворяемой поверхности. Первый опыт такого рода производился при  $50^\circ$  в термостате. Геометрическая поверхность  $\text{NaCl}$  (полированная) равнялась  $19.2 \text{ см}^2$ , было взято 4 кубика общим весом 6.8 г. Они были помещены в сосуд с 50 г мирабилита. Опыт велся при перемешивании. Как видно из фиг. 1 и табл. 1 переход  $\text{NaCl}$  в раствор протекал в три стадии. Вначале шло плавление мирабилита и растворение  $\text{NaCl}$  в полученном сплаве. Далее последний процесс начал тормозиться и через 80 мин. практически остановился.

Таблица 1

Время	NaCl % расплава
12 мин. . .	0.51
30 » . . .	0.60
1 ч. 20 м. . .	0.89
2 » 30 . . .	0.92



Фиг. 1

Кубики, вынутые после окончания опыта, оказались покрытыми плотной коркой тенардита. Она, конечно, и остановила дальнейшее растворение.

Неожиданность этого явления заставила провести целую серию опытов. Данные о них приведены в табл. 2. Опыты велись с перемешиванием при  $50^\circ$ .

Во всех опытах кроме последнего наблюдалась сплошная корка тенардита.

На одном образце часть корки, конечно, вместе с  $\text{NaCl}$  была проанализирована и дала  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  56.17%.

При мелком дроблении поваренной соли растворение ее в расплаве мирабилита шло быстро и без задержки, но при условии, что поваренная соль прибавляется к раствору, а не нао-

Б о р о т. Из ряда подобных опытов мы приведем только четыре (табл. 3). Взято 21 г NaCl на 100 г мирабилита. Опыты велись с перемешиванием при 75°.

Таблица 2

№ опыта	Поверхность	Количество расплава, полученного из г Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	Время	% NaCl в растворе
1	10.7 см <sup>2</sup>	150	5 мин.	0.04
			15 »	0.07
			30 »	0.08
			1 час	0.12
			2 »	0.11
2	2 кристалла (кубы по 1 см <sup>3</sup> )	62	5 мин.	0.39
			15 »	0.46
			1 час	0.53
			3ч.40м.	0.53
3	2 кристалла (кубы по 1 см <sup>3</sup> )	62 г и прибавлено 3 г воды	10 мин.	0.28
			30 »	0.49
			1 час	0.57
			3 »	0.62
4	22.65 см <sup>2</sup>	131.5 г и прибавлено 2 г воды	5 мин.	0.56
			15 »	0.54
			30 »	0.55
			1 час	0.56
5	22.0 см <sup>2</sup>	дистил. вода 100 г весь NaCl растворился	3 мин.	4.79
			10 »	11.21
			30 »	13.15

Таблица 3

I серия		
Кристаллы NaCl прибавлялись к расплаву мирабилита		
I опыт		II опыт
время	% NaCl в расплаве	% NaCl в расплаве
2 мин.	23.63	23.93
5 »	24.75	24.78
10 »	25.03	25.08
20 »	25.01	25.12
1 час	25.10	25.15
II серия		
Расплав мирабилита прибавлялся к кристаллам NaCl		
I опыт		II опыт
время	% NaCl в расплаве	% NaCl в расплаве
2 мин.	11.52	3.65
5 »	17.92	4.62
10 »	20.70	7.33
20 »	24.58	10.88
1 час.	25.20	15.37
2 »	25.14	19.62

Данные табл. 3 и других многочисленных опытов, проделанных нами, показывают, что, прибавляя кристаллы NaCl к расплаву, мы получаем хорошо воспроизводимые данные.

При обратном порядке каждый опыт давал различные данные. Кроме того надлежит обратить внимание, что равновесие в I серии опытов практически установилось через 10 мин., для II же серии для I опыта через 1 час, а для II опыта равновесие не было достигнуто и через 2 час. Препятствием, очевидно, является все та же защитная корка тенардита.

Далее нами были проделаны 7 опытов изучения состава твердой фазы по методу Шрейнемакера. Опыты велись при 50° при перемешивании смеси твердых NaCl и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O. Содержание NaCl на 100 г мирабилита было 7.5 г (I опыт), 10 г (II опыт), и 15 г (IV опыт). Другими словами, во всех случаях NaCl было взято менее, чем необходимо для достижения точки совместного насыщения NaCl и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Время отбора проб в шести опытах было от 2 до 6 час. и только в одном 20 мин. Оказалось, что тенардит содержали в 4 случаях из семи NaCl от 1 до 7%. Наиболее интересно то, что заметное количество NaCl было обнаружено для 7.5 г (3%) и 10 г NaCl (7%).

Это показывает, что и при совместном плавлении не весь NaCl перейдет в раствор, несмотря на полную возможность этого процесса по данным диаграммы фиг. 1.

Промышленные опыты по растворению NaCl в расплаве мирабилита велись на заводе Salts and Chemical Ltd. в Канаде в связи с проверкой патента Иды и Гендкока (1).

При проведении этих опытов вакуумная (мелкая) поваренная соль прибавлялась к расплаву и все же состав полученного тенардита оказался выходящим за пределы советского стандарта (допускает 1% NaCl):

нер. ост . . . . .	0.28%
NaHCO <sub>3</sub> . . . . .	0.31%
CaSO <sub>4</sub> . . . . .	1.22%
MgSO <sub>4</sub> . . . . .	0.50%
NaCl . . . . .	3.04%
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	93.00%
Сумма . . . . .	98.35%

Таким образом, при растворении мелкой соли в расплаве неизбежно неполное растворение NaCl.

О механизме образования защитной корки. Нернст и Бруннер принимали для процесса растворения образование пленки насыщенного раствора у поверхности соли. От нее идет диффузия во внутренние части раствора. Но так как NaCl высаливает из растворов Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2), то должно происходить выпадение твердого тенардита. Наиболее интенсивно процесс высаливания должен идти вблизи поверхности поваренной соли. Это обстоятельство предопределяет возможность образования корки на поверхности. В связи со склонностью сернокислого натрия к пересыщению, более тяжелый пересыщенный раствор может отойти от поверхности и выделить тенардит вне ее. Этим, вероятно, объясняется, с одной стороны, образование корки у крупных образцов NaCl и с другой—беспрепятственное растворение мелкой поваренной соли.

Влияние порядка прибавления также может быть объяснено на основе этих положений. Когда прибавляется твердый NaCl к раствору мирабилита, то падающие кристаллы уходят от слоя пересыщенного раствора и корка не образуется, поэтому растворение идет нормально и воспроизводимо. Приливание же раствора Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> к поваренной соли вызывает пересыщение во всем объеме между кристаллами, и осаждение тенардита идет на поверхности кристаллов. Вероятно, время существования пересыщенного раствора очень невелико, ибо в наших опытах сразу после приливания расплава пускалась мешалка.

Наблюдаемое нами явление имеет практический интерес. При изучении равновесий в соляных системах часто применяется метод многократного переливания раствора на свежие порции твердой фазы. Наличие защитной корки объясняет этот прием очень просто. Вместе с тем на основе наших данных надлежит не раствор прибавлять к новым твердым фазам, а наоборот, лучше прибавлять твердые соли к перемешиваемому раствору.

Совместное плавление поваренной соли и мирабилита привлекает ныне многих работников сульфатного дела, как метод обезвоживания.

Поэтому при проведении опытных работ необходимо учесть сообщенные выше факты.

В частности необходимо: а) мелкое дробление NaCl; б) хорошее перемешивание при плавлении; в) тщательное соблюдение прописи технологического процесса, в частности порядка прибавления реагентов; г) возможно придется пересмотреть стандарт на безводный сульфат, полученный по этому методу.

Институт общей и неорганической химии  
Академии Наук СССР

Поступило  
2 VII 1939

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. С. Елисеєв и В. Мацкевич, Сб. Кузундисккая экспедиция Академии Наук СССР, ч. 1, стр. 210 (1931—1933). <sup>2</sup> Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный, Изв. Русск. минер. об-ва, 37, 49—52 (1902).