

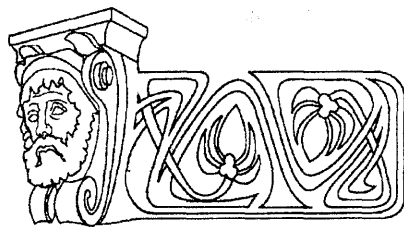
УДК [544.344.016+536.44]:[544.344.013-16-14+544.344.3]

ПОЛИТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСАЛИВАНИЯ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ НИТРАТ КАЛИЯ – ВОДА – МЕТИЛДИЭТИЛАМИН

В.Ф. Курский, К.К. Ильин, Д.Г. Черкасов

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

Визуально-политермическим методом в интервале 25–55°C исследованы фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат калия – вода – метилдиэтиламин, где пограничная двойная жидкостная система характеризуется расслаиванием с нижней критической температурой растворения (НКТР). Установлено, что введение в систему вода – метилдиэтиламин нитрата калия приводит к понижению её НКТР от 49.9 до 29.1°C и уменьшению взаимной растворимости компонентов. Рассчитаны коэффициенты распределения метилдиэтиламина между водной и органической фазами монотектического равновесия при различных температурах. Показано, что эффект высаливания метилдиэтиламина из водных растворов нитратом калия усиливается с повышением температуры. Построенные изотермы фазовых состояний системы подтвердили обобщенную схему топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль – бинарный растворитель с высаливанием.



A Polythermal Study of Salting-out in the Ternary System *Potassium Nitrate – Water – Methyl-diethylamine*

V.F. Kursky, K.K. Ilin, D.G. Cherkasov

Phase equilibria and critical phenomena in the ternary system potassium nitrate – water – methyl-diethylamine, where a constituent binary liquid system is characterized by phase separation with a lower critical solution temperature (LCST), were studied by means of the visual-polythermal method within 25–55°C. It is established that introduction of potassium nitrate into the system water-methyl-diethylamine leads to lowering of its LCST from 49.9 down to 29.1°C and to reduction of the mutual solubility of components. The distribution coefficients of methyl-diethylamine between the aqueous and organic phases of the monotectic equilibrium were calculated for a number of temperatures. It is shown that the effect of salting-out of methyl-diethyl-



lamine from its aqueous solutions by potassium nitrate increases with an increase of temperature. The constructed isotherms of the phase states of the system have confirmed the generalized scheme of topological transformation of the phase diagrams of ternary systems salt-binary solvent with salting-out.

Изучение влияния природы соли и температуры на равновесие жидкость – жидкость в тройных системах *соль – бинарный растворитель* имеет большое значение для развития теории всаливания–высаливания и разработки практических рекомендаций при проведении процессов селективной экстракции и ректификации [1–3]. Такие исследования позволяют выяснить топологическую трансформацию фазовой диаграммы системы, установить температуру начала расслаивания и зависимость эффекта всаливания или высаливания от природы соли и температуры [4].

Известно [1], что введение солей в двойные расслаивающиеся системы с верхней критической температурой растворения (ВКТР) или НКТР приводит к изменению взаимной растворимости компонентов и параметров критической точки – состава и температуры. Некоторые авторы [5, 6] связывают всаливающее–высаливающее действие солей с го- и гетероселективной сольватацией их ионов. Установлено, что введение нитратов натрия и калия, подвергающихся гомоселективной сольватации (гидратации), приводит к повышению ВКТР двойной системы *вода – ацетонитрил*, т.е. высаливанию [5, 7, 8], а введение нитрата серебра, подвергающегося гетероселективной сольватации, к её понижению, т.е. всаливанию [5]. Прямые указания по влиянию характера сольватации соли на изменение критических параметров двойных систем с НКТР нами не обнаружены. Однако есть сведения, что неорганические соли (NaCl, KCl) понижают НКТР двойных систем *вода – диэтиламин* [9] и *вода – триэтиламин* [10, 11].

Обзор литературы по двойным расслаивающимся системам *вода – алифатический амин* с НКТР и влиянию солей на взаимную растворимость их компонентов показал, что результаты, полученные разными авторами, в большинстве случаев существенно различаются. Полные диаграммы растворимости тройных систем *соль – вода – амин* исследова-

лись крайне редко и в основном при одной температуре. Температура образования критической ноды монотектического состояния (температура начала расслаивания) в этих тройных системах практически не определялась. Ни в одной работе авторы не установили количественную зависимость эффекта всаливания или высаливания от температуры, размеров катионов и анионов соли.

Настоящая работа посвящена политермическому исследованию фазового поведения ранее не изучавшейся тройной системы *нитрат калия – вода – метилдиэтиламин*, в которой двойная жидкостная система характеризуется расслаиванием с НКТР. Целью работы было выявить влияние соли на критические параметры системы *вода – метилдиэтиламин* и подтвердить разработанную нами обобщенную схему топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем *соль – бинарный растворитель с высаливанием* при изменении температуры [4].

Фазовые равновесия в смесях компонентов двойной $H_2O-CH_3(C_2H_5)_2N$ и тройной $KNO_3-H_2O-CH_3(C_2H_5)_2N$ систем изучали визуально-политермическим методом [12] в ампулах при давлении паров в интервалах температур 48–57 и 25–55°C соответственно. Составы растворов, отвечающие критическим точкам растворимости, определяли методом отношения объемов жидких фаз [13]. Избыточное давление паров растворителей, создающееся в запаянных ампулах при повышенных температурах, не оказывает заметного влияния на равновесия конденсированных фаз [14]. Необходимую температуру поддерживали при помощи термостата Lauda A-100 с погрешностью $\pm 0.1^\circ C$ и измеряли с той же самой погрешностью калиброванными децимальными ртутными термометрами. Методики эксперимента и подготовки к работе нитрата калия квалификации “ч.д.а.” и воды подробно изложены в [15].

Препарат метилдиэтиламина (Fluka) дополнительной очистке не подвергался. Методом ГХ (хроматограф “Хроматэк-Кристалл 5000”) определили, что содержание основного вещества составляет 96.8 мас.%. Растворитель идентифицировали по температуре кипения, показателю преломления и



плотности; его физические константы согласовались со справочными данными [16].

Равновесную твердую фазу идентифицировали методами термического (дериватограф Paulik-Paulik-Erdey OD-102) и рентгенофазового (дифрактометр ДРОН-2) анализов. При всех температурах твердая фаза насыщенных растворов и монотектического состояния отвечала по составу KNO_3 . Методика обработки результатов политермического исследования и построения изотермических фазовых диаграмм тройной системы описана в [15]. Относительная погрешность определения составов смесей, отвечающих точкам фазовых переходов при выбранных температурах, была $\pm 0.5\text{--}1.0\%$.

В состав изучаемой тройной системы $\text{KNO}_3\text{--H}_2\text{O--CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ входят три двойные системы. Известно, что в системе $\text{H}_2\text{O--CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ осуществляется расслаивание с НКТР [17–21]. Несмотря на это, мы предприняли изучение данной двойной системы в связи с тем, что используемый нами препарат метилдиэтиламина содержал примеси. Из литературы известно [22], что примеси в аминах могут значительно повлиять на температуру фазового перехода и состав критической точки растворимости. Мы определили взаимную растворимость компонентов этой двойной системы (табл. 1). Состав нижней критической точки, найденный нами методом отношения объемов фаз и подтвержденный методом прямолинейного диаметра Алексеева [12], точно соответствует составу, указанному в работе [17]. НКТР двойной системы равна 49.9°C (табл. 1), что несколько отличается от значений, приведенных другими авторами: 49.42°C [17] и 49.4°C [19]. Диаграмма растворимости системы $\text{KNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ характеризуется эвтектическим равновесием при -3.0°C , твердыми фазами которого являются лед и нитрат калия [23]. Эта соль хорошо растворима в воде и имеет положительный температурный коэффициент растворимости [24]. Количественных данных по растворимости KNO_3 в метилдиэтиламине не обнаружено; проведенное нами исследование показало, что нитрат калия практически нерастворим в этом растворителе.

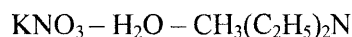
Таблица 1

Взаимная растворимость компонентов двойной системы вода – метилдиэтиламин (мас.%)

$t, ^\circ\text{C}$	H_2O	$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$	$t, ^\circ\text{C}$	H_2O	$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$
56.3	90.01	9.99	50.1	55.01	44.99
53.1	88.00	12.00	50.3	49.00	51.00
51.3	85.00	15.00	50.6	44.00	56.00
50.2	79.80	20.20	51.1	40.01	59.99
50.0	75.00	25.00	52.3	33.97	66.03
49.9	70.01	29.99	53.2	30.01	69.99
49.9*	65.52*	34.48*	56.0	22.99	77.01
50.0	59.10	40.90			

* Критическая точка растворимости.

В тройной системе



политермически изучены смеси компонентов, составы которых изменялись по одиннадцати сечениям концентрационного треугольника. Смеси компонентов I–VIII сечений характеризовались переменным содержанием нитрата калия и постоянным соотношением масс воды и метилдиэтиламина: 94:6 (I), 84:16 (II), 73:27 (III), 59:41 (IV), 45:55 (V), 25:75 (VI), 18:82 (VII), 6:94 (VIII). Смеси компонентов по сечениям IX–XI характеризовались переменным содержанием метилдиэтиламина и постоянным отношением масс нитрата калия и воды: 26.5:73.5 (IX), 36:64 (X), 50:50 (XI). Для всех сечений построены политермы фазовых состояний системы (рисунки не приводятся).

Изучение смесей компонентов XI сечения показало, что при 29.1°C в системе осуществляется трехфазное неинвариантное равновесие двух идентичных жидких фаз в критическом состоянии с кристаллами соли. На диаграмме растворимости тройной системы этому неинвариантному равновесию отвечает нода, получившая название критической ноды монотектического состояния [4].

Найдена зависимость состава раствора, соответствующего критической точке растворимости области расслоения, от температуры в интервале $29.1\text{--}49.9^\circ\text{C}$. С этой целью исследовали смеси компонентов двух дополнительных сечений, характеризующиеся переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс метилдиэтиламина и воды. На рис. 1 представлены зависимости со-

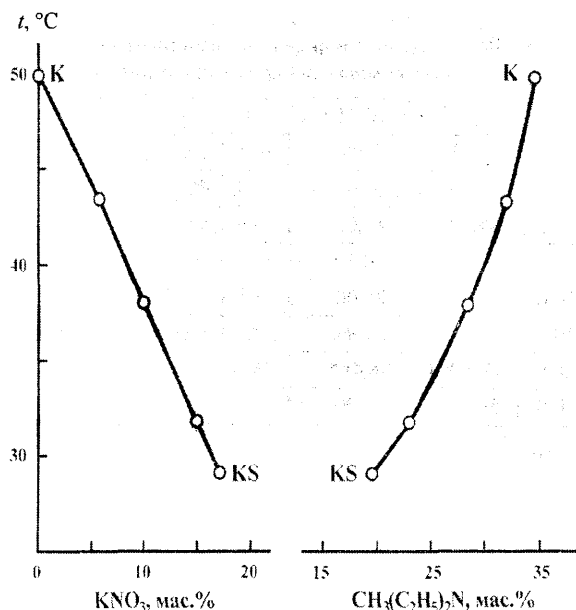


Рис. 1. Зависимости содержания нитрата калия и метилдиэтиламина в критических растворах от температуры в системе нитрат калия – вода – метилдиэтиламин

держания нитрата калия и метилдиэтиламина в критических растворах от температуры. Критические кривые начинаются при 49.9°C в точке К, отвечающей составу критического раствора двойной системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$, и заканчиваются при температуре образования критической ноды монотектического состояния (29.1°C) в критической конечной точке, соответствующей составу жидкой фазы критической ноды KS (S – твердая фаза, отвечающая нитрату калия). С повышением температуры содержание KNO_3 в критическом растворе уменьшается и при 49.9°C равно нулю, а содержание метилдиэтиламина увеличивается.

Известно, что нитраты щелочных металлов в водно-органических смесях подвергаются гомоселективной сольватации, т.е. катион и анион соли преимущественно гидратируются [5, 6]. Из рис. 1 видно, что введение нитрата калия в смесь критического состава двойной системы вода – метилдиэтиламин приводит к понижению её НКТР – от 49.9 до 29.1°C. Очевидно, соли, подвергающиеся в бинарном растворителе гомоселективной сольватации, обладают высаливающим действием и понижают НКТР двойных систем.

Политермы фазовых состояний и критические кривые (рис. 1) использовали для графического определения составов смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при выбранных температурах. На рис. 2 изображены изотермы фазовых состояний при 25.0, 29.1, 30.0, 40.0, 49.9 и 55.0°C, позволившие выяснить топологическую трансформацию фазовой диаграммы тройной системы с изменением температуры. Результаты определения растворимости компонентов при 25.0, 29.1, 30.0, 35.0, 40.0, 45.0, 49.9 и 55.0°C приведены в табл. 2.

Таблица 2

Растворимость компонентов тройной системы нитрат калия – вода – метилдиэтиламин

$t, ^\circ\text{C}$	Состав насыщенного раствора, мас.%					
	KNO_3	H_2O	$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$	KNO_3	H_2O	$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$
25.0	27.2	72.8	0.0	4.5	43.0	52.5
	22.5	72.8	4.7	0.9	24.8	74.3
	17.3	69.5	13.2	0.4	17.9	81.7
	12.7	63.7	23.6	0.1	6.0	93.9
	8.2	54.2	37.6			
29.1	30.4	69.6	0.0	10.1	53.1	36.8
	25.2	70.3	4.5	5.5	42.5	52.0
	20.6	66.7	12.7	1.1	24.7	74.0
	17.2*	63.3*	19.5*	0.5	17.9	81.6
	15.7	61.5	22.8	0.1	6.0	93.9
30.0	31.4	68.6	0.0	10.3	52.9	36.8
	25.8	69.7	4.5	5.8	42.4	51.8
	20.8	66.5	12.7	1.2	24.7	74.1
	16.4*	62.8*	20.8*	0.6	17.9	81.5
	15.8	61.5	22.7	0.1	6.0	93.9
35.0	34.6	65.4	0.0	8.8	53.8	37.4
	25.6	71.2	3.2	5.4	42.6	52.0
	23.8	71.6	4.6	1.1	24.7	74.2
	16.7	70.0	13.3	0.7	17.9	81.4
	13.0	63.5	23.5	0.1	6.0	93.9
40.0	12.4*	61.8*	25.8*			
	38.4	61.6	0.0	12.2	73.8	14.0
	35.5	63.0	1.5	9.5	66.1	24.4
	25.8	71.4	2.8	8.5*	61.7*	29.8*
	20.6	74.6	4.8	6.6	55.1	38.3
	4.0	43.2	52.8	0.6	17.9	81.5
45.0	1.1	24.7	74.2	0.1	6.0	93.9
	41.6	58.4	0.0	4.3*	63.0*	32.7*
	35.5	63.2	1.3	3.5	56.9	39.6
	25.8	71.6	2.6	2.2	44.0	53.8
	18.0	77.1	4.9	0.9	24.8	74.3
	7.4	77.8	14.8	0.5	17.9	81.6
55.0	5.2	69.2	25.6	0.2	6.0	93.8

Окончание табл. 2

t, °C	Состав насыщенного раствора, мас.%					
	KNO ₃	H ₂ O	CH ₃ (C ₂ H ₅) ₂ N	KNO ₃	H ₂ O	CH ₃ (C ₂ H ₅) ₂ N
49.9	45.0	55.0	0.0	0.00*	65.52*	34.48*
	35.6	63.3	1.1	0.1	59.0	40.9
	25.8	71.7	2.5	0.3	44.9	54.8
	15.6	79.3	5.1	0.6	24.9	74.5
	1.6	82.7	15.7	0.6	17.9	81.5
	0.1	72.9	27.0	0.3	6.0	93.7
55.0	48.3	51.7	0.0	0.0	25.4	74.6
	35.6	63.4	1.0	0.1	25.0	74.9
	25.9	71.7	2.4	0.3	18.0	81.7
	13.5	81.3	5.2	0.4	6.0	93.6
	0.0	89.6	10.4			

* Критическая точка растворимости.

В интервале 25.0–29.1°C фазовая диаграмма системы характеризуется наличием линии растворимости, разделяющей поля гомогенно-жидкого состояния I и насыщенных растворов I + S (рис. 2, изотерма при 25.0°C). При 29.1°C на поле насыщенных растворов возникает критическая нода KS монотектического состояния; эта температура является температурой начала расслаивания в тройной системе. В критической конечной точке K две жидкие фазы I₁ (органическая) и I₂ (водная) идентичны по составу и свойствам. Состав критической жидкой фазы K определили графически на концентрационном треугольнике по точке пересечения критической ноды с линией растворимости при 29.1°C.

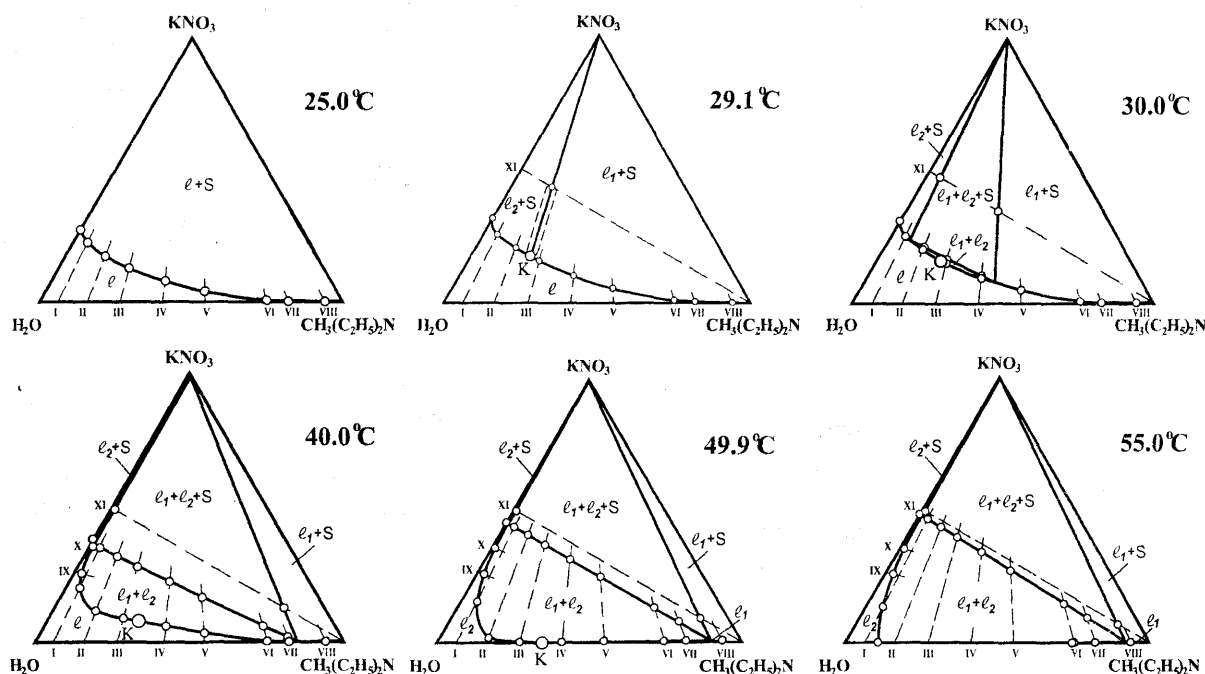


Рис. 2. Изотермы фазовых состояний (мас.%) системы нитрат калия – вода – метилдиэтиламин при 25.0, 29.1, 30.0, 40.0, 49.9 и 55.0°C

С повышением температуры происходит распад критического раствора, и критическая нода KS трансформируется в монотектический треугольник. Например, на изотерме при 30.0°C (см. рис. 2) существует треугольник монотектического равновесия I₁ + I₂ + S с примыкающими к нему полями насыщенных растворов I₁ + S и I₂ + S и полем рассло-

ения I₁ + I₂ с критической точкой K. Такой набор фазовых состояний, характерный для изотерм тройных систем с высаливанием смесей пограничной двойной гомогенной системы, существует в интервале 29.1–49.9°C (изотерма при 40.0°C). Но с повышением температуры размеры поля монотектического состояния сначала увеличиваются, затем



уменьшаются, полей насыщенных растворов уменьшаются, а размеры поля расслоения увеличиваются. При этом поле расслоения приближается к стороне концентрационного треугольника $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ и при 49.9°C касается своей критической точкой К этой стороны в точке, отвечающей критическому составу двойной системы вода – метилдиэтиламин (см. рис. 2). При температурах выше 49.9°C диаграмма растворимости тройной системы характеризуется высаливанием двойной гетерогенной системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ (изотерма при 55.0°C).

Коэффициенты распределения K_p метилдиэтиламина между водной и органической фазами монотектического состояния, рассчитанные при различных температурах, как в работе [15], приведены в табл. 3. Возрастание коэффициента распределения с повышением температуры свидетельствует об усилении эффекта высаливания метилдиэтиламина из водных растворов нитратом калия. Очевидно, это связано с разрушением гидратов метилдиэтиламина [25] и значительным увеличением концентрации KNO_3 в водной фазе.

Таблица 3

Составы жидких фаз монотектического состояния и коэффициенты распределения K_p метилдиэтиламина в тройной системе нитрат калия – вода – метилдиэтиламин

t, °C	Составы жидких фаз, находящихся в равновесии с твердым KNO ₃ , мас. %						Коэффициент распределения, K _p
	Водная фаза			Органическая фаза			
	KNO ₃	H ₂ O	CH ₃ (C ₂ H ₅) ₂ N	KNO ₃	H ₂ O	CH ₃ (C ₂ H ₅) ₂ N	
29.1	17.2	63.3	19.5	17.2	63.3	19.5	1.0
30.0	24.0	69.1	6.9	8.6	49.3	42.1	6.1
35.0	31.5	66.5	2.0	0.9	21.7	77.4	38.7
40.0	36.2	62.4	1.4	0.4	15.3	84.3	60.2
45.0	40.7	58.0	1.3	0.4	11.0	88.6	68.1
49.9	44.6	54.2	1.2	0.3	10.0	89.7	74.7
55.0	47.8	51.0	1.2	0.3	7.7	92.0	76.7

Таким образом, результаты исследования топологической трансформации диаграммы растворимости системы нитрат калия – вода – метилдиэтиламин с изменением температуры полностью подтвердили обобщенную схему топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль – бинарный растворитель с высаливанием [4].

Библиографический список

1. Сергеева В.Ф. Высаливание и всаливание неэлектролитов // Успехи химии. 1965. Т.34, №4. С.717–733.
2. Соловкин А.С. Высаливание и количественное описание экстракционных равновесий. М.: Атомиздат, 1969. 124 с.
3. Цитарис И.Н., Добросердов Л.Л., Коган В.Б. Солевая ректификация / Под ред. В.Б. Когана. Л.: Химия. 1969. 164 с.
4. Ильин К.К. Топология фазовых диаграмм трех- и четырехкомпонентных систем с равновесиями конденсированных фаз: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук / Саратов. гос. ун-т. Саратов, 2000. 48 с.
5. Moolel M., Schneider H. Phase separation phenomena in ternary systems and selective solvation // Z. Phys. Chem. (Frankfurt / Main). 1971. В.74, №3–6. S.237–247.
6. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов / Пер. с англ.; Под ред. И.П. Белецкой. М.: Мир, 1979. 712 с.
7. Ilin K.K., Cherkasov D.G. Solubility diagram of the ternary H_2O (I,cr)+ KNO_3 (cr,II) + CH_3CN (I) system in the temperature range from 268 K to 353 K // ELDATA: Intern. Electron. J. Phys.-Chem. Data. 1996. Vol.2, №4. P.193–202.
8. Курский В.Ф., Черкасов Д.Г., Ильин К.К. Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы нитрат натрия – вода – ацетонитрил // Изв. Саратов. ун-та. Сер. Химия. Биология. Экология. 2006. Т.6, вып.1/2. С.9–13.
9. Васонг Т.М., Шокин И.Н. Исследование равновесия в системах $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}-\text{HCl}-\text{NaHCO}_3-\text{H}_2\text{O}$ // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1970. Т.13, №3. С.326–328.
10. Хомченко Г.П., Кузнецова Л.А. Докл. Моск. с.-х. акад. им. К.А. Тимирязева. 1971. Вып.172. С.176–180.
11. Остапенко Г.М., Шелудько Л.И., Никурашина Н.И. Политермическое исследование высаливания в двойной системе вода – триэтиламин хлоридами натрия и калия // Журн. прикл. химии. 1977. Т.50, №6. С.1398–1403.
12. Аносов В.Я., Озерова М.И., Филалов Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 504 с.



13. *Трейбал Р.* Жидкостная экстракция / Пер. с англ.; Под ред. С.З. Кагана. М.: Химия, 1966. 724 с.
14. *Фрэнсис А.* Равновесие жидкость – жидкость / Пер. с англ.; Под ред. Д.С. Циклиса. М.: Химия, 1969. 239 с.
15. *Синегубова С.И., Ильин К.К., Черкасов Д.Г. и др.* Высаливание изопропилового спирта из водных растворов нитратом калия // Журн. прикл. химии. 2004. Т.77, вып.12. С.1945–1949.
16. *Химический энциклопедический словарь* / Гл. ред. И.Л. Кнунянц. М.: Сов. энцикл., 1983. 792 с.
17. *Copp J.L.* Thermodynamics of binary systems containing amines. Part 2 // Trans. Faraday Soc. 1955. Vol.51, №8. P.1056–1061.
18. *Copp J.L., Everett D.H.* Thermodynamics of binary systems containing amines. Part 3 // Trans. Faraday Soc. 1955. Vol.53, №1. P.9–18.
19. *Князькова Т.В.* Равновесие бинарных систем амин – вода // Укр. хим. журн. 1976. Т.42, №8. С.879–882.
20. *Davison R.R., Smith W.H., Jr. Hood D.W.* // J. Chem. Eng. Data. 1960. Vol.5, №4. P.420–423 (Цит. по [19]).
21. *Hood D.W., Davison R.R.* // Adv. Chem. Ser. 1960. №27. P.40–49 (Цит. по [19]).
22. *Кричевский И.Р., Хазанова Н.Е., Светлова Г.М. и др.* Общее давление пара над растворами триэтиламин – вода в критической области // Журн. физ. химии. 1960. Т.34, №10. С.2160–2166.
23. *Киргинцев А.И., Трушникова Л.Н., Лаврентьева В.Г.* Растворимость неорганических веществ в воде: Справочник. Л.: Химия, 1972. 248 с.
24. *Справочник по растворимости: Бинарные системы* / Под ред. В.В. Кафарова. М.; Л.: АН СССР, 1961. Т.1, кн.1. 960 с.
25. *Николаев А.В., Яковлев И.И.* Клатратообразование и физико-химический анализ экстракционных систем. Новосибирск: Наука, 1975. 191 с.