

طرح پژوهشی

تهیه هیدروسولفیت سدیم

مجریان :

بهرام بهرامیان - ناصر گودرزی

دانشگاه صنعتی شاهرود

بهمن ۱۳۷۹

گزارش اولیه طرح

فهرست مبداء و اصول و فروع
نظام

مجریان :

بهرام بهرامیان - ناصر گودرزی

بهمن ماه ۱۳۷۹

فهرست مطالب

صفحه	عنوان مطالب
۱	گوگرد و ساختمانهای گوگرد عنصری
۳	گوگرد زنجیری
۴	گوگرد مایع و بخار گوگرد
۵	اکسواسیدها
۶	سولفورو اسید
۹	اسیدهای پروکسو
۱۱	تیوسولفوریک اسید
۱۲	دی تیونو اسید (هیپو یا هیدرو سولفورو اسید)
۱۳	دی تیونیک اسید
۱۴	پلی تیوناتها
۱۶	روشهای سنتز هیدروسولفیت سدیم ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)
۱۷	کاربردهای $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$
۱۸	مراجع مورد استفاده

گوگرد :

گوگرد در طبیعت به مقدار زیاد به صورت عنصر، H_2S و SO_2 در کانیهای معدنی، به صورت سولفید فلزات و به شکل انواع سولفاتها مانند ژپس و انیدریت، $(CaSO_4)$ ، سولفات منیزیم و غیره یافت می شود.

ساختمانهای گوگرد عنصری

روابط ساختمانی گوگرد در هر سه فاز بسیار پیچیده است از این رو ابهام قابل توجهی درباره چند شکلیهای جدید که به صورت مخلوط یا ناخالصند و همچنین نامگذاری آنها وجود دارد. درباره نمونه هایی که به خوبی شناخته شده اند، در زیر بحث می شود.

گوگرد جامد : کلیه شکلیهای گوگرد متبلور شامل حلقه های گوگرد که ممکن است حلقه از ۶، ۸، ۱۰ یا ۱۲ اتم گوگرد تشکیل شده باشد که گوگرد شش حلقه ای، هشت حلقه ای و غیره نامیده می شوند یا زنجیرهایی از اتمهای گوگرد که گوگردهای رشته ای یا زنجیری S_{∞} نامیده می شوند. گوگرد هشت حلقه ای (S_8) . این نوع گوگرد متداولترین شکل آن و دارای سه چند شکلی مهم است :

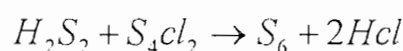
گوگرد راست لوزی ، S_{∞} : که از نظر ترمودینامیکی پایدارترین شکل گوگرد است . به صورت بلورهای بزرگ زرد رنگ و به میزان وسیعی در نواحی آتشفشانی یافت می شود. آنرا می توان از محلول متبلور ساخت. اگرچه بلورهای بدست آمده معمولاً آغشته به حلال هستند.

گوگرد تک شیب ، S : از تبلور کند گوگرد از محلول آمونیم پلی سولفید اتانولی بدست می آید.

گوگرد تک شیب، $S\beta$: گوگرد $S\alpha$ در 368.46k به $S\beta$ تبدیل می شود که فرایندی کند است، گوگرد $S\beta$ از گوگرد مذاب متبلور می شود و این بلورها را می توان برای چندین هفته نگهداری نمود.

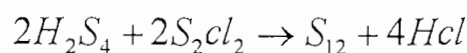
حال پس از بررسی گوگرد هشت حلقه ای و انواع آن به نوع دیگر آن یعنی شش حلقه ای میپردازیم.

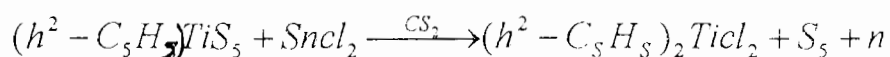
گوگرد شش حلقه ای (S_6): این نوع گوگرد لوزوجهی (Sp) است و از افزایش HCl غلیظ به محلول $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ در 10° - به دست می آید. زنجیرهای پلی تیونات که در ابتدا تشکیل می شوند با تشکیل حلقه بسته به S_6 تبدیل می شوند. استخراج رسوب به وسیله بنزن و تبلور آن، بلورهای نارنجی رنگ S_6 را تولید می کند. S_6 را همچنین می توان از واکنش زیر تهیه نمود :



این جسم به سرعت تجزیه می شود و از نظر شیمیایی بسیار فعالتر از S_8 است. زیرا در S_6 حلقه فشار قابل ملاحظه ای را تحمل می کند. واکنشهای S_6 ممکن است، تحت تأثیر ناخالصی و نور تغییر کند.

سایر گوگردهای حلقه ای: از واکنشهای کنترل شده کلرید گوگرد با سولفاتها یا با $(h^5 - C_2H_2)TiS_5$ ، که شامل زنجیری از ۵ اتم گوگرد است. می توان چند شکلیهایی از گوگرد بدست آورد که از نظر ترمودینامیکی ناپایدارند و دارای حلقه های ۷، ۹، ۱۰ و ۱۲ عضوی از اتم گوگرد هستند. برای مثال :





این نوع گوگردها دارای خواص زیر هستند :

S₇: زرد پر رنگ، نقطه ذوب 39°، در حدود 45° به مایع ویسکوز پلیمر می شوند

S₉: زرد پر رنگ، پایدارتر از S₆

S₁₀: زرد پر رنگ، در بالاتر از 60° به مایع ویسکوز پلیمر می شود

S₁₂: زرد روشن، نقطه ذوب 145°

اگرچه این گوگردهای حلقه ای در 25° ناپایدار و نسبت به نور حساس هستند ولی

می توان آنها را به مدت چند هفته در دمای پایین نگهداشت و بعضی از آنها مانند S₁₂

را می توان چندین ماه نگهداشت.

گوگرد زنجیری: وقتی که گوگرد مذاب را در آب یخ بریزند، نوعی گوگرد که

معمولاً حاوی S₈، به صورت ناخالصی است ولی می توان آنرا به صورت رشته ای طویل

در اثر حرارت دادن S_α در نیتروژن در 300 °C به مدت پنج دقیقه (5.0 min) و از

سرد کردن رشته های نازک در آب یخ بدست آورد. این رشته ها در آب بازتر شده

و چنین به نظر می رسد زنجیرهای مارپیچی از اتمهای گوگرد تشکیل می شود که در

هر مارپیچ 3/5 اتم گوگرد یافت می شود. بر خلاف سایر چند شکلیهای گوگرد، گوگرد

زنجیری در CS₂ نامحلول است و به آرامی به S_α تبدیل می شود.

گوگرد مایع :

خواص گوگرد هشت حلقه ای غیر عادی است؛ سایر گوگردهای حلقه ای نیز در موقع ذوب تحت تأثیر تغییرات مشابهی قرار می گیرند ولی به خوبی مورد مطالعه قرار نگرفته اند. S_8 در هنگام ذوب ابتدا مایع زرد شفاف و سیالی می دهد که به تدریج قهوه ای می شود و در حدود بالاتر از 160° به تدریج ویسکوزیته آن زیاد می شود، در حدود 200° ویسکوزیته به حداکثر می رسد و پس از آن تا نقطه جوش 444.60° ویسکوزیته کم می شود و گوگرد مجدداً به صورت مایع قرمز تیره ای در می آید که نسبتاً سیال است.

بخار گوگرد :

مخلوطه S_2 بخار گوگرد شامل نمونه های S_{11} ، در تعادلی که به دما بستگی دارد، است. در دماهای بالاتر مولکولهای S_2 بیشتر هستند و در بالاتر از حدود $2200^\circ C$ و فشار کمتر از $10^{-7} CM$ گوگرد بیشتر به صورت اتم وجود دارد. از سرد کردن سریع نمونه های S_2 در نیتروژن مایع جامد رنگینی به دست می آید که در بالاتر از 80° ناپایدار و شامل مولکولهای S_2 است. این مولکولهای دو الکترون جفت نشده دارند. نوار جذبی الکترونی S_2 در ناحیه مرئی رنگ آبی تیره بخار گوگرد داغ را توجیه می کند (مرجع ۱).

اکسواسیدها :

گوگرد، سلنیم و تلوریم توانایی تشکیل اکسواسید را دارند. از اکسواسیدهایی که تاکنون تهیه شده اند، مهمترین و متعددترین آنها اکسواسیدهای گوگرد هستند.

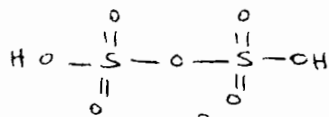
بعضی از این اسیدها تاکنون شناخته نشده اند ولی مانند اکسواسیدهای فسفر فقط به صورت آنیون و یا نمکهایشان یافت می شوند.

در جدول ۱، اکسواسیدهای متعددی از گوگرد بر حسب نوع ساختمانهایشان طبقه بندی شده اند. این طبقه بندی تا حدی اختیاری است، ولی با ترتیبی که این اسیدها را مورد بحث قرار می دهیم، ارتباط دارد.

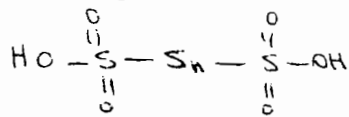
در اکسواسیدهای شناخته شده هیچیک از پیوندهای Te-Te, Se-Se مشابه پیوند S-S

پسورد : اکسواسیدهای گوگرد

نام	فرمول	ساختمان
سولفورو	H_2SO_3	SO_3 (در سولفیتها)
سولفوریک	H_2SO_4	$\begin{array}{c} O \\ \\ O=S-OH \\ \\ OH \end{array}$
تیوسولفوریک	$H_2S_2O_3$	$\begin{array}{c} OH \\ \\ HO-S-S \\ \\ O \end{array}$
دی تیونو	$H_2S_2O_4$	$\begin{array}{c} O \quad O \\ \quad \\ HO-S-S-OH \end{array}$
پیروسولفورو (دی سولفورو)	$H_2S_2O_5$	$\begin{array}{c} O \quad O \\ \quad \\ HO-S-S-OH \\ \\ O \end{array}$
دی تیونیک	$H_2S_2O_6$	$\begin{array}{c} O \quad O \\ \quad \\ HO-S-S-OH \\ \quad \\ O \quad O \end{array}$

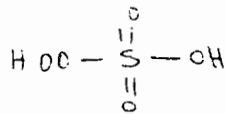


$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ پیروسولفوریک (دی سولفوریک)

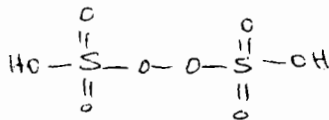


$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ پلی تیونیک

اسیدهای پروکسو



$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$ پروکسو فسولفوریک



$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ پروکسودی سولفوریک

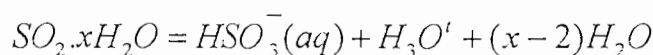
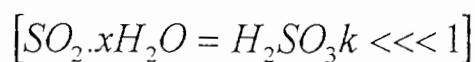
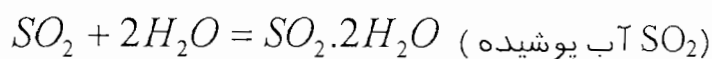
سولفورو اسید :

SO_2 در آب کاملاً محلول است، چنین محلولهایی که دارای خواص اسیدی هستند از مدت‌ها پیش به عنوان محلولهای اسیدسولفورو، H_2SO_3 ، در نظر گرفته می‌شوند. در چنین محلولهای H_2SO_3 وجود داشته باشد، فقط به مقدار خیلی جزیر

است. $\text{H}_2\text{SO}_3 \sim 6\text{H}_2\text{O}$ که ترکیب آب پوشیده نامیده می‌شود در واقع گاز آب

پوشیده $\text{SO}_2 \sim 7\text{H}_2\text{O}$ است. در محلولهای آب SO_2 بهتر است عملیات را به سرعت

زیر نوشت :

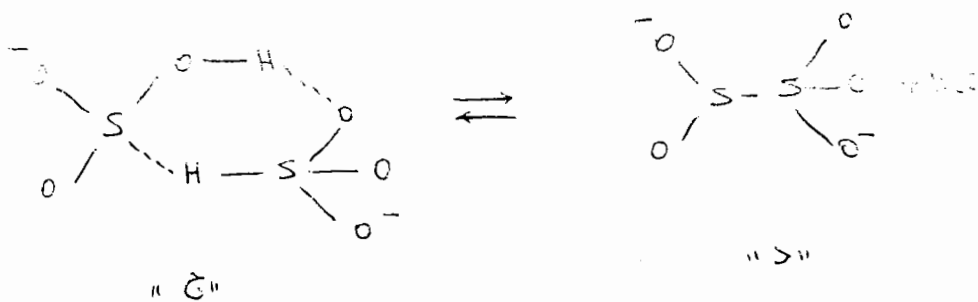
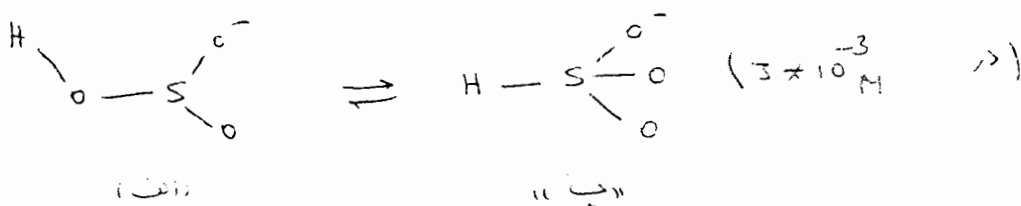


بهتر است که اولین ثابت تفکیک اسید در مورد سولفورو اسید را به صورت زیر نوشت:

$$K_1 = \frac{[\text{HSO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{SO}_2] - [\text{HSO}_3^-] - [\text{SO}_3^{2-}]} = 1.3 * 10^{-2}$$

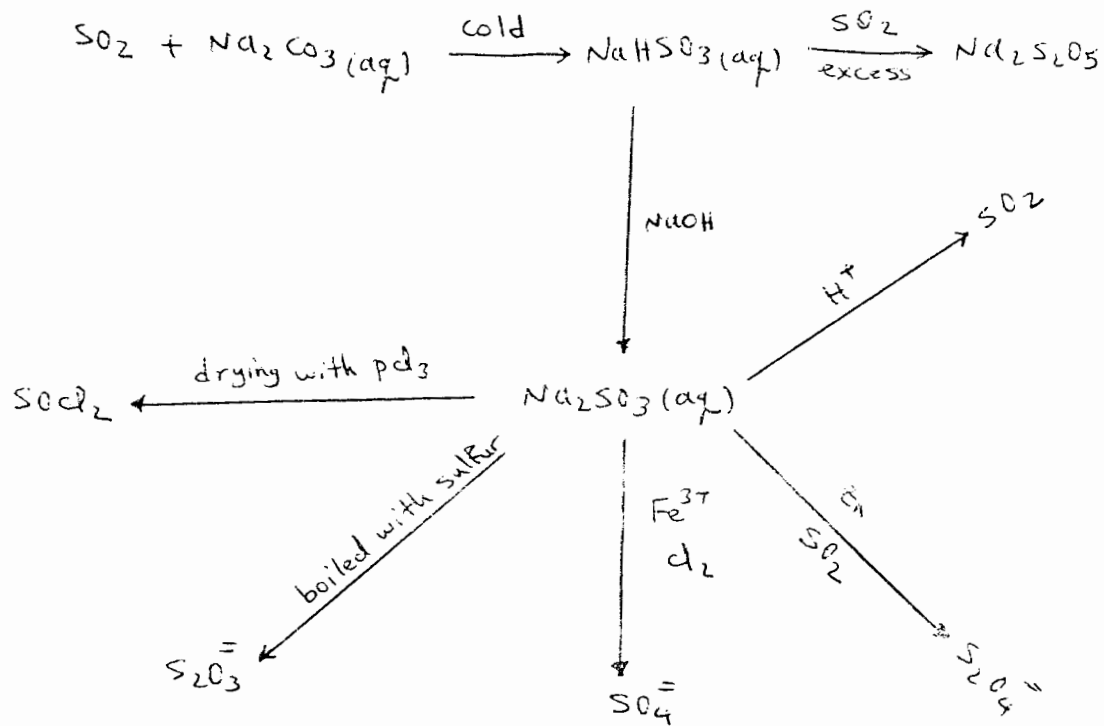
[کل SO_2 حل شده]

اگرچه سولفورو اسید وجود ندارد ولی دو سری از نمکهای آن، بی سولفیتها، شامل HSO_3^- و سولفیتها شامل SO_3^{2-} به خوبی شناخته شده اند. یون SO_3^{2-} در بلورها فرمی شکل است. به نظر می رسد که در محلول های بی سولفیت چهار نوع یون وجود دارد. در غلظتهای کم توتومرهای (الف) و (ب) وجود دارند که بوسیله پیوند هیدروژنی در غلظتهای بالا (10^{-2}M) بر هم اثر می کنند و گونه (ج) را می دهند که به نوبه خود با یون دی سولفیت (د) در حال تعادل است.



$$K = \frac{[\text{S}_2\text{O}_5^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]^2} = 7 * 10^{-2} \text{ mol}^{-1}$$

کاهندگی قوی محلولهای بازی و سولفیت را می توان به نمونه های توتومری با پیوند S-H نسبت داد که در محلولهای آبی وجود دارند. (شکل ۱). شکلهای توتومری از دی استرهای سولفورو اسید، دی الکیل سولفیتها، $OS(OR)_2$ و استرهای آلکان سولفونیک، $RSO_2(OR)$ وجود دارند (مرجع ۳).



شکل ۱: بعضی از واکنشهای سولفیتها

اسیدهای پروکسو:

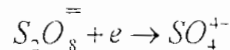
پروکسودی سولفوریک اسید را می توان از نمکهای NH_4^+ و Na^+ آن بدست آورد. این نمکها بعد از الکترولیز سولفاتهای مربوطه در دمای پائین با دانسیته جریان زیاد، متبلور می شوند. یون $S_2O_8^{2-}$ ساختمان $O_3S-O-O-SO_3$ را دارد و زوایای حول هر اتم گوگرد به نحوی است که تقریباً یک چهار وجهی تشکیل می شود.

یون پروکسی دی سولفات یکی از قویترین و مفیدترین اجسام اکسید کننده است :



در هر حال مکانیسم واکنشها پیچیده است و در بسیاری از آنها شواهد مناسبی برای

تشکیل یون رادیکار $\dot{S}O_4^-$ به وسیله کاهش یک الکترون وجود دارد (مرجع ۴) :



اکسایش توسط $S_2O_8^{=}$ اغلب به کندی انجام می شود ولی در مجاورت کاتالیزور

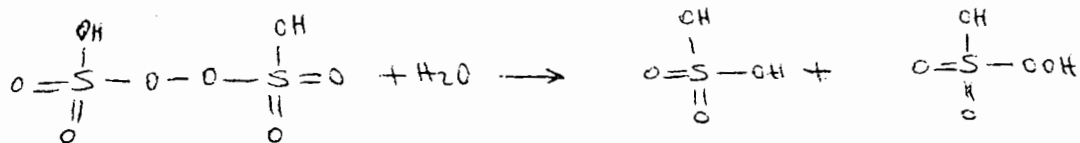
(معمولاً یون نقره) سریعتر پیشرفت می کند. مکانیسم دقیق واکنش کاملاً روشن نیست

(مرجع ۵) ولی به نظر می رسد ابتدا یک کمپلکس ضعیف به نسبت 1:1 از Ag^+ و $S_2O_8^{=}$

تشکیل می شود و سپس واکنش اکسایش Ag^+ به سرعت انجام می شود.

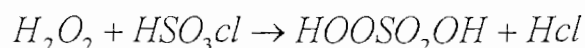
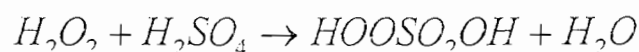
پروکسو متو سولفوریک اسید (کارواسید) از هیدرونیز پروکسودی سولفوریک اسید به

دست می آید :



و همچنین از اثر هیدروژن پروکسید غلیظ بر روی سولفوریک اسید یا

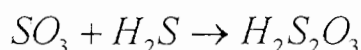
کلروسولفوریک اسید تهیه می شود :



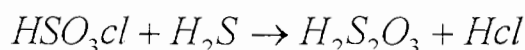
نمک‌هایی مانند $KHSO_5$ را می‌توان فقط به صورت ناخالص و مخلوط با K_2SO_4 و $KHSO_4$ به دست آورد. محلولهای آبی تجزیه شده، به طور عمده O_2 و $SO_4^{=}$ همراه با مقدار کمی H_2O_2 و $S_2O_8^{=}$ می‌دهند.

تیوسولفاتیک اسید :

تیوسولفاتها به آسانی از جوشاندن محلولهای سولفیت با گوگرد و همچنین از تجزیه دی تیونیتها به دست می‌آیند. اسید آزاد در دمای معمولی ناپایدار است ولی به صورت اثرات در $78^\circ C$ از واکنش زیر بدست می‌آید:

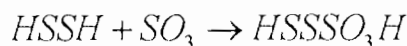


یا به صورت اسید آزاد به وسیله واکنش زیر از حلال جدا می‌شود :



تیوسولفاتهای قلیایی به طور عمده در عکاسی استفاده می‌شوند، تیوسولفاتها را در عکاسی برای حل کردن برمید نقره عمل نکرده از امولیسون با تشکیل کمپلکسهای $[A_8(S_2O_3)_1]^-$ و $[A_8(S_2O_3)_1]^{2-}$ بکار می‌برند. یون تیوسولفات نیز با سایر یونهای فلزات کمپلکس تشکیل می‌دهد. یون تیوسولفات دارای ساختمان $S-SO_3$ است که اصله $S-S$ ، $2.01 = 0.003$ و فاصله های $S-O$ ، $1.468 \pm 0.004A^\circ$ هستند. این فواصل نشان دهنده مقداری پیوند η در $S-S$ و پیوند قابل ملاحظه η در $S-O$ هستند، که مشابه پیوند η در $SO_4^{=}$ است، در یون اخیر فاصله $S-O$ برابر $1.44A^\circ$ است. با توسعه واکنش SO_3 با H_2S که در بالا به آن اشاره شد می‌توان یک سری

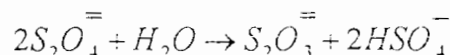
از اسیدهای سولفات مونوسولفونیک HS_xSO_3H را به دست آورد :



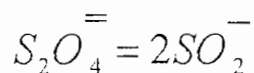
این اجسام فقط در محلول اتری در دمای یائین پایدار هستند و نمکهای آنها از نظر حرارتی ناپایدار و در آب فعال هستند.

دی تیونو (شیپو - یا شیدرو سولفور) اسید :

کاهش سولفیتها معمولاً به وسیله گرد روی ، در محلولهای آبی که شامل مقدار اضافی SO_2 باشد، یون دی تیونیت $S_2O_4^{=}$ می دهد. محلولهای این یون خیلی پایدار نیستند و به طور پیچیده ای طبق استوکیومتری زیر تجزیه میشوند (مرجع ۶)

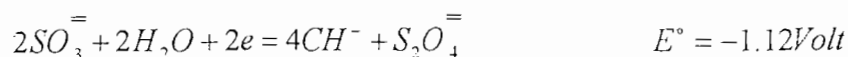


محلولهای دی تیونیت عاری از اکسیژن، به دلیل یون رادیکال $S_2O_3^{\bullet -}$ ، یک علامت ESR (Electron spin Resonance) قوی نشان می دهند و تفکیک برگشت پذیر طبق واکنش زیر انجام می شود :



این محلولها به وسیله هوا اکسید می شوند، در محلولهای اسیدی عمل تجزیه سریع

است و مقدار کمی گوگرد عنصری تولید می شود. نمکهای Zn^{2+} و Na^+ (روی و سدیم) این اسیدها معمولاً به عنوان کاهنده های (احیا کننده های) قوی و سریع در محلولهای قلیایی به کار می روند :



و در مجاورت ۲- آنتراکینون سولفانات به عنوان کاتالیزور (محلول Fiesser) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ آبی، اکسیژن را به طور مؤثری از گازهای بی اثر جدا می سازد.

ساختمان یون دی تیونیت (شکل ۲) چند خصوصیت قابل توجه دارد. اتمهای اکسیژن که باید بار منفی قابل ملاحظه ای داشته باشند، به وسیله آرایش خسوفی (C_2V) و با مقدار کوچک زاویه α ، که برای هیبرید شدن چهار وجهی sp^3 در اتم گوگرد 35° خواهد بود، پهلوی هم قرار می گیرند. همچنین فاصله S-S، در حدود $2.0-2.15 \text{ \AA}$ ، خیلی طولتر از پیوند S-S دی سولفید، پلی سولفید و غیره است. تصور می رود که طول بودن پیوند به دلیل ضعیف شدن نیروی دافعه خروج الکترون های آزاد گوگرد است که در نتیجه پیوند هیبرید شده dp حاصل می شود. پیوند ضعیف با خواص کاهندگی قوی و تبادل سریعی که بین $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ و SO_2 مشاهده دار به وقوع می پیوندد، مطابقت دارد.



$$\alpha = 116^\circ$$

$$S-O = 1.15 \text{ \AA}$$

$$S-S = 2.39 \text{ \AA}$$

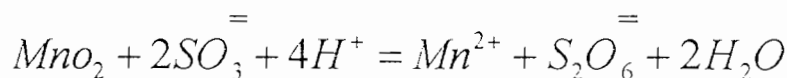
شکل ۲: ساختمان یون دی تیونیت،
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ در $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$

دی تیونیت اسید:

اگرچه در اولین نظر می توان $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ را ساده ترین متشابه ترکیب پلی تیوناتها (SnO_6^{2-}) در نظر گرفت. ولی دی تیونیک اسید و نمکهای آن مانند پلی تیوناتها رفتار نمی کنند. علاوه بر این از نقطه نظر ساختمانی، دی تیونیک اسید را نباید از اعضای سری تیونات تلقی کرد، چون دی تیوناتها مانند $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ و کلیه ترکیبات مشابه بالاتر، $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ شامل اتم گوگردی که با دیگر اتمهای گوگرد متصل باشد، نیستند. یون دی تیونات دارای ساختمان $\text{O}_3\text{S}-\text{SO}_3$ ، زوایای تقریباً چهار وجهی در اطراف اتم گوگرد است و کوتاه بودن پیوندهای S-O (1.43 \AA ، با 1.44 \AA در SO_4^{2-} مقایسه شود) نشان

دهنده پیوند دوگانه قابل ملاحظه است (مرجع ۷).

دی تیونات معمولاً از اکسایش سولفیت یا محلولهای SO_2 با اکسید Mn^{17} بدست می آید:



سایر اکسواسیدهای گوگرد که به عنوان محصولهای فرعی تشکیل می شوند را می توان به وسیله باریم هیدروکسید رسوب داد و آنگاه $BaSO_4 \cdot 2H_2O$ را متبلور ساخت. از اثر محلولهای آبی این نمک با اسیدسولفوریک محلولهای اسید آزاد تهیه می کنند که می توان آنها را برای تهیه سایر نمکها به وسیله خنثی کردن با بازها به کار برد. دی تیونیک اسید، اسیدی قوی و نسبتاً پایدار است که در محلولهای غلیظ و در اثر گرما به آرامی تجزیه می شود. یون دی تیونیت کاملاً پایدار است. محلول نمکهای آن را می توان بدون اینکه تجزیه شوند، جوشاند. اگرچه گوگرد در این اسیدحالت اکسایشی واسط دارد ولی در مقابل اکثر اجسام اکسند و کاهشنده، احتمالاً به دلایل سینتیکی، مقاومت میکند.

پلی تیوناتها:

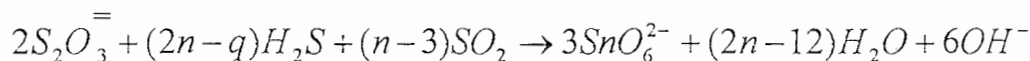
این آنیونها دارای فرمول عمومی $[O_3SS_nSO_3]^{2-}$ هستند. اسیدهای آزاد این آنیونها پایدار نیستند و به سرعت به S و SO_2 و گاهی اوقات SO_4 تجزیه می شوند. همچنین، نمک اسیدی پلی تیوناتها شناخته نشده است. در آنیونهای پلی تیونات شناخته شده

4-1 n است. پلی تیوناتها بر اساس تعداد کل اتمهای گوگرد نامگذاری شده اند و بنابراین به نام تری تیونات $S_3O_6^{2-}$ ، تترا تیونات $S_4O_6^{=}$ و غیره خوانده می شوند.

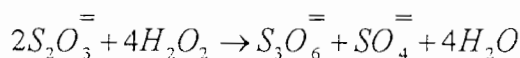
در کلیه این آنیونها زنجیرهای گوگرد وجود دارد و بر اساس پیشنهادات قدیمی تر در این ترکیبات ممکن است، اتصال $S \rightarrow S$ وجود داشته باشد. کنفورماسیون زنجیرها در این آنیونها به کنفورماسیون (Conformation) قسمتی از حلقه S_8 بسیار شباهت دارد. در حالیکه آرایش اطراف اتمهای گوگرد انتهایی ($S-SO_3$) تقریباً چهاروجهی است.

پلی تیوناتها را می توان به عنوان مشتقاتی از سولفاتها در نظر گرفت. از اینرو اسیدهای سولفان دی سولفونیک، مثلاً تترا تیونات را می توان دی سولفان دی سولفانات نامید. علاوه بر پلی تیوناتهایی که از نظر ساختمانی به خوبی شناخته شده اند، سایر پلی تیوناتها که تا 20 اتم گوگرد دارند، نیز تهیه شده است (مرجع ۸).

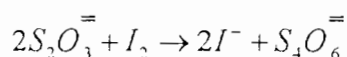
پلی تیوناتها را می توان به روشهای مختلفی تهیه کرد. مخلوط پلی تیوناتها را می توان از کاهش محلولهای تیوسولفات با SO_2 در مجاورت As_2O_3 و همچنین از واکنش H_2S با محلول آبی SO_2 که محلولی به نام مایع واکن رودر (Wackenroder) تولید می کند، تهیه کرد. واکنش کلی تهیه پلی تیوناتهایی با زنجیر بسیار طویل، عبارت است از :



بسیاری از پلی تیوناتها را بهتر است از راههای انتخابی، مانند اثر H_2O_2 بر سدیم تیوسولفات اشباع شده سرد، تهیه کرد.



تترا تیونات را از اثر تیوسولفات با S_2 در واکنشهایی که برای تعیین ید به روش حجمی بکار می رود، بدست می آورند :

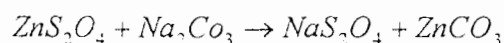


روشهای سنتز هیپروسولفیت سدیم (Na₂S₂O₄):

فرمول شیمیایی هیپروسولفیت سدیم Na₂S₂O₄.2H₂O می باشد. حالت ظاهری این ماده پودر بلورین سفید یا خاکستری می باشد که در آب سرد حل می شود، ولی در آب داغ تجزیه می شود. این ماده در الکل نامحلول است.

روش اول: به مخلوطی از فرمات سدیم (سوسپانسیون) در آب متانول، محلولهای SO₂ در متانول، و همچنین یک محلول آبی NaOH اضافه می نمائیم. قبل از انجام واکنش جهت تسریع واکنش لازم است، یک مقدار کم از بلور Na₂S₂O₄ به آن اضافه کنیم. نسبت وزنی مواد اضافه شده بصورت HCOONa8، Water6، MeOH(0-2) قسمت می باشد. سپس $\frac{1}{3}$ محلول سود (NaOH) را در دمای 68-70°C به مخلوط واکنش اضافه نموده و به هم می زنیم. بعد از بیست دقیقه (20min)، $\frac{2}{3}$ محلول شامل 10 درصد وزنی SO₂ و 5-30 درصد از متانول را اضافه می کنیم. باقیمانده محلول SO₂ از متانول نیز بعد از 40min به آرامی اضافه می شود. این مخلوط پس از به هم زدن برای مدت 3 ساعت باید جوشانده شود. سپس مخلوط واکنش سرد شده Na₂S₂O₄ را با فیلتراسیون جدا می کنیم و با متانول شستشو می دهیم و در دمای 50-60°C خشک می کنیم. درصد خلوص ماده حاصل از این روش حدود 87% می باشد. (مرجع 9)

روش دوم: در این روش هیدروسولفیت سدیم را طی دو مرحله سنتز می کنیم، ابتدا از واکنش پودر Zn با SO₂ در محیطی مخلوط از آب و اتانول (1:1)، ماده هیدروسولفیت روی Zn₂S₂O₄ را تولید می کنیم، سپس از واکنش کربنات سدیم با هیدروسولفیت روی، هیدروسولفیت سدیم را تولید می کنیم:



البته جهت تولید گاز SO₂ نیز، پودر مس و اسیدسولفوریک گرم و غلیظ واکنش داده و SO₂ حاصل را وارد ظرف واکنش اصلی می کنیم. (مرجع ۱۰)

کاربردهای Na₂S₂O₄

هیدروسولفیت سدیم یک ماده احیاء کننده قوی است که در رنگرزی رنگهای نساجی، به عنوان عامل رنگبر جهت رنگهای نساجی و در بسیاری از مواد شیمیایی دیگر و صنایع وابسته، مصارف عمده و گسترده دارد. از جمله کاربردهای اساسی و مهم این ماده می توان به موارد زیر اشاره نمود (مرجع ۱۱):

- ۱- هیدروسولفیت سدیم یکی از مهم‌ترین احیاکننده های قوی است که به طور گسترده ای در رنگرزی رنگهای خمی الیاف و منسوجات مصرف می باشد.
- ۲- این ماده معمولاً به عنوان رنگبر جهت رنگهای نساجی بکار میرود
- ۳- این ماده جهت سفید کردن شکر، حصیر، و صابون بکار می رود
- ۴- این ماده در صنایع چوب نیز استفاده می شود.
- ۵- به عنوان معرف مهم در آزمایشگاه مصرف می شود.

مراجع مورد استفاده :

- 1- Advanced Inorganic Chemistry. "Cotton and Wilkinson" 3 Edition 1972".
- 2- A.W. Herlinger and T.V. Long, Inorg. Chem, 1969/8/2661.
- 3- J.La Placa and J.A. Ibers, Inorg, Chem. 1966/5/405.
- 4- W.K. Wilrafen/ J / Chem Phys. 1967/46/1870.
- 5- Cf.J.D. Miller/ J. Chem. Soc, A/1969/2348.
- 6- W.J.Lem and, M.Wayman/Canada/ J.Chem, 1970/48/2778.
- 7- I.R. Beattie / M.J.Galland G.A.Ozin , J.Chem. Soc, A/1969/1001.
- 8- J.Janickis/ Accounts Chem.Res. , 1969/2/316.
- 9- Ana - Maria; Marinescu Lucian; Muszar Adalbert :Patent : 30 sep. 1986. (Rom. 1090/284)
- 10- Kristoforava, N.A; Telepneva, A.E; Smolin, A.N; Patent : I. U.S.S.R.Su 1/266/838/ 30 Oct. 1986.
- 11- 200 Profitable Chemical Industries. by: Madan Lal and S.B. Srivastava. Chap.5;

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



گزارش دوم

طرح پژوهشی تولید

فیدروسولفیت سدیم

مجریان :

بهرام بهرامیان - ناصر گودرزی

خرداد ۱۳۸۰

عنوان کامل پروژه به فارسی :

تهیه هیدروسولفیت سدیم

عنوان کامل پروژه به لاتین :

Syntheses hydrosulfit sodium

نام و نشانی مجری و تهیه کنندگان پروژه :

بهرام بهرامیان - دانشگاه شاهرود - گروه شیمی

ناصر گودرزی - دانشگاه شاهرود - گروه شیمی

چکیده

هیدروسولفیت سدیم یک ماده احیا کننده قوی است که در رنگرزی رنگهای نساجی و در بسیاری از مواد شیمیایی دیگر و صنایع وابسته مصارف عمده و گسترده ای دارد و به دلیل مسائل زیست محیطی تقریباً به صورت کامل جایگزین دی تیویت روی شده است. در بخش تنویری مسیلهای مختلفی برای تهیه این ترکیب بیان میشود. اما مسیر مناسب و مقرون به صرفه تکنیک استفاده از گرد روی و عبور دادن گاز SO_2 از آن می باشد.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	روشهای تولید دی تیونیت سدیم (هیدروسولفیت سدیم)
۱	روش گرد روی
۱	روش فرمات
۲	روش آمالگام (مقدمه)
۲	روش تتراهیدروبورات سدیم
۳	سنتردی تیونیت سدیم به روش آزمایشگاهی
۳	تهیه دی تیونیت روی
۳	وسایل و مواد مورد نیاز
۴	روش آزمایش
۴	- تبدیل دی تیونیت روی به دی تیونیت سدیم
۴	- شناسایی کیفی سدیم دی تیونیت
۶	منابع

روشهای تولید دی تیونیت سدیم (هیدروسولفیت سدیم)

دی تیونیت سدیم به دلیل مسائل زیست محیطی تقریباً به صورت کامل جایگزین دی تیونیت روی شده است. دی تیونیت توسط احیای اسیدسولفور و به شکل غیرمقید و یا به صورت سولفیت هیدروژن تولید میشود. در تولید صنعتی دی تیونیت عوامل احیا کننده زیر به کار برده می شوند:

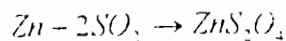
گرد روی، آمالگام سدیم، فرمات سدیم و تتراهیدروبورات سدیم.

در حال حاضر، تقاضای جهانی $10^3 \times 300 - 250$ تن در سال می باشد. روش گرد روی مهمترین روش تولیدی به شمار می آید. پس از آن روش فرمات حائز اهمیت می باشد.

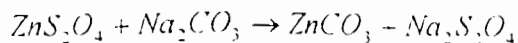
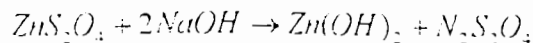
دی تیونیت سدیم ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) تولید شده با استفاده از فرآیند گرد روی حدود ۴۰ درصد تولید جهانی است.

روش گرد روی

در این شیوه، دی اکسید گوگرد گازی یا مایع با گرد روی در تملیق آبی و در دمای حدود 40°C واکنش می کند و دی تیونیت روی تشکیل می شود:



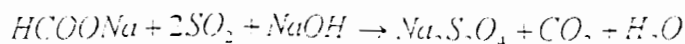
افزودن کربنات سدیم یا هیدروکسید سدیم باعث می شود تا روی به صورت کربنات یا هیدروکسید رسوب نماید:



کربنات روی و یا هیدروکسید روی رسوب می کند و به وسیله فیلتر کردن جدا می گردد، محلول محتوی هیدروسولفیت سدیم است و به این محلول نمک اضافه می کنند تا هیدروسولفیت سدیم آبدار به فرمول $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ بدست آید.

روش فرمات

در این شیوه دی اکسید گوگرد تحت فشار (۲ تا ۳ بار) با محلولی از فرمات سدیم در متانول آبی ۸۰٪ واکنش داده می شود. با افزودن هیدروکسید سدیم PH در ۴ تا ۵ تنظیم می گردد:



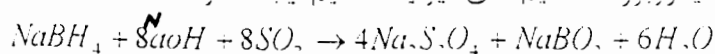
دی تیونیت سدیم بی آب به صورت رسوب بی آب بنورین ریز تشکیل می شود.

روش آمالگام (ملقمه)

در این روش، محلولی از آبی سرد شده سولفیت هیدروژن سدیم توسط آمالگام سدیم (حاصل از الکترولیز کلرید سدیم) احیا می شوند. دی تیونیت سدیم تشکیل شده، از طریق تبلور (کریستالیزاسیون) بازیافت می گردد.

روش تتراهیدروبورات سدیم

در اثر واکنش دی اکسید گوگرد (همچنین گازهای احتراق حاوی دی اکسید گوگرد) با محلول آبی شدیداً قلیایی تتراهیدروبورات سدیم، دی تیونیت سدیم ایجاد خواهد شد:



در کلیه روشهای ذکر شده از گاز SO_2 استفاده می شود که برای تهیه این گاز در صنعت روشهای متفاوتی پیشنهاد شده است:

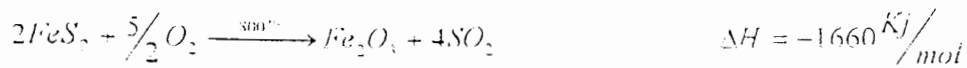
واکنش احتراق گوگرد و ایجاد دی اکسید گوگرد، واکنش گرماست $\Delta H = -297 \text{ KJ/mol}$ این واکنش از طریق پاشیدن قطرات کوچک و تفکیک شده گوگرد مایع داغ (در حدود 145°C) به هوای خشک (به عنوان عامل اکسید کننده) در یک محفظه احتراق صورت می پذیرد.

احتمالاً سه نوع واحد تولیدی وجود دارد که به ترتیب مجهز به ریزشهای تحت فشار، مشعلهای دو تایی و ظروف فنجانیه گرد چرخان می باشند. در نوع آخر، گوگرد داغ در دمای 145°C به جداره داخلی بشر یا ظرفی که ۴۰۰۰ دور در دقیقه می چرخد انتقال داده می شود و در اثر این کار، لایه نازکی از گوگرد تشکیل خواهد شد. این بشر یا یک شیار حلقه ای که هوا با سرعت زیاد از طریق آن جریان می یابد، احاطه شده است. بدین وسیله لایه نازک گوگرد ریز پاشیده شده که به واسطه تنفیقی از سرعت هوا و نیروهای گریز از مرکز به وجود آمده است، محترق می گردد.

فرآیندهای احتراق مورد استفاده، یک یا دو مرحله ای هستند. در فرآیند تک مرحله ای، هوای اضافی به کار می رود در حالیکه در فرآیند دو مرحله ای، فقط ۹۰ درصد مخلوط هوا-اکسیژن لازم برای احتراق کامل در مرحله اول افزوده می شود و بقیه در مرحله دوم اضافه خواهد شد. مزیت احتراق دو مرحله ای این است که گازهای خارج شده از محفظه احتراق تقریباً عاری از هرگونه گازهای نیترو می باشند.

غلظت دی اکسید گوگرد در گازهای خروجی توسط هوا در حدود ۱۲-۸٪ تنظیم می گردد. گازهای داغ از طریق دیگهای بخار گرمای زائد و سیستمهای فوق گرمایش بخار آب تا حدود 400°C خنک می شوند. در اثر این عمل بخار مرطوب و بخار فوق گرمایش یافته تولید خواهند شد و عمل تصفیه ضرورتی ندارد.

تولید دی اکسید گوگرد از کانه های سولفیدی به کمک عمل تسویه صورت می پذیرد. به عنوان مثال در اثر احتراق پیریتها با هوا در دماهای بالاتر از 800°C ، دی اکسید گوگرد و اکسید آهن تشکیل خواهند شد.



واکنشهای فوق در کوره های تسویه چند آتشدانه، کوره های دوار یا ترجیحاً در کوره های بستر سیال انجام می گیرد.

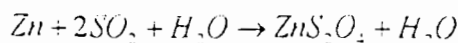
در کوره های تسویه چند آتشدانه یا حداکثر ۱۵ آتشدان، بار خرد شده تسویه شده به کمک یک بازوی همزننده، به هم زده می شود تا به صور مداوم، سطح جدید در معرض حرارت قرار گیرد و از یک آتشدان به آتشدان دیگر منتقل گردد. گازهای تسویه با حدود ۹-۱۲٪ دی اکسید گوگرد در دمای 750°C - 700°C از کوره خارج شده و در یک بخار گرمای زائد که تولید بخار می کند، خنک می شوند. در کوره های دوار، پیریتها و هوا با جریان معکوس به طور کامل مخلوط می شوند و گرمای زائد از طریق لوله های سرد شده ب آب که در داخل کوره تعبیه شده اند، تلف خواهد شد و یا به گرمای قابل استفاده تبدیل می گردد.

سنز دی تیونیت سدیم به روش آزمایشگاهی

کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده در این کار تحقیقاتی از شرکت مرک تهیه و به همان صورت مورد استفاده قرار گرفتند.

تهیه دی تیونیت روی

در این روش، دی اکسید گوگرد گازی یا مایع با گرد روی در محلول آبی و در دمای حدود 40°C واکنش می دهد و دی تیونیت روی تشکیل می گردد.



وسایل و مواد مورد نیاز

باتون دو دهانه 250 میلی لیتری ۲ عدد، سورت، گیره و پایه فلزی، جک آزمایشگاهی رابطهای شیشه ای، چراغ گاز، پودر مس، اسیدسولفوریک غلیظ، پودر روی، اتانول، کربنات سدیم، نیترات نقره، سولفات مس

روش آزمایش

مقدار ۲ گرم پودر روی خالص را وزن کرده و درون یک بالن دو دهانه ۲۵۰ میلی نیتری می ریزیم. ۱۰ میلی لیتر حجم یکسان از آب و اتانول یا ۱۰ میلی لیتر اتانول به آن اضافه می کنیم و در زیر هود آزمایشگاهی برای تولید گاز SO₂ دستگاهی مطابق شکل ۱ طراحی می کنیم. در یک بالن دو دهانه مقداری پودر مس ریخته و یک سر بالن را یک بورت محتوی H₂SO₄ غلیظ قرار می دهیم. بین دو بالن یک رابط شیشه ای قرار می دهیم. بالن را بوسیله رابطها به همدیگر متصل می کنیم. سپس با تنظیم شیر بورت قطره قطره اسید سولفوریک به بالن محتوی پودر مس اضافه می کنیم و به ملایمت بالن را حرارت می دهیم، به محض سید شدن سطح مس و شروع واکنش، چراغ گاز را کنار می کشیم تا گاز SO₂ وارد بالن محتوی پودر روی و مخلوط آب و اتانول گردد. این واکنش گرمازا بوده و به همین علت ظرف واکنش را روی یخ قرار می دهیم، تا درجه حرارت کنترل شود.

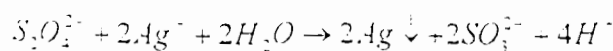
با عبور گاز SO₂ به تدریج کریستالهای سفید رنگی حاصل می گردد، زمانی که تمامی پودر روی تبدیل به دی تیونیت روی شد، گاز SO₂ را قطع می کنیم، سپس محصول حاصله را سرد کرده و با دقت محلول را تحت مکش صاف می کنیم و رسوبات حاصله را با اتانول شستشو می دهیم.

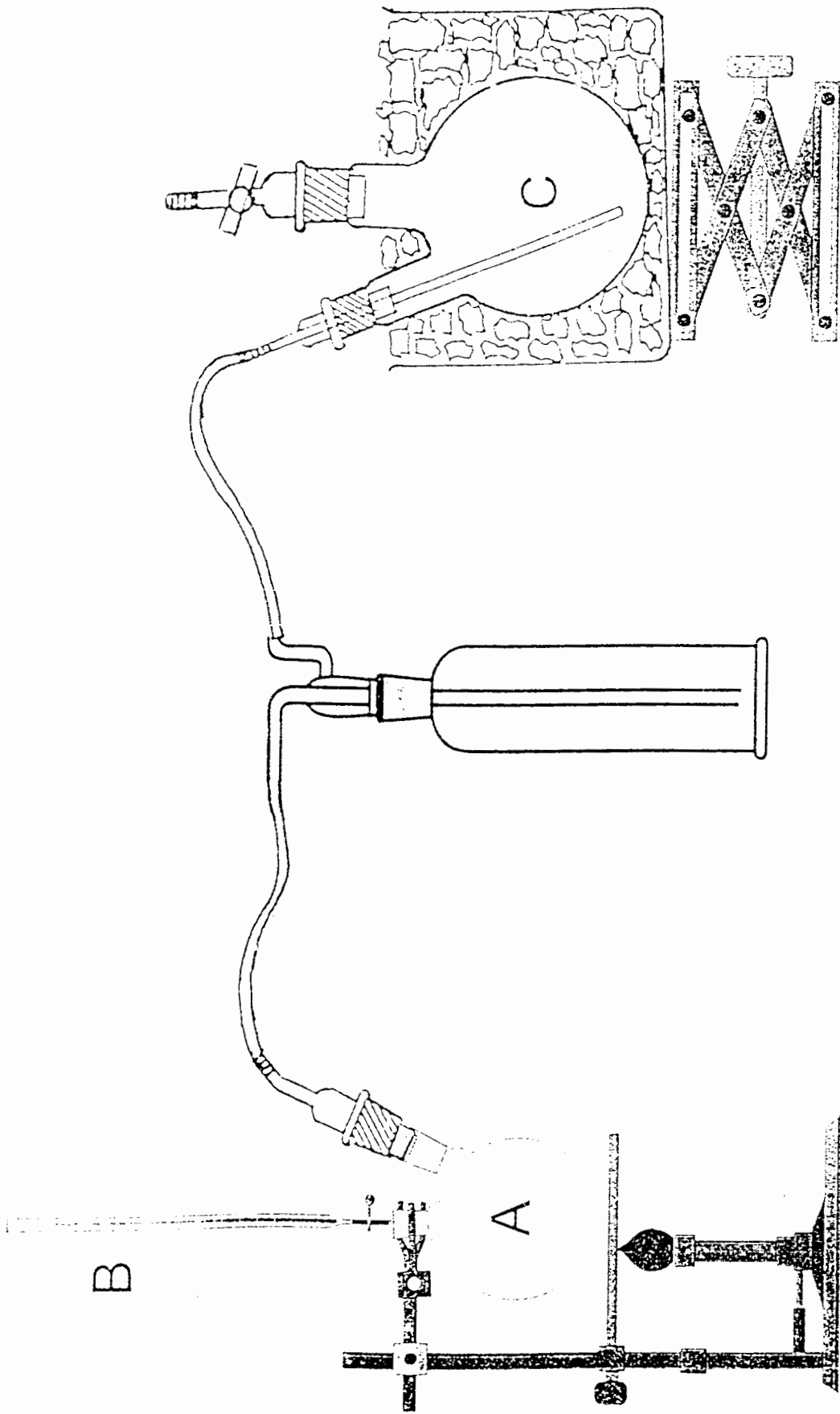
– تبدیل دی تیونیت روی به دی تیونیت سدیم

مقدار یک گرم از دی تیونیت روی بدست آمده را وزن می کنیم و سپس مقدار استوکیومتری از محلول سدیم کربنات به دی تیونیت روی اضافه می کنیم و محلول را به هم می زنیم بعد از مدتی رسوب کربنات روی ته نشین می شود. سپس مخلوط حاصله را صاف می کنیم تا سدیم تیونیت ته نشین گردد. محصول حاصله را صاف می کنیم و با اتانول می شوئیم، و سپس آنرا خشک می کنیم. محصول حاصله را وزن کرده و راندمان بالای ۹۰ درصد بدست می آید.

– شناسایی کیفی سدیم دی تیونیت Na₂S₂O₄.2H₂O

برای بررسی واکنشهای سدیم دی تیونیت از یک محلول ۰/۵ مولار آن استفاده می کنیم:
الف- در یک لوله آزمایش یک میلی لیتر محلول نترات نقره ۰/۱ مولار می ریزیم. سپس مقداری از محلول سدیم دی تیونیت به آن اضافه می کنیم. رسوب سیاه نقره فلزی در ته لوله آزمایش ایجاد می گردد:

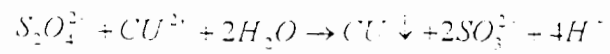




A: Cu
 B : H_2SO_4
 C : Zn/H_2O

شکل ۱ : نمای سیستم سنتز روی دی نیونیت

ب- در یک لوله آزمایش یک میلی لیتر از محلول سولفات مس ۰/۵ مولار می ریزیم، سپس مقداری از محلول سدیم دی تیونیت به آن اضافه می کنیم. رسوب قرمز مس فلزی در ته لوله آزمایش ایجاد می گردد:



منابع

- [1]. Actachim . Hung 20 (1959) 399.
- [2]. Chemical Economics Handbook (1987).
- [3]. Nickless. Ged. Inorganic sulfur chemistry Elseuir 1968.
- [4]. Buchner. Wrener . Industrial inorganic chemistry (1989).