А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
имени Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

АНДРОНОВА Н. П.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЕВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ

$K_2SO_4 - Na_2SO_4 - MgSO_4 - H_2O$

при 15° и 75° С.

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель доктор
химических наук, профессор
И. Н. Лепешков.

Москва, 1961

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии наук СССР просит Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого совета или прислать свои отзывы.

О дне и времени защиты за 10 дней будет опубликовано в газете «Вечерняя Москва».

Защита предполагается в 1ой половине октября

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Отделения химических наук АН СССР.

Дата рассылки автореферата. 1 сентября 1961 г.

Ученый секретарь ИОНХ
канд. хим. наук
М. А. Глушкова

В последнее время в южном Приуралье обнаружены мощные залежи как хлоридов натрия, калия и магния (хлористый натрий, сильвинит, карналлит), так и сульфатов щелочных и щелочно-земельных металлов в виде полигалита ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot CaSO_4 \cdot 2H_2O$), кизерита ($MgSO_4 \cdot H_2O$), каинита ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$), глауберита ($Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$), глазерита ($3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$) и др.

Соляные отложения новых месторождений Приуралья (Индерское, Жилянское и др.) имеют важное значение для развития химической промышленности на Юго-востоке страны и увеличения производства бесхлорных минеральных удобрений, щелочей, кислот, различных солей и ряда редких элементов, представляющих интерес для новой техники.

Изучение солевых равновесий в водных системах из сульфатов и хлоридов щелочных и щелочно-земельных металлов имеет значение как с точки зрения выяснения условий образования солей при формировании солевых отложений, так и для научного обоснования путей комплексной переработки и использования природных солей морского типа.

Задачей настоящей работы является изучение солевых равновесий четверной водной системы из сульфатов калия, магния и натрия при 15 и 75°С. Изучение этой системы в широком интервале температур представляет значительный интерес потому, что в ней, наряду с исходными солями и их гидратами, кристаллизуются такие двойные соли как: глазерит ($3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$), шенит ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$), леонит ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$), лангбейнит ($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$), астраханит ($Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$), вантгоффит ($3Na_2SO_4 \cdot MgSO_4$), левеит ($Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2{,}5H_2O$). Некоторые из этих солей (глазерит, шенит, сульфат калия, лангбейнит) могут быть использованы в качестве бесхлорных калийно-магниевых удобрений и выяснение условий их получения при переработке природных солей является необходимым.

Многие из двойных солей, образующихся в данной системе, встречаются в калийных отложениях южного Приуралья и Прикарпатья и изучение условий их кристаллизации имеет значение для познания их генезиса. Особый интерес представляют твердые растворы глазеритового типа, образующиеся в исследуемой системе. Они могут быть использованы непосредственно в качестве сернокислых калийных удобрений и для получения сульфатов калия и натрия.

Экспериментальная часть

При исследовании данной системы производилось определение растворимости солей, а также плотности и вязкости насыщенных растворов. Твердые фазы исследовались химическим, микроскопическим, кристаллооптическим, рентгенографическим методами. Состав твердых фаз, образующихся в системе, определялся графически по методу «остатков» и химическим анализом кристаллов, полученных методом изотермического испарения. Химический анализ твердых и жидких фаз производился весовым методом, при этом определялись ионы калия, магния и SO_4''. Изучению четверной системы предшествовало исследование входящих в нее тройных систем: $K_2SO_4—Na_2SO_4—H_2O$, $K_2SO_4—MgSO_4—H_2O$, $Na_2SO_4 — MgSO_4 — H_2O$.

Тройная система $K_2SO_4—Na_2SO_4—H_2O$

Изучение растворимости в этой системе представляет особый интерес, т. к., начиная с $+1{,}8°$, в ней образуется двойной сульфат калия и натрия переменного состава. Последний встречается в природе в виде естественного минерала глазерита. Как показали агрохимические испытания, глазерит является ценным бесхлорным калийным удобрением для многих сельскохозяйственных культур и в особенности — технических. Кроме того он может быть использован для получения сульфатов калия и натрия. Природа и состав глазерита изучались многими исследователями. Переменность состава глазерита вызывала противоречивые толкования его природы. Одни исследователи (Розе, Гладстон, Пенни, Сальштром и Смит, Ретгерс, Типль и др.), считали глазерит определенным химическим соединением, но указывали на различный состав глазерита от 1,3 : 1 до 5 : 1 $K_2SO_4 : Na_2SO_4$. Другие—(Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный, Наккен, Окада, Д'Анс, Е. Корнек и И. Кромбах, О. К. Янатьева, Н. К. Падо и др.) считают определенным химическим соединением глазерит состава $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$, последний образует ограниченный ряд твердых растворов с сульфатом натрия. Немногочисленная группа исследователей (Скаччи, Рамельсберг, Вырубов) предполага-

ет образование твердых растворов между сульфатами калия и натрия. Хилми предлагает рассматривать глазерит состава $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ как составную часть серии твердых растворов. При исследовании растворимости в системе K_2SO_4 — — Na_2SO_4 — H_2O при температурах выше, чем 40° были получены кристаллы глазерита с большим, чем 3 : 1 отношением сульфатов калия и натрия. Так О. К. Янатьевой при 55° в системе была получена новая твердая фаза с отношением $K_2SO_4 : Na_2SO_4$ 3,51 : 1, а Л. С. Иткиной и В. Ф. Коховой при 150° указывалось наличие глазерита с соотношением этих сульфатов 3,3 : 1.

Однако, Н. К. Падо, изучившей систему при 90°, 105°, 120°, никаких изменений в составе глазерита (в смысле увеличения содержания сульфата калия) не было обнаружено. Анализ литературных данных привел к заключению, что если до температуры 40° в системе кристаллизуется глазерит состава $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$, образующий твердые растворы с сульфатом натрия, то вопрос о природе глазерита, образующегося в системе в интервале температур от 40 до 150°, еще окончательно нерешен. Важно также знать при какой температуре из раствора кристаллизуется глазерит с большим содержанием сульфата калия, чем 3 : 1 и каковы условия его образования? Возможность получения твердой фазы, более богатой сульфатом калия, имеет значение для использования ее в качестве бесхлорного калийного удобрения.

При 15° растворимость в системе изучал Окада, но состав твердых фаз им определялся лишь графически.

Нами изучена система при этой температуре детально. Твердые фазы изучались рентгенографическим, термографическим и кристаллооптическим методами. Полученная изотерма растворимости состоит из трех ветвей, отвечающих кристаллизации сульфата калия, твердого раствора глазеритового типа и мирабилита.

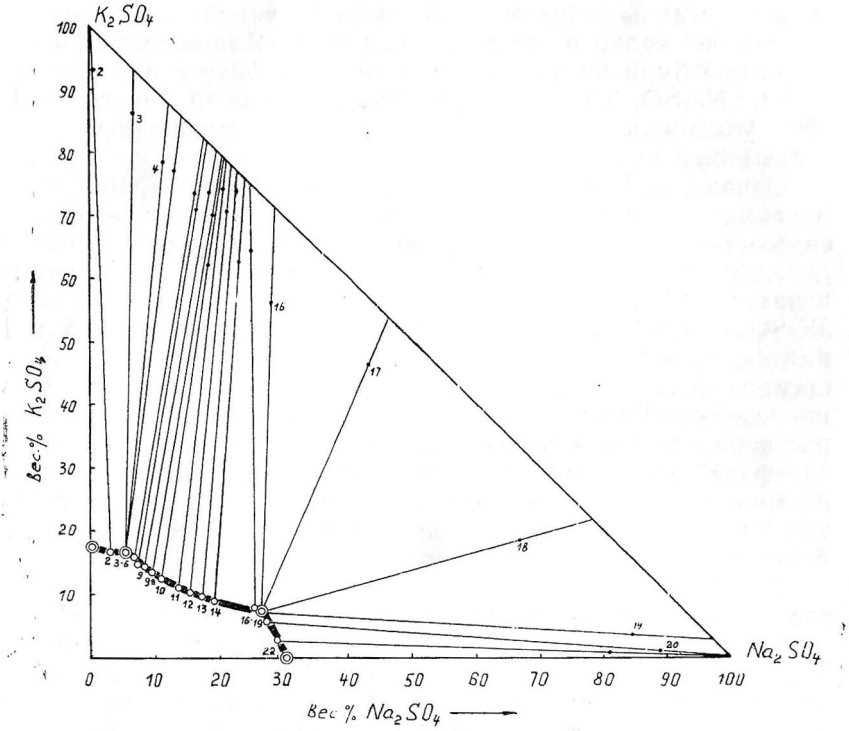
Исследование с помощью метода «остатков» показало, что глазерит состава $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ образует при 15° ограниченный ряд твердых растворов с сульфатом натрия от крайнего значения $K_2SO_4 : Na_2SO_4 = 3$ до 2,07.

Кристаллы глазерита и образуемые им твердые растворы были получены путем изотермического испарения раствора, тщательно отделены от маточника и исследованы кристаллооптическим, термографическим и рентгенографическим методами.

Форма кристаллов глазерита варьирует от усеченных бипирамид и гексагональных призм, до тонких гексагональных пластинок.

Анализ рентгенограмм глазеритовых твердых растворов и исходных солей позволяет считать глазерит состава $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ определенным химическим соединением,

имеющим кристаллическую решетку, отличную от решетки исходных солей. Рентгенограммы образцов 2,85 $K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ и 2,07 $K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ почти аналогичны рентгенограмме глазерита состава $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$. Наблюдается



Фиг. 1. Диаграмма растворимости тройной системы K_2SO_4—Na_2SO_4—H_2O при 75° С.

лишь уменьшение интенсивности сильных линий, значительного изменения синусов отражающих углов не замечено. Следует рассматривать твердые фазы состава 2,85 $K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ и 2,07 $K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$, как твердые растворы глазерита с сульфатом натрия.

В тройной водной системе из сульфатов калия и натрия при 75° В. Блесдалем, А. А. Типлем, Е. Корнеком и К. Кромбахом ранее были определены только составы растворов, насыщенных относительно сульфата калия и глазерита, и сульфата натрия и глазерита, но данные этих исследований не согласуются друг с другом, особенно для узловой точки состава K_2SO_4 + глазерит. Твердые фазы ими не исследовались. Они полагали, что во всех случаях в равновесии с сульфатом калия находится глазерит состава $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$.

В результате изучения растворимости солей в данной системе при 75° нами установлено, что изотерма растворимости (фиг. 1) состоит из трех ветвей, отвечающих кристаллизации сульфата калия, глазеритового твердого раствора и сульфата натрия. Сульфат калия кристаллизуется из раствора, содержащего сульфата натрия не более 5,39%.

При этом выяснено, что глазерит при этой температуре образует в системе ограниченный ряд твердых растворов не только с сульфатом натрия, но и с сульфатом калия. Граница твердого раствора с сульфатом калия отвечает отношению $K_2SO_4 : Na_2SO_4 = 3,73 : 1$, а предел насыщения сульфатом натрия равен отношению $K_2SO_4 : Na_2SO_4 = 2,48 : 1$.

При наблюдении под микроскопом кристаллы твердого раствора глазерита с сульфатом калия по внешнему виду не отличаются от глазерита обычного состава. Характер рентгенограмм глазерита и его твердых растворов с сульфатами калия и натрия сходен.

В связи с тем, что данные Блесдаля, Типля, Корнека и Кромбаха о составе раствора насыщенного K_2SO_4 и глазеритом не совпадают, нами особенно тщательно исследовался этот участок изотермы растворимости. Получен следующий состав раствора: K_2SO_4 — 16,6%, Na_2SO_4 — 5,39%. Данные хорошо совпадают с таковыми Корнека и Кромбаха. При нанесении данных Блесдаля на полученную нами изотерму растворимости они попадают на ветвь глазерита, а из раствора такого состава кристаллизуется гомогенная фаза, а не смесь кристаллов сульфата калия и глазерита. Одновременно с сульфатом калия находится в равновесии не глазерит состава $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$, а твердый раствор его с сульфатом калия состава $3,73K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$.

Сопоставление результатов изучения системы K_2SO_4 — — Na_2SO_4 — H_2O при 15 и 75° с литературными данными для других температур показало, что в системе в широком интервале температур кристаллизуется двойной сульфат калия и натрия переменного состава. При температурах, не превышающих 40°, максимальное отношение $K_2SO_4 : Na_2SO_4$ не превышает 3 : 1. Это состав определенного химического соединения — глазерита. Глазерит образует твердые растворы с исходными компонентами, но сульфат калия он растворяет только при более высоких температурах (выше 40°).

Тройная система K_2SO_4—$MgSO_4$—H_2O

Растворимость в системе K_2SO_4 — $MgSO_4$ — H_2O исследована ранее в широком температурном интервале. На основании имеющихся литературных данных, сначала Д'Ансом, потом А. Бенратом и А. Зихельшмидтом, Е. И. Лукьяновой с сотрудниками построена политерма растворимости системы.

При 15° система не исследовалась. Полученная нами изотерма растворимости состоит из трех ветвей, отвечающих кристаллизации сульфата калия, шенита и эпсомита. Ветви изотермы растворимости пересекаются в двух узловых точках, одна из которых является переходной, другая — эвтонической. Раствор, соответствующий переходной точке, насыщен относительно сульфата калия и шенита и имеет состав K_2SO_4 = = 9,68%, $MgSO_4$ = 11,65%. Раствор состава K_2SO_4 = 5,9%, $MgSO_4$ = 23,82% отвечает эвтонической точке шенит + эпсомит. Растворимость сульфата калия от прибавления сульфата магния незначительно возрастает, тогда как растворимость сульфата магния незначительно понижается.

При 75° эта система изучалась А. Бенратом и А. Зихельшмидтом (1931 г.), Е. И. Лукьяновой (1956 г.). Нами определены только составы растворов, соответствующих узловым точкам состава K_2SO_4 + леонит, леонит + лангбейнит и лангбейнит + кизерит с одновременным исследованием твердых фаз различными методами физико-химического анализа. На основании полученных нами результатов исследования выяснено, что данные Д'Анса по совместной растворимости сульфатов калия и магния ошибочны. В частности, он указывает, что растворимость сульфата магния в присутствии сульфата калия увеличивается, максимум повышения растворимости лежит при низких температурах, тогда как на политермической диаграмме, построенной нами, кривая растворимости сульфата магния в чистой воде лежит выше кривой совместной растворимости сульфатов во всем исследованном температурном интервале от 0° до 100°С. Максимум понижения растворимости сульфата магния находится в интервале температур от 70 до 100°.

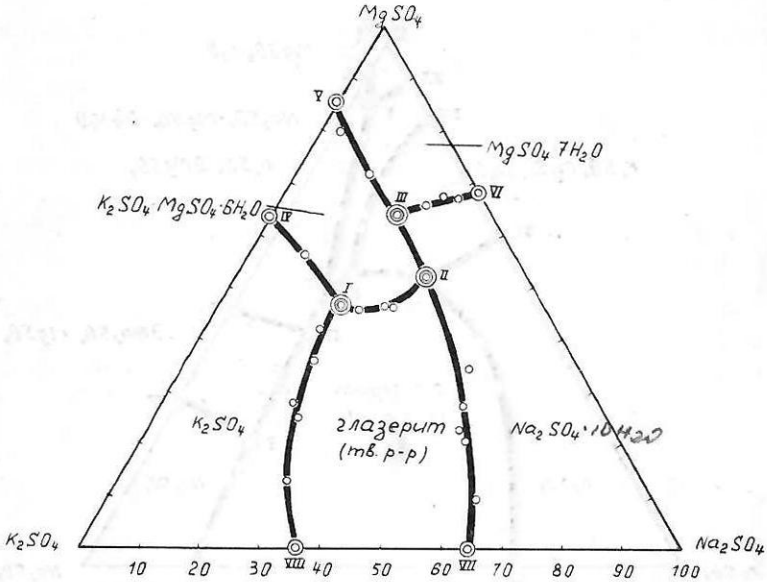
Тройная система Na_2SO_4—$MgSO_4$—H_2O

При 15° растворимость в этой системе изучалась А. Бенратом. Отдельные определения сделаны А. Д. Пельшем. Полученная нами изотерма растворимости очень проста. Она состоит из 2-х ветвей, пересекающихся в эвтонической точке состава. Одна из ветвей изотермы растворимости отвечает кристаллизации мирабилита, вторая — эпсомита. Состав эвтонического раствора 10,87% Na_2SO_4 и 20,31% $MgSO_4$.

При 74,6° система Na_2SO_4 — $MgSO_4$ — H_2O была исследована В. Шредером. Нами при 75° определены только составы растворов, отвечающих узловым точкам: Na_2SO_4 + вантгоффит (Na_2SO_4 23,76%, $MgSO_4$ 9,40%), вантгоффит + левеит (8,97% Na_2SO_4, 15,89% $MgSO_4$) и левеит + кизерит (2,46% Na_2SO_4, 37,38% $MgSO_4$). Следует отметить, что равновесия в системе устанавливаются очень медленно и имеет место образование метастабильного астраханита.

Четверная система K_2SO_4—Na_2SO_4—$MgSO_4$—H_2O

Растворимость в четверной системе K_2SO_4—Na_2SO_4—$MgSO_4$—H_2O при 15 и 75°С определена нами впервые. Диаграмма растворимости при 15° имеет пять полей кристаллизации твердых фаз: сульфата калия, шенита, твердых растворов глазеритового типа, мирабилита и эпсомита (фиг. 2).

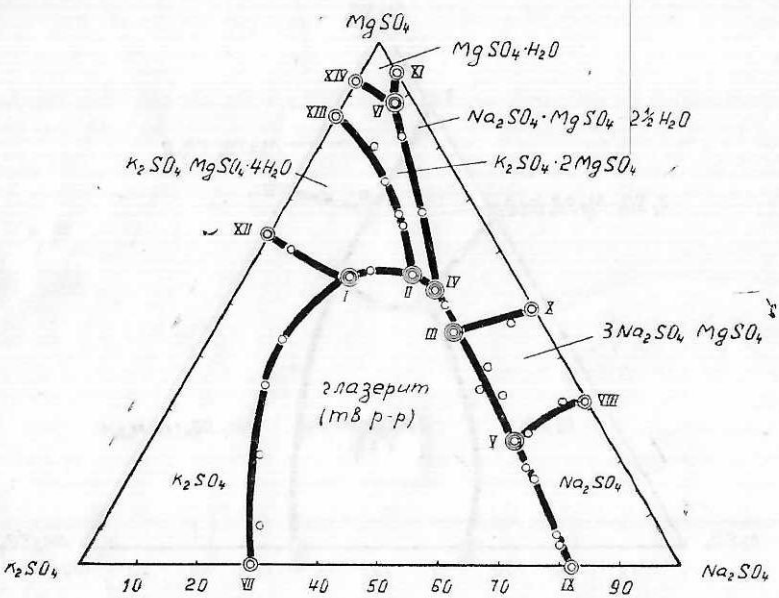


Фиг. 2. Диаграмма растворимости четверной системы K_2SO_4—Na_2SO_4—$MgSO_4$—H_2O при 15°.

Большую часть площади диаграммы растворимости занимают поля кристаллизации глазеритовых твердых растворов, мирабилита и сульфата калия и наименьшую — поле эпсомита.

При 75° диаграмма растворимости системы (фиг. 3) имеет восемь полей кристаллизации: сульфата калия, тенардита, кизерита, твердых растворов глазеритового типа, леонита, лангбейнита, вантгоффита и левеита. При этой температуре, так же как и при 15°, наибольшее поле на диаграмме соответствует кристаллизации твердых растворов глазеритового типа. Сопоставление результатов, полученных нами при изучении системы K_2SO_4—Na_2SO_4—$MgSO_4$—H_2O при 15 и 75° с литературными данными по растворимости в системе при других температурах показало, что поле глазеритовых твердых растворов до 35° увеличивается за счет сдвига его в сторону поля суль-

фата натрия. Глазеритовый твердый раствор до 35° богаче сульфатом натрия. При температурах выше 35° увеличение поля глазерита идет за счет уменьшения поля сульфата калия. Следует отметить, что с увеличением температуры поле кристаллизации глазеритовых твердых растворов в системе увеличивается. Можно ожидать, что при более высоких температурах будет иметь место увеличение поля кристаллизации



Фиг. 3. Диаграмма растворимости четверной системы K_2SO_4—Na_2SO_4—$MgSO_4$—H_2O при 75°.

твердых растворов глазерита с сульфатом калия. В связи с этим, данные Д'Анса по растворимости в системе K_2SO_4—Na_2SO_4—$MgSO_4$—H_2O при 90° вызывают у нас сомнения. Поле кристаллизации глазерита на диаграмме растворимости, полученной Д'Ансом, слишком мало. Поле кристаллизации лангбейнита в этой системе при 75° представлено на диаграмме узкой полоской, вклинивающейся между полями леонита и левеита. А. А. Ивановым и М. С. Коробцовой указывалось на редкое сочетание в природе лангбейнита с глазеритом и исключительно редкое — лангбейнита с леонитом. Полученные нами данные подтверждают возможность таких парагенезов солей. Шенит образуется в системе довольно легко в широком температурном интервале от —3 до 47°. Переход шенита в леонит происходит при 38° (при насыще-

нии сульфатом магния и астраханитом), при 39° (при насыщении астраханитом и глазеритом), при 47° (при насыщении сульфатом калия и глазеритом). Поле леонита с повышением температуры уменьшается, а растворимость его увеличивается. Астраханит в данной системе существует в интервале температуры от 20° до 70°. Поле кристаллизации левеита с повышением температуры уменьшается, а поле кристаллизации вантгоффита увеличивается.

Выводы

1. Изучены солевые равновесия в четверной водной системе из сульфатов калия, натрия и магния при 15 и 75°С. Твердые фазы, кристаллизующиеся в системе, изучались химическим, термографическим, рентгенографическим и кристаллооптическим методами. Изучена растворимость солей в тройных системах: K_2SO_4—Na_2SO_4—H_2O, K_2SO_4—$MgSO_4$—H_2O, Na_2SO_4—$MgSO_4$—H_2O при 15°С. В системе K_2SO_4—$MgSO_4$—H_2O, кроме растворимости были определены вязкость и плотность насыщенных растворов. При 75° подробно исследовалась лишь тройная система K_2SO_4—Na_2SO_4—H_2O, представляющая интерес с точки зрения образования глазерита более богатого сульфатом калия. Определены составы растворов, отвечающих узловым точкам и изучены твердые фазы, образующиеся в системах: K_2SO_4—$MgSO_4$—H_2O и Na_2SO_4—$MgSO_4$—H_2O.

2. При изучении тройной системы K_2SO_4—Na_2SO_4—H_2O при 15° и 75° установлено, что в системе кристаллизуется определенное химическое соединение—глазерит ($3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$), который образует при 75° твердые растворы не только с сульфатом натрия, но и с сульфатом калия. При 15° глазерит образует твердые растворы только с сульфатом натрия. Границы твердого раствора глазеритового типа лежат в пределах отношения $K_2SO_4 : Na_2SO_4$ от 3 : 1 до 2,07 : 1. С повышением температуры глазерит образует твердые растворы с сульфатом натрия и с сульфатом калия. При 75° границы двустороннего твердого раствора лежат в пределах отношений $K_2SO_4 : Na_2SO_4$ от 3,73 : 1 до 2,48 : 1.

3. При исследовании тройной системы K_2SO_4—$MgSO_4$—H_2O при 15° и 75°С установлено, что растворимость сульфата магния в присутствии сульфата калия уменьшается.

Растворимость сульфата калия в присутствии сульфата магния повышается в интервале температуры от 0° до 47—48°. Выше 50° наблюдается понижение его растворимости и при 100°, растворимость сульфата калия приближается к растворимости его в чистой воде; изотермы вязкости и удельного веса вполне согласуются с данными по растворимости. На кривых этих свойств наблюдаются три ветви, соответствующие

кристаллизации сульфата калия, шенита и эпсомита. Выводы Д"Анса относительно повышения растворимости сульфата магния в системе при низких температурах (от 0° до 50°) являются ошибочными, т. к. нами определенно установлено, что растворимость сульфата магния в системе меньше, чем его растворимость в чистой воде.

4. Данные, полученные при ~~растворении~~ изучении солевых равновесий в системе K_2SO_4—Na_2SO_4—$MgSO_4$—H_2O при 15° и 75° и сопоставление их с результатами исследований при других температурах (от 0° до 100°), позволили установить области кристаллизации как сульфатов калия, магния и натрия, так и двойных солей: глазерита ($3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$) и твердых растворов глазеритового типа, лангбейнита ($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$), шенита ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$), леонита ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$), левеита ($Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$), вантгоффита ($3Na_2SO_4 \cdot MgSO_4$).

5. В системе при 75° обнаружено образование твердых растворов глазеритового типа более богатых сульфатом калия. Область кристаллизации этих твердых растворов занимает значительную площадь на диаграмме растворимости четверной системы. Поле кристаллизации их увеличивается с повышением температуры вначале (до 35°) за счет уменьшения поля кристаллизации сульфата натрия, а затем (выше 35°) за счет уменьшения поля сульфата калия. Твердые растворы, богатые сульфатом калия, представляют значительный интерес в качестве нового вида бесхлорного калийного удобрения. Возможность получения подобных растворов глазеритового типа следует иметь ввиду при переработке калийных солей новых месторождений Приуралья.

По теме диссертации автором опубликованы следующие работы:

1. Н. П. АНДРОНОВА. Растворимость и состав твердых фаз в системе K_2SO_4—Na_2SO_4—H_2O при 75°С.

Труды Ярославского сельскохозяйственного института, том IV, Ярославль, 1957 г.

2. Н. П. АНДРОНОВА, И. Н. ЛЕПЕШКОВ. Изотерма растворимости системы K_2SO_4—Na_2SO_4—$MgSO_4$—H_2O при 75°С.

Журнал Неорганической химии АН СССР, том III, № 9, 1958 г.

3. Н. П. АНДРОНОВА. Исследование растворимости системы K_2SO_4—Na_2SO_4—$MgSO_4$—H_2O при 15°С.

Ученые записки Ярославского гос. пединститута им. К. Д. Ушинского вып. XXIV (XXXIX), естествознание, география, Ярославль, 1958 г.

Сдано в набор 12/V—1961 г. Подписано в печать 12/V—1961 г.
Формат бумаги 60×92 1/16. Объем 1 п. л. АК 01927. Тираж 150 экз.
Заказ № 488.

Полиграфический комбинат Ярославского Совета народного хозяйства,
г. Ярославль, ул. Свободы, 97.