

Показано, що ізотерна розчинності системи $\text{KHCO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 30°C має простий евтонічний тип з явищем висолування KCl . Визначено, що в системі міститься карбонат калію, який утворився в результаті інконгруентної фазової реакції гідролізу та декарбонізації

Ключові слова: розчинність, гідрокарбонат калію, карбонат калію

Показано, что изотерма растворимости системы $\text{KHCO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 30°C имеет простой эвтонический тип с явлением высаливания KCl . Установлено, что в системе содержится карбонат калия, образовавшийся в результате инконгруэнтной фазовой реакции гидролиза и декарбонизации

Ключевые слова: растворимость, гидрокарбонат калия, карбонат калия

It is shown that solubility isotherm of $\text{KHCO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ system at 30°C has simple eutonic type with the phenomenon of KCl salting-out. It is established that the system contains potassium carbonate, formed by the incongruent phase reaction of hydrolysis and decarbonization

Key words: solubility, potassium hydrocarbonate, potassium carbonate

Введение

Растворимость имеет прикладное значение для технологии получения солей и определяет рациональные параметры ее осуществления. Тройная система $\text{KHCO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 30°C является оконтуривающей четверной взаимной системы K^+ , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ // \text{HCO}_3^-$, $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$, лежащей в основе процесса образования гидрокарбоната калия сразу в кристаллическом виде и карбоната калия (поташа) из хлорида калия, диэтиламина, диоксида углерода. Экспериментальные данные в системе дают возможность установить, как вести реакцию жидкостно-газо-твердофазного осаждения

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ $\text{KHCO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ ПРИ 30°C

В. В. Панасенко

Аспирант*

Контактный тел.: (0572) 63-39-61

E-mail: panasenkovv@i.ua

Г. И. Гринь

Доктор технических наук, профессор, проректор по научно-педагогической работе*

Контактный тел.: (057) 707-63-53

E-mail: gryn@kpi.kharkov.ua

*Кафедра химической технологии неорганических веществ, катализа и экологии

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002

В. О. Панасенко

Доктор технических наук, профессор, начальник отдела

Государственный научно-исследовательский и проектный институт основной химии

ул. Мироносицкая, 25, г. Харьков, Украина, 61002

Контактный тел.: (057) 714-09-44

E-mail: panasenko2004@bk.ru

С. А. Мазунин

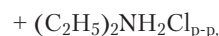
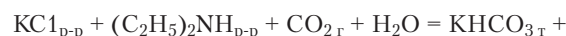
Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой

Кафедра неорганической химии

Пермский государственный университет
ул. Букирева, 15, г. Пермь, Россия, 614015

Контактный тел.: (3422) 39-63-03.

E-mail: smazunin@psu.ru



чтобы в осадке находился KHCO_3 , и как влияет отношение KCl и KHCO_3 на солевой состав образующихся твердых фаз и насыщенного раствора, что и явилось целью настоящих исследований. В литературе таких данных не обнаружено.

Ранее система $\text{KHCO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ изучалась при 20°C Т. Wasag [1, 2], а при 25°C М.П. Зубаревым установлено присутствие в насыщенных растворах карбоната калия [3].

Экспериментальная часть

Изучение растворимости проводили препаративным методом при температуре $30 \pm 0,1^\circ\text{C}$ в водянном термостате.

Состав равновесной твердой фазы определяли ви-доизмененным методом остатков [4–6] с учетом того, что точка состава исходной реакционной смеси, как и точка состава «остатка» находится на одной прямой, соединяющей точки состава кристаллизующейся фазы и насыщенного раствора.

Исходную навеску помещали в сосуд, оборудованный термостатируемой рубашкой и механической мешалкой. С целью наиболее быстрого установления равновесия (2–3 ч) компоненты смешивали в определенной последовательности. Сначала в воду добавляли менее растворимый компонент (хлорид калия), термостатировали при перемешивании в сосуде в течение 3–5 мин, затем добавляли более растворимую соль (гидрокарбонат калия) и систему снова термостатировали в течение такого же промежутка времени.

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 (4 ч) 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 [7,8]. Содержание хлорид-ионов определяли аргентометрическим титрованием. 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.

Определение содержания карбонат- и гидрокарбонат-ионов осуществляли прямым потенциометрическим ацидометрическим титрованием [7,8].

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

Степень гидролиза и декарбонизации раствора в процентах, определяемой как отношение ионов $[\text{CO}_3^{2-}]$ к сумме ионов $[\text{HCO}_3^-]$ и $[\text{CO}_3^{2-}]$ вычисляли по уравнению

$$R_d(\%) = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]} \cdot 100,$$

где $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$ – содержание в составе жидкой фазы соответственно гидрокарбонат-, и карбонат ионов (моль·кг⁻¹).

Для работы использовали реактивы: гидрокарбонат калия квалификации ч. д. а.; хлорид калия – ч. д. а. (перекристаллизованный, растворимость в воде 27,31 мас.% при температуре 30°C); соляная кислота из фиксаля; нитрат серебра – ч. д. а.; фосфорная кислота – ч. д. а. (81 мас.%, плотность 1,67).

Результаты и их обсуждение

Таблица

Экспериментальные данные по растворимости в системе $\text{KHCO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 30°C

Состав насыщенного раствора, мас. %				Твердая фаза	Отношение $\text{H}_2\text{O} / \text{KCl}$, моль/моль	R_d , %
KHCO_3	K_2CO_3	KCl	H_2O			
26,44	2,81	–	70,75	KHCO_3	–	7,15
17,81	8,56	5,74	67,89	KHCO_3	48,96	25,82
17,27	3,99	12,57	66,17	KHCO_3	21,79	14,34
12,88	3,93	16,88	66,31	KHCO_3	16,26	18,10
13,7	6,19	12,11	68,00	KHCO_3	23,24	24,66
13,39	1,24	20,14	65,23	$\text{KHCO}_3 + \text{KCl}$	13,41	6,29
14,40	1,72	19,85	64,03	$\text{KHCO}_3 + \text{KCl}$	13,35	7,96
5,50	0,13	22,47	71,90	KCl	13,25	1,68
10,23	0,13	20,49	69,15	KCl	13,97	0,91
–	–	27,31	72,69	KCl	11,02	–

Изотерма растворимости имеет простой эвтонический тип с явлением высаливания KCl (таблица, рис. 1). На комбинированной проекции изотермы растворимости системы имеются следующие поля: $\text{H}_2\text{O} - R_1 - e_{12} - R_2 - \text{H}_2\text{O}$, отвечающее ненасыщенным растворам; $\text{KHCO}_3 - R_1 - e_{12} - \text{KHCO}_3$ и $\text{KCl} - R_2 - e_{12} - \text{KCl}$, соответствующие двухфазным равновесиям насыщенных растворов и кристаллов гидрокарбоната и хлорида калия соответственно; $\text{KHCO}_3 - e_{12} - \text{KCl} - \text{KHCO}_3$, являющееся полем невариантного равновесия эвтонического раствора, состав которого изображен точкой e_{12} , кристаллов гидрокарбоната и хлорида калия. Наибольшую область на диаграмме занимает поле совместной кристаллизации KHCO_3 и KCl . Судить о влиянии KCl на растворимость KHCO_3 не представляется возможным из-за большого разброса экспериментальных данных.

Гидрокарбонат калия на диаграмме является условным компонентом, содержание которого равно сумме содержаний KHCO_3 и K_2CO_3 в насыщенном растворе.

Содержание K_2CO_3 в точках отображено вертикальными штрихами, направленными вниз от точки проекции. Впервые установлено, что данная система содержит карбонат калия, который образовался в результате инконгруэнтной фазовой реакции гидролиза и декарбонизации. Концентрационный ход линии моновариантных равновесий вдоль кривой $R_1 - e_{12} - R_2$ изотермы показывает существенное влияние на степень гидролиза и декарбонизации раствора (R_d) отношения $[H_2O]$ и $[KCl]$. С его уменьшением от 48,96 до 11,02 R_d соответственно уменьшается от 25,82 до 0,91%.

Выводы

Показано, что изотерма растворимости системы $KHCO_3 - KCl - H_2O$ при $30^\circ C$ имеет простой эвтонический тип с явлением высаливания KCl . Наибольшую область на диаграмме занимает поле совместной кристаллизации $KHCO_3$ и KCl . Судить о влиянии KCl на растворимость $KHCO_3$ не представляется возможным из-за большого разброса экспериментальных данных. Установлено, что в системе содержится карбонат

калия, образовавшийся в результате инконгруэнтной фазовой реакции гидролиза и декарбонизации.

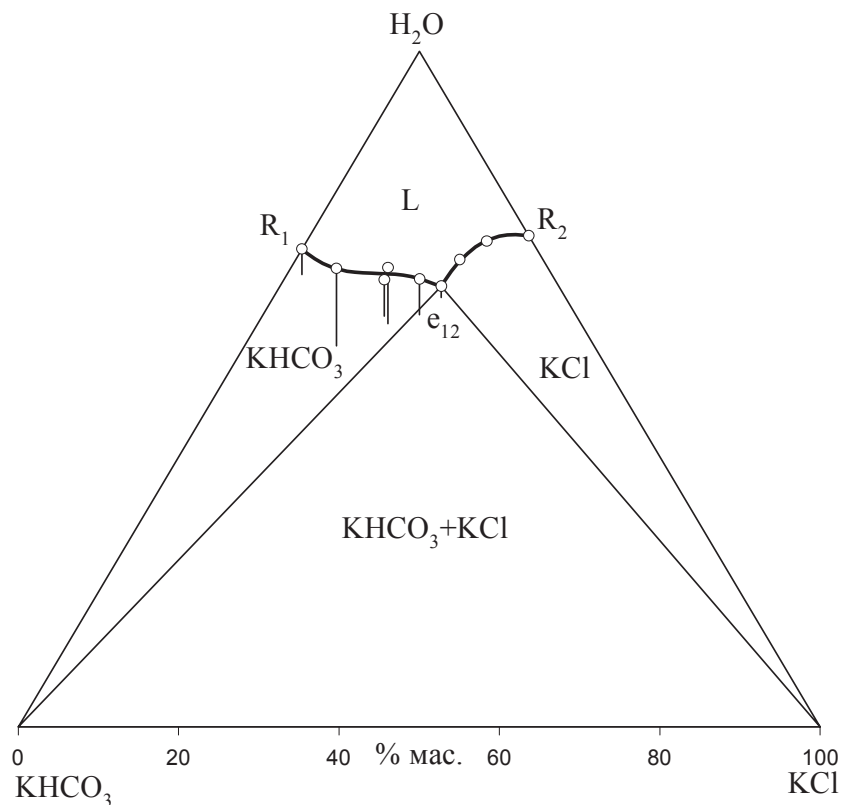


Рис. 1. Комбинированная проекция изотермы растворимости системы $KHCO_3 - KCl - H_2O$ при $30^\circ C$

Литература

1. Wasag T. Otrzymywanie potazu metoda aminowa z zastosowaniem dwuetyloaminy / [T. Wasag, T. Wasag, U. Siewielec, G. Poleszczuk] // Przemysl chemiczny. – 1974. – № 2. – P. 94 – 97.
2. Wasag T. Zastosowanie amin do produkcji weglanow alkalicznych / T. Wasag, T. Wasag, G. Poleszczuk // Chemik. – 1976. – Vol. 29, № 9. – P. 293 – 297.
3. Зубарев М.П. Фазовые равновесия в системе $K^+, Na^+, (C_2H_5)_2NH_2^+ // Cl^-, HCO_3^- - H_2O$: дис. кандидата хим. наук: 02.00.01 / Зубарев Михаил Павлович. – Пермь, 2000. – 191 с.
4. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. – М.: Наука, 1976. – 503 с.
5. Мазунин С.А. Основы физико-химического анализа. Часть 2. Многокомпонентные водно-солевые системы. – Пермь: ПГУ, 2000. – 212 с.
6. Панасенко В.А., Мазунин С.А. Растворимость в системе $NaCl - (C_2H_5)_2NH - H_2O$ при $50^\circ C$. – Л.: Журнал прикладной химии, 2004. – Т.77, №11. – С. 1912 – 1913.
7. Шарло Р. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. – М.: Химия, 1966. – 976 с.
8. Крешков А.П. Основы аналитической химии / Количественный анализ. – М.: Химия, 1976. – Т. 2. – 456 с.