

УДК 546: 544.344.016: 544.344.015.3: 544.344.3

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ KCl – NH₄Cl – H₂O ПРИ 25 °C ОПТИМИЗИРОВАННЫМ МЕТОДОМ СЕЧЕНИЙ

Елсуков А. В.¹, Мазунин С. А.¹, Басов В. Н.²

¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет

Россия, 614990, Пермь, ул. Букирева, 15, кафедра неорганической химии-mail: antonfxa@mail.ru

² Пермский национальный исследовательский политехнический университет,

Россия, 614000, Пермь, Комсомольский проспект, 29, кафедра химии и биотехнологии

Показана возможность изучения фазовых равновесий оптимизированным методом сечений в системах, осложненных образованием ограниченного ряда твердых растворов. Разработан прием «изотермического титрования», обеспечивающий постоянство показателя преломления равновесной жидкой фазы в области кристаллизации твердого раствора, что позволяет наиболее точно определять составы на линиях моновариантного равновесия в данных системах. Изучены фазовые равновесия в системе KCl – NH₄Cl – H₂O при 25 °C оптимизированным методом сечений, с применением приема «изотермического титрования». Полученные экспериментальные данные согласуются с представленными в справочной литературе, что доказывает возможность применения оптимизированного метода сечений для систем с образованием ограниченного ряда твердых растворов.

Ключевые: тройные водно-солевые системы, твердые растворы, фазовые равновесия, оптимизированный метод сечений.

INVESTIGATION OF PHASE EQUILIBRIA IN KCl–NH₄Cl–H₂O SYSTEM AT 25 °C BY OPTIMIZED METHOD OF SECTIONS

Elsukov A. V.¹, Mazunin S. A.¹, Basov V. N.²

¹Perm State National Research University, Russia, 614990, Perm, Bukireva street, 15, department of inorganic chemistry

²Perm National Research Polytechnical University, Russia, 614000, Perm, Komsomolski avenue, 29, department of chemistry and biotechnology

Possibility of investigation of phase equilibria by optimized method of sections in systems with formation of limited series of solid solutions was shown. Way of “isothermal titration” was developed. It provides constancy of refraction index of equilibrium liquid phase in crystallization area of solid solution, what permits to investigate compositions on lines of monovariant equilibria in this systems most accurately. Phase equilibria in KCl – NH₄Cl – H₂O system at 25 °C were investigated by optimized method of sections with applying of way of “isothermal titration”. Obtained experimental data were closely related with ones afforded in data book. It proved, that it is possible to use optimized method of section for systems with formation of limited series of solid solutions.

Keywords: ternary water-salt systems, solid solutions, phase equilibria, optimized method of sections.

Введение

Известны изотермические методы изучения растворимости и фазовых равновесий в водно-солевых системах, такие как метод остатков Схрейнемакерса [1], метод сечений [7], прогностический метод [3, 10], комбинированный метод [5, 6, 9, 12], а также оптимизированный метод сечений. По способу определения состава равновесной жидкой фазы они подразделяются на *прямые*, в которых состав жидкой фазы определяется химическим анализом [1, 10], и *косвенные*, в которых состав жидкой фазы определяется по излому функциональной зависимости физического свойства от составов исходных смесей компонентов (ИСК) [3, 7, 10].

Метод остатков Схрейнемакерса состоит в аналитическом определении составов насыщенного раствора и остатка (смеси кристаллов донной фазы и равновесного маточного раствора), полученных из ИСК, доведенных до равновесия. По точкам, соответствующим составам жидкой фазы и остатка, строят лучи и определяют их точки пересечения со сторо-

нами диаграммы и устанавливают составы равновесных твердых фаз. Метод не позволяет однозначно определить составы смесей на границах фазовых областей. Он не дает точных результатов по составам равновесных твердых фаз даже в трехкомпонентных системах, в связи с неизбежным изменением остатков при разделении гетерогенных смесей для химического анализа.

Прогностический метод развивает использование химического анализа для определения составов равновесных жидких фаз и вычисления по ним и исходным смесям соотношений солевых компонентов в донной фазе. Метод включает планирование исследований, основанное на предсказании составов насыщенных растворов и вычислении оптимальных ИСК, учитывающих приблизительно равное содержание солевых компонентов в донной фазе и оптимальное соотношение жидкой и донной фаз, исходя из следующих условий:

- 1) смесь должна находиться в исследуемой фазовой области системы;
- 2) в процессе термостатирования она должна распадаться на жидкие и твердые фазы в количествах, позволяющих легко производить перемешивание системы (15–30 % донной фазы);
- 3) количества твердых компонентов в донной фазе должны быть приблизительно одинаковыми.

Этот метод, как и метод остатков, не позволяет определять составы ИСК на границах фазовых областей и устанавливать появление новой твердой фазы, насыщающей неинвариантный раствор совместно с другими исходными солевыми компонентами.

Сущность *изоипестического метода* заключается в следующем: в замкнутом изолированном пространстве концентрации исследуемого и стандартного растворов изменяются так, что давления пара над растворами выравниваются. Изменение состава раствора при этом происходит вдоль луча испарения, направленного из точки состава растворителя. Зная состав исходных смесей и определяя убыль воды в конечных смесях взвешиванием, находят составы конечных смесей, находящиеся на изотерме растворимости. Этот метод позволяет определить с большой точностью состав твердых фаз без отбора проб [7].

К достоинствам изоипестического метода изучения растворимости в водно-солевой системе можно отнести его простоту, возможность изучения составов граничных состояний системы.

Недостатком этого метода является значительная продолжительность эксперимента, время которого для установления равновесия может варьироваться от суток до нескольких месяцев. Метод хорошо работает в трехкомпонентных системах. Литературных данных об изученных четырех- и более компонентных системах изоипестическим методом нами не обнаружено.

Метод сечений позволяет определять составы ИСК на границах полей с разными фазовыми равновесиями, исследовать ветви кристаллизации компонентов и определять состав невариантного раствора косвенным методом. Состав равновесной жидкой фазы определяется по излому функциональной зависимости физического свойства от составов ИСК [3, 10].

Комбинированный метод совмещает лучшие стороны прогностического и метода сечений. Принципиальным моментом является то, что в первую очередь, прогнозируют и аналитически определяют состав невариантного раствора; вычисляют основные коэффициенты, равные отношению содержаний солей к воде в эвтоническом растворе. Затем методом сечений определяют 1–2 состава на каждой границе невариантной области, вычисляют основные коэффициенты в них и определяют равновесные составы твердых фаз. Далее изучают все интересующие границы фазовых областей [5, 6, 9, 12].

Оптимизированный метод сечений отличается от классического тем, что в нем используются только такие сечения, ИСК в которых набираются двумя или тремя взвешиваниями. Функциональная зависимость физического свойства равновесной жидкой фазы от состава ИСК обязательно имеет горизонтальный участок, что позволяет определять границы невариантных фазовых областей максимально точно. Изучение системы начинается с определения границ невариантной области. Для этого устанавливают не менее двух составов ИСК, лежащих на каждой грани или предельной ноде области невариантного равновесия в многокомпонентных или тройных системах. Составы ИСК используются для вычисления необходимых коэффициентов, равных отношению содержания компонента, отсутствующего на данной грани в твердой фазе, к воде. Сопоставление необходимых коэффициентов, установление их равенства позволяет вычислить состав эвтонического раствора и определить составы насыщающих его твердых фаз. Далее исследуются линии моновариантных равновесий и гиперповерхности ди- и более вариантных равновесий в многокомпонентных системах.

Система $\text{KCl} - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ в свое время привлекла внимание многих исследователей. Известно, что в интервале температур 25–75 °С ее твердые компоненты образуют ограниченный ряд твердых растворов, однако данные о их составе носят противоречивый характер. Так, в работах [2, 8] отмечено образование одного ряда твердых растворов на основе KCl с содержанием NH_4Cl в твердой фазе до 20.5 % мас. при 25 °С. В [4] при данной температуре отмечается существование двух рядов твердых растворов: на основе KCl с предельным содержанием 21.0 % мас. NH_4Cl и на основе NH_4Cl с предельным содержанием 7.0 % мас. KCl .

В настоящей работе представлены алгоритм изучения трехкомпонентных систем, осложненных образованием ограниченного ряда твердых растворов, и результаты применения оптимизированного метода сечений для данной тройной системы.

Экспериментальная часть

План изучения тройной водно-солевой системы $\text{KCl} - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$, осложненной образованием ограниченного ряда твердых растворов при 25°C , оптимизированным методом сечений, следующий:

1. Границы невариантной области устанавливались по трем составам, полученным на каждой предельной ноде ($a_1, b_1, c_1, a_2, b_2, c_2$, рис.1) при помощи двух изогидрических сечений ($a'_1 - a'_2, b'_1 - b'_2$) и двух сечений типа «прокол» (A– NH_4Cl , B– KCl).

2. Линии моновариантного равновесия изучались при помощи трех сечений с использованием приема, который можно назвать «изотермическим титрованием» (1–1", 2–2", 3–3", рис. 2).

Сначала установили границы невариантных фазовых равновесий системы. Для этого на каждой предельной ноде определили по 3÷4 точки ($a_1, b_1, c_1; a_2, b_2, c_2$, рис. 1) методом сечений. С этой целью исследуются два различных типа сечений: изогидрические – с содержанием воды меньшим, чем в эвтоническом растворе системы на 10÷20 отн. %, а также типа A – NH_4Cl и B – KCl , где A и B – растворы, содержащие *меньшее* количество воды, чем таковые, соответствующие перспективным проекциям эвтонического раствора E из вершин солевых компонентов на стороны треугольника состава – т.т. E_A и E_B .

Для реперных точек ($a_1, b_1, c_1, a_2, b_2, c_2$) методом наименьших квадратов подбиралась линейная функция зависимости количества воды (y) от содержания хлорида аммония (x). Для точек a_1, b_1, c_1 выбрали функцию $y = a + bx$, где $a = -27,316031$, $b = 1,4127464$. Для точек a_2, b_2, c_2 – функцию $y = a + bx$, где $a = 137,91348$, $b = -1,4890521$. Решая уравнение относительно $y = 0$, для первого случая получим $x = 21,08$, для второго случая – $x = 92,36$, что соответствует содержанию NH_4Cl в двух равновесных донных фазах (S_1, S_2), насыщающих эвтонический раствор.

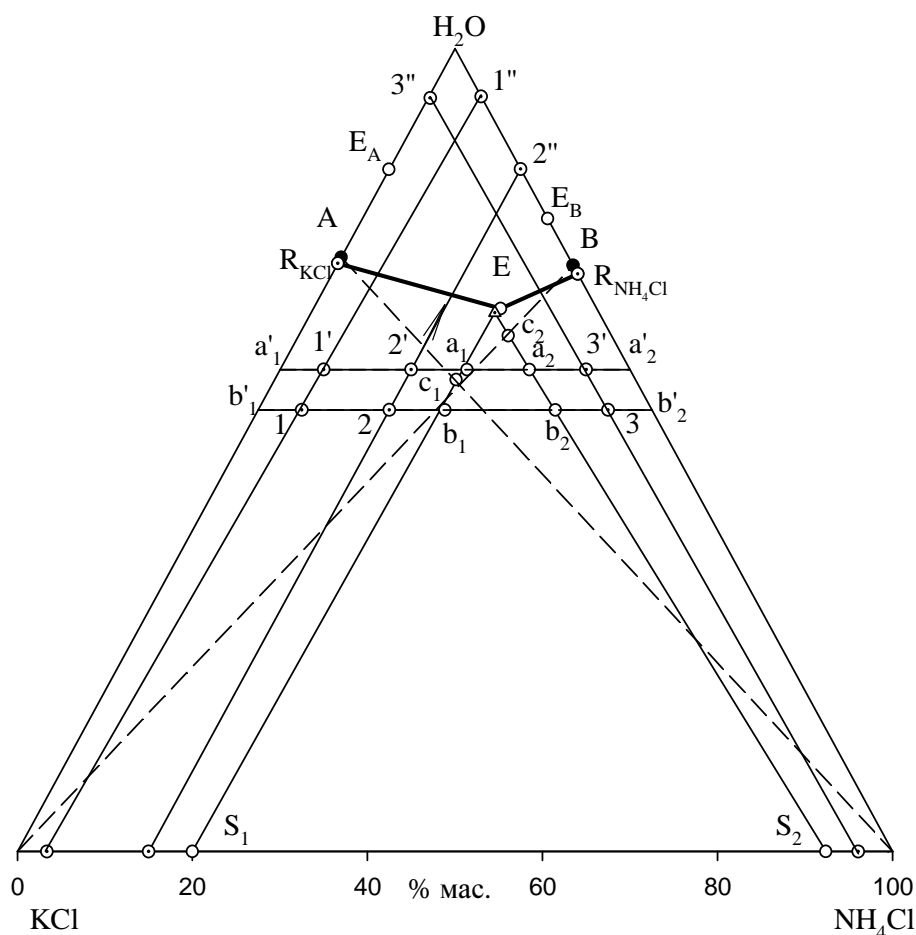


Рис.1. Исследование невариантных равновесий в системе KCl–NH₄Cl–H₂O при 25 °С

Поскольку эвтонический раствор насыщен относительно предельных твердых растворов, коэффициенты k_1 и k_2 (табл. 1) для соответствующих реперных точек существенно отличаются друг от друга. Поэтому производим пересчет составов этих точек на истинные концентрации ($S_1 - S_2 - \text{вода}$). Обозначим массовый процент хлорида аммония в твердом растворе S_1 как a , массовый процент хлорида калия в твердом растворе S_2 как b . В новой системе координат, использующей истинные концентрации, за x примем массовый процент твердого раствора (K, NH₄)Cl, за y – массовый процент твердого раствора (NH₄, K)Cl, за z – массовый процент воды.

Тогда новые координаты точек на нодах ($a_1, b_1, c_1; a_2, b_2, c_2$, рис. 1) могут быть найдены по формулам:

$$\begin{cases} x = \frac{100 \cdot b \cdot \{NH_4Cl\} - 100 \cdot \{KCl\} \cdot (100 - b)}{a \cdot b - (100 - a) \cdot (100 - b)} \\ y = \frac{100 \cdot \{KCl\} - x \cdot (100 - a)}{b} \\ z = \{H_2O\} \end{cases}$$

где:

x – массовый процент твердого раствора (K, NH₄)Cl;

y – массовый процент твердого раствора (NH₄, K)Cl;

z – массовый процент H_2O ;

$\{\text{NH}_4\text{Cl}\}$ – массовый процент NH_4Cl ;

$\{\text{KCl}\}$ – массовый процент KCl ;

a – массовый процент NH_4Cl в твердом растворе S_1 ;

b – массовый процент KCl в твердом растворе S_2 .

Пересчитанные составы всех реперных точек и эвтонического раствора и вычисленные по ним необходимые коэффициенты (k'_1 и k'_2) приведены в табл. 1.

Коэффициенты k'_1 в истинной системе координат для реперных точек и эвтонического раствора на ноде S_1 -Е и S_2 -Е отличаются не более чем на 0,002, что свидетельствует о том, что предельные твердые растворы S_1 и S_2 насыщают эвтонический раствор. Положительные значения этих коэффициентов свидетельствуют о конгруэнтном характере равновесной жидкой фазы.

Далее исследовали линии моновариантного равновесия данной системы. В системе образуется ограниченный ряд твердых растворов, следовательно, ноды в области кристаллизации последних исходят из соответствующих равновесных составов, а не из вершин индивидуальных солевых компонентов, поэтому изучены сечения, направление которых совпадает с нодами (1–1", 2–2", 3–3", рис. 2). С этой целью разработан новый прием «изотермического титрования», который заключается в порционном добавлении в гетерогенные равновесные ИСК солевого раствора такой концентрации, которая обеспечивает расположение смесей на соответствующих нодах.

Выбор начальных составов для титрования опирается на функциональные зависимости n_D^{25} жидких фаз смесей двух или более изогидрических сечений, в которых определяются смеси с одинаковым показателем преломления равновесной жидкой фазы, что доказывает принадлежность составов одной ноде (составы 1 и 1', 2 и 2', 3 и 3', рис. 2). Растворы, использованные для «титрования», определены продолжением нод до пересечения со сторонами треугольника системы $\text{KCl} - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ (т.т. 1", 2", 3", рис. 2). Прием «изотермического титрования» обеспечивает постоянство показателя преломления равновесной жидкой фазы в области кристаллизации твердого раствора. В данных условиях на функциональной зависимости n_D^{25} имеется горизонтальный участок прямой (рис. 3), что позволяет более точно определить точки изломов и составы на линиях моновариантного равновесия.

Экспериментальные данные по системе $\text{KCl} - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25 °С сведены в таблицу 2 и отображены на рисунке 3. Состав эвтонического раствора, полученный оптимизированным методом сечений, практически совпадает с литературным [8]. Составы равновесных твердых фаз, насыщающие эвтонический раствор, также близки к указанным в [8].

Изученная система имеет эвтонический тип с образованием ограниченного ряда твердых растворов IV-го типа по классификации Розебома. На диаграмме имеются: поле ненасыщенных растворов L; поля кристаллизации твердых растворов $(K, NH_4)Cl$ ($KCl - S_1 - E_{25} - R_{KCl} - KCl$) и $(NH_4, K)Cl$ ($NH_4Cl - S_2 - E_{25} - R_{NH_4Cl} - NH_4Cl$); поле совместной кристаллизации предельных твердых растворов ($S_1 - E_{25} - S_2$, см. рис. 3).

Таблица 1

Исходные данные для расчета составов равновесных жидких и твердых фаз, находящихся в неинвариантном равновесии, в системе $KCl - NH_4Cl - H_2O$ при $25^\circ C$

Точка, литература	Состав, % мас.			Необходимые коэффициенты	
	KCl	NH_4Cl	H_2O	$k_1 = \{NH_4Cl\} / \{H_2O\}$	$k_2 = \{KCl\} / \{H_2O\}$
Аналитические концентрации					
c_1	20,36	21,40	58,25	0,3674	–
c_2	10,75	24,28	64,97	–	0,1655
a_1	18,63	21,37	60,00	0,3562	–
a_2	10,60	29,40	60,00	–	0,1767
b_1	23,65	21,35	55,00	0,3882	–
b_2	10,27	34,73	55,00	–	0,1867
S_1	78,92	21,08	0,00	–	–
S_2	7,64	92,36	0,00	–	–
$E_{эксп.}$	10,91	21,41	67,68	–	–
$E_{лит.}, [4]$	10,60	22,03	67,37	0,3270	0,1573
$E_{лит.}, [8]$	11,90	21,00	67,10	0,3130	0,1773
$E_{лит.}, [4]$	10,69	22,51	66,80	0,3370	0,1600
среднее $E_{лит.}$	11,06	21,85	67,09	0,3256	0,1649
Истинные концентрации					
Точка, литература	x	y	z	$k'_1 = y/z$	$k'_2 = x/z$
	$(K, NH_4)Cl$	$(NH_4, K)Cl$	H_2O		
R_1'	24,09	17,67	58,24	0,3034	–
R_2'	11,33	23,70	64,97	–	0,1743
a_1'	21,85	18,15	60,00	0,3025	–
a_2'	10,58	29,42	60,00	–	0,1764
b_1'	28,36	16,64	55,00	0,3026	–
b_2'	9,58	35,42	55,00	–	0,1743
$E_{эксп.}$	11,84	20,48	67,68	0,3026	0,1750
$E_{лит.}, [4]$	11,37	21,26	67,37	0,3155	0,1688
$E_{лит.}, [8]$	13,17	19,73	67,10	0,2941	0,1963
$E_{лит.}, [4]$	11,44	21,76	66,80	0,3258	0,1712
среднее $E_{лит.}$	11,99	20,92	67,09	0,3118	0,1788

Выводы

1. Оптимизированным методом сечений изучена система $KCl - NH_4Cl - H_2O$, осложненная образованием ограниченного ряда твердых растворов при $25^\circ C$. Получены уточненные данные по концентрационным границам областей кристаллизации твердых растворов.

Таблица 2

Фазовые равновесия в системе $KCl - NH_4Cl - H_2O$ при $25^\circ C$

Точка	Жидкая фаза, % мас.			n_D^{25}	Донная фаза, % мас.		
	KCl	NH_4Cl	H_2O		KCl	NH_4Cl	Примечание
c_1	20,36	21,4	58,25	1,3900	78,82	21,08	$(K, NH_4)Cl$
c_2	10,75	24,28	64,97	1,3900	7,64	92,36	$(NH_4, K)Cl$
a_1	18,63	21,37	60	1,3900	78,82	21,08	$(K, NH_4)Cl$

a_2	10,6	29,4	60	1,3900	7,64	92,36	$(\text{NH}_4, \text{K})\text{Cl}$
b_1	23,65	21,35	55	1,3900	78,82	21,08	$(\text{K}, \text{NH}_4)\text{Cl}$
b_2	10,27	34,73	55	1,3900	7,64	92,36	$(\text{NH}_4, \text{K})\text{Cl}$
R_{KCl}	26,75	0	73,25	1,3690	100	0	KCl
m_1	21,59	5,67	72,74	1,3745	97,71	2,29	$(\text{K}, \text{NH}_4)\text{Cl}$
m_2	15,55	13,8	70,65	1,3845	88,56	11,64	$(\text{K}, \text{NH}_4)\text{Cl}$
E	10,91	21,41	67,68	1,3900	78,87	21,08	$(\text{K}, \text{NH}_4)\text{Cl} +$ $+(\text{NH}_4, \text{K})\text{Cl}$
m_3	7,22	23,55	69,23	1,3890	3,94	96,06	$(\text{NH}_4, \text{K})\text{Cl}$
$R_{\text{NH}_4\text{Cl}}$	0	28,06	71,94	1,3850	0	100	NH_4Cl

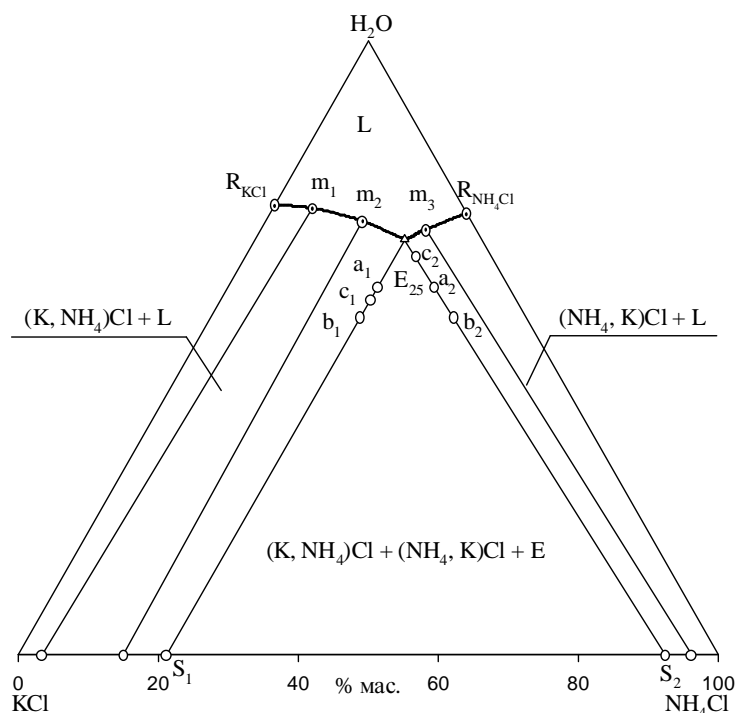


Рис. 3. Фазовые равновесия в системе $\text{KCl} - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$

2. Предложен оптимальный алгоритм исследования систем такого типа. Показано, что применение приема «изотермического титрования» дает возможность определить составы смесей на линиях моновариантного равновесия, не прибегая к химическому анализу и дополнительным исследованиям.

3. Полученные экспериментальные данные согласуются с представленными в справочной литературе, что доказывает возможность применения оптимизированного метода сечений для систем с образованием ограниченного ряда твердых растворов.

Список литературы

1. Аносов В. Я., Погудин С. А. Основные начала физико-химического анализа. – М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947. – 865 с.
2. Журавлев Е. Ф., Кудряшов С. Ф. // Журн. неорганической химии. – 1964. – Т. 9. – № 8. – С. 1996.

3. Журавлев Е.Ф., Шевелева А. Д. Изучение растворимости в водно-солевых системах графоаналитическим методом сечений // Журн. неорг. химии. – 1960. Т. 5. – № 11. – С. 2630–2638.

4. Здановский А. Б., Ляховская Е. И., Шлеймович Р. Э. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. – Л.: ГХИ, 1953. Т. 1.

5. Кистанова Н. С., Мазунин С. А., Фролова С. И. Комбинированный способ изучения растворимости и определения составов равновесных твердых фаз, насыщающих эвтонические растворы, в системе $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 50°C // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84. – № 11. – С. 2197-2200.

6. Кистанова Н. С., Мазунин С. А., Фролова С. И., Блинов А. С. Определение составов тройного невариантного раствора и его насыщающих равновесных твердых фаз в системе $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки – 2010. – Вып. 2. – С. 2079-2082.

7. Киргинцев А. Н., Трушников Л. Н. Изопиестический метод определения состава твердых фаз в трехкомпонентных системах // Журн. неорг. химии. – 1968. – Т. 13. – В. 4. – С. 1146-1148.

8. Кудряшова О. С., Кудряшов С. Ф. Малинина Л. Н. // Журн. неорганической химии. – 2009. – Т. 54. – № 10. – С. 1742.

9. Мазунин С. А., Посягин Г. С. Основы физико-химического анализа: учеб. пособие. – Ч. 1. Пермь: Изд-во ПГУ, 1999. – 148 с.

10. Мазунин С. А. Основы физико-химического анализа: учеб. пособие. – Ч. 2. – Пермь: Изд-во ПГУ, 2000. – 251 с.

11. Мазунин С. А., Фролова С. И., Кистанова Н. С. Способ изучения растворимости в многокомпонентных водно-солевых системах. Патент России № 2 324 933. С1. Опубл. 20.05.08, Бюл. № 14.

12. Мазунин С. А., Фролова С. И., Кистанова Н. С. Способ определения составов равновесных твердых фаз в многокомпонентных водно-солевых системах. Патент России № 2 324 932. С1. Опубл. 20.05.08, Бюл. № 14.

Рецензенты:

Дегтев Михаил Иванович, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой аналитической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет.

Кудряшова Ольга Станиславовна, доктор химических наук, профессор, зав. НИО химии ЕНИ ПГНИУ, Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета.