

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.8+546.32+546.431

РАСТВОРИМОСТЬ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ  
 $\text{KOH}-\text{Ba}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}$

М. С. МОВСЕСЯН, Г. О. ГРИГОРЯН и А. А. ХАЧАТРЯН

Ереванский научно-исследовательский институт химии

Поступило 27 III 1968

В статье приведены данные о растворимости гидратов окисей калия и бария в системе  $\text{KOH}-\text{Ba}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}$  при  $95^\circ\text{C}$ . Изучена изотерма растворимости системы  $\text{KOH}-\text{Ba}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}$  при  $95^\circ$  и установлено, что она делит диаграмму растворимости системы на нижеследующие области: насыщенных растворов, растворов, содержащих кристаллы  $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  и растворов, содержащих смесь кристаллов  $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  в эвтонической точке.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 7.

В связи с переработкой карбоната калия на гидроокись изучение системы  $\text{KOH}-\text{Ba}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}$  при  $95^\circ$  представляет большой промышленный интерес.

Система  $\text{KOH}-\text{Ba}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}$  слагается из двухкомпонентных систем:  $\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ba}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}$ . В одном из наших сообщений была описана двухкомпонентная система  $\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}$  при  $95^\circ$  в системе  $\text{K}_2\text{CO}_3-\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}$  и доказано существование  $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  в донной фазе [1]. Система  $\text{Ba}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}$  изучена в широком температурном интервале от 0 до  $360^\circ$  [2, 3]. Авторами показано, что при  $78,5^\circ$  в твердой фазе существует  $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , при  $90^\circ$  —  $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ , а при более высоких температурах —  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Растворимость гидроокиси бария с повышением температуры от 0 до  $109^\circ$  резко возрастает, дальнейшее повышение температуры приводит к понижению растворимости [2].

Данные о растворимости гидроокиси бария в воде в присутствии гидроокиси калия в литературе отсутствуют.

В данной работе приводится изотерма растворимости трехкомпонентной системы  $\text{KOH}-\text{Ba}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}$  при  $95^\circ$  для выяснения влияния отдельных составляющих компонентов раствора на процесс выделения твердых фаз и определения эвтонических точек.

Экспериментальная часть

Опыты проводились в трехгорлой колбе емкостью 1 л, снабженной мешалкой, обратным холодильником, контактным термометром и

помещенной в водяную баню при  $95^{\circ}$ . Использовались гидроксиды калия марки „х. ч.“ и гидроксид бария марки „ч. д. а.“. Для контроля процесса производился периодический отбор проб на анализ. Калий в растворе определялся фотометрическим методом [4], а некоторые опыты проверялись методом осаждения калия в виде хлорплатината [5]. Барий определялся методом весового анализа [6]. При совпадении данных анализа по времени, равновесие считалось установленным. Оказалось, что на это требуется 6 часов, так как дальнейшее перемешивание до 48 часов не привело к изменению концентрации. С целью исключения ошибок при установлении равновесия продолжительность всех опытов довели до 7,5 часов. После окончания опытов производился анализ жидкой и твердой фаз, состав последней определялся по методу „остатков“ Шрейнемаккера, причем контролировался микроскопическими наблюдениями. На основании полученных данных, приведенных в таблице, была построена изотерма растворимости системы  $\text{KOH}-\text{Ba}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}$  при  $95^{\circ}$  (рис. 1).

Таблица

Растворимость в системе  $\text{KOH}-\text{Ba}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}$  при  $95^{\circ}\text{C}$

Жидкая фаза		Влажный осадок			Донная фаза
вес. %		вес. %			
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	KOH	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	KOH	$\text{H}_2\text{O}$ по разности	
61,20	0,00	—	—	—	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
47,21	2,51	48,52	2,29	49,19	.
30,52	8,47	46,78	7,58	45,65	.
22,82	13,74	41,38	10,21	48,41	.
17,94	23,88	43,15	15,37	41,48	.
13,76	29,57	32,42	17,93	49,65	.
13,20	32,56	42,10	19,85	38,05	.
11,50	34,70	51,30	17,13	31,57	.
9,50	37,36	53,31	17,31	29,38	.
7,41	55,74	49,58	20,08	29,50	.
6,84	59,52	—	—	—	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
0,68	62,12	0,37	65,92	33,71	$\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
0,00	64,10	—	—	—	$\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Как видно из диаграммы растворимости, тройная система  $\text{KOH}-\text{Ba}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}$  делится на четыре основные области: кривая, отвечающая насыщенным растворам (*MER*), область растворов, содержащих кристаллы  $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (*MEN*),  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (*REP*), и растворов, содержащих смесь кристаллов  $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (*MER*). При  $95^{\circ}$  в изучаемой системе двойные соли отсутствуют.

Для подтверждения существования состава  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при  $95^{\circ}$  осадки после высушивания при  $95^{\circ}$  подвергались термографическому анализу на фоторегистрирующем устройстве ФРУ-64 при сопротивле-

нии 4900 ом для простой и 5000 ом для дифференциальной термопары. Исследуемую соль и эталон ( $Al_2O_3$ ) помещали к корундизовые тигли, вставленные в металлический нагревательный блок. Поскольку при нагревании до  $700^\circ$  неизбежно плавление  $Ba(OH)_2$  и термопара (платина—платинородий) разъедается [7], то во избежание ошибки в снимаемых кривых термограмма снята до  $500^\circ$ . На термических кривых имеются два эндотермических эффекта при  $78,5$  и  $130^\circ$  (рис. 2), которые соответствуют точке плавления и удаления воды из  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ , содержащегося в незначительном количестве в осадке после сушки при  $95^\circ$ , и из  $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ .

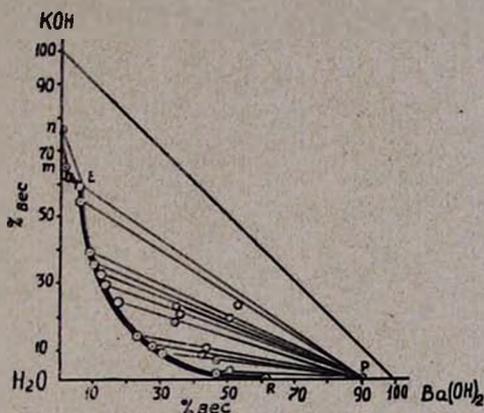


Рис. 1.

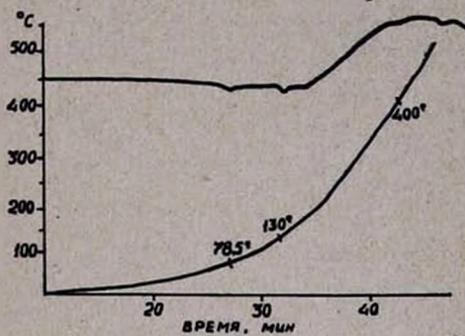


Рис. 2.

Таким образом, изучена изотерма растворимости тройной системы  $KOH-Ba(OH)_2-H_2O$  при  $95^\circ$  и установлено, что в изучаемой системе двойные соли не образуются. Методом „остатков“ Шрейнемакера определен состав твердых фаз  $KOH \cdot H_2O$  и  $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ , который подтвержден термографическим исследованием, а состав эвтонических точек—кристаллооптическим исследованием.

**$KOH-Ba(OH)_2-H_2O$  եՌԱԿՈՄՊՈՆԵՆՏ ՍԻՍՏԵՄԻ ՌԻՍՈՒՄԵԱՍԻՐՈՒՄ**

Մ. Ս. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ, Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ ԵՎ Ա. Ա. ԽԱԶԱՆՐԱՆ

**Ա Վ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ**

Ուսումնասիրված է  $KOH-Ba(OH)_2-H_2O$  սիստեմի լուծելիության դիագրամը  $95^\circ$ -ում:  $KOH-Ba(OH)_2-H_2O$  սիստեմի դիագրամին հասկանալիան են հազեցած լուծույթների,  $KOH \cdot H_2O$ ;  $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$  բյուրեղների պարունակող և  $KOH \cdot H_2O$ ;  $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$  համատեղ բյուրեղներով հազեցած լուծույթների չորս տիրույթներ:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. С. Мовсеян, Г. О. Григорян, А. А. Хачатрян, Арм. хим. ж., (в печати).
2. И. С. Галингер, М. Л. Гавриш, ДАН СССР, 102, 89 (1955); ЖФХ. 34, 2610 (1960); Тр. Харьков с/х ин-та, 35, 60 (1960).
3. С. Н. Монк, А. V. Mortlfee, J. Appl. Chem., 10, 456 (1960).
4. Н. С. Полуэктов, Методы анализа по фотометрии пламени, Изд. „Химия“, Москва, 1967, стр. 210.
5. А. И. Пономарев, Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород, АН СССР, Москва, 1961, стр. 268.
6. Е. В. Алексеевский, Р. К. Гольц, А. П. Мусакин, Количественный анализ, ГОНТИ Ленинград, 1955, стр. 145.
7. Руководство по препаративной неорганической химии под редакцией Брауера, ИЛ Москва, 1956, стр. 439.