

P Ů V O D N Ě O Z N Á M E N I A

Stanovení složení tuhých fází v kvaternárních systémech typu „rozpuštědlo a dva reciproké páry solí“

S. SCHOLLE

Katedra anorganické technologie Vysoké školy chemickotechnologické, Pardubice

Sledovala se možnost aplikace Schreinemakersovy metody „mokrého zbytku“ pro studium kvaternárních soustav typu „rozpuštědlo a dva reciproké páry solí“. Práce navazuje na předcházející sdělení [1], pojednávající o obdobném úkolu v systémech typu „voda a tři soli se společným iontem“.

Postup stanovení složení *tuhé fáze* (s), která je v rovnováze se svým *matečným roztokem* (l) analysou tzv. „mokrého zbytku“ ($s + l$) je v podstatě pouhou materiálovou bilancí. Z řady metod, kterých se pro uvedený úkol používá, je nejspolehlivější, neboť umožňuje přímé stanovení i dosud nepopsaných hledaných tuhých fází a dosažené výsledky jsou odvislé pouze na přesnosti chemických analys. Je obecně použitelný pro rozbor systémů ternárních i vyšších, vhodný početní nebo grafický postup je však nutno stanovit pro každý typ systému zvlášť.

Použití metody „mokrého zbytku“ pro ternární soustavy je všeobecně známé jako tzv. Schreinemakersův postup [2]; předcházející [1] a toto sdělení se zabývají kvaternárními systémy.

V soustavě „rozpuštědlo a dva reciproké páry solí“, mohou obě soli reagovat podle rovnice

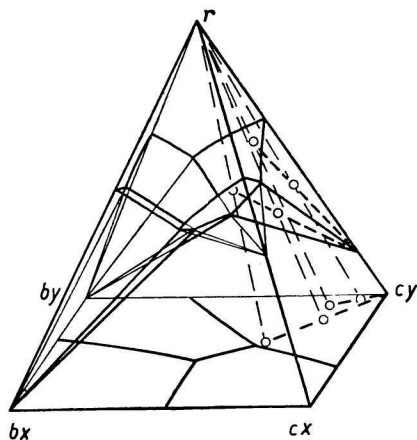


kde kationty jsou označeny b , c a anionty x , y . Isotermu systému tohoto typu znázornil E. Jänecke [3, 4] čtyřbokým jehlanem, na jehož čtvercové základně se klinografickým průmětem znázorňuje složení soustavy b , c , x , y bez rozpuštědla. Popis tohoto grafického znázornění nalezne čtenář například v pracích [5] nebo [6].

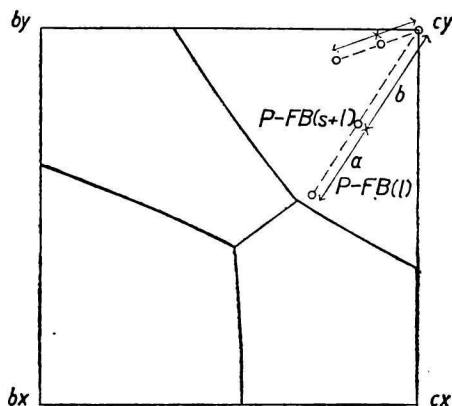
Z postupu konstruování jednotlivých figurativních bodů [4] vyplývá platnost přímkového a pákového pravidla uvnitř prostorového modelu isotermy. U soustav uvažovaného typu všeobecně zavedené vyjadřování složení systémů v molárních jednotkách má pouze usanění charakter; jak bude uvedeno níže, je v některých případech vhodné nahradit je váhovými procenty.

Rozbor problému

Úvaha, podrobně provedená v minulém sdělení pro tetraedr (kap. A, odst. 1 až 4), platí obdobně i pro čtyřboký jehlan. *Roztoky* (l) nestejného složení, nasycené společnou *tuhou fází* (s) jsou znázorněné prostorovou plochou, eutonické (ll) dvou *tuhých fází* (ss) průnikem příslušných dvou ploch α (ll), nasycené třemi (sss) průsečíkem tří ploch. U systémů, nasycených jednou tuhou fází platí, že *figurativní bod kapalné fáze* FB (l), spolu s korespondující-



Obr. 1. Isoterma kvaternární soustavy. V mokřém zbytku je obsažena tuhá látka $cy \cdot (r)_n$.



Obr. 2. Základna jehlanu podle obr. 1. Je naznačen postup odečítání hodnot pro výpočet podle rovnice (5).

cími $FB(s+l)$ a $FB(s)$ leží na přímce v prostoru uvnitř jehlanu a množina přímek roztoků, nasycených společnou (s), se protíná v $FB(s)$. V projekci, která je u tohoto tělesa možná pouze z *figurativního bodu rozpouštědla* FB (r) na čtvercovou základnu bezvodých solí, se *průměty* ($P-$) odpovídajících dvojice bodů $P-FB(l)$ a $P-FB(s+l)$ proloží přímky, které se protínají v $P-FB(s)$, resp. přímo v $FB(s)$, je-li (s) bezvodá (obr. 1 a 2).

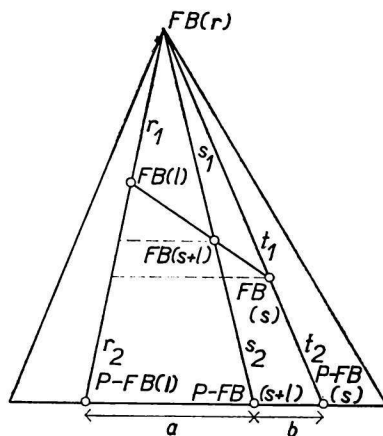
Prokládejme postupně některou ze spojnic korespondujících figurativních bodů nasyceného roztoku s příslušným mokřým zbytkem a vrcholem $FB(r)$ rovinu; řez této roviny vytváří na jehlanu obecný trojúhelník. Strana tohoto trojúhelníku, protilehlá $FB(r)$ je totožná s přímkou, procházející na čtvercové základně body $P-FB(l)$ a $P-FB(s+l)$, skupiny těchto přímek se protínají v $P-FB(s)$. Celkový počet nalezených trojúhelníků je dán počtem experimentálních stanovení.

Vrchol každého z nalezených trojúhelníků $FB(r)$ se spojí úsečkami s body $P-FB(l)$, $P-FB(s+l)$ a $P-FB(s)$. Na prvních dvou spojnicích leží

i $FB(l)$ a $FB(s+l)$, které se zakreslí z výsledku chemické analýsy podle pákového pravidla. Těmito dvěma body se proloží přímka, jejíž průsečík se spojnicí bodů $FB(r)$ a $P-FB(s)$ udává hledaný $FB(s)$.

Detailní provedení popsaného postupu by bylo nepohodlné, neboť by vyžadovalo pro každý z trojúhelníků (řezů) vypočítat jeho úhly a výšku.

Uvažovaný řez jehlanem znázorňuje obr. 3. Veličina r_1 značí součet počtu molů solí ve zvoleném množství nasyceného roztoku, r_2 počet molů vody v tomto (l); hodnoty s a t označují obdobné údaje pro mokrý zbytek a hledanou tuhou fázi. Délka úseček a a b odpovídá vzdálenostem



Obr. 3. Řez prostorové isotermy rovinou, danou vrcholem rozpouštědla a figurativními body nasyceného roztoku a příslušného mokrého zbytku.

$P-FB(l) - P-FB(s+l) - P-FB(s)$, odečteným z grafu na obr. 2.

Z podobnosti trojúhelníků na obr. 3 vyplývá úměra

$$\left(\frac{s_1}{\Sigma s} - \frac{r_1}{\Sigma r} \right) : a \frac{s_1}{\Sigma s} = \left(\frac{t_1}{\Sigma t} - \frac{r_1}{\Sigma r} \right) : (a+b) \frac{t_1}{\Sigma t}. \quad (2)$$

Zavedme relativní veličiny

$$\frac{s_1}{\Sigma s} = \sigma; \quad \frac{r_1}{\Sigma r} = \rho; \quad \frac{t_1}{\Sigma t} = \tau; \quad (3)$$

$$\frac{a}{a+b} = \alpha; \quad \frac{b}{a+b} = \beta. \quad (4)$$

Dosazením do rovnice (2) a úpravou získáme vztah

$$\tau = \frac{\alpha \cdot \sigma \cdot \rho}{\rho - \beta \sigma}. \quad (5)$$

V rovnici (5) se nevyskytují goniometrické funkce a délky úseček přicházejí jen v relativních poměrech; z toho vyplývá, že pro stanovení hydrátové vody v hledané tuhé fázi není třeba vyšetřovat skutečný tvar trojúhelníkového řezu a je možno určit obsah vody bez geometrické konstrukce. Tím se úloha velmi zjednoduší.

Po postupném stanovení jednotlivých tuhých fází ve studované isotermě sledujeme křivky nasycení dvěma tuhými fázemi a průsečíky těchto křivek známým postupem. I v tomto stadiu výzkumu je možno použít analýsy mokrého zbytku k důkazu, že sledované roztoky jsou v kontaktu se dvěma tuhými fázemi, neboť průměty figurativních bodů roztoků tvoří plynulou křivku a jejich spojnice s příslušnými $P - FB$ mokrých zbytků ztrácejí pravidelnou orientaci. Pro důkaz současné přítomnosti dvou (*ss*) známého složení je ovšem jednodušší mikroskopické stanovení.

Postup při výpočtu

Výpočet se provádí podle rovnice (5), odvozené s použitím molárních veličin. Molární jednotky se pro systémy typu dvojice reciprokových solí běžně v literatuře používají a jejich výhodou je přehlednost hotových diagramů.

Při vyhodnocování experimentů však chemickou analýsou zjišťujeme počet ekvivalentů jednotlivých iontů na gram roztoku (resp. mokrého zbytku). Pro stanovení počtu molů vody na mol součtu solí je třeba předem zkombinovat nalezené ionty na tři soli a stanovit střední molekulovou váhu této směsi solí. Naznačený výpočet je velmi pracný.

Pro navržené stanovování tuhých fází metodou „mokrého zbytku“ považujeme za časově úspornější pracovní metodu vyjadřovat koncentrace ve *hmotnostních zlomcích* w_i iontu vůči součtu iontů stejnojmenného náboje a w_{aq} vody vůči součtu solí (*sales*) podle rovnic:

$$w_b + w_c = 1, \quad (6)$$

$$w_x + w_y = 1, \quad (7)$$

$$w_{\text{aq}} + w_{\text{sales}} = 1. \quad (8)$$

Při studiu halogenokomplexů kadmia vyjádřil tímto způsobem své výsledky J. Votinský [7], kterému děkuji za souhlas k uveřejnění příkladu, obsaženého v tab. 1.

V systémech byly obsaženy ionty kademnaté, sodné ($w_{\text{Na}^+} = 1 - w_{\text{Cd}^{2+}}$), bromidové a chloridové ($w_{\text{Cl}^-} = 1 - w_{\text{Br}^-}$). Celkový obsah solí udává vztah (8). Vynesením hodnot $w_{\text{Cd}^{2+}}$ a w_{Br^-} do čtvercového diagramu $\text{NaCl}-\text{CdCl}_2-\text{NaBr}-\text{CdBr}_2$, a proložením

Tabulka 1
Část systému $\text{NaBr}-\text{CdCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ při 25 °C

Pokus	1	1'	2	2'	3	3'	4	4'	5	5'
Cd^{2+}	0,769	0,713	0,745	0,719	0,718	0,709	0,690	0,704	0,659	0,696
Br^-	0,658	0,475	0,691	0,495	0,724	0,481	0,756	0,500	0,788	0,511
H_2O	0,420	0,217	0,416	0,239	0,408	0,207	0,404	0,217	0,401	0,215

Prvé sloupce udávají složení nasycených roztoků, druhé mokrých zbytků. Koncentrace jsou vyjádřeny ve hmotnostních zlomcích (kg/kg).

přímeček dvojicemi $P - FB(l)$ a $P - FB(s+l)$ stanovíme jejich průsečík. (Při použití molárních, resp. ekvivalentových jednotek je nutný diagram $\text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{CdCl}_2 - \text{Na}_2\text{Br}_2 - \text{CdBr}_2$.)

Uvažované přímký se ovšem neshňají přesně v jednom bodě. Na grafu si označíme průsečíky každé proložené přímký se všemi ostatními přímkami a nalezneme těžiště souboru těchto bodů.

Byl nalezen střední průsečík, odpovídající hmotnostnímu poměru kationtů 29,2 % Na^+ , 70,8 % Cd^{2+} , aniontů 57,6 % Cl^- a 42,4 % Br^- .

$$\begin{aligned} \text{Molárně: } \text{Na}^+ : \text{Cd}^{2+} &= 0,668 : 0,332 \doteq 2 : 1, \\ \text{Cl}^- : \text{Br}^- &= 0,754 : 0,246 \doteq 3 : 1. \end{aligned}$$

Z těchto poměrů a podmínky elektroneutality vyplývá racionální vzorec hledané tuhé fáze $\text{Na}_2\text{CdCl}_3\text{Br} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Pro stanovení n použijeme vztahu (5), do kterého v tomto případě dosazujeme hodnoty ρ a σ jako váhové podíly součtu solí v (l) , resp. $(s+l)$. Délky úseček a a b byly odečteny z grafu posuvným měřítkem. (Pokud spojnice $P-FB(l) - P-FB(s+l)$ neprocházejí přesně středním průsečíkem, spustí se z tohoto bodu na příslušnou přímkou kolmice.) Například u pokusu 4 jsme zjistili délku $a = 257,3$ mm, $b = 76,6$ mm, čili $\alpha = 0,771$; $\beta = 0,229$:

$$\tau = \frac{0,771 \cdot 0,783 \cdot 0,596}{0,596 - 0,229 \cdot 0,783} = 0,863.$$

Obdobně pro pokusy 1 až 5 bylo nalezeno 0,853; 0,844; 0,862; 0,863; 0,870; $\varnothing = 0,8584$. V tuhé fázi je obsaženo asi 85,84 % solné složky a 14,16 % vody (v analysách byla voda dopočítávána). Z těchto údajů vypočítaná hodnota $n = 3,15 \doteq 3$ odpovídá vzorci $\text{Na}_2\text{CdCl}_3\text{Br} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Nezávislým postupem J. Votinský [7] ukázal, že existence uvažované komplexní soli ve formě trihydrátu je velmi pravděpodobná.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ТВЕРДЫХ ФАЗ В ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ ТИПА „РАСТВОРИТЕЛЬ И ДВЕ ВЗАИМНО СВЯЗАННЫЕ ПАРЫ СОЛЕЙ“

С. Шоллэ

Кафедра неорганической технологии Химико-технологического института,
Пардубице

Шрайнемакера метод „мокрого остатка“ для определения твердых фаз, которые находятся в равновесии со своими насыщенными растворами, был разработан для изучения изотерм четырехкомпонентных систем типа „растворитель и две взаимно связанные пары солей“. Это сообщение связано с предыдущей работой в этом журнале для типа „растворитель и три соли с общим ионом“ [1].

Исходится из изображения Енеке пары взаимно связанных солей и воды четырехгранной пирамидой; в этой изотерме лежат на общей прямой внутри пирамиды (рис. 1) фигуративные точки раствора, насыщенного одной твердой фазой, данной твердой фазы и мокрого остатка, который взаимно образуют. На квадратную диаграмму наносятся состав солей в исследуемых растворах и состав солей в соответствующих мокрых остатках. Через соответствующие пары точек проводятся прямые, которые

пересекаются в точке, определяющей отношение ионов в твердой фазе, общие для соответствующей группы насыщенных растворов (рис. 2). Возможная гидратационная вода в данной твердой фазе проявляется на треугольном сечении пространственной изотермой (рис. 3) и рассчитывается для каждой пары точек по уравнению (5); из отдельных результатов определяется среднее значение.

В сообщении приводится пример изучения системы $\text{NaBr}-\text{CdBr}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 25° . Концентрации выражаются весовыми долями w по уравнениям от (6) до (8); это существенно упрощает расчеты.

Preložila T. Dillingarová

BESTIMMUNG DER ZUSAMMENSETZUNG FESTER PHASEN IN QUATERNÄREN SYSTEMEN DES TYPUS „LÖSUNGSMITTEL UND ZWEI REZIPROKE SALZPAARE“

S. Scholle

Lehrstuhl für anorganische Technologie an der Chemisch-Technologischen Hochschule,
Pardubice

Die bekannte Schreinemakers' Methode der „Restanalyse“ für die Bestimmung fester Phasen, die sich mit ihren gesättigten Lösungen im Gleichgewicht befinden, wird für das Studium von Isothermen quaternärer Systeme des Typs „Lösungsmittel und zwei reziproke Salzpaare“ näher ausgeführt. Die vorliegende Mitteilung knüpft an eine vorangegangene Arbeit in dieser Zeitschrift an, u. zw. für den Typ „Lösungsmittel und drei Salze mit gemeinsamem Ion“ [1].

Es wird von der Jänecke'schen Darstellung des Paares reziproker Salze und Wasser durch eine vierseitige Pyramide ausgegangen; in dieser Isotherme liegen auf einer gemeinsamen Geraden innerhalb der Pyramide (Abb. 1) die figurativen Punkte der Lösung, die mit einer festen Phase gesättigt ist, ferner dieser festen Phase und des nassen Bodenkörpers, den sie wechselseitig bilden. Auf das viereckige Diagramm wird die Zusammensetzung der Salze in den entsprechenden nassen Bodenkörpern aufgetragen. Durch die korrespondierenden Paare der Punkte werden Geraden durchgezogen, die sich in einem Punkt schneiden, der das Verhältnis der Ionen in der festen Phase angibt, die für die entsprechende Gruppe der gesättigten Lösungen gemeinsam ist (Abb. 2). Das eventuelle Hydratwasser in dieser festen Phase wird auf dem Dreieckschnitt als eine Raumisotherme sichtbar (Abb. 3) und wird für jedes Punktepaar gemäß der Gleichung (5) berechnet; aus den einzelnen Ergebnissen wird der Durchschnitt ermittelt.

Diese Mitteilung wird durch ein Beispiel aus dem Studium des Systems $\text{NaBr}-\text{CdBr}_2-\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C belegt. Die Konzentrationen werden durch die Massenbrüche w nach der Gleichung (6) bis (8) ausgedrückt; dies ermöglicht eine wesentliche Vereinfachung der Berechnungen.

Preložil K. Ullrich

LITERATURA

1. Scholle S., *Chem. zvesti* **19**, 521 (1965).
2. Schreinemakers F. A. H., *Z. physik. Chem.* **11**, 81 (1893).
3. Jänecke E., *Z. physik. Chem.* **51**, 132 (1908).
4. Jänecke E., *Z. physik. Chem.* **71**, 1 (1911).
5. Pozin M. E., *Technologie anorganických solí*, 74 n. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1954.
6. Regner A., *Theoretické základy anorganické technologie I*, 85 n. Státní pedagogické nakladatelství, Praha 1954.
7. Votinský J., Dosud nepublikované.

Do redakcie došlo 16. 5. 1966
V revidovanej podobe 12. 10. 1966

Adresa autora:

Ing. Stanislav Scholle, CSc., Katedra anorganické technologie VŠCHT, Pardubice.