

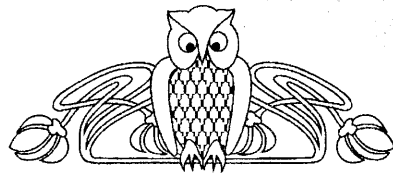


УДК [544.344.016+536.44]:[544.344.013–14+544.344.4]

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ЧЕТВЕРНОЙ СИСТЕМЕ ВОДА – МЕТИЛОВЫЙ СПИРТ – Н.ДОДЕКАН – КАРБОНАТ КАЛИЯ ПРИ 25°C

К.К. Ильин, Д.Г. Черкасов

Саратовский государственный университет,
кафедра общей и неорганической химии
E-mail: ilinkk@info.sgu.ru



Методом топологической трансформации выведена новая схема изотермической фазовой диаграммы четверной системы *соль – три растворителя* с равновесием трех жидких фаз, в которой пограничная тройная жидкостная система характеризуется поло-сообразной областью расслоения. Схема подтверждена путем экспериментального исследования фазовых равновесий и критических явлений в смесях компонентов разреза тетраэдра состава системы *вода – метиловый спирт – н.додекан – карбонат калия* при 25°C.

Phase Equilibria and Critical Phenomena in the Quaternary System *Water + Methanol + N.Dodecane + Potassium Carbonate* at 25°C

K.K. Ilin, D.G. Cherkasov

A novel scheme of the isothermal phase diagram of the quaternary system *salt + three solvents* with three liquid-phase equilibrium (its ternary liquid subsystem to be characterized by a band-like delamination region) was deduced by means of the topological transformation method. The scheme has been confirmed by an experimental study of phase equilibria and critical phenomena in component mixtures of the composition tetrahedron cut of the system *water + methanol + n.dodecane + potassium carbonate* at 25°C.

Для описания и прогнозирования фазового поведения четверных систем *соль – три растворителя* с равновесием трех жидких фаз, возникающим из трикритической точки, нами разработана схема топологической трансформации их фазовых диаграмм с изменением температуры [1, 2]. Данная схема включает изотермические фазовые диаграммы четверных систем, отвечающих определенным условиям и ограничениям, в частности, наличию в пограничной тройной жидкостной системе одной области расслоения кусочного типа. Используя предложенную нами модификацию метода топологической трансформации [3] и схему фазовой диаграммы четверной системы [2, см. рис. 1, 5], мы вывели новую схему изотермической фазовой диаграммы четырехкомпонентной системы *соль – три растворителя* с равновесием трех жидких фаз, в которой пограничная тройная жидкостная система характеризуется поло-сообразной областью расслоения (рис.1).

Рассмотрим схему четверной системы $L_1L_2L_3S$ (рис.1), в которой компоненты L_1, L_2, L_3 находятся в жидком, а компонент S (соль) – в твердом состоянии, при фиксированной температуре и постоянном давлении. Двойная входящая система L_2L_3 является гомогенной, а системы L_1L_2 и L_1L_3 характеризуются ограниченной взаимной растворимостью компонентов. Точки L_1s, L_2s и L_3s соответствуют значениям растворимости соли в растворителях L_1, L_2 и L_3 при данной температуре. Тройная жидкостная система $L_1L_2L_3$ характеризуется наличием поло-сообразного поля расслоения и двойной системы L_2L_3 с преобладающим взаимодействием компонентов. В системах L_1L_2S, L_1L_3S и L_2L_3S осуществляются равновесия двух жидких фаз, монотектические равновесия, равновесия жидкой и твердой фаз, а также гомогенные жидкие состояния. В тройной системе L_2L_3S происходит высаливание двойной гомогенной системы L_2L_3 и на поле расслоения $l_2''K''l_3''$ имеется критическая точка растворимости K'' .

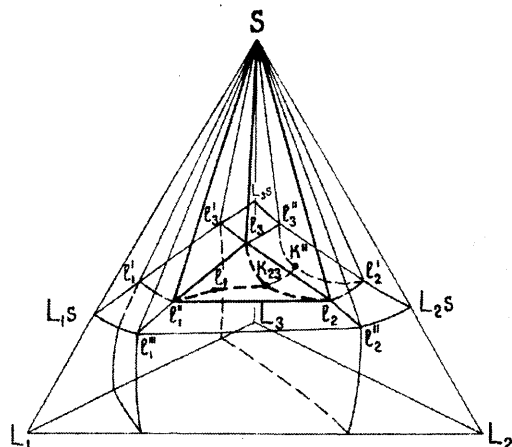


Рис.1. Схема изотермической фазовой диаграммы четверной системы *соль (S) – три растворителя (L₁, L₂, L₃)* с равновесием трех жидких фаз, в которой пограничная тройная жидкостная система $L_1L_2L_3$ характеризуется поло-сообразной областью расслоения



В четверной системе $L_1L_2L_3S$ при этих условиях осуществляется четырехфазное равновесие трех жидких фаз и кристаллов соли $I_1 + I_2 + I_3 + S$, которое в объеме тетраэдра состава изображается неправильной треугольной пирамидой $I_1''I_2I_3S$ (см. рис. 1) [4]. К трем боковым граням этой пирамиды примыкают три объема монотектических равновесий: $I_1 + I_2 + S$ (объем $I_1''I_1'''I_2''I_2S$, простирающийся до грани тетраэдра L_1L_2S), $I_1 + I_3 + S$ (объем $I_1''I_1' I_3'I_3S$, распространяющийся до грани L_1L_3S) и $I_2 + I_3 + S$ (объем $I_2I_2'I_3''I_3S$, простирающийся до грани тетраэдра L_2L_3S). Между объемами монотектических состояний располагаются три объема насыщенных в отношении кристаллов соли S растворов. К четвертой нижней грани $I_1''I_2 I_3$ пирамиды примыкает объем равновесия трех жидких фаз $I_1 + I_2 + I_3$, заканчивающийся критической нодой $K_{23}I_1$. Критическая конечная точка K_{23} этой ноды связана с критической точкой K'' пограничной тройной системы L_2L_3S линией обычных критических точек $K_{23}K''$, лежащей на поверхности объема $I_2K_{23}I_3I_3''K''I_2'$ двухжидкофазного равновесия $I_2 + I_3$. Снизу к объему трехжидкофазного состояния примыкает объем другого двухжидкофазного равновесия $I_1 + I_{23}$, распространяющийся до грани $L_1L_2L_3$ тетраэдра состава.

Такова (см. рис. 1) выведенная нами схема изотермической фазовой диаграммы четверной системы *соль – три растворителя*. Настоящая работа посвящена экспериментальному подтверждению этой схемы при изотермическом (25°C) изучении фазовых равновесий и критических явлений в модельной четверной системе *вода (L_3) – метиловый спирт (L_2) – н.додекан (L_1) – карбонат калия (S)*.

Четверная система включает четыре тройных системы (см. рис. 1). Системы *н.додекан (L_1) – метиловый спирт (L_2) – карбонат калия (S)* и *н.додекан (L_1) – вода (L_3) – карбонат калия (S)* при 25°C относятся к системам с высаливанием двойной жидкостной гетерогенной системы; твердой фазой монотектического равновесия является кристаллогидрат соли состава $K_2CO_3 \cdot 3/2H_2O$ [5]. Диаграмма растворимости тройной системы *н.додекан (L_1) – метиловый спирт (L_2) – вода (L_3)* при 25°C характеризуется полосообраз-

ной областью расслоения и наличием двойной преобладающей системы *метиловый спирт – вода* [6]. В системе *метиловый спирт (L_2) – вода (L_3) – карбонат калия (S)* при 25°C осуществляется высаливание двойной гомогенной системы *метиловый спирт – вода*, причем твердой фазой монотектики является $K_2CO_3 \cdot 3/2H_2O$ [7].

Таким образом, ни в одной из составляющих тройных систем не осуществляется равновесие трех жидких фаз. В работе [5] высказано предположение о том, что введение в тройную двухфазную жидкостную систему любой соли, способной расслаивать смеси компонентов двойной преобладающей системы, может вызвать образование третьей жидкой фазы. Очевидно, введение в тройную систему *н.додекан – метиловый спирт – вода ($L_1L_2L_3$, см. рис. 1)* с полосообразной областью расслоения карбоната калия (S), вызывающего расслаивание смесей компонентов двойной преобладающей системы *метиловый спирт – вода (L_2L_3)*, должно привести в четверной системе к образованию трехжидкофазного состояния и четырехфазного равновесия трех жидких фаз и кристаллов $K_2CO_3 \cdot 3/2H_2O$.

Экспериментальная часть

Используемые в работе растворители подвергали тщательной очистке. Воду получали на бидистилляторе DEM-20 “MERA-POLNA” ($n_D^{25} = 1.3325$). Препарат метилового спирта квалификации «х.ч.» абсолютировали метилатом магния и перегоняли [8]. Очищенный спирт хранили над молекулярными ситами 4Å. Препарат н.додекана квалификации «х.ч.» осушали молекулярными ситами 4Å и использовали без дополнительной очистки. Критерием отсутствия примесей в органических растворителях служили данные газожидкостной хроматографии. Кроме того, растворители идентифицировали по температуре кипения, показателю преломления и плотности; их константы совпали в пределах погрешности измерений со справочными данными [9]. Карбонат калия квалификации «х.ч.» растирали в агатовой ступке до мелкодисперсного состояния и сушили в вакууме над оксидом фосфора (V) при 120°C ; отсутствие влаги контролировали термогравиметрическим анализом.



В четверной системе методом сечений [10] по показателю преломления и методом изотермического титрования [11] изучены смеси компонентов разреза тетраэдра состава. Разрез проведен через ребро карбонат калия–н.додекан (SL_1 , см. рис. 1) и точку ребра метиловый спирт – вода (L_2L_3 , см. рис. 1), отвечающую смеси состава: 40 мас.% метилового спирта и 60 мас.% воды. Выбор этого разреза, пересекающего бинадальную кривую поля расслоения пограничной тройной системы метиловый спирт – вода – карбонат калия (L_2L_3S , см. рис. 1) в области критических точек K'' , определялся тем, чтобы критическая нода $K_{23}I_1$ трехжидкофазного объема попала в его плоскость. В разрезе смеси компонентов пяти сечений характеризовались переменным содержанием соли и постоянным для каждого сечения соотношением масс додекана и спирто-водной смеси: 85:15(I), 70:30(II), 50:50(III), 30:70(IV), 5:95(V).

Приготовленные в стеклянных ампулах смеси заданного состава выдерживали в изотермических условиях при периодическом перемешивании до установления равновесия (двое суток для смесей с твердой фазой и около суток для смесей с жидкими фазами). Состав твердой фазы устанавливали термogravиметрическим анализом (дериватограф Paulik-Paulik-Erdey OD-102). Показатели преломления жидких фаз определяли на рефрактометре ИРФ-22 с погрешностью $\pm 1 \cdot 10^{-4}$. Необходимую температуру поддерживали с помощью ультратермостата Mechanik Medingen U-10 с погрешностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$ и измеряли калиброванным децимальным ртутным термометром. Относительная погрешность определения составов смесей, соответствующих точкам фазовых переходов, не превышала 0.5%.

Фазы обозначены следующим образом: I_1 – додекановая, I_2 – спиртовая, I_3 – водная, $SK_2CO_3 \cdot 3/2H_2O$ – твердая фаза, отвечающая кристаллогидрату соли указанного состава. Жидкие фазы пронумерованы в порядке увеличения их плотности.

Обсуждение результатов

Четырехкомпонентные смеси всех сечений разреза имели различные фазовые состояния: двухфазное жидкое $I_1 + I_2$ (I_{23} – спирто-

водная фаза), трехжидкофазное $I_1 + I_2 + I_3$ и четырехфазное $I_1 + I_2 + I_3 + SK_2CO_3 \cdot 3/2H_2O$. Для каждого сечения построили зависимости показателей преломления жидких фаз смесей компонентов от содержания в них карбоната калия, так называемые функциональные кривые (рис. 2). Функциональные кривые всех сечений аналогичны. Рассмотрим для примера функциональную кривую сечения II. Она начинается с ветвей, относящихся к двухжидкофазному состоянию смесей, на ордина-

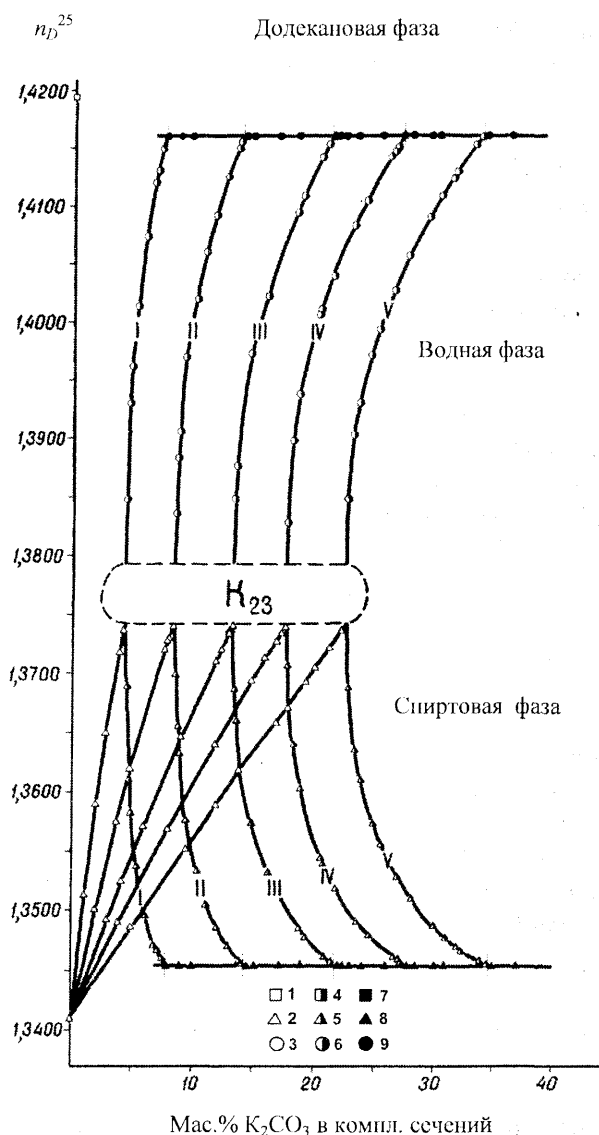


Рис. 2. Функциональные кривые сечений I–V разреза тетраэдра состава системы вода – метиловый спирт – н.додекан – карбонат калия при 25°C ; 1, 2, 3 – двухфазное жидкое; 4, 5, 6 – трехфазное жидкое состояние, 7, 8, 9 – четырехфазное равновесие трех жидких и одной твердой фаз соответственно для додекановой (1, 4, 7), спиртовой (2, 5, 8) и водной (3, 6, 9) фаз



мыкает очень небольшой объем другого двухжидкофазного равновесия $I_2 + I_3$, заканчивающийся на грани тетраэдра состава *метиловый спирт – вода – карбонат калия* (см. рис. 3). По-видимому, на поверхности последнего объема располагается короткая линия обычных критических точек, связывающая критическую точку K_{23} критической ноды $K_{23}I_1$ с критической точкой K поля расслоения указанной тройной системы.

Сверху к объему трехфазного жидкого состояния примыкает объем четырехфазного состояния $I_1 + I_2 + I_3 + SK_2CO_3 \cdot 3/2H_2O$, располагающийся между тремя объемами монотектик, два из которых $I_1 + I_2 + SK_2CO_3 \cdot 3/2H_2O$ и $I_2 + I_3 + SK_2CO_3 \cdot 3/2H_2O$ пересекаются разрезом.

Наличие двух твердых фаз в изучаемой четверной системе должно привести к образованию второго четырехфазного состояния $I_1 + I_2 + SK_2CO_3 + SK_2CO_3 \cdot 3/2H_2O$. Очевидно, выбранный разрез пересекает объем этого четырехфазного состояния и два примыкающих к нему объема трехфазных равновесий: $I_1 + SK_2CO_3 + SK_2CO_3 \cdot 3/2H_2O$, $I_2 + SK_2CO_3 + SK_2CO_3 \cdot 3/2H_2O$. Границы полей этих фазовых состояний в разрезе нами не уточнялись и поэтому изображены на рис. 3 пунктирными линиями.

Аналогичную картину фазовых состояний и критических явлений мы наблюдали при изотермическом ($25^\circ C$) исследовании четверной системы *вода – метиловый спирт – толуол – карбонат калия*, но выбранный по-другому разрез тетраэдра состава пересекает критическую ноду $K_{23}I_1$ трехжидкофазного равновесия [12].

Критерием установления в четверной системе равновесия трех жидких фаз служило построение по значениям показателей преломления трех ортогональных проекций пространственной корреляционной кривой на координатных плоскостях (рис. 4). Каждая проекция представляет собой единую кривую для пары равновесных фаз трехжидкофазных смесей всех сечений разреза [5]. Очевидно, что пространственная корреляционная кривая начинается в точке, отвечающей значениям показателей преломления жидких фаз четырехфазного состояния $I_1 + I_2 + I_3 + SK_2CO_3 \cdot 3/2H_2O$ смесей компонентов, а заканчивается в точке, соответствующей значениям показателей преломления фаз критической ноды $K_{23}I_1$.

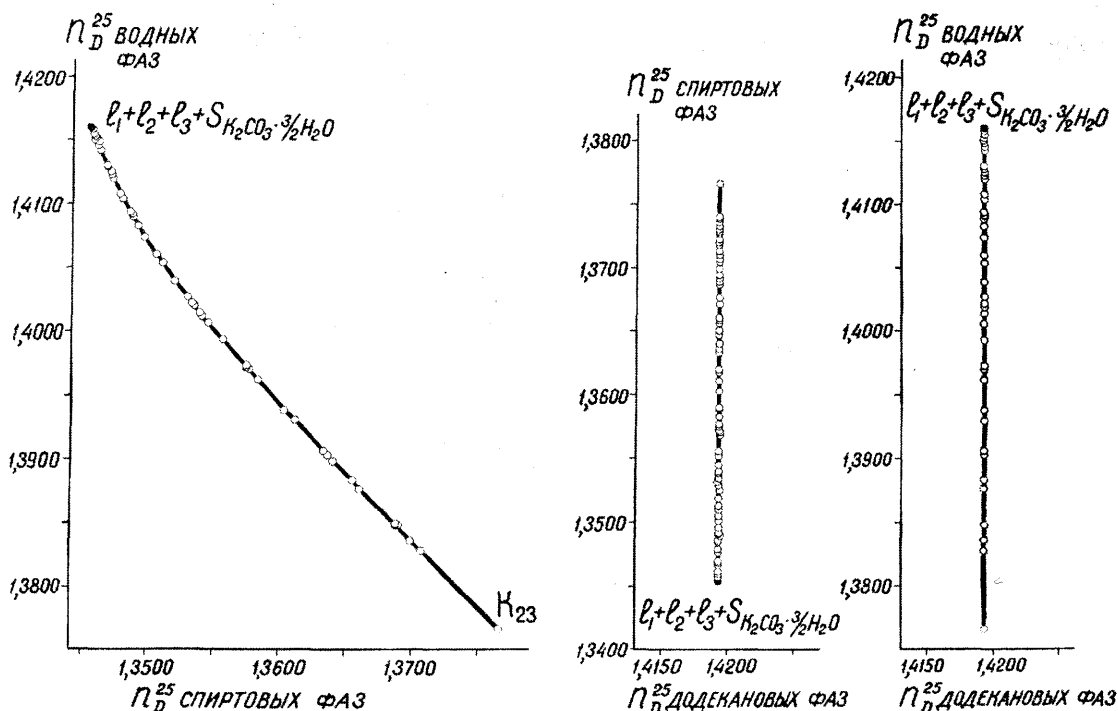


Рис. 4. Ортогональные проекции пространственной корреляционной кривой системы



Таким образом, в основных чертах экспериментально подтверждена выведенная нами схема изотермической фазовой диаграммы четверной системы *соль – три растворителя* с равновесием трех жидких фаз, в которой пограничная тройная жидкостная система характеризуется полосообразной областью расслоения (см. рис. 1). Образование кристаллогидрата соли несколько усложнило фазовую диаграмму исследуемой системы наличием дополнительных объемов состояний с твердыми фазами, но не отразилось на топологии жидкофазных равновесий.

Библиографический список

1. Il'in K.K., Cherkasov D.G. Topological transformation of phase diagrams of four-component systems salt + three solvents with three-liquid phase equilibrium // 15th International Conference on Chemical Thermodynamics: Book of Abstracts. Porto, Portugal, 1998. P.1–11.
2. Ильин К.К., Черкасов Д.Г. Топология фазовых диаграмм четверных расслаивающихся систем *соль – три растворителя* // Избр. главы физико-химического анализа: В 2 ч. / Перм. ун-т; ЕПИ при Перм. ун-те. Пермь, 2003. Ч.1. С.17–36.
3. Ильин К.К. Применение метода топологической трансформации для вывода схем фазовых диаграмм четверных систем с равновесиями конденсированных фаз // Химические науки-2004: Сб. науч. тр. Саратов: Научная книга, 2004. Вып.2. С.38–41.
4. Ильин К.К. Четырехфазное равновесие трех жидких и одной твердой фаз в четверных системах *соль – три растворителя* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т.48, № 4. С.27–29.
5. Ильин К.К. Моделирование диаграмм состояния некоторых четырехкомпонентных экстракционных систем с равновесиями двух и трех жидких фаз: Автореф. дис. ... канд. хим. наук / Саратов. ун-т. Саратов, 1973. 23 с.
6. Ильин К.К., Черкасов Д.Г. Диаграмма растворимости тройной системы *вода – метиловый спирт – н. додекан* при 25°C // Изв. Саратов. ун-та. Сер. Химия. Биология. Экология. 2005. Т.5, вып.1. С.69–72.
7. Никурашина Н.И., Ильин К.К. Приложение метода сечений к изучению высаливания в многокомпонентных системах. VIII. Высаливание водно-пропанольных и водно-метанольных смесей карбонатом калия // Журн. физ. химии. 1972. Т.46, №3. С.660–666.
8. Лабораторная техника органической химии / Пер. с чешск.; Под ред. Б. Кейла. М.: Мир, 1966. 751 с.
9. Химическая энциклопедия / Ред. И.Л. Кнунянц. М.: Сов. энциклопедия, 1988–1998. Т.1–5.
10. Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В. Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1969. 122 с.
11. Bancroft W.D. On ternary mixtures // Phys. Rev. 1895. Vol.3, №1. P.21–33.
12. Ильин К.К., Никурашина Н.И. Приложение метода сечений к изучению высаливания в многокомпонентных системах. X. Разделение водно-метанольных смесей при совместном действии экстрагента и высаливателя // Журн. физ. химии. 1973. Т.47, №2. С.293–297.