

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВОВ ТРОЙНОГО НОНВАРИАНТНОГО РАСТВОРА И ЕГО НАСЫЩАЮЩИХ РАВНОВЕСНЫХ ТВЕРДЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ — $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ — NH_4Cl — H_2O ПРИ 25 °С

Н.С. Кистанова, С.А. Мазунин, С.И. Фролова, А.С. Блинов

*Кафедра неорганической химии,
ГОУ ВПО «Пермский государственный университет»;
kuzyans@gmail.com*

Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым

Ключевые слова и фразы: водно-солевая система; грани невариантной области; изогидрический разрез; метод сечений; прогнозирование; фазовые равновесия.

Аннотация: На примере четверной системы $\text{NH}_4^+ \parallel \text{H}_2\text{PO}_4^-$, $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$, Cl^- — H_2O при 25 °С предложен улучшенный способ определения составов тройного эвтонического раствора и равновесных ему твердых фаз без отделения их от раствора. Предложена методика прогнозирования тройного невариантного раствора по данным о составах двойных невариантных растворов.

Изотермические методы изучения растворимости [1–3] не решают наиболее важной задачи физико-химического анализа, а именно, определения составов равновесных невариантному раствору твердых фаз без их изоляции от жидкой. Возникает необходимость поиска и разработки способа, позволяющего решить данную задачу при совместном использовании лучших сторон прогностического метода [3], метода сечений [2] и других методов для достижения наиболее надежных результатов исследований с минимальными затратами времени, аппаратуры и реактивов.

Ключевым моментом исследования неизученной изотермы растворимости системы является определение составов равновесных фаз, участвующих в невариантном равновесии, что позволяет установить структуру гетерогенной области системы. Структура фазовых областей выявляет наличие или отсутствие новых твердых фаз: химических соединений, кристаллогидратов, твердых растворов; определяет характер невариантного раствора (эвтонический или перитонический).

Поставленная задача решается посредством определения сечениями различного типа нескольких составов фигуративных точек, находящихся на всех гранях невариантной области системы, и, при возможности, состава невариантного раствора, полученного химическим анализом жидкой фазы.

Поиск оптимальных сечений в системе NH_4Cl — $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ — $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ — H_2O при 25 °С опирается на предполагаемый состав невариантного раствора, который можно определить по следующей методике.

По содержанию воды в невариантных эвтонических растворах оконтуривающих тройных систем вычислили составы промежуточных растворов по урав-

нению прямой. Состав первого промежуточного раствора T_{23} вычислен между эвтоническими растворами с наибольшими содержаниями воды обратно пропорционально ее количеству в эвтонических растворах (табл. 1, рис. 1). На отрезке $T_{23} - e_1$ аналогично, по содержанию воды в точках T_{23} и e_1 , вычислили состав второго промежуточного раствора, который и является предполагаемым инвариантным раствором E_{np} (см. табл. 1, рис. 1).

Таблица 1

Вычисление состава предполагаемого инвариантного раствора в системе $NH_4Cl - NH_4H_2PO_4 - (NH_4)_2HPO_4 - H_2O$ при $25^\circ C$

Точка	Состав насыщенного раствора, % масс.				Твердая фаза
	$NH_4H_2PO_4$	$(NH_4)_2HPO_4$	NH_4Cl	H_2O	
e_2	0,00	13,37	22,42	64,21	$(NH_4)_2HPO_4 + NH_4Cl$
T_{23}	3,08	6,87	24,03	66,01	—
e_3	6,34	0,00	25,74	67,92	$NH_4H_2PO_4 + NH_4Cl$
e_1	26,13	33,83	0,00	40,04	$NH_4H_2PO_4 + (NH_4)_2HPO_4$
E_{np}	17,43	23,65	9,07	49,85	—

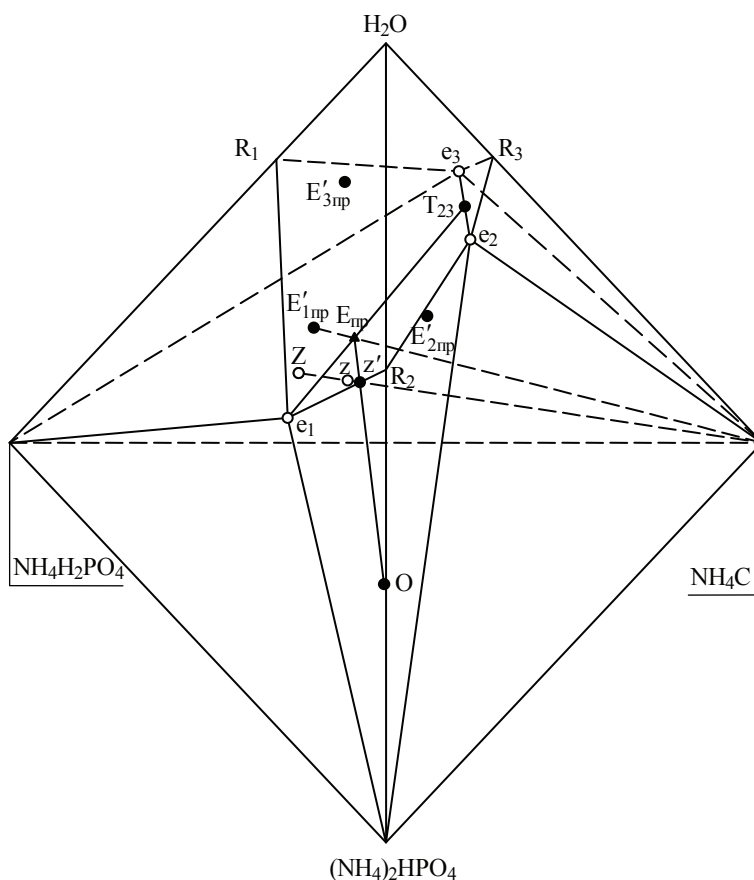


Рис. 1. Определение состава предполагаемого инвариантного раствора в системе $NH_4Cl - NH_4H_2PO_4 - (NH_4)_2HPO_4 - H_2O$ при $25^\circ C$

Найденный состав предполагаемого эвтонического раствора $E_{\text{пр}}$ перспективно проецировали на грани тетраэдра ($E'_{1\text{пр}}, E'_{2\text{пр}}, E'_{3\text{пр}}$, см. рис. 1). Проекции $E'_{2\text{пр}}$ и $E'_{3\text{пр}}$ находятся в гетерогенных областях ниже линий изотерм $R_2 - e_2 - R_3$ и $R_3 - e_3 - R_1$ соответствующих оконтуривающих систем $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ в полях кристаллизации гидро- и дигидрофосфатов аммония. Расположение $E'_{1\text{пр}}$ в гомогенной области системы $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ позволило работать с сечением типа «раствор двух солей» (Z) – «третья соль» (NH_4Cl). Данный тип сечений позволяет определить точку на грани невариантной области, составляя исходные смеси компонентов (**ИСК**) двумя взвешиваниями, что уменьшает трудоемкость и увеличивает точность получаемых результатов, так как все приготовленные ИСК находятся строго на одной прямой $Z - \text{NH}_4\text{Cl}$.

Оптимальный состав раствора Z определили следующим образом. Сначала вычислили оптимальный состав ИСК (z') для определения невариантного раствора четверной системы по прогностическому методу [3] с коэффициентом 0,2 соотношения массы твердых фаз к жидкой от точки $E_{\text{пр}}$ к оптимальному соотношению трех твердых фаз по 33,33 % масс. (т. О). Состав точки Z (см. рис. 1) получили проецированием состава z' на грань тетраэдра $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (табл. 2).

Исследуя сечения $Z - \text{NH}_4\text{Cl}$ определили состав точки z (см. табл. 2, рис. 1), находящейся на грани невариантной области $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - E - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, по функциональной зависимости показателя преломления от содержания хлорида аммония (рис. 2, а).

Для определения составов фигуративных точек на других гранях невариантной области изучили сечения AM , BN и XC в изогидрическом разрезе, с содержанием воды 42 % (рис. 3).

Все составы ИСК изученных сечений изогидрического разреза готовили взвешиванием раствора и двух солей. В сечениях AM и BN использовали растворы хлорида аммония (S и X) и солей: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, а в сечении XC – раствора гидрофосфата аммония (T) и солей: NH_4Cl , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (см. табл. 2).

Исследование сечений AM и BN , XC изогидрического разреза позволило определить точки на границах невариантных областей по функциональным зависимостям показателя преломления жидкой фазы ИСК от их состава. Общий вид функциональных зависимостей представлен на рис. 2, б. Экспериментально полученные составы а, б, с располагаются на грани невариантной области $\text{NH}_4\text{Cl} - E - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, в которых отношение содержаний дигидрофосфата аммония к воде совпадает с точностью до третьего знака. В точках m , n на грани $\text{NH}_4\text{Cl} - E - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ до третьего знака совпадает отношение содержаний гидрофосфата аммония к воде, а в точках x и z на грани $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - E - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{NH}_4\text{Cl}$ к воде (см. табл. 2). Это свидетельствует о том, что все эти плоскости исходят из координат безводных солевых компонентов, а невариантный раствор насыщен исходными солями.

Вычисление среднего состава вершин невариантной области F , Q и P изученного изогидрического разреза позволяет определить системой линейных уравнений состав невариантного эвтонического раствора E , который оказался следующим (% масс.): 17,27 – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; 23,99 – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; 11,77 – NH_4Cl ; 46,97 – H_2O (рис. 3, табл. 3) [4]. Примечательно, что прогностический состав невариантного раствора, приведенный в табл. 1, незначительно отличается от экспериментального. Максимальная погрешность не превышает 3 %.

Таблица 2

Исходные смеси компонентов, показатели преломления равновесной жидкой фазы и вычисленные составы на границах невариантной области

Точка	Состав, % масс.				Показатель преломления n_D^{25}	Соотношение компонентов		
	NH ₄ H ₂ PO ₄	(NH ₄) ₂ HPO ₄	NH ₄ Cl	H ₂ O		NH ₄ H ₂ PO ₄	NH ₄ Cl	(NH ₄) ₂ HPO ₄
						H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O
S	–	–	25,06	74,94	1,3797	–	–	–
1	12,03	31,82	14,07	42,07	1,4184	–	–	–
2	14,00	29,93	14,05	42,02	1,4205	–	–	–
3	15,11	29,12	13,98	41,80	1,4215	–	–	–
b	15,42	28,53	14,05	42,00	–	0,3671	–	–
4	17,92	25,83	14,10	42,15	1,4220	–	–	–
5	20,03	23,94	14,04	41,99	1,4220	–	–	–
6	22,44	21,43	14,07	42,06	1,4220	–	–	–
n	22,45	21,50	14,05	42,00	–	–	–	0,5119
7	23,44	20,50	14,05	42,01	1,4210	–	–	–
8	25,01	18,98	14,04	41,97	1,4194	–	–	–
9	26,87	17,02	14,06	42,05	1,4170	–	–	–
X	–	–	22,55	77,45	1,3748	–	–	–
1	12,02	33,79	12,22	41,97	1,4182	–	–	–
2	13,86	31,76	12,26	42,12	1,4203	–	–	–
3	14,99	30,75	12,23	42,03	1,4215	–	–	–
a	15,44	30,33	12,23	42,00	–	0,3676	–	–
4	18,07	27,74	12,22	41,98	1,4220	–	–	–
5	20,69	24,95	12,26	42,10	1,4220	–	–	–
m	24,29	21,48	12,23	42,00	–	–	–	0,5114
6	24,34	21,37	12,24	42,05	1,4219	–	–	–
7	25,02	20,14	12,37	42,48	1,4202	–	–	–
8	26,78	19,03	12,22	41,97	1,4190	–	–	–
9	27,73	18,00	12,24	42,04	1,4180	–	–	–
T	–	37,16	–	62,84	1,4021	–	–	–
1	12,96	24,89	20,05	42,09	1,4195	–	–	–
2	14,93	24,87	18,15	42,05	1,4215	–	–	–
c	15,41	24,87	17,72	42,00	–	0,3669	–	–
3	18,01	24,85	15,13	42,01	1,4220	–	–	–
4	20,08	24,87	13,01	42,04	1,4220	–	–	–
x	22,60	24,87	10,53	42,00	–	–	0,2507	–
5	23,41	24,81	9,84	41,94	1,4226	–	–	–
6	23,86	24,89	9,16	42,09	1,4229	–	–	–
7	24,43	24,82	8,79	41,96	1,4232	–	–	–
8	25,07	24,83	8,11	41,99	1,4236	–	–	–
Z	23,21	29,68	–	47,12	–	–	–	–
1	21,64	27,68	6,74	43,94	1,4252	–	–	–
2	21,11	–	9,02	42,87	1,4234	–	–	–
3	20,88	26,71	10,01	42,40	1,4225	–	–	–
z	20,76	26,54	10,56	42,14	–	–	0,2506	–
4	20,65	26,41	11,01	41,93	1,4220	–	–	–
5	20,42	26,11	12,00	41,46	1,4220	–	–	–
6	19,93	25,49	14,11	40,47	1,4220	–	–	–

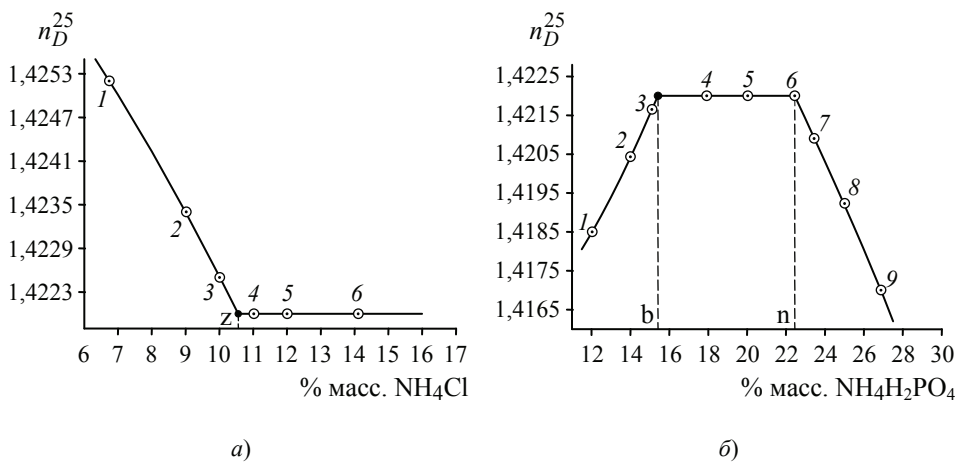


Рис. 2. Функциональная зависимость показателя преломления жидкой фазы от состава ИСК в сечениях:
a – раствор Z— NH_4Cl ; *b* – BN

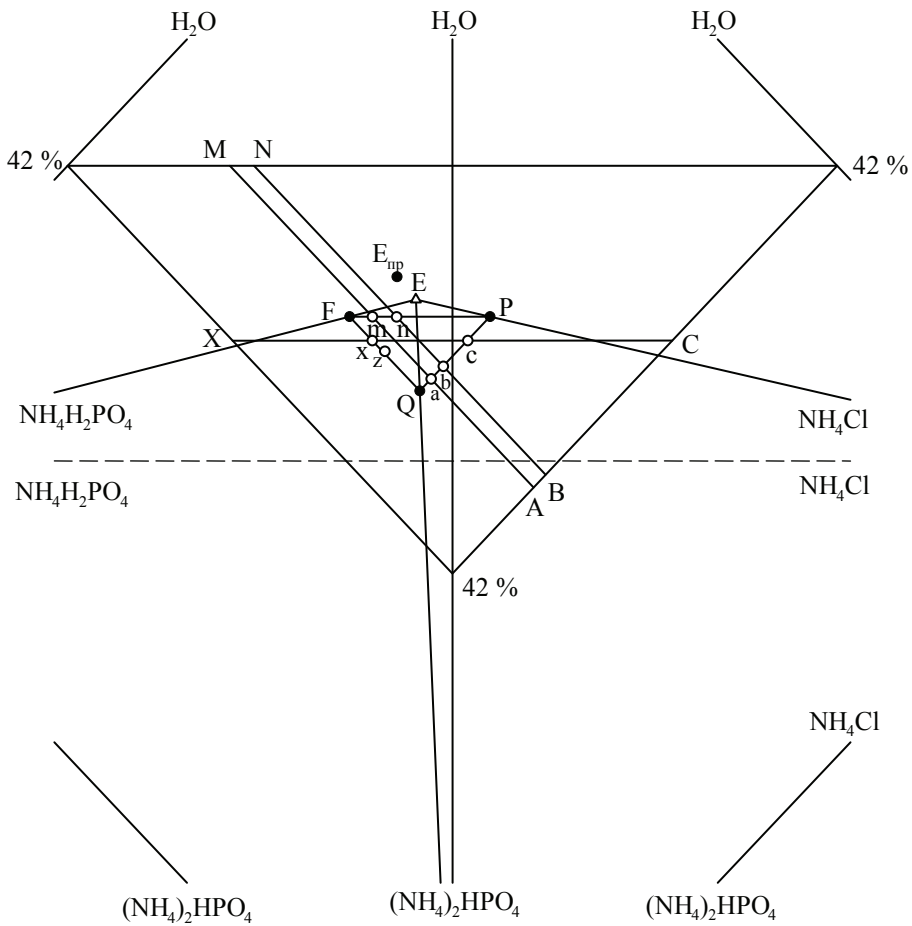


Рис. 3. Изоглихический разрез системы NH_4Cl — $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ — $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ — H_2O при 25 °С в укрупненном масштабе

**Средние составы углов невариантной области изогидрического разреза и
вычисленный состав невариантного раствора (Е) в системе
NH₄Cl—NH₄H₂PO₄—(NH₄)₂HPO₄—H₂O при 25 °С**

Точка	Состав насыщенного раствора, % масс.				Твердая фаза
	NH ₄ H ₂ PO ₄	(NH ₄) ₂ HPO ₄	NH ₄ Cl	H ₂ O	
F	26,02	21,46	10,53	42,00	NH ₄ H ₂ PO ₄
Q	15,45	32,03	10,53	42,00	(NH ₄) ₂ HPO ₄
P	15,45	21,46	21,10	42,00	NH ₄ Cl
E	17,27	23,99	11,77	46,97	NH ₄ Cl + NH ₄ H ₂ PO ₄ + (NH ₄) ₂ HPO ₄

Представленные новые способы прогнозирования и определения составов невариантного раствора и равновесных ему твердых фаз методом сечений отличаются точностью, простотой, низкой трудоемкостью. Определение состава равновесных фаз, участвующих в невариантном равновесии, не требует изоляции твердых фаз от жидкой. Таким образом, предложенные способы изучения невариантного равновесия в четверной системе с помощью сечений двух типов: «раствор – две соли», «раствор двух солей – третья соль», на наш взгляд, являются оптимальными.

Список литературы

1. Аносов, В.Я. Основы физико-химического анализа / В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.А. Фиалков. – М. : Наука, 1976. – 504 с.
2. Журавлев, Е.Ф. Изучение растворимости в водно-солевых системах графоаналитическим методом сечений / Е.Ф. Журавлев, А.Д. Шевелева // ЖНХ. – 1960. – Т. 5, № 11. – С. 2630–2638.
3. Мазунин, С.А. Основы физико-химического анализа : учеб. пособие. В 2 ч. Ч. 2 / С.А. Мазунин, Г.С. Посягин. – Пермь : Изд-во Перм. гос. ун-та, 2000. – 251 с.
4. Пат. 2324932 Российская Федерация, МПК⁵¹ G 01 N 33/18, G 01 N 33/100. Способ определения составов равновесных твердых фаз в многокомпонентных водно-солевых системах / Мазунин С.А., Фролова С.И., Кистанова Н.С. ; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО Перм. гос. ун-т. – № 2007109332/04; заявл. 15.03.2007; опубл. 20.05.2008, Бюл. № 14. – 9 с.

**Determination of Compositions of Ternary Invariant Solution
and Solid Phases which are in the State of Equilibrium with it
in the System NH₄H₂PO₄—(NH₄)₂HPO₄—NH₄Cl—H₂O at 25 °C**

N.S. Kistanova, S.A. Mazunin, S.I. Frolova, A.S. Blinov

*Department of Non-Organic Chemistry, Perm State University;
kuzyans@gmail.com*

Key words and phrases: ammonium chloride; assessment; diammonium phosphate; eutonic solution; monoammonium phosphate; phase diagram; sections method; water-salt system.

Abstract: The paper presents the improved method for the determination of the compositions of invariant solution and solid phases, which are in the state of equilibrium with it illustrated by the 4-component water-salt system $\text{NH}_4^+ \parallel \text{H}_2\text{PO}_4^-$, $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$, $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ at 25 °C. The new assessment procedure of the invariant composition based on the data of the ternary systems is given.

**Bestimmung der Komposition der ternären invarianten Lösung
und ihrer sättigenden gleichschweren Hartphasen im System
 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ bei 25 °C**

Zusammenfassung: Am Beispiel des quaternären Systems $\text{NH}_4^+ \parallel \text{H}_2\text{PO}_4^-$, $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$, $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ bei 25 °C ist das verbesserten Verfahren der Bestimmung der Zusammensetzungen der ternären eutonischen Lösung und ihr gleichschweren Hartphasen ohne ihre Trennung von der Lösung vorgeschlagen. Es ist die Methodik der Prognostizierung der ternären invarianten Lösung nach Angaben über die Zusammensetzungen der doppelten invarianten Lösungen vorgeschlagen.

**Détermination des compositions de la triple solution invariante
et de ses phases de saturation solides équilibres dans
le système $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ avec 25 °C**

Résumé: A l'exemple du système quadruple $\text{NH}_4^+ \parallel \text{H}_2\text{PO}_4^-$, $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$, $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ avec 25 °C est proposé le moyen amélioré de la détermination des états des compositions de la triple solution invariante et de ses phases solides équilibres sans leur séparation de la solution. Est proposée la méthode de la prévision de la triple solution invariante d'après les données sur les compositions de doubles solutions invariantes.

Авторы: *Кистанова Наталья Сергеевна* – аспирант кафедры неорганической химии; *Мазунин Сергей Александрович* – доктор химических наук, профессор, доцент, заведующий кафедрой неорганической химии; *Фролова Светлана Илларионовна* – кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник кафедры неорганической химии; *Блинов Арсений Сергеевич* – магистрант 2-го года обучения химического факультета, ГОУ ВПО «Пермский государственный университет».

Рецензент: *Кудряшова Ольга Станиславовна* – доктор химических наук, профессор, заведующая отделом химии Естественнонаучного института, ГОУ ВПО «Пермский государственный университет».
