

N—P—K 复肥四元体系 $\text{KCl}-\text{KH}_2\text{PO}_4-\text{CO}(\text{NH}_2)_2-\text{H}_2\text{O}$ 在 298.2K 时的相平衡研究*

张逢星 魏小兰 崔 斌 马亚军 郭志葳

(西北大学化学系 西安 710069)

摘 要 基于 N—P—K 三元复肥的物理化学基础,首次测定了四元体系 $\text{KCl}-\text{KH}_2\text{PO}_4-\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 在 298.2K 时的溶度及饱和溶液的折光率,绘制了体系的溶度图和折光率—组成图。该体系的溶度图属低共饱型,平衡固相为组份化合物,低共饱点组成为:100g 饱和溶液中, KCl 13.31g, KH_2PO_4 3.33g, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 47.26g, H_2O 36.10/10g。

关键词 四元体系 平衡相图 氯化钾 脲 磷酸氢二钾

标题四元系统有 3 个边界三元体系 $\text{KCl}-\text{KH}_2\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KCl}-\text{CO}(\text{NH}_2)_2-\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{KH}_2\text{PO}_4-\text{CO}(\text{NH}_2)_2-\text{H}_2\text{O}$, 其溶度研究已见文献报道^[1-3], 但该复肥四元体系迄今未见文献报道。该四元体系中, 组份氯化钾、磷酸二氢钾和脲均为优质的单质肥或复合肥, 其中氯化钾是我国青海察尔汗盐湖的主要工业化产品之一。研究该四元体系的溶度图既可丰富这些组份间相互作用的相化学知识, 又可为多元复肥开发提供有益的信息和物理化学依据。基于此目的我们研究了标题中四元体系在 298.2K 时的等温相平衡。

1. 实验部分

试验所用 KCl (A.R)、 KH_2PO_4 (A.R) 和 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (A.R) 均系西安化学试剂厂产品, 其他分析试剂也系国产 G.R 或 A.R 试剂。平衡在自制水浴恒温槽中进行, 温度控制在 $298.16 \pm 0.05\text{K}$ 。饱和溶液折光率用 WZS-1 型阿贝折光仪测定, 固相鉴定使用 PX-1 型偏光显微镜。

系统的组份分析: K^+ ——四苯硼化钠重量法; Cl^- ——佛尔哈德银量返滴定法; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ——克那德尔定氮法。

四元体系的溶度采用由边界三元体系的无变点出发的单变线法配样, 平衡后取液样进行化学分析确定组成, 取固相通过偏光显微镜借助其光学性质差异来鉴定组成。

2. 结果与讨论

四元体系 $\text{KCl}-\text{KH}_2\text{PO}_4-\text{CO}(\text{NH}_2)_2-\text{H}_2\text{O}$ 在 298.2K 时测得的溶度数据列在表 1 中, 根

* 陕西省教育委员会专项科研基金资助课题

据表 1 数据采用茵奈克法绘制出体系溶液的盐份图 (图 1)、水量图 (图 2) 及饱和溶液的折光率——组成图 (图 3)。图 1 中以 $\text{KCl}-\text{KH}_2\text{PO}_4+\text{CO}(\text{NH}_2)_2=100$ (质量) 在三角坐标上绘制盐份图, 图 2 中以 100 (质量) 盐基相应的水量在 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2-\text{KCl}$ 边上绘制水量图。

由图可见, 该四元体系在 298.2K 时的溶度图属于低共饱型, 有 3 支由三元无变点出发的单变线 e_1E ($\text{KCl}+\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 共析)、 e_1E ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2+\text{KH}_2\text{PO}_4$) 和 e_3E ($\text{KCl}+\text{KH}_2\text{PO}_4$), 共交汇点 E ($\text{KCl}+\text{KH}_2\text{PO}_4+\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 三饱析出) 是体系的四元无变点。在相图的 3 个单饱结晶区中, KH_2PO_4 的结晶区最大, KCl 的次之, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 的结晶区最小。图 3 中的饱和溶液的折光率——组成曲线亦反映了图 1 和图 2 中的点、线、面特征。溶度图还可以反映出该四元系统中组份间如下的相互作用特征:

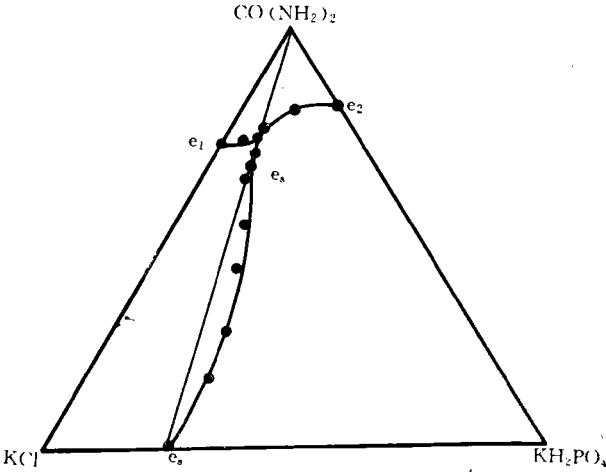


图 1 四元体系的溶度盐份图 (298. 2K)

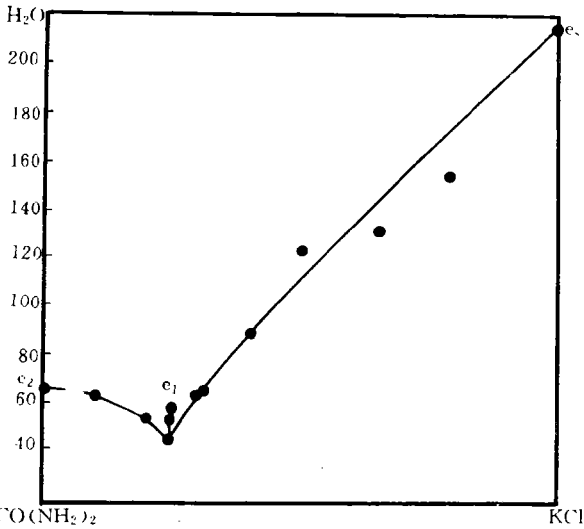


图 2 四元体系的溶度水量图 (298. 2K)

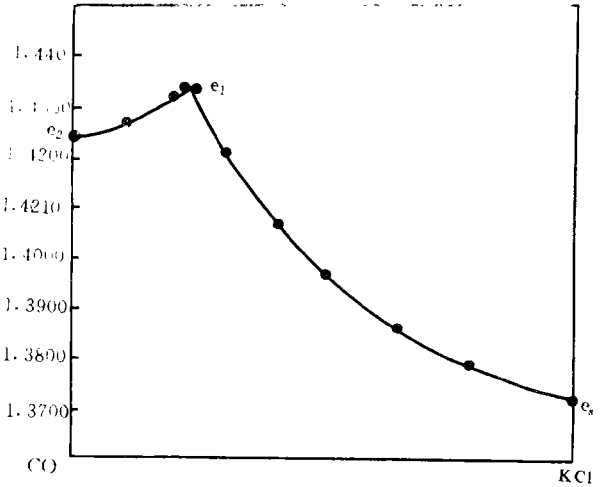


图 3 四元体系饱和溶液的折光率——组成图 (298. 2K)

2.1 脲对 KCl 和 KH_2PO_4 的盐析作用

观察图 1 中 e_3E 单变线的趋势, 可以看出脲对氯化钾和磷酸二氢钾都有盐析作用, 以每百克水中的克数计, 由 $e_3 \rightarrow E$ 时, KCl 由 35.75 $\rightarrow$ 37.25; KH_2PO_4 由 10.69 $\rightarrow$ 8.43。可见, 脲对 KCl 的盐析作用并不是在 e_3E 线上始终如一, 连接 $e_3-\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 直线, 交 e_3E 线上的 e_3' 点。显然在 e_3 、 e_3' 之间, 脲对 KCl 有盐析作用, 并且其作用比脲对 KH_2PO_4 的盐析作用为大; 而在 $e_3'E$ 之间, 脲对 KCl 则表现出一定盐溶作用。

表 1 四元体系 $\text{KCl}-\text{KH}_2\text{PO}_4-\text{CO}(\text{NH}_2)_2-\text{H}_2\text{O}$ 在 298.2K 时的溶度数据

样品 编号	液相组成 克/100 克饱和溶液				液相组成 盐份克/100 克总盐			水量克 100 克盐	液 相 折光率	固 相 组成
	KCl	KH_2PO_4	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	H_2O	KCl	KH_2PO_4	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$			
1	15.03	0.00	47.88	37.09	23.89	0.00	76.11	58.96	1.4332	$\text{KCl}+\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
2	13.66	2.47	47.91	35.96	21.33	4.76	74.81	56.15	1.4340	$\text{KCl}+\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
3	13.29	3.23	47.22	36.26	20.85	5.17	74.08	56.89	1.4342	$\text{KCl}+\text{KH}_2\text{PO}_4+\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
4	0.00	10.89	49.02	39.99	0.00	18.30	81.69	66.64	1.4231	$\text{KH}_2\text{PO}_4+\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
5	5.46	6.46	48.73	39.35	8.97	10.65	80.37	64.88	1.4269	$\text{KH}_2\text{PO}_4+\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
6	11.42	3.83	48.26	36.49	17.98	6.03	75.99	57.45	1.4310	$\text{KH}_2\text{PO}_4+\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
7	13.33	3.43	47.30	35.94	20.00	5.35	73.65	54.54	1.4343	$\text{KCl}+\text{KH}_2\text{PO}_4+\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
8	24.44	7.30	0.00	68.26	77.00	23.00	0.00	215.06	1.3720	$\text{KCl}+\text{KH}_2\text{PO}_4$
9	23.58	9.37	6.41	60.64	59.91	23.81	16.29	154.07	1.3789	$\text{KCl}+\text{KH}_2\text{PO}_4$
10	21.06	8.06	11.80	57.48	51.41	20.84	27.75	135.18	1.3858	$\text{KCl}+\text{KH}_2\text{PO}_4$
11	19.03	6.72	18.73	55.52	42.10	15.11	42.11	124.82	1.3961	$\text{KCl}+\text{KH}_2\text{PO}_4$
12	18.29	6.94	27.16	47.61	34.91	13.25	51.83	90.88	1.4060	$\text{KCl}+\text{KH}_2\text{PO}_4$
13	16.15	5.42	38.00	40.43	27.11	9.10	63.79	67.87	1.4200	$\text{KCl}+\text{KH}_2\text{PO}_4$
14	15.15	5.14	40.20	39.51	25.05	8.50	66.45	65.32	1.4328	$\text{KCl}+\text{KH}_2\text{PO}_4$
15	16.28	5.45	45.96	32.31	24.05	8.05	67.84	47.74	1.4335	$\text{KCl}+\text{KH}_2\text{PO}_4$

2.2 KCl 对脲和 KH_2PO_4 的作用

观察图 1 中 e_3E 单变线的趋势。同理有 $e_2 \rightarrow E$; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 由 122.6 $\rightarrow$ 131.7, KH_2PO_4 由 27.48 $\rightarrow$ 8.43, 显而易见, KCl 对脲有一定程度的盐溶作用, 而对 KH_2PO_4 则有较大的盐析作用。

2.3 KH_2PO_4 对脲和 KCl 的作用

观察图 1 中 e_1E 单变线, 有 $e_1 \rightarrow E$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 由 129.09 $\rightarrow$ 131.7, KCl 由 40.50 $\rightarrow$ 37.25。可见 KH_2PO_4 对 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 有微弱的盐溶作用, 而对 KCl 则有大的盐溶作用。

综上所述, 脲与 KCl、 KH_2PO_4 成络作用极弱, 在相图中没有发现形成含脲络合物的相区, 但在四元无变点相成附近, 脲对 KCl 和 KH_2PO_4 的一定程度的盐溶作用似乎表现出其间存在一定程度的成络作用, 这表明相图工作还不够, 尚需进行浓溶液络合化学的研究。

参 考 文 献

- [1] Kurnakov N. S. , Zvornkin A. Ya. , and Ketkovich Y. Ya. , Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk, 1948:377—82
- [2] Polosin V. A. , Ozolin R. K. , Zh. Obshch. Khim. , 1948, 17:403—10
- [3] Polosin V. A. , Sachparonov M. I. , Zh. Fiz. Khim. , 1947, 21:119—23

Phase Diagram of the Quaternary System $\text{KCl}-\text{KH}_2\text{PO}_4-\text{CO}(\text{NH}_2)_2-\text{H}_2\text{O}$ at 298.2 K

Zhang Fengxing Wei Xiaolan Cui Bin Ma Yajun and Guo Zhizhen

(Department of chemistry Northwest University, Xi'an 710069)

ABSTRACT

For the aim of fertilizer studying, the solubility and refraction indices of the quaternary system $\text{KCl}-\text{KH}_2\text{PO}_4-\text{CO}(\text{NH}_2)_2-\text{H}_2\text{O}$ have been investigated by isothermal method at 298.2K first time. The system is simple eulonic type, whose eulonic point is KCl 13.31, KH_2PO_4 3.33, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 47.26, H_2O 36.10g/100g saturated solutions.

Keywords Quaternary system, Phase diagram, Potassium Chloride, Potassium Dihydrogen Phosphate Urea