

L. WASILEWSKI, L. PISZCZEK

Katedra Elektrochemii Technicznej i Elektrometalurgii

ROZPUSZCZALNOŚĆ SIARCZANU HYDROKSYLOAMINY
W WODNYCH ROZTWORACH KWASU SIARKOWEGO

Wyznaczono rozpuszczalność siarczanu hydroksyloaminy w wodnych roztworach kwasu siarkowego w granicach stężeń 20-50%, w roztworach kwasu siarkowego z dodatkiem 5% kwasu azotowego oraz w wodzie, w zakresie temperatur od -10°C do $+25^{\circ}\text{C}$.

Otrzymane dane mogą być wykorzystane przy opracowywaniu technologicznego procesu bezpośredniego otrzymywania krystalicznego siarczanu hydroksyloaminy drogą katodowej redukcji kwasu azotowego w środowisku kwasu siarkowego.

Ostatnio coraz większego znaczenia nabiera zagadnienie produkcji siarczanu hydroksyloaminy w skali przemysłowej. Siarczan hydroksyloaminy może być otrzymany w wyniku reakcji czysto chemicznych [1] jak też na drodze elektrochemicznej redukcji kwasu azotowego, azotynów i azotanów.

Dotychczasowe prace [2] nad syntezą siarczanu hydroksyloaminy na drodze elektroredukcji dotyczyły warunków laboratoryjnych i nie podawały rozwiązań technologicznych procesu w skali przemysłowej.

Technologiczne warunki otrzymywania krystalicznego siarczanu hydroksyloaminy metodą ciągłą zostały opracowane w Katedrze Elektrochemii Technicznej i Elektrometalurgii Politechniki Śląskiej w Gliwicach [3]. Wg opracowanej metody bezpośrednio w procesie elektroredukcji otrzymuje się kwaśny roztwór siarczanu hydroksyloaminy, który poza kwasem siarkowym i niewielką zawartością kwasu azotowego nie zawiera żadnych innych zanieczyszczeń może być wykorzystany do wielu celów bez dalszej przeróbki lub poddany krystalizacji.

Duża rozpuszczalność siarczanu hydroksyloaminy w roztworach wodnych oraz nietrwałość w obecności substancji utleniających w wyższych temperaturach utrudniają technologiczne rozwiązanie zagadnienia otrzymywania krystalicznego siarczanu hydroksyloaminy w ciągłym procesie produkcyjnym. Stabilność układu: NH_2OH [1] 2 H_2SO_4 H_2SO_4 , HNO_3 , H_2O jest uzależniona w głównej mierze od zawartości kwasu azotowego i temperatury. W związku z tym w czasie odparowywania może nastąpić przekroczenie granicznego stężenia kwasu azotowego i zapoczątkowanie gwałtownego rozkładu siarczanu hydroksyloaminy.

Schłodzenie katolitu do temperatury warunkującej wykrystalizowanie znacznej ilości produktu umożliwiłoby uniknięcie odparowywania. Ze względu jednak na ograniczenie zakresu obniżenia temperatury związane zarówno z punktem krzepnięcia roztworu jak i trudnościami technicznymi celowość stosowania krystalizacji bez odparowywania jest uzależniona od zmian rozpuszczalności siarczanu hydroksyloaminy z obniżeniem temperatury.

Celem niniejszej pracy jest zbadanie rozpuszczalności siarczanu hydroksyloaminy w wodnych roztworach kwasu siarkowego, z dodatkiem 5% HNO_3 i w wodzie, w zakresie temperatur od -10 do $+25^\circ\text{C}$.

Zakres i metodyka badań

W badaniach uwzględniono następujące środowiska:

- 1) 20% H_2SO_4
- 2) 25% H_2SO_4
- 3) 30% H_2SO_4
- 4) 35% H_2SO_4
- 5) 40% H_2SO_4
- 6) 45% H_2SO_4
- 7) 50% H_2SO_4
- 8) 30% H_2SO_4 z dodatkiem 5% HNO_3
- 9) 50% H_2SO_4 z dodatkiem 5% HNO_3
- 10) H_2O

Stosowano chemiczne czyste kwasy: siarkowy i azotowy oraz wodę destylowaną. Badania przeprowadzono w zakresie temperatur od -10°C do $+25^{\circ}\text{C}$; pomiary wykonywano co 5°C .

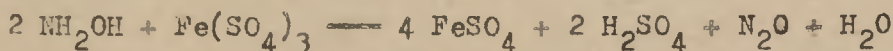
Badania rozpuszczalności polegały na:

- 1) przygotowaniu nasyconego roztworu w danej temperaturze,
- 2) analitycznym oznaczaniu zawartości siarczanu hydroksyloaminy w badanym roztworze.

Roztwory przygotowywano w kolbach w objętości 200 ml, do których wprowadzono około 50 g krystalicznego siarczanu hydroksyloaminy i 50 ml oddzielnie przygotowanego rozpuszczalnika. Kolbki umieszczano w termostacie. Kontrolowano zarówno temperaturę kąpieli w termostacie jak i temperaturę badanego roztworu. W celu szybszego wyrównania temperatury i stężenia roztworu, kolbki co pewien czas wstrząsano.

Ustalenie czasu niezbędnego do osiągnięcia stanu równowagi termodynamicznej wymagało wstępnych prób. Stwierdzono, że siarczan hydroksyloaminy nie tworzy roztworów przechłodzonych i stan równowagi ustala się dość szybko. Przy podwyższeniu lub obniżeniu temperatury o 5°C powtarzalne, w granicach błędu pomiaru, wyniki analiz dwóch kolejnych próbek, pobranych w odstępie $1/2$ godz., otrzymuje się już po upływie 2 godz. W procesie chłodzenia ustalenie się stanu równowagi można było rozpoznać również obserwując klarowność roztworu.

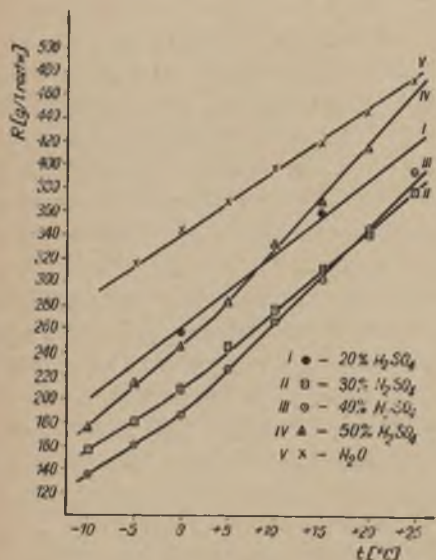
Po osiągnięciu stanu równowagi pobierano pipetą z nad osadu 1 ml klarownego roztworu i oznaczano w nim zawartość siarczanu hydroksyloaminy. W celu uzyskania całkowitej pewności, że stan równowagi został osiągnięty, pomiary wykonywano dwukrotnie po $1/2$ godzinnym odstępie czasu. Zawartość siarczanu hydroksyloaminy w pobranej próbce oznaczano metodą Raschig'a [4], polegającą na redukcji żelaza trójwartościowego w kwaśnym roztworze na gorąco w/g równania:



Powstałą sól żelazawą miareczkuje się roztworem nadmanganianu.

Dyskusja wyników i wnioski

Przebieg krzywych (rys. 1) wskazuje na znaczny wzrost rozpuszczalności siarczanu hydroksyloaminy w miarę wzrostu temperatury. W zakresie temperatur $0^{\circ} - 25^{\circ}\text{C}$



Rys. 1. Zależność rozpuszczalności siarczanu hydroksyloaminy w roztworach kwasu siarkowego i w wodzie od temperatury.

zależność rozpuszczalności siarczanu hydroksyloaminy od temperatury ma charakter wyraźnie prostoliniowy niezależnie od stężenia kwasu siarkowego w rozpuszczalniku. Pewne odchylenia od zależności prostoliniowej wykazują punkty dla temperatury -5° i -10°C rozpuszczalność jest nieco większa. Rozpuszczalność siarczanu hydroksyloaminy rośnie ze wzrostem temperatury we wszystkich badanych środowiskach, lecz kąty nachylenia krzywych w stosunku do osi odciętych (rys. 1) są różne w zależności od stężenia kwasu siarkowego w rozpuszczalniku.

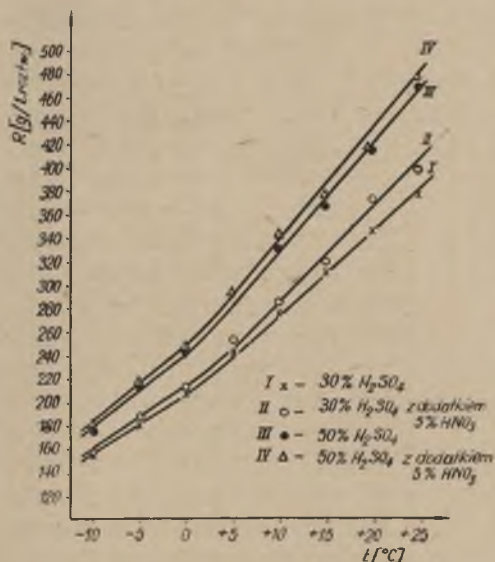
Ze wzrostem stężenia kwasu siarkowego kąt nachylenia krzywej rośnie w sposób następujący:

H_2O	-	około 33°
20% H_2SO_4	-	" 38°
30% H_2SO_4	-	" 41°
40% H_2SO_4	-	" 47°
50% H_2SO_4	-	" 49°

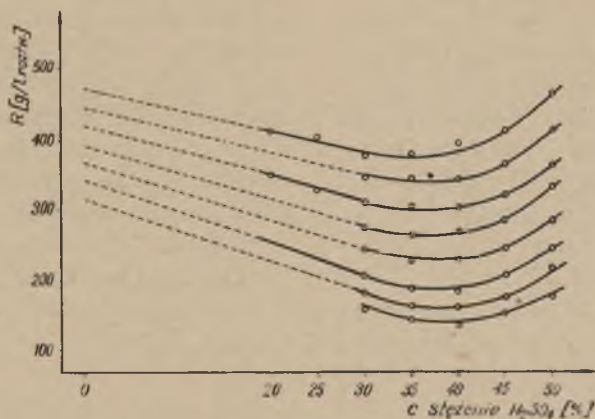
Dodatek 5% HNO_3 do 30% i 50% roztworu kwasu siarkowego nie wpływa decydująco na rozpuszczalność siarczanu hydroksyloaminy (rys.2). W przypadku 30% roztworu kwasu

siarkowego wpływ ten zaznacza się wyraźniej niż dla 50% roztworu. Dla wszystkich badanych temperatur rozpuszczalność siarczanu hydroksyloaminy w 30% roztworze kwasu siarkowego zawierającym 5% HNO_3 jest nieco większa.

Na rys.3 przedstawiono zależność rozpuszczalności siarczanu hydroksyloaminy od stężenia kwasu siarkowego w rozpuszczalniku. Najwyższą rozpuszczalność wykazuje siarczan hydroksyloaminy w czystej wodzie. Początkowo ze wzrostem stężenia wspólnego jonu SO_4^{2-} , w obszarze stężeń 20% - 35% H_2SO_4 , rozpuszczalność siarczanu hydroksyloaminy maleje.



Rys.2. Porównawcze zestawienie krzywych rozpuszczalności siarczanu hydroksyloaminy dla roztworów H_2SO_4 oraz roztworów H_2SO_4 z dodatkiem 5% HNO_3 .



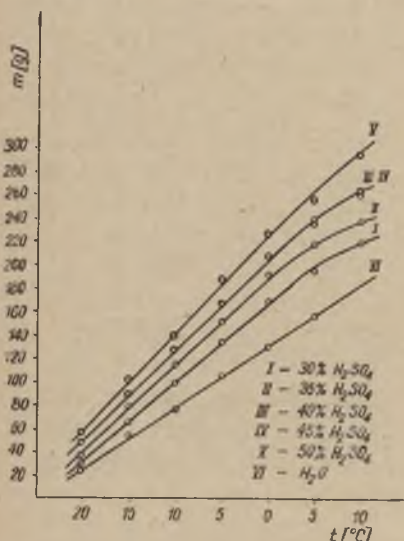
Rys.3. Zależność rozpuszczalności siarczanu hydroksyloaminy w roztworze H_2SO_4 od stężenia rozpuszczalnika.

Następnie krzywe wykazują minimum leżące w zakresie stężeń 35%–40% H_2SO_4 i przy dalszym wzroście stężenia do 50% H_2SO_4 rozpuszczalność znowu wyraźnie wzrasta. Wzrost rozpuszczalności siarczanu hydroksyloaminy ze wzrostem stężenia kwasu siarkowego może być spowodowany tworzeniem kwaśnego siarczanu hydroksyloaminy.

Analizując otrzymane dane z punktu widzenia zagadnienia krystalizacji należy sądzić, że w elektrochemicznym procesie otrzymywania krystalicznego siarczanu hydroksyloaminy można uniknąć odparowywania roztworu. Zmniejszenie rozpuszczalności produktu z obniżeniem temperatury

jest wystarczająco duże i pozwala na wydzielenie znacznej ilości krystalicznego siarczanu hydroksyloaminy. Na podstawie otrzymanych wyników obliczono, że obniżenie temperatury roztworów nasyconych w temperaturze $+25^\circ C$ do temperatury $+20, +15, +10, +5, 0, -5, -10^\circ C$, pozwoli na wydzielenie krystalicznego siarczanu hydroksyloaminy w ilościach podanych w tabl. 2 i na rys. 4, wyrażonych w g/l roztworu. W przypadku np. 30% kwasu siarkowego obniżenie temperatury nasyconego roztworu z $25^\circ C$ do $-10^\circ C$

pozwole na wydzielenie około 217 siarczanu hydroksyloaminy z 1 l roztworu; dla 50% H_2SO_4 ilość ta wynosi około 293 g. Z punktu widzenia krystalizacji ko-



Rys. 4. Ilość krystalicznego siarczanu hydroksyloaminy otrzymana drogą schłodzenia 1 l nasyconego roztworu w temperaturze $25^\circ C$ w zależności od temperatury schłodzenia

rzystniejsze byłoby prowadzenie elektroredukcji HNO_3 w bardziej stężonych roztworach H_2SO_4 (50%).

Tablica 1

Rozpuszczalność siarczanu hydroksyloaminy
w g/l roztworu w zakresie temperatur
od -10 do +25°C

Lp.	Rozpuszczalnik	-10°C	-5°C	0°C	+5°C	+10°C	+15°C	+20°C	+25°C
I	20% H ₂ SO ₄	-	-	258	-	-	349	-	411
II	25% H ₂ SO ₄	-	-	233	-	-	330	-	401
III	30% H ₂ SO ₄	158	181	207	244	276	310	345	375
IV	35% H ₂ SO ₄	145	163	189	228	265	301	345	380
V	40% H ₂ SO ₄	136	161	187	228	267	302	341	394
VI	45% H ₂ SO ₄	150	173	204	245	283	318	364	410
VII	50% H ₂ SO ₄	176	215	243	282	331	366	413	469
VIII	30% H ₂ SO ₄ z dodatkiem 5% HNO ₃	158	189	213	253	285	319	373	393
IX	50% H ₂ SO ₄ z dodatkiem 5% HNO ₃	181	218	246	294	342	376	415	475
X	H ₂ O	- ^{x)}	315	343	368	396	417	445	472

^{x)} roztwór zamarzi.

Tablica 2

Ilość krystalicznego siarczanu hydroksyloaminy w gramach
otrzymana drogą schłodzenia 1 l nasyconego roztworu
z temperatury 25°C do temperatury
+20, +15, +10, +5, 0, -5, -10°C

Lp.	Rozpuszczalnik	+20°C	+15°C	+10°C	+5°C	0	-5°C	-10°C
I	20% H ₂ SO ₄	-	62	-	-	153	-	-
II	25% H ₂ SO ₄	-	71	-	-	178	-	-
III	30% H ₂ SO ₄	30	65	99	131	168	194	217
IV	35% H ₂ SO ₄	35	79	115	152	191	217	235
V	40% H ₂ SO ₄	53	92	127	166	207	233	258
VI	45% H ₂ SO ₄	46	92	127	165	206	237	260
VII	50% H ₂ SO ₄	56	103	138	187	226	254	293
VIII	30% H ₂ SO ₄ z dodatkiem 5% HNO ₃	20	74	108	140	180	204	235
IX	50% H ₂ SO ₄ z dodatkiem 5% HNO ₃	60	99	133	181	229	257	294
X	H ₂ O	27	55	76	104	129	157	-

LITERATURA

1. W.Mazgaj, Technologia Związków Azotowych, t.II, str. 643, Warszawa, 1956 r.
2. W.G. Chomiakow, M. Ja. Fjoszin, Chim. Prom., 6, 335 (1958)
3. L.Wasilewski, K.Kozioł, A.Korczyński, zgł. pat., 87627, 2.10.1957.
4. S.Struszyński, Analiza Ilościowa i Techniczna, t.II, str.718, Warszawa, 1954 r.

Резюме

Растворимость сульфата гидроксильямина в водных растворах серной кислоты

Определено растворимость $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$ в водных растворах серной кислоты в области концентрации 20—50%, в растворах серной кислоты с добавкой 5% HNO_3 и в воде, в интервале температур -10 — $+25^\circ\text{C}$.

Полученные результаты могут быть использованы при осуществлении технологического процесса продукции кристаллического $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$ катодном восстановлением HNO_3 в растворе серной кислоты.

Summary

The Solubility of Hydroksyloamine Sulphate In Aqueous Solutions of Sulphuric Acid

The solubility of hydroksyloamine sulphate was determined in the aqueous solution of sulphuric acid in concentration range of 20% — 50%, in the solution of sulphuric acid with addition of 5% HNO_3 and in the water, at -10° — $+25^\circ\text{C}$.

Obtained results can be utilized by the elaboration of technology of the crystalline hydroksyloamine sulphate direct production by cathodic reduction HNO_3 in the sulphuric acid solution.