

М. П. ШУЛЬГИНА, О. С. ХАРЧУК и О. К. ЯНАТЬЕВА

О ГИДРАТНОЙ ФОРМЕ СЕРНОКИСЛОГО КАЛИЯ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 18 V 1950)

До последнего времени считали, что сернокислый калий кристаллизуется из его водных растворов только в виде безводной соли. Основанием для этого служили многочисленные данные ряда авторов, исследовавших растворимость K_2SO_4 в воде при разных температурах. Д'Анс в своей обширной монографии ⁽¹⁾, используя данные 90 авторов за период времени с 1839 по 1932 г., приводит полную политерму растворимости сернокислого калия в воде и указывает, что последний не образует никаких гидратов.

Однако при внимательном анализе литературного материала и критическом рассмотрении диаграммы растворимости системы $K_2SO_4-H_2O$ (см. рис. 1, А), построенной нами по данным, приведенным в той же монографии д'Анса, обращают на себя внимание два обстоятельства: 1) несогласованность цифровых значений у различных авторов, изучавших растворимость K_2SO_4 разными методами; 2) наличие „белого пятна“

на диаграмме в интересующем нас интервале температур между 10 и 0°. Здесь, кроме данных при 4,32° (1884 г.) и 4,78° (1911 г.) нет никаких других определений. Более поздние исследования за 1947 г. ⁽²⁾ также не затронули этого участка диаграммы.

Мы подвергли систему $K_2SO_4-H_2O$ более детальному изучению, пользуясь следующими двумя методами исследования.

Визуально-политермическое исследование. Испытанный метод визуально-политермического исследования равновесий поз-

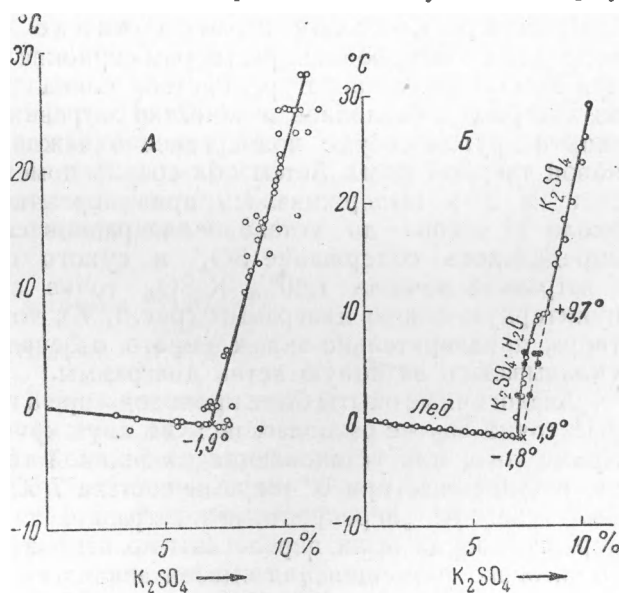


Рис. 1. Политерма растворимости системы $K_2SO_4-H_2O$. А — литературные данные, Б: ○ — политермические данные, ● — изотермические данные

волил получать довольно хорошо воспроизводимые данные по растворимости сернокислого калия в интервале температур от 30 до $-1,9^{\circ}$. При исследовании для каждой точки состава готовились отдельные синтетические смеси, отличавшиеся друг от друга на $0,05 - 0,15\%$ K_2SO_4 ; последний дважды перекристаллизовывался и проверялся на чистоту; для измерения температур применялся ртутный термометр с делениями шкалы в $0,1^{\circ}$.

Полученные результаты при нанесении их на диаграмму системы $K_2SO_4 - H_2O$ сразу же показали наличие дополнительной ветви кристаллизации. Кривая насыщения сернокислого калия, начиная от 30° , идет довольно плавно, а при $9,7^{\circ}$ дает резкий излом, изгибаясь в сторону оси ординат, и заканчивается в эвтектической точке при $-1,8^{\circ}$ (см. рис. 1, Б).

Излом на кривой при $9,7^{\circ}$ свидетельствует о появлении новой твердой фазы в этой точке, а дополнительная ветвь диаграммы должна соответствовать, согласно принципу корреляции, кристаллизации новой фазы. Переходная точка системы ($9,7^{\circ}$) отвечает по составу $8,48\%$ K_2SO_4 , а эвтектическая ($-1,8^{\circ}$) — $7,09\%$ K_2SO_4 , разница в содержании соли у них всего лишь в $1,39\%$; следует при этом отметить, что выделение соли из растворов в этой области температур происходит чрезвычайно трудно в отсутствие затравок из-за склонности растворов к сильным переохлаждениям.

Для доказательства стабильности дополнительной ветви растворимости сернокислого калия была исследована и изотермически при $2, 5$ и 6° .

Изотермическое исследование. Первая серия опытов проводилась с $7,50\%$ водным раствором сернокислого калия, ненасыщенным при комнатной температуре. Раствор сливался в два сосуда, к одному из которых добавлялись в качестве затравки кристаллики K_2SO_4 ; раствор в другом сосуде подвергался охлаждению с целью выделения новой твердой фазы. Затем оба сосуда помещались в водяной термостат на 2° и выдерживались при энергичном размешивании смесей около 10 часов — до установления равновесий. В пробах жидких фаз определялось содержание SO_4^{2-} и сухого остатка. Анализ раствора с затравкой показал $7,60\%$ K_2SO_4 , точка состава его ложилась на пунктирную линию диаграммы (рис. 1, Б); точка состава другого раствора, предварительно охлажденного, отвечала $7,10\%$ K_2SO_4 и хорошо укладывалась на новую ветвь диаграммы.

Аналогичные опыты были проведены при 5 и 6° ; соответствующие данные точно так же располагались на двух кривых диаграммы (рис. 1, Б). Кроме того, для установления стабильной твердой фазы в оба раствора, насыщенные при 6° (первый состава $7,50\%$ и второй $8,30\%$ K_2SO_4), были внесены „перекрестные“ затравки, т. е. кристаллики соли из первого сосуда были перенесены во второй сосуд и наоборот. После 10-часового размешивания смесей анализ жидких фаз показал неизменность состава для первого раствора ($7,50\%$ K_2SO_4); а у второго концентрация понизилась от $8,30$ до $7,91\%$ K_2SO_4 ; точка состава на диаграмме сдвинулась влево от пунктирной кривой, приближаясь к стабильной ветви. На вторые сутки анализ последнего раствора дал $7,55\%$ K_2SO_4 и оставался неизменным при дальнейшем размешивании, а точка состава его хорошо укладывалась на стабильной ветви диаграммы (рис. 1, Б).

Таким образом, при температурах ниже $9,7^{\circ}$ установлены две кривые растворимости для двух фаз сернокислого калия, из которых одна отвечает метастабильным равновесиям (пунктирная кривая), другая — стабильным, и две, соответствующие этим равновесиям, эвтектические точки системы: при $-1,9$ и $-1,8^{\circ}$.

Исследование твердой фазы. Новая ветвь в политермиче-

ской диаграмме системы $K_2SO_4-H_2O$ должна указывать либо на полиморфное превращение, либо на образование гидрата сернокислого калия. Для определения характера и состава новой твердой фазы применялись, наряду с химическим анализом, микроскопия и термография. Со дна реакционного сосуда отбиралась проба твердой фазы в стеклянную трубку с пористой перегородкой, „отсасывалась“ с помощью масляного насоса в том же водяном термостате, взвешивалась и высушивалась при 150° . Потеря в весе для пяти исследованных проб

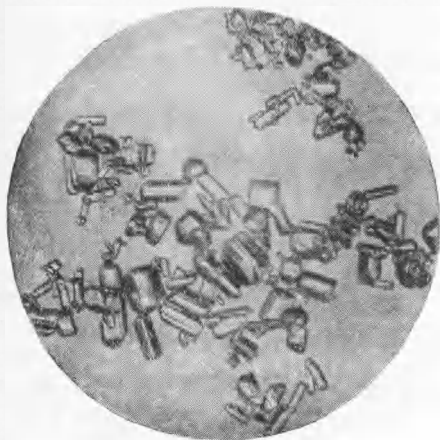


Рис. 2. Безводная соль $K_2SO_4 \times 60$.
Репрод. 3:4



Рис. 3. Гидрат $K_2SO_4 \cdot H_2O \times 60$.
Репрод. 3:4

колебалась между 8,97—9,20%. При 0° было проведено дополнительно два укрупненных опыта с введением в смесь третьего нейтрального вещества KJ, позволявшего учитывать пристававший к кристаллам маточный раствор. Содержание воды в соли соответствовало 9,18 и 9,20%.

По теории для $K_2SO_4 \cdot 2H_2O$	требуется	17,13% H_2O
„ „ „ $K_2SO_4 \cdot H_2O$	„	9,32% H_2O
	Найдено	9,20% H_2O

Отсюда новую форму сернокислого калия следует отнести к моногидрату $K_2SO_4 \cdot H_2O$.

Кристаллы $K_2SO_4 \cdot H_2O$ обладают характерным перламутровым блеском, их можно легко отличить от кристаллов безводной соли, так как форма их резко отлична (см. рис. 2 и 3), причем можно видеть под микроскопом быстрое превращение одной фазы в другую (на рис. 3 наблюдается небольшая примесь безводного K_2SO_4). Частичная дегидратация кристаллогидрата, возможно, и обусловила несколько заниженное содержание воды в соли при анализе — 9,20% вместо 9,32%.

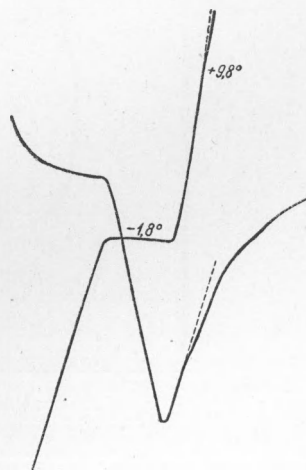


Рис. 4. Кривая нагревания $K_2SO_4 \cdot H_2O$

Для определения точки превращения кристаллогидрата в безводную соль был проведен ряд записей кривых нагревания его на пирометре системы Н. С. Курнакова. Для этой цели 8,0% водный раствор K_2SO_4 выдерживался в охладительном блоке при -10° для выделения кристаллогидрата, после чего производился быстрый нагрев смеси и записывалась кривая ее нагревания (простая и дифференциальная).

На полученной термограмме (см. рис. 4) имеются два термических эффекта, отвечающие температуре плавления эвтектической смеси ($-1,8^{\circ}$) и температуре перехода $K_2SO_4 \cdot H_2O$ в безводный сульфат калия ($9,8^{\circ}$), почти полностью совпадающей с таковой на диаграмме растворимости ($9,7^{\circ}$).

Таким образом, детальное исследование системы $K_2SO_4 - H_2O$ и новой фазы методами физико-химического анализа дало однозначные выводы о существовании моногидрата $K_2SO_4 \cdot H_2O$, а утверждения д'Анса об отсутствии гидрата у сернокислого калия ошибочны.

Поступило
10 V 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. D'Ans, Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen, 1933. ² В. Я. Аносов и Е. А. Бызова, Изв. СФХА, 15, 118 (1947).