

KCl-KNO₃-CH₃OH/H₂O 和 KNO₃-NH₄NO₃-CH₃OH/H₂O 三元体系在 25℃ 时的溶解度

刘亦凡, 谢爱华¹, 钟杰², 董殿权
(青岛科技大学化药学院, 青岛 266042)

摘要: 测定了 25℃ 时 KCl-KNO₃-CH₃OH/H₂O 和 KNO₃-NH₄NO₃-CH₃OH/H₂O 三元体系的溶解度, 并与 25℃ 时相应体系在水中的溶解度进行了比较。

关键词: 溶解度; 硝酸钾; 甲醇

中图分类号: O642.542 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-858X(2003)01-0066-00

1 前言

为探索提高以氯化钾和硝酸铵为原料复分解法制取硝酸钾转化率的可能性, 对 25℃ 时 K⁻, NH₄⁻//NO₃⁻, Cl⁻-CH₃OH/H₂O 四元交互体系溶解度进行了测定。文献^[1]报道了 25℃ 时 NH₄NO₃-NH₄Cl-CH₃OH/H₂O 和 KCl-NH₄Cl-CH₃OH/H₂O 三元体系的溶解度, 并分别与 NH₄NO₃-NH₄Cl-H₂O 和 KCl-NH₄Cl-H₂O 三元体系的溶解度进行比较。作者就 25℃ 时 KCl-KNO₃-CH₃OH/H₂O 和 KNO₃-NH₄NO₃-CH₃OH/H₂O 三元体系的相平衡进行研究。

2 实验部分

2.1 试剂

溶解度测定与化学分析所用试剂均为分析纯; 实验用水为蒸馏水。混合溶剂的甲醇/水质量比为 1:1。

2.2 实验方法

溶解度的测定采用封管法, 在精度为 25±0.02℃ 的恒温水浴槽中进行平衡, 平衡后分别取液相分析各组分的含量, 平衡固相用湿渣法确定。平衡时间一般在 3~4 天。

3 结果与讨论

3.1 25℃ 时 KCl-KNO₃-CH₃OH/H₂O 三元体系

表 1 给出了 25℃ 时 KCl-KNO₃-CH₃OH/H₂O 三元体系的溶解度的测定结果, 图 1 是根据表 1 中的数据绘出的该三元体系的状态图。由图 1 可知, 该三元体系与在水中一样, 不形成复盐和固溶体, 只存在着 KCl 和 KNO₃ 两个结晶区。与在以水为介质时相比较, 值得注意的是 KCl 和 KNO₃ 在甲醇/水混合介质中的溶解度都有不同程度降低、结晶区变小, 而共结晶区则扩大。图中, A、B、C 为 KCl、KNO₃、CH₃OH/H₂O 的图形成点, KNO₃ 在 1:1CH₃OH/H₂O(下同)的溶解度(d

收稿日期: 2002-09-09

作者简介: 谢爱华, 现在中国科学院化工冶金研究所攻读博士学位; 2. 钟杰, 现在北京化工大学攻读博士学位。

点)为 4.67%(质量,下同),比其在水中的溶解度(27.64%)降低了 72%;KCl 在 CH₃OH/H₂O 的溶解度(a 点)为 6.83%,比其在水中溶解度(26.63%)降低约 74%;共饱和点是 e₂,其组成

是 KNO₃ 3.75%,KCl 6.68%。Ae₃a 是 KCl 的结晶区,比在水介质中 KCl 的结晶区缩小了 62.4%;Be₃d 为 KNO₃ 的结晶区,与在水中相比缩小了 61%;Ae₃B 是 KCl 和 KNO₃ 的共结晶区,

表 1 25℃时 KCl-KNO₃-CH₃OH/H₂O 三元体系的溶解度

Table 1 Solubility data of the ternary system KCl-KNO₃-CH₃OH/H₂O at 25℃

序号	点号	液相组成 w/%		湿渣组成 w/%		固相
		KNO ₃	KCl	KNO ₃	KCl	
1	d	4.67	0	—	—	KNO ₃
2		4.56	2.21	63.81	0.84	KNO ₃
3		4.52	1.02	68.51	0.31	KNO ₃
4		3.94	4.32	64.29	1.84	KNO ₃
5		3.89	5.50	68.29	1.19	KNO ₃
6		3.76	6.48	71.56	2.22	KNO ₃
7	e ₃	3.75	6.68	64.35	5.79	KCl+KNO ₃
8		3.74	6.68	5.31	66.75	KCl+KNO ₃
9	a	3.21	6.56	1.17	68.25	KCl
10		2.95	6.71	0.28	96.57	KCl
11		1.79	6.69	0.51	65.4	KCl
12		0	6.83	—	—	KCl

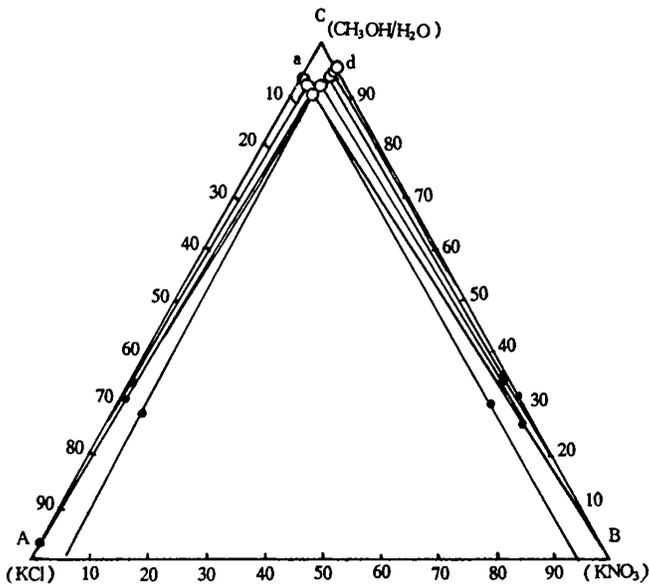


图 1 25℃时 KCl-KNO₃-CH₃OH/H₂O 三元体系的溶解度图

Fig. 1 Solubility diagram of the ternary system KCl-KNO₃-CH₃OH/H₂O at 25℃

它比水介质中的共结晶区扩大了 43%。

3.2 25℃时 KNO₃-NH₄NO₃-CH₃OH/H₂O 三元体系

图 2 是根据表 2 中的数据绘出的 25℃时 KNO₃-NH₄NO₃-CH₃OH/H₂O 体系的溶解度等温

图。该图的结构与 25℃时 NH₄NO₃-KNO₃-H₂O 体系相似,都有复盐和固溶体形成。不同的是在水中体系形成复盐 3KNO₃NH₄NO₃;而在 CH₃OH/H₂O 混合溶剂中,形成复盐 nKNO₃·NH₄NO₃(图 2 中 D 点)。复盐的组成根据湿渣法确定。由图可知,复盐 D 的组成为 KNO₃

92.0%, NH_4NO_3 8.0%, 故

$$n = (92.0/M_{\text{KNO}_3}) / (8.0/M_{\text{NH}_4\text{NO}_3}) = 9.1 \approx 9$$

由此可确定复盐 D 结构式为 $9\text{KNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$, 等温图中 Df_1f_2 区是复盐 D 的结晶区。

表 2 25°C 时 KNO_3 - NH_4NO_3 - $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 三元体系溶解度

Table 2 Solubility data of the ternary system KNO_3 - NH_4NO_3 - $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ at 25°C

序号	点号	液相组成/%		湿渣组成/%		平衡固相
		KNO_3	NH_4NO_3	KNO_3	NH_4NO_3	
1	d	4.7	0	—	—	KNO_3
2		3.65	3.79	62.44	1.79	$\alpha\text{KNO}_3 \cdot \beta(9\text{KNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3)$
3		3.38	8.03	67.82	3.06	$\alpha\text{KNO}_3 \cdot \beta(9\text{KNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3)$
4		3.29	11.35	58.14	4.54	$\alpha\text{KNO}_3 \cdot \beta(9\text{KNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3)$
5		3.56	13.0	68.58	4.67	$\alpha\text{KNO}_3 \cdot \beta(9\text{KNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3)$
6		4.09	20.92	54.52	10.64	$\alpha\text{KNO}_3 \cdot \beta(9\text{KNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3)$
7		2.99	21.84	59.02	11.17	$\alpha\text{KNO}_3 \cdot \beta(9\text{KNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3)$
8		3.42	22.57	57.17	12.41	$\alpha\text{KNO}_3 \cdot \beta(9\text{KNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3)$
9		3.05	23.78	57.20	14.36	$\alpha\text{KNO}_3 \cdot \beta(9\text{KNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3) + \text{D}$
10	f_1	3.63	25.38	62.72	13.89	$9\text{KNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$
11		3.57	29.50	59.18	15.18	$9\text{KNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$
12		2.64	30.57	64.60	14.99	$\text{D} + \gamma\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 9\text{KNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$
13	f_2	2.92	31.38	69.25	18.45	$\gamma\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \delta(9\text{KNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3)$
14		2.38	36.55	24.10	61.37	$\gamma\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \delta(9\text{KNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3)$
15		2.11	41.53	15.96	74.25	$\gamma\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \delta(9\text{KNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3)$
16		1.98	44.55	7.71	60.51	$\gamma\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \delta(9\text{KNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3)$
17		1.16	47.23	2.71	69.44	$\gamma\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \delta(9\text{KNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3)$
18	c	0.0	48.47	—	—	NH_4NO_3

D: $9\text{KNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$

值得讨论的是图中的 Adf_1D 区和 Bcf_2D 区。文献^[2]认为 Adf_1D 区是 KNO_3 和复盐的共结晶区。 Bcf_2D 区是 NH_4NO_3 和复盐的共结晶区。如果这样, 曲线 df_1 和 Cf_2 上的都应由两种盐的共饱和点所构成, 为零变量线。这有违于相律。作者认为, Adf_1D 区应是复盐 $9\text{KNO}_3 \cdot \text{KNO}_3$ 与 KNO_3 形成的连续固溶体 $\alpha\text{KNO}_3 \cdot \beta(9\text{KNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3)$ 的结晶区, 其固相组成随液相

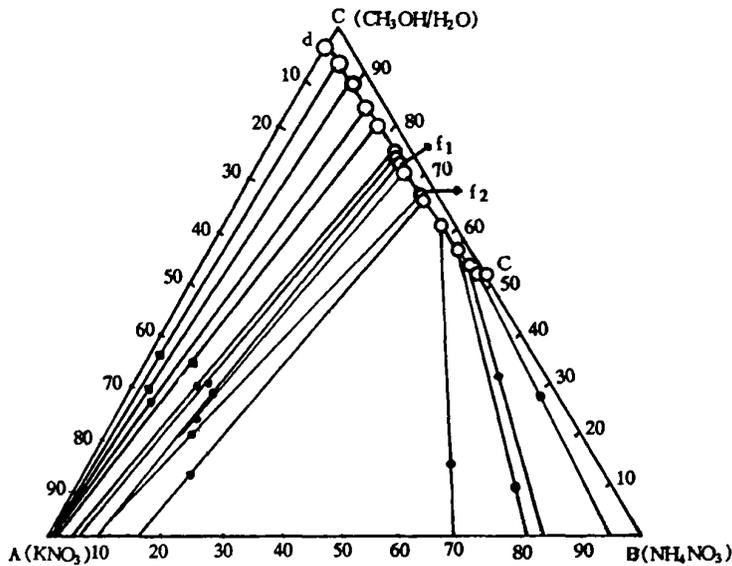
组成变化, 液相 f_1 点应是固溶体 $\alpha\text{KNO}_3 \cdot \beta(9\text{KNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3)$ 和复盐 $9\text{KNO}_3 \cdot \text{KNO}_3$ 的共饱和点; 同理液相 f_2 点是复盐 $9\text{KNO}_3 \cdot \text{KNO}_3$ 和连续固溶体 $\gamma\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \delta(9\text{KNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3)$ 的共饱和点, Df_2CB 区是复盐 $9\text{KNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ 与 NH_4NO_3 形成的固溶体 $\gamma\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \delta(9\text{KNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3)$ 的结晶区, 图中只有 f_1 和 f_2 两个零变量点。

参考文献:

[1] 谢爱华, 刘亦凡. $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 介质中三元体系的溶解平衡研究[A]. 第十届全国化学工程科技报告会论文集

[C]. 郑州, 2000. 85-90

[2] 樊彩梅. 论 K^+ , $\text{NH}_4^+//\text{Cl}^-$, $\text{NO}_3^-/\text{H}_2\text{O}$ 水盐体系[J]. 太原理工大学学报, 1999, 3(1), 33-35

图 2 25°C 时 $\text{KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 体系相图Fig. 2 Phase diagram of $\text{KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ system at 25°C

The Solubility of the $\text{KCl-KNO}_3\text{-CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ and $\text{KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ Systems at 25°C

LIU Yi-fan, XIE Ai-hua, ZHONG Jie, DONG Dian-quan

(College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Qingdao Science and Technology University
Qingdao 266042, P. R. China)

Abstract: The paper introduces the solubility of the $\text{KCl-KNO}_3\text{-CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ and $\text{KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ Systems at 25°C , and makes a comparison with the corresponding systems in water.

Key Words: Solubility; Potassium nitrate; Methanol