

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.344.014;544.344.9

### ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{KHCO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ ПРИ 25°C

© 2019 г. С. А. Мазунин<sup>1</sup>, \*, М. Н. Носков<sup>1</sup>, А. В. Елсуков<sup>1</sup><sup>1</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет, Россия, 614990 Пермь, ул. Букирева, 15  
\*e-mail: smazunin@psu.ru

Поступила в редакцию 26.02.2018 г.

После доработки 23.05.2018 г.

Принята к публикации 06.07.2018 г.

Комбинированным методом исследованы фазовые равновесия в тройной водно-солевой системе  $\text{K}^+|\text{CO}_3^{2-}, \text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  при 25°C. Установлено образование ограниченного ряда твердых растворов, выявлены причины разных данных по составу химического соединения. Изучено поведение ограниченного ряда твердых растворов с увеличением содержания карбоната калия в насыщенных растворах.

**Ключевые слова:** физико-химический анализ, многокомпонентные водно-солевые системы, методы исследований, ограниченный ряд твердых растворов

DOI: 10.1134/S0044457X19020132

#### ВВЕДЕНИЕ

Фазовые равновесия в водно-солевых системах, содержащих гидрокарбонат и карбонат калия, всегда привлекали внимание большого количества исследователей. Серия работ Пермской школы физико-химического анализа посвящена вопросам получения карбоната калия (поташа) и содопоташной смеси по аминной технологии [1–5]. В работах Харьковской школы [6–9] большое внимание уделено вопросу производства поташа на основе данных о фазовых равновесиях в многокомпонентных системах.

В справочной литературе отмечено, что для системы  $\text{KHCO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$  при 25°C характерно образование химического соединения состава  $2\text{KHCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  или  $2\text{KHCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  и наличие двух невариантных точек [10, 11]. Цель данной работы – установление границ фазовых областей и состава равновесных жидких и твердых фаз, обнаружение ограниченного ряда твердых растворов и изучение их поведения комбинированным методом [12–16], объединяющим прогностический [17–19] метод и метод сечений [20–22].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали гидрокарбонат калия квалификации “ч. д. а.” и “х. ч.”, перекристаллизованный в атмосфере углекислого газа при повышенном давлении, безводный карбонат калия марки “х. ч.” и дистиллированную воду.

Перед выполнением основной части экспериментов необходимо было удостовериться в качестве используемых реактивов. Для этого проводили анализ на содержание карбонат- и гидрокарбонат-ионов в образцах потенциометрическим динамическим титрованием при помощи автотитратора Titripo 878 компании MetrohmAG. Результаты анализов приведены в табл. 1.

При определении содержания ионов  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  в различных образцах гидрокарбоната калия независимо от их марки, времени производства и фирмы изготовителя было обнаружено небольшое содержание карбоната калия и воды во всех образцах. Фазовые равновесия и растворимость в многокомпонентных водно-солевых системах изучали двумя методами. Равновесие устанавливалось при термостатировании исходных

**Таблица 1.** Данные о составах различных образцов гидрокарбоната калия

Производитель	Состав, мас. %		
	$\text{KHCO}_3$	$\text{K}_2\text{CO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$
Реахим	95.59	2.49	1.92
Не известен № 1	94.39	3.15	2.46
Не известен № 2	94.28	3.23	2.49
Перекрист. в атм $\text{CO}_2$	93.84	3.38	2.78
Биотех	93.42	3.96	2.62
Вектон	92.93	4.10	2.97

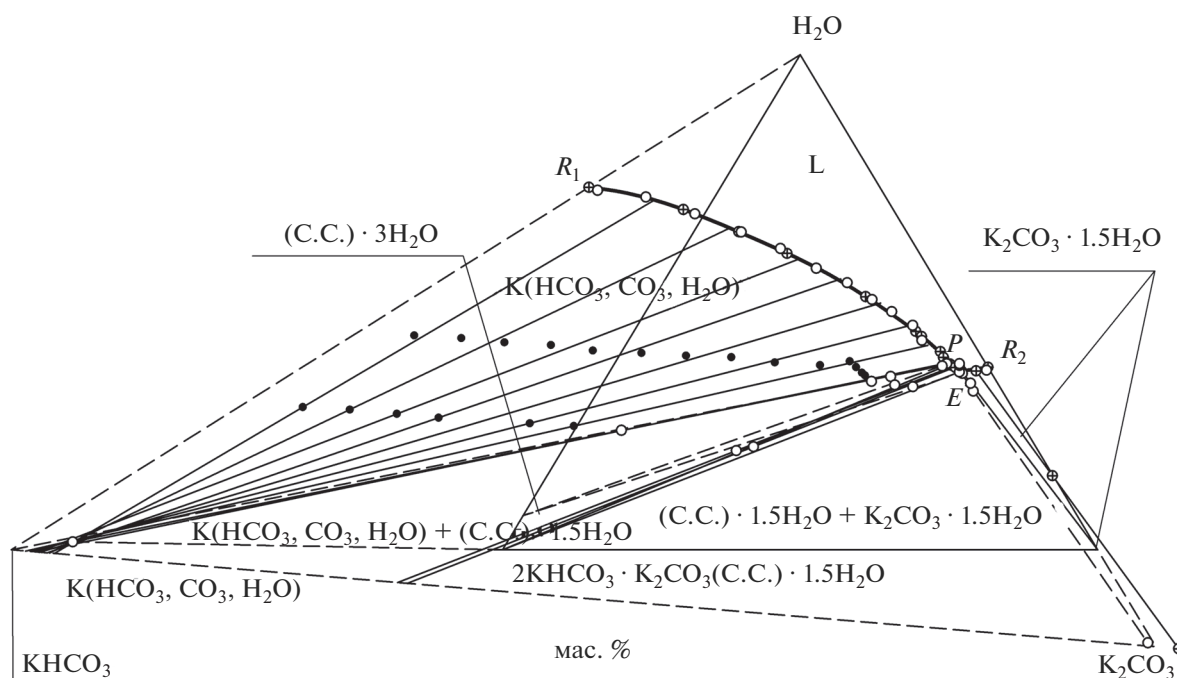


Рис. 1. Система  $\text{KHCO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$ .

смесей компонентов (ИСК) в герметичных сосудах. Состав равновесных жидких фаз определяли как прямым аналитическим, так и косвенным методом – построением функциональных зависимостей показателя преломления жидких фаз от состава ИСК в сечениях фигур (метод сечений Р.В. Мерцлина). Применение метода сечений возможно только при использовании герметичных сосудов, в них же можно отбирать жидкую фазу и остатки для химического анализа, если это необходимо [4, 17, 18].

Исходные смеси заданного состава готовили взвешиванием на аналитических электронных весах ВСЛ–200/0.1А с точностью  $\pm 0.0001$  г. Показатель преломления исследуемых растворов измеряли на рефрактометре ИРФ–454 Б2М с погрешностью  $\pm 2 \times 10^{-4}$  единиц и электронном рефрактометре Mettler Toledo RM50 с погрешностью  $\pm 1 \times 10^{-5}$  единиц. Плотность образцов измеряли с помощью денситометра Mettler Toledo DM40 с погрешностью  $\pm 1 \times 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>. Термостатирование осуществляли при помощи термостата WiseCircu с продольным перемешиванием и погрешностью термостатирования  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ .

К взвешенным твердым компонентам, помещенным в пластиковые сосуды на 100 мл, добавляли воду или растворы определенного состава, затем сосуды герметично закрывали пластиковыми крышками. Термостатирование осуществляли круглосуточно, измерения и отбор проб проводили после 6–8-часового продольного перемешива-

ния, установление равновесия определяли по постоянству показателя преломления жидкой фазы гетерогенных ИСК.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Данные о фазовых равновесиях и свойствах жидких фаз в тройной системе  $\text{KHCO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$ , полученные при исследовании в закрытом реакторе комбинированным методом, приведены в табл. 2.

Экспериментальные данные по составу жидких фаз и реперных точек на предельных нодах изображены на рис. 1 светлыми кружками, состав ИСК – черными кружками, а справочные данные [23, т. 1, с. 326, 328] – кружками с крестом. Ранее в литературе отмечалась возможность образования химических соединений  $2\text{KHCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (С.С. · 1.5H<sub>2</sub>O) и  $2\text{KHCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (С.С. · 3H<sub>2</sub>O), оба состава изображены на рис. 1. При этом в литературе отсутствовала информация о том, что трехводный сесквикарбонат калия является метастабильной твердой фазой.

На рис. 1 приведена диаграмма тройной водно-солевой системы  $\text{KHCO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$ , где  $R_1$  и  $R_2$  – растворимость гидрокарбоната и карбоната калия соответственно,  $P$  – состав раствора, отвечающего перитоническому равновесию и насыщенного относительно химического соединения  $2\text{KHCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ , и предельного твердого раствора  $\text{K}(\text{HCO}_3, \text{CO}_3, \text{H}_2\text{O})$ ,  $E$  –

**Таблица 2.** Данные о свойствах фаз и равновесиях в тройной системе  $\text{KHCO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$ , полученные в закрытом реакторе комбинированным методом

№ п/п	Жидкая фаза		Состав насыщенного раствора, мас. %			Донная фаза
	$n_D^{25}$	$d^{25}$ , г/см <sup>3</sup>	$\text{KHCO}_3$	$\text{K}_2\text{CO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	
$R_4$	1.3619	1.1870	26.13	1.04	72.83	$\text{K}(\text{HCO}_3, \text{CO}_3, \text{H}_2\text{O})$
1	1.3651	1.2083	22.08	5.58	72.35	»
2	1.3714	1.2426	18.47	11.40	70.12	»
3	1.3775	1.2784	15.23	17.22	67.55	»
4	1.3835	1.3144	12.53	22.26	65.21	»
5	1.3895	1.3517	10.33	27.44	62.23	»
6	1.3948	1.3867	8.28	31.59	60.13	»
7	1.3995	1.4184	6.92	35.55	57.52	»
8	1.4033	1.4465	5.78	38.54	55.68	»
9	1.4077	1.4784	4.62	41.87	53.51	»
10	1.4111	1.5056	4.59	44.40	51.00	»
$P$	1.4178	1.5593	3.87	49.15	46.99	$\text{K}(\text{HCO}_3, \text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}) + 2\text{KHCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
$E$	1.4198	1.5771	2.79	51.37	45.84	$2\text{KHCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
$R_5$	1.4195	1.5693	0.28	53.04	46.67	$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$

## Реперные точки

№ п/п	Жидкая фаза		Состав ИСК, мас. %			Фазовое равновесие
	$n_D^{25}$	$d^{25}$ , г/мл	$\text{KHCO}_3$	$\text{K}_2\text{CO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	
$A$	1.4178	1.5593	11.49	45.56	42.95	$P + \text{K}(\text{HCO}_3, \text{CO}_3, \text{H}_2\text{O})$
$B$	1.4178	1.5593	9.47	46.46	44.07	»
$C$	1.4178	1.5593	37.24	32.31	30.45	»
$D$	1.4178	1.5593	9.56	47.78	42.66	$P + 2\text{KHCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
$F$	1.4198	1.5771	7.99	49.39	42.62	$E + 2\text{KHCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
$G$	1.4198	1.5771	2.50	53.42	44.08	$E + \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
$H$	1.4198	1.5771	2.68	54.57	42.75	»

состав раствора, отвечающего эвтоническому равновесию и насыщенного относительно химических соединений  $2\text{KHCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ .

Координаты всех точек на рис. 1 пересчитаны на содержание полутораводного химического соединения, полутораводного карбоната калия и воду (истинные концентрации). Отрицательные области концентраций диаграммы состава ограничены пунктирными линиями. Пунктирными линиями также соединены метастабильный тригидрат химического соединения с соответствующими ему перитоническим и эвтоническим растворами. Тонкими сплошными линиями показаны ноды и конноды системы, полужирными сплошными линиями — ветви кристаллизации твердого раствора, полутораводного химического

соединения и карбоната калия, полужирным пунктиром — границы метастабильных равновесий (рис. 2).

На рис. 2 представлено увеличенное изображение эвтонической и перитонической областей рис. 1 и сохранены все обозначения. Масштаб рис. 2 выбран таким образом, чтобы было видно расположение реперных точек ( $A, B, C, D, F, G, H, N'$ ) около предельных нод. Реперные точки имеют принципиальное значение для вычисления составов равновесных твердых фаз, насыщающих невариантные растворы [12–16]. Сопоставив расположение экспериментальных и литературных данных, можно констатировать метастабильный характер растворения тригидрата сесквикарбоната калия и безводного карбоната калия. Из рис. 1 и 2 видно, что в системе происходит кристаллизация ограни-

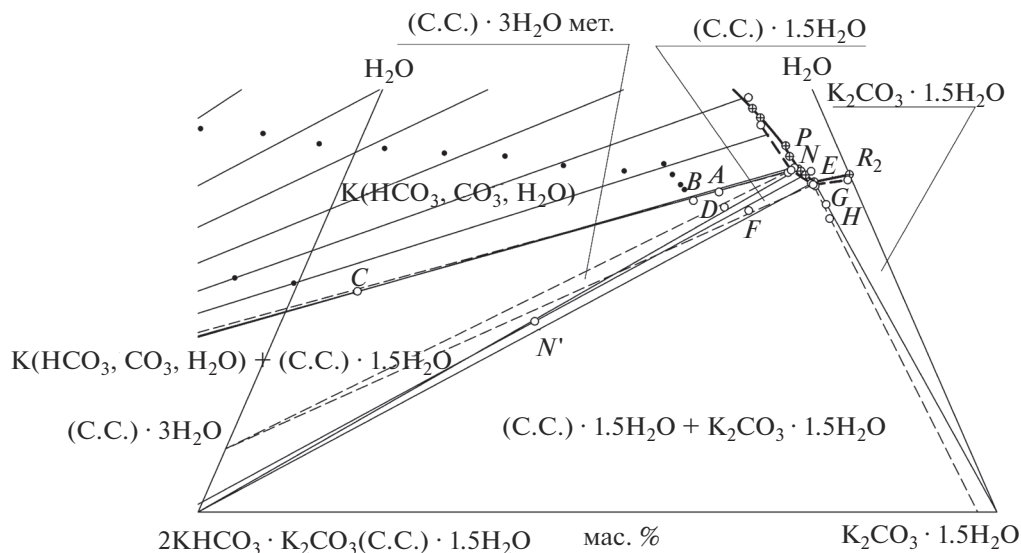


Рис. 2. Перитоническая и эвтоническая области системы  $\text{KHCO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$ .

ченного ряда твердых растворов карбоната калия и воды на основе кристаллов гидрокарбоната калия.

На рис. 3 приведена зависимость содержания карбоната калия в твердой фазе (светлые кружки) от его содержания в маточном растворе. Результаты получены совместной интерполяцией данных метода сечений (показатель преломления и плотность маточного раствора) и химического анализа маточного раствора. На основании данных, полученных интерполяцией составов насыщенных растворов и ИСК, по уравнению прямой вычисляли состав равновесной твердой фазы, пересчитывая его на истинную систему координат. Полу-

ченные данные подтвердили переменный характер состава равновесной твердой фазы.

На рис. 3 кружками с крестом изображены вычисленные солевые составы твердой фазы при условии неизменности состава исходного твердого раствора. S-образное расположение светлых кружков (рис. 3) характерно для систем, в которых происходит изменение состава ограниченного ряда твердых растворов. Таким образом, в системе  $\text{KHCO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  происходит кристаллизация ограниченного ряда твердых растворов карбоната калия и воды на основе кристаллов гидрокарбоната калия.

В табл. 3 приведены составы жидких фаз, участвующих в невариантных равновесиях системы  $\text{KHCO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$ , по которым вычислены средние составы этих растворов, представленные в табл. 2. Составы определены при помощи химического анализа.

В состоянии равновесия составы, отвечающие невариантным перитоническому и эвтоническому равновесиям системы, насыщены относительно полутораводного сесквикарбоната калия. Трехводный сесквикарбонат калия соответствует метастабильному равновесию, которое можно зафиксировать при более быстром выполнении эксперимента. Равновесное состояние в системе устанавливалось в течение нескольких дней.

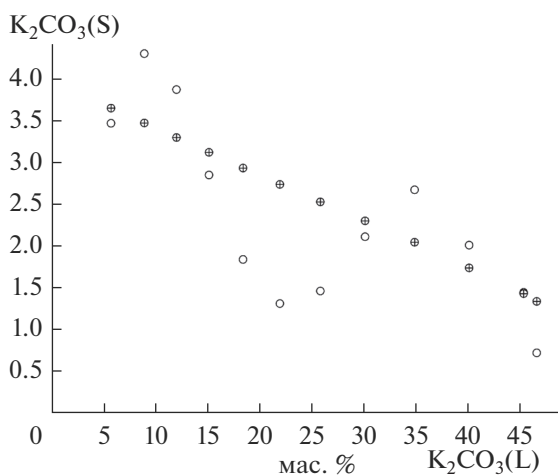


Рис. 3. Зависимость содержания карбоната калия в солевом составе твердой фазы от его содержания в жидкой фазе в реальном эксперименте и при условии неизменности состава исходного твердого раствора.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена водно-солевая система  $\text{KHCO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$  в закрытом реакторе при атмосферном давлении и температуре  $25^\circ\text{C}$  комбинированным методом. Определены границы

**Таблица 3.** Данные о составах жидких фаз, участвующих в невариантных равновесиях системы  $\text{KHCO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$ , полученные в закрытом реакторе комбинированным методом

Точка	Состав насыщенного раствора, мас. %			Донная фаза
	$\text{KHCO}_3$	$\text{K}_2\text{CO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	
$P'$	3.58	49.17	47.25	$\text{K}(\text{HCO}_3, \text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}) + 2\text{KHCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
$P''$	4.15	49.13	46.72	»
$P_{\text{средн}}$	3.87	49.15	46.99	»
$E'$	2.69	51.57	45.74	$2\text{KHCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
$E''$	2.89	51.17	45.94	»
$E_{\text{средн}}$	2.79	51.37	45.84	»

фазовых областей в данной системе. Установлено, что гидрокарбонат калия в системе образует ограниченный ряд твердых растворов с карбонатом калия и водой. Экспериментально подтверждено, что в системе при указанной температуре кристаллизуются полутораводный сесквикарбонат калия  $2\text{KHCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  и полутораводный карбонат калия. Трехводный сесквикарбонат калия  $2\text{KHCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  отвечает метастабильным равновесиям системы и кристаллизуется в начальный момент времени. При более длительном установлении равновесия происходит перекристаллизация с выделением полутораводной соли. Данные о фазовых равновесиях в системе могут быть использованы при прогнозировании составов равновесных твердых фаз при исследовании четверной взаимной системы  $\text{K}^+, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ \parallel \text{HCO}_3^-, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ .

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-43-590919).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мазунин С.А., Шульгина Н.П., Зубарев М.П. // Пути решения проблем окружающей среды: сб. науч. тр. Пермь: Изд-во Пермского техн. ун-та, 1993. С. 51–58.
2. Мазунин С.А., Зубарев М.П., Шульгина Н.П. и др. // Сб. тр. междунар. науч. конф. «Перспективы развития естественных наук на Западном Урале». Пермь, 1996. Т. 1. 198 с. С. 154–159.
3. Мазунин С.А., Зубарев М.П., Панасенко В.А. // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. № 4.
4. Мазунин С.А. Дис. ... д-ра хим. наук. Пермь, 2000.
5. Зубарев М.П. Дис... канд. хим. наук. Пермь, 2000. 191 с.
6. Панасенко В.В., Гринь Г.И., Мазунин С.А. и др. // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. Харьков. 2011. № 3/6(51). С. 51.
7. Панасенко В.В., Гринь Г.И., Панасенко В.А. и др. // Вестник НТУ «ХПИ». Харьков, 2011. № 27. С. 67.
8. Панасенко В.В., Гринь Г.И., Панасенко В.А. и др. // XVIII Украинская конф. по неорг. химии с участием зарубежных ученых: тез. докл. (27 июня–1 июля 2011 г.). Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2011. С. 278.
9. Панасенко В.В., Гринь Г.И., Панасенко В.А. и др. // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. Харьков. 2011. № 4/6 (52). С. 38.
10. Солиев Л., Худоевбекова З.П., Низомов И.М. // Докл. АН Респ. Таджикистан. 2016. Т. 59. № 5–6. С. 236.
11. Справочник по растворимости солевых систем. Тройные и многокомпонентные системы, образованные неорганическими веществами / Под ред. Кафарова В.В. и др. Л.: Наука, 1969. Т. 3. кн. 2.
12. Мазунин С.А., Фролова С.И., Кистанова Н.С. Пат. 2421721 РФ, МПК51 G 01 N 33/18, G 01 N 31/00. Способ определения составов невариантных равновесных фаз многокомпонентных водно-солевых систем. № 2010105602/15 // Бюл. изобр. № 17. 9 с.
13. Мазунин С.А., Фролова С.И., Кистанова Н.С. Пат. 2416790 РФ, МПК51 G 01 N 33/18, G 01 N 31/00. Способ определения составов невариантных равновесных фаз многокомпонентных водно-солевых систем № 2010105596/15 // Бюл. изобр. № 11. 10 с.
14. Мазунин С.А., Фролова С.И., Кистанова Н.С. Пат. 2324933 РФ, МПК51 G 01 N 33/18, G 01 N 31/00. Способ изучения растворимости в многокомпонентных водно-солевых системах; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО Пермск. гос. ун-т. № 2007109333/04; заявл. 15.03.2007; опублик. 20.05.2008 // Бюл. изобр. №14. 10 с.
15. Мазунин С.А., Фролова С.И., Кистанова Н.С. Пат. 2324932 РФ, МПК51 G 01 N 33/18, G 01 N 31/00.

- Способ определения составов равновесных твердых фаз в многокомпонентных водно-солевых системах; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО Пермск. гос. ун-т. №2007109332/04; заявл. 15.03.2007; опубл. 20.05.2008 // Бюл. изобр. № 14. 13 с.
16. *Mazin S.A., Noskov M.N., Elsuikov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 5. P. 539. [*Мазунин С.А., Носков М.Н., Елсуиков А.В.* // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 5. С. 538. doi 10.7868/S0044457X17050178].
  17. *Мазунин С.А., Посягин Г.С.* Основы физико-химического анализа: учеб. пособ. по спецкурсу. Перм. ун-т. 2000. Ч. 1, 2. 152 с.
  18. *Мазунин С.А.* Физико-химический анализ в химии и химической технологии: учеб. пособ. Перм. гос. нац. исслед. ун-т. 2014. 492 с.
  19. *Мазунин С.А., Носков М.Н., Елсуиков А.В., Кистанова Н.С.* // XI Междунар. Курнаковское совещание по физ.-хим. анализу в рамках XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: тез. конф. Воронеж, 2016. С. 29.
  20. *Мерцлин Р.В., Крупаткин И.Л.* // Журн. общ. химии. 1940. Т. 10. № 22. С. 1999.
  21. *Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В.* Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1969. 122 с.
  22. *Мерцлин Р.В.* // Изв. биолог. н.-и. ин-та при Пермск. гос. ун-те. 1937. Т. 11. Вып. 1–2. С. 11.
  23. *Здановский А.Б. и др.* Справочник экспериментальных данных по растворимости. Л.: Госхимиздат, 1954.