



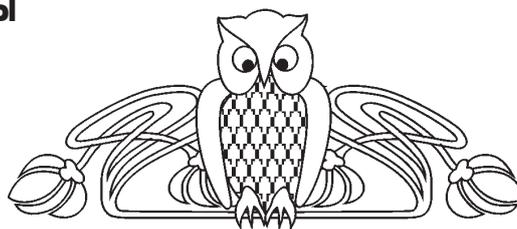
14. Murillo Pulgarin J. A., Alanon Molina A., Ferreras F. M. Simultaneous Determination of Doxycycline and Chlor-tetracycline in Real Samples by Europium-Sensitized Luminescence // Appl. Spectroscopy. 2013. Vol. 67, № 4. P. 371–378.
15. Ibañez G. A. Partial least-squares analysis of time decay data for Eu(III)-tetracycline complexes. Simultaneous luminescent determination of tetracycline and oxytetracycline in bovine serum // Talanta. 2009. Vol. 75. P. 1028–1034.
16. Izquierdo P., Gomez-Hens A., Perez-Bendito D. Study of the Eu(III) – tetracycline–thenoyltrifluoroacetone system by using the stopped-flow mixing technique : Determination of tetracycline in serum // Anal. Chim. Acta. 1994. Vol. 292, № 1–2. P. 133–139.
17. Штыков С. Н., Смирнова Т. Д., Былинкин Ю. Г., Жемеричкин Д. А. Флуориметрическое определение тетрациклинов с помощью хелата европия с 1,10-фенантролином в мицеллярных растворах анионных ПАВ // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60, № 1. С. 30–34.

УДК [544.344.016+536.44]:[544.344.2+544.344.015.33]

## ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ РОДАНИД КАЛИЯ – ВОДА

К. К. Ильин, Д. Г. Черкасов

Саратовский государственный университет  
E-mail: ilinkk@info.sgu.ru



Визуально-политермическим методом и методом кривых время–температура изучена фазовая диаграмма двойной системы роданид калия – вода в интервале температур – 35–180 °С. В системе при –32.6 °С осуществляется эвтектическое равновесие, твердыми фазами которого являются лед и индивидуальный роданид калия. Определен состав жидкой фазы эвтектики.

**Ключевые слова:** фазовые равновесия, двойная система, фазовая диаграмма, эвтектика, роданид калия.

### Phase Diagram of the Potassium Thiocyanate – Water Binary System

К. К. Il'in, D. G. Cherkasov

The phase diagram of the potassium thiocyanate–water binary system was studied by the visual polythermal method and by the method of time–temperature curves over a temperature range – 35–180 °С. There is an eutectic equilibrium at –32.6 °С in the system; the solid phases of this equilibrium are ice and individual potassium thiocyanate. The composition of the liquid phase of the eutectic state was determined.

**Key words:** phase equilibria, binary system, phase diagram, eutectic, potassium thiocyanate.

Двойная система *роданид калия – вода* входит в состав изучаемой нами тройной системы *роданид калия – вода – n-бутиловый спирт* [1]. Обзор литературы по исследованию растворимости и фазовых равновесий в системе KNCS–H<sub>2</sub>O показал, что результаты разных авторов различаются. В работе [2] приведены данные по растворимости компонентов и составам равновесных фаз этой двойной системы. Фазовая диаграмма характеризуется эвтектическим равновесием при –29.5 °С, твердыми фазами которого яв-

ляются лед и кристаллогидрат соли состава KNCS · 0.5H<sub>2</sub>O, жидкая фаза эвтектики содержит 51.2 мас.% соли. При 6.8 °С в этой системе осуществляется трехфазное равновесие перитектического типа, твердыми фазами которого являются KNCS · 0.5H<sub>2</sub>O и α-KNCS (орторомбическая модификация). При 142.3 °С происходит полиморфное превращение орторомбической модификации роданида калия в тетрагональную модификацию (β-KNCS). Температура плавления β-KNCS равна 177.2 °С. Роданид калия и его кристаллогидрат KNCS · 0.5H<sub>2</sub>O хорошо растворимы в воде и имеют положительный температурный коэффициент растворимости [2].

В справочнике [3] указано, что в системе *роданид калия – вода* эвтектическое равновесие осуществляется при –31.2 °С и его твердыми фазами являются лед и индивидуальная соль. Жидкая фаза эвтектики содержит 50.24 мас.% соли. Температура плавления соли равна 176.8 °С.

Сравнение результатов исследования фазовых состояний в системе KNCS–H<sub>2</sub>O, приведенных в работах [2, 3], показало, что близки только значения температуры эвтектики и содержания соли в эвтектической смеси. Однако в [2] указано, что одной из твердых фаз эвтектики является кристаллогидрат соли, а не индивидуальная соль, как утверждается в [3]. Кроме того, авторы [2] обнаружили образование перитонического фазового состояния в данной системе. Поскольку при-



веденные в литературе результаты исследования системы *роданид калия – вода* существенно различаются, то цель нашей работы состояла в тщательном изучении фазовых состояний и определении составов равновесных фаз в этой системе в интервале – 35–180 °С.

### Экспериментальная часть

Используемые в работе вещества подвергали тщательной очистке и идентификации. Воду получали на бидистилляторе DEM-20 «MERA-POLNA» ( $n_D^{20} = 1.3330$ ). Препарат роданида калия квалификации «ч.д.а.» (Реахим, содержание основного вещества 99.8 мас.%) дважды перекристаллизовывали из водного раствора и сушили на воздухе при 120 °С до постоянной массы; отсутствие влаги контролировали термogrавиметрическим анализом. Определенное нами по кривой охлаждения время–температура значение температуры плавления соли равнялось 177.4 °С. Подготовленный к работе препарат соли хранили над прокаленным хлоридом кальция в эксикаторе, защищенном от прямого воздействия световых лучей.

Смеси компонентов готовили взвешиванием на аналитических весах ВЛР-200-М с погрешностью  $\pm 1.5 \cdot 10^{-4}$  г. Температуру измеряли с погрешностью  $\pm 0.1$  °С калиброванными десятичными ртутными термометрами с диапазонами: –38–0, 0–50, 50–100, 100–150, 150–200 °С.

Исследование фазовых равновесий в двойной системе KNCS–H<sub>2</sub>O проводили визуально-политермическим методом и методом кривых время – температура [4]. При использовании первого метода смеси компонентов готовили в ампулах из термостойкого стекла объемом 6 мл. Ампулы запаивали и поочередно помещали в термостатируемую ванну. Температуру фазового перехода с образованием/растворением твердой фазы определяли путем медленного нагревания (0.5 град/мин) при постоянном перемешивании содержимого ампулы, отмечая визуально исчезновение последнего кристалла. Затем ампулу со смесью охлаждали до выпадения кристаллов и опыт повторяли до получения результатов, совпадающих в пределах погрешности определения  $\pm 0.1$  °С.

Поскольку при использовании визуально-политермического метода нельзя было различить форму кристаллов образующихся твердых фаз и определить температуру существования

нонвариантного равновесия, то для ряда смесей компонентов применяли метод кривых время – температура. В этом случае смеси готовили в термостойкой пробирке объемом 15 мл, которую вставляли в другую пробирку большего диаметра для более равномерного охлаждения образца [5]. Во внутреннюю пробирку помещали термометр и мешалку. Для обеспечения хорошей сходимости результатов готовили смеси примерно равных объемов, а их охлаждение проводили с одинаковой скоростью (0.5 град/мин) и при непрерывном перемешивании. Охлаждение ванны, в которую погружали пробирку с образцом, вели равномерно, причем ее температура отличалась от температуры исследуемого образца не более чем на 8–10 град. Полученные результаты оформляли в виде кривых в координатах время ( $\tau$ , мин) – температура ( $t$ , °С).

Необходимую температуру поддерживали при помощи низкотемпературного термостата «Крио-вист-Т-05» (теплоноситель – этиловый спирт) и термостата «Lauda А-100» (теплоноситель – дистиллированная вода) с погрешностью  $\pm 0.1$  °С. При температурах выше 95 °С использовали глицериновую баню в термостойком стакане объемом 0.6 л. Признаком установления равновесия в гетерогенных смесях была воспроизводимость результатов измерений температур фазовых переходов.

Для анализа состава равновесной твердой фазы ее отделяли от жидкой фазы насыщенного раствора при помощи термостатируемого сосуда с фильтром Шотта № 4 при умеренном вакуумировании [5]. Состав твердой фазы определяли по сухому остатку после прокаливания образца при 120 °С до постоянной массы. Кроме того, твердую фазу, образованную солью, идентифицировали методами термического (дериватограф Paulik- Paulik-Erdey OD-102) и рентгенофазового (дифрактометр ДРОН-2) анализов.

### Результаты и их обсуждение

Всего было приготовлено 20 смесей роданида калия и воды различного состава, из которых 11 смесей изучали визуально-политермическим методом, а 9 смесей – методом кривых время – температура. Результаты, полученные обоими методами, находились в хорошем согласии. Анализ состава твердой фазы показал, что она представляет собой или кристаллы льда, или кристаллы индивидуальной соли, или смесь



кристаллов льда и соли. Образование кристаллогидрата соли нами не обнаружено.

В качестве примера на рис. 1 приведена кривая охлаждения смеси, содержащей 34.99 мас.% соли. На этой кривой имеются три излома. Первый при температуре  $-16.3^{\circ}\text{C}$  соответствует началу моновариантного превращения – кристаллизации льда. Вторым изломом при  $-32.6^{\circ}\text{C}$  отвечает неинвариантное превращению – совместной кристаллизации льда и роданида калия (эвтектическая кристаллизация); при этом наблюдается температурная остановка в течение четырех минут и на кривой охлаждения появляется горизонтальный участок. Третий излом связан с окончанием кристаллизации жидкой фазы эвтектики и переходом в моновариантное двухфазное состояние лед + кристаллы соли.

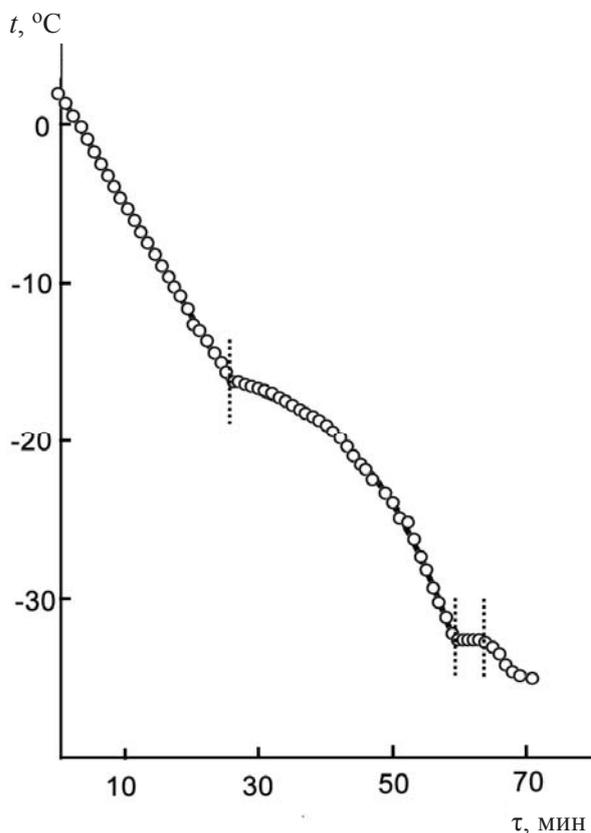


Рис. 1. Кривая охлаждения смеси роданида калия с водой, содержащей 34.99 мас.% соли

Результаты определения растворимости компонентов двойной системы *роданид калия – вода* с указанием состава равновесной твердой фазы приведены в таблице, а фазовая диаграмма системы представлена на рис. 2.

**Растворимость компонентов двойной системы  
роданид калия – вода**

KNCS, мас.%	$t, ^{\circ}\text{C}$	Состав равновесной твердой фазы
0.00	0.0	Лед
9.94	$-4.0$	– // –
20.06	$-7.8$	– // –
29.88	$-13.0$	– // –
34.99	$-16.3$	– // –
39.54	$-19.4$	– // –
47.20	$-27.0$	– // –
50.06	$-30.2$	– // –
51.21	$-32.6$	Лед + $\alpha$ - KNCS
52.00	$-30.0$	$\alpha$ - KNCS
54.94	$-23.8$	– // –
59.00	$-14.1$	– // –
62.94	$-4.0$	– // –
64.94	2.3	– // –
67.05	12.6	– // –
69.78	20.8	– // –
74.51	41.2	– // –
77.92	56.0	– // –
86.02	89.2	– // –
92.60	128.5	– // –
93.00	130.1	– // –
100.00	177.4	$\beta$ - KNCS

Согласно полученным данным в системе при  $-32.6^{\circ}\text{C}$  осуществляется эвтектическое равновесие, твердыми фазами которого являются лед  $S_1$  и роданид калия  $S_{\alpha\text{-KNCS}}$  (см. рис. 2). Твердая фаза, отвечающая соли, ниже  $142.3^{\circ}\text{C}$  обозначена как  $S_{\alpha\text{-KNCS}}$  (орторомбическая модификация), а выше этой температуры – как  $S_{\beta\text{-KNCS}}$  (тетрагональная модификация) в соответствии с данными работы [2]. Состав жидкой фазы эвтектики определяли путем графической экстраполяции линий растворимости льда и соли до их взаимного пересечения на эвтектической горизонтали. Эвтектика содержала  $51.2 \pm 0.1$  мас.% KNCS.

Была приготовлена смесь роданида калия с водой, содержащая 51.21 мас.% соли, и для нее снята кривая охлаждения. Эта смесь характеризовалась самой большой по времени эвтектической остановкой (24 мин).

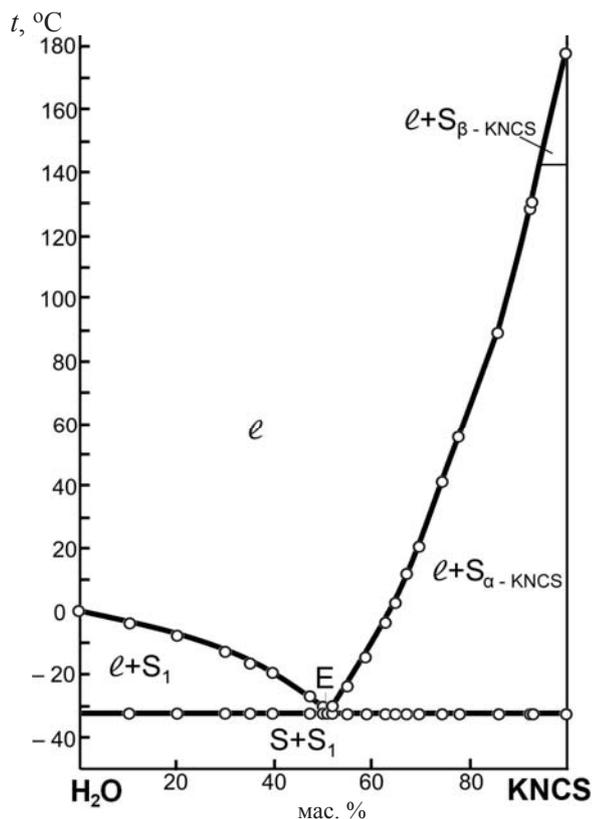


Рис. 2. Фазовая диаграмма двойной системы роданид калия – вода;  $l$  – жидкая фаза,  $S_{\alpha-KNCS}$  – орторомбическая модификация роданида калия,  $S_{\beta-KNCS}$  – тетрагональная модификация роданида калия; E – точка, отвечающая составу жидкой фазы эвтектики

Таким образом, определенный нами состав жидкой фазы эвтектики практически совпал с результатами работы [2], а температура эвтектики ниже значений температур, приведенных в [2, 3].

Результаты работы получены в рамках выполнения государственного задания № 2014/203 (код проекта 1255) Минобрнауки России.

### Список литературы

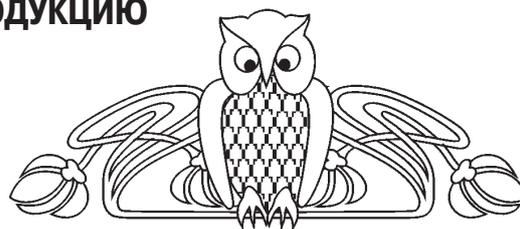
1. Севрюгин А. В., Ильин К. К. Влияние роданида калия на взаимную растворимость компонентов, состав и температуру критического раствора двойной системы вода–н-бутиловый спирт // X Междунар. Курнаковское совещ. по физ.-хим. анализу : сб. тр. : в 2 т. Самара : Самар. гос. техн. ун-т, 2013. Т. 2. С. 154–158.
2. Chretien A., Hoffer O. Existence de deux hydrates du thiocyanate de potassium // Compt. Rend. 1935. Vol. 201. P. 1131–1133.
3. Справочник по растворимости : Бинарные системы / под ред. В. В. Кафарова : в 2 т. Т. I, кн. 1. 1961 ; Т. I, кн. 2. 1962. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1961, 1962.
4. Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я. Основы физико-химического анализа. М. : Наука, 1976. 504 с.
5. Ильин К. К., Синегубова С. И., Демахин А. Г. Руководство к практическим занятиям по физико-химическому анализу двухкомпонентных систем. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1990. 63 с.

УДК 623.459.44.8

## ПЕРЕРАБОТКА РЕАКЦИОННЫХ МАСС ЛЮИЗИТА В ТОВАРНУЮ МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩУЮ ПРОДУКЦИЮ

А. Г. Демахин<sup>1</sup>, С. В. Акчурин<sup>2</sup>, Д. А. Елисеев<sup>3</sup>, Ю. Г. Радюшкин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФБУ «ГосНИИЭНП», Саратов  
<sup>2</sup> ООО НИТЦ «Экохим», Саратов  
<sup>3</sup> ОАО ВНИПИ Газдобыча, Саратов  
 E-mail: akchurin.serzh@yandex.ru



В статье представлены результаты по разработке технических решений процесса переработки продуктов детоксикации люизита в оксид мышьяка (III). Приведена общая схема и рассмотрены основные технологические операции указанного процесса. Особое внимание в работе уделяется способу выведения из системы соединений мышьяка (V), которые могут загрязнить конечный продукт.

**Ключевые слова:** реакционные массы, арсенит натрия гидролизный, технология переработки, элементный мышьяк, оксид мышьяка (III).

### Processing of Reaction Masses of Lewisite in Arsenic-contain Commercial Products

A. G. Demakhin, S. V. Akchurin,  
 D. A. Eliseev, U. G. Radyushkin

The article presents the results of the development of technical decisions of processing of products detoxification lewisite in the arsenic oxide (III). Shows a general scheme and the basic process steps of this process. Particular attention is paid to the method of removal of