

**В.В. ПАНАСЕНКО**, магистр, **Г.И. ГРИНЬ**, докт. техн. наук,  
НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина,

**С.А. МАЗУНИН**, докт. хим. наук, ПГУ, г. Пермь, Россия

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ

### КСl – (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>Cl – H<sub>2</sub>O ПРИ 30 °С

Експериментально визначено розчинність солей в системі KCl – (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>Cl – H<sub>2</sub>O при 30 °С. Виявлено, що на діаграмі розчинності найбільшу частину займає область кристалізації KCl, поле кристалізації (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>Cl практично вироджене у лінію. Встановлено, що ізотерма відноситься до простого евтонічного типу із явищем висолування KCl.

Solubility of salts is experimentally certain in the system KCl – (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>Cl – H<sub>2</sub>O at 30 °С. It is deduced on the diagram of solubility most part is occupied by the area of crystallization of KCl, weeds crystallizations (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>Cl it is practically degenerate in a line. It is set that an isotherm belongs to simple eutonic of type with the phenomenon of salting-out of KCl.

**Введение.** Фазовые равновесия в тройной системе KCl – (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>Cl – H<sub>2</sub>O при 30 °С, являющейся оконтуривающей четверной взаимной системы K<sup>+</sup>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup> // HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> – H<sub>2</sub>O по стабильной паре солей определяют физико-химические закономерности процессов образования гидрокарбоната калия сразу в кристаллическом виде из хлорида калия, диэтиламина и диоксида углерода. Растворимость солей в системе изучена экспериментальным путем только для температуры 10 °С и стандартной температуры 25 °С [1]. Отдельные участки диаграммы фазовых равновесий представлены на изотерме растворимости для температуры 20 °С [2, 3]. Поскольку фазовые равновесия в водно-солевой системе являются по сути лабораторной моделью процесса получения KНСО<sub>3</sub> из реальных растворов различного состава, интерес представляет изучение растворимости солей для температуры 30 °С с целью установления рациональных температурных и концентрационных параметров процесса, обеспечивающих наибольший выход KНСО<sub>3</sub>.

**Методика проведения опытов и выполнения анализов.** Изучение растворимости проводили препаративным методом при температуре 30 ± 0,1 °С в водяном термостате [4, 5]. Состав равновесной твердой фазы определяли видоизмененным методом остатков [5]. Сущность видоизменения заключалась в использовании того свойства исходной реакционной смеси,

что она, как и остаток, находится на одной прямой, соединяющей составы кристаллизующейся фазы и насыщенного раствора.

Исходную навеску помещали в сосуд, оборудованный термостатируемой рубашкой, механической мешалкой.

С целью наиболее быстрого установления равновесия (2 – 3 ч) компоненты исходной реакционной смеси смешивали в такой последовательности. Сначала в воду добавляли наименее растворимый компонент (хлорид калия), термостатировали при перемешивании в сосуде в течение 3 – 5 мин, затем добавляли более растворимую соль (хлорид диэтиламмония), и исходную смесь термостатировали до полного установления равновесия.

Факт установления равновесия фиксировали, измеряя показатель преломления раствора на рефрактометре RL1 каждые 20 мин. Измерения производили через 40 мин от начала опыта. Равновесие считали достигнутым, если три последовательных значения отличались друг от друга не более чем на 0,0005. После установления равновесия перемешивание прекращали, давали раствору осветлиться и отбирали образцы жидкой фазы на анализ в мерные колбы с дистиллированной водой.

При изучении водно-солевой системы проводили планирование эксперимента с целью уменьшения затрат времени на определение составов эвтонических растворов и линий моновариантного равновесия [5].

Состав жидкой фазы устанавливали аналитическим методом [6, 7]. Содержание хлорид-ионов определяли аргентометрическим титрованием [8]. Эквивалентную точку находили по функциональной зависимости потенциала серебряного электрода от количества добавленного раствора нитрата серебра. В качестве электрода сравнения использовался стеклянный электрод. Пробу подкисляли 1 мл 85 %-й фосфорной кислоты. Измерение потенциала серебряного электрода во время титрования проводили на иономере ЭВ-74.

Мольную концентрацию, моль/кг, хлорид-ионов вычисляли по формуле:

$$[Cl^-] = \frac{V_{AgNO_3} \cdot C_{AgNO_3} \cdot K_{AgNO_3} \cdot R}{m},$$

где:  $V_{AgNO_3}$  – объем раствора нитрата серебра, израсходованный на титрование (мл);  $C_{AgNO_3}$  – концентрация раствора  $AgNO_3$  (титровали 0,05 М раствором);  $K_{AgNO_3}$  – коэффициент поправки раствора нитрата серебра;  $R$  – разбавление (часть навески, взятая на титрование);  $m$  – масса навески, г.

Определение ионов калия проводили пламенно-фотометрическим методом на фотометре фирмы Zeiss. В качестве регистратора использовали цифровой прибор Ф-30.

Практически определение проводили следующим образом. Три различные навески отобранной после термостатирования жидкой фазы помещали в мерные колбы на 100 мл и доводили дистиллированной водой до метки. Затем определяли интенсивность пламени во всех трех колбах. Перед этим в анализируемых пробах измеряли интенсивность 7 стандартных (калибровочных) растворов. При анализе ионов  $K^+$  применяли калибровочные растворы KCl с концентрациями от 0,0001 до 0,1 моль/л, приготовленные из фиксанала.

При определении концентрации ионов калия использовали линейную зависимость интенсивности пламени от логарифма концентрации.

Молярные концентрации ионов калия, моль/кг, в навесках рассчитывали по формуле:

$$[K^+] = \frac{C_{K^+} \cdot V_{MK} \cdot R}{m},$$

где  $C_{K^+}$  – молярная концентрация катионов калия в колбе, определенная путем линейной интерполяции, моль/л;  $m$  – масса навески, г;  $V_{MK}$  – объем мерной колбы, мл;  $R$  – разбавление раствора.

Из трех полученных значений концентраций ионов калия выбирали медиану в качестве искомой величины.

При вычислениях составов исследуемых жидких фаз использовали уравнение ионного баланса для определения содержания ионов диэтиламмония. Для работы использовали реактивы: хлорид калия – ч. д. а. (перекристаллизованный, растворимость в воде 27,3 масс. % при температуре 30 °С); хлорид диэтиламмония – ч. (перекристаллизованный, растворимость в воде 70,05 масс. % при температуре 30 °С); нитрат серебра – ч. д. а.; фосфорная кислота – ч. д. а. (81 масс. %, плотность 1,67).

**Результаты опытов и их обсуждение.** На изотерме растворимости (рисунки и таблица) имеются следующие поля:  $H_2O - R_2 - e_{23} - R_3 - H_2O$ , отвечающее ненасыщенным растворам (L);  $KCl - R_2 - e_{23} - KCl$  и  $(C_2H_5)_2NH_2Cl - R_2 - e_{23} - (C_2H_5)_2NH_2Cl$ , соответствующие двухфазным равновесиям насыщенных растворов и кристаллов хлорида калия и диэтиламмония соответ-

венно;  $\text{KCl} - e_{23} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{KCl}$ , являющееся полем невариантного равновесия эвтонического раствора, состав которого изображен точкой  $e_{23}$ , кристаллов хлоридов калия и диэтиламмония.

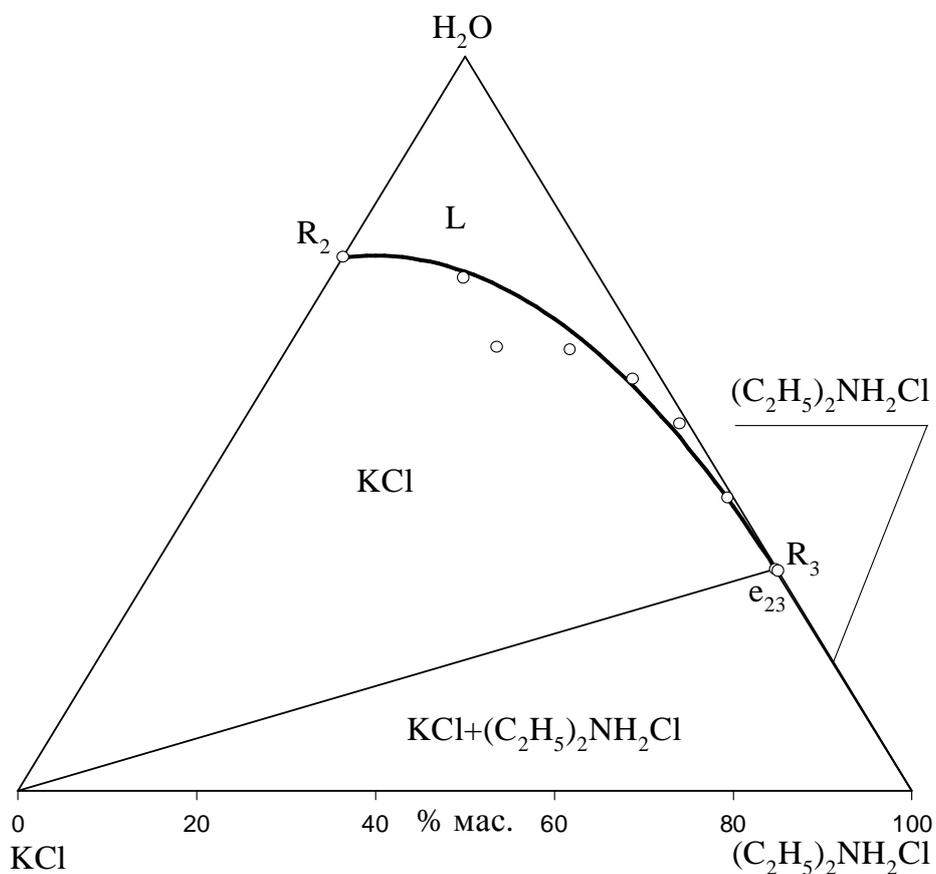


Рисунок – Изотерма растворимости системы  $\text{KCl} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$  при  $30\text{ }^\circ\text{C}$

Таблица

Изотерма растворимости системы  $\text{KCl} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$  при  $30\text{ }^\circ\text{C}$

Состав насыщенного раствора, масс. %			Твердая фаза
KCl	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}$	$\text{H}_2\text{O}$	
27,31	–	72,69	KCl
15,25	14,86	69,89	KCl
16,25	23,33	60,42	KCl
8,24	31,67	60,09	KCl
3,19	40,73	56,08	KCl
0,96	49,02	50,02	KCl
0,67	59,42	39,91	KCl
0,24	69,34	30,42	KCl + $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}$
0,24	69,80	29,96	KCl + $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}$
–	70,05	29,95	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}$

Как видно из рисунка поле кристаллизации KCl занимает основную часть диаграммы; поле кристаллизации  $(C_2H_5)_2NH_2Cl$  практически вырождено в линию.

Изотерма имеет простой эвтонический тип с явлением значительного высаливания KCl; судить по данной диаграмме о влиянии KCl на растворимость  $(C_2H_5)_2NH_2Cl$  не представляется возможным из-за чрезвычайно малой площади поля кристаллизации последнего.

### **Выводы.**

Установлено, что изотерма растворимости системы KCl –  $(C_2H_5)_2NH_2Cl$  – H<sub>2</sub>O при 30 °С относится к простому эвтоническому типу с явлением высаливания KCl.

Показано, что на диаграмме растворимости наибольшую часть занимает область кристаллизации KCl, поле кристаллизации  $(C_2H_5)_2NH_2Cl$  практически вырождено в линию.

**Список литературы:** 1. *Зубарев М.П.* Фазовые равновесия в системе  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $(C_2H_5)_2NH_2^+$  //  $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$  – H<sub>2</sub>O: автореф. дис. на соискание наук. степени канд. хим. наук: спец. 02.00.01 „Неорганическая химия” / М.П. Зубарев. – Пермь, 2000. – 20 с. 2. *Wasag T.* Otrzymywanie potazu metoda aminowa z zastosowaniem dwuetyloaminy / *T. Wasag, U. Slewleleo, G. Poleszczuk.* // *Przemysl chemiczny.* – 1974. – Vol. 53, №. 2. – P. 94 – 97. 3. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем / под. ред. *А.Д. Пельша.* – Л.: Химия, 1975. – Т. 2., Кн. 1 – 2. – 1063 с. 4. *Аносов В.Я.* Основы физико-химического анализа / *В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков.* – М.: Наука, 1976. – 503 с. 5. *Мазунин С.А.* Основы физико-химического анализа. Многокомпонентные водно-солевые системы / *С.А. Мазунин.* – Пермь: ПГУ, 2000. – 212 с. 6. *Шарло Г.* Методы аналитической химии / *Г. Шарло.* – М.: Химия, 1969. – 1204 с. 7. *Крешков А.П.* Основы аналитической химии. Количественный анализ / *А.П. Крешков.* – М.: Химия, 1976. – Т. 2. – 456 с. 8. *Панасенко В.А.* Растворимость в системе NaCl –  $(C_2H_5)_2NH$  – H<sub>2</sub>O при 50 °С / *В.А. Панасенко, С.А. Мазунин* // *Ж. прикл. Химии.* – 2004. – Т. 77, № 11. – С. 1912 – 1913.

*Поступила в редколлегию 22.03.10*