

ХИМИЯ

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

ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ НИТРАТ НАТРИЯ – ВОДА – АЦЕТОНИТРИЛ

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

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

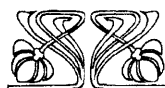
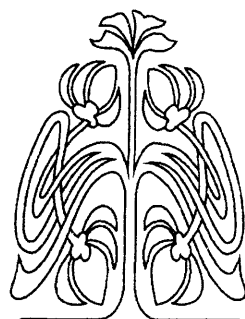
Визуально-политермическим методом в интервале $-5...+80^{\circ}\text{C}$ изучены фазовые равновесия и критические явления в тройной системе *нитрат натрия – вода – ацетонитрил*, где составляющая *двойная жидкостная система* характеризуется расслаиванием с верхней критической температурой растворения. Рассчитаны коэффициенты распределения ацетонитрила между водной и органической фазами монотектического состояния при различных температурах. Коэффициент распределения возрастает с повышением температуры, что свидетельствует об усилении эффекта высаливания ацетонитрила из водных растворов нитратом натрия. Построенные изотермы фазовых состояний системы подтвердили фрагмент обобщенной схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем *соль – бинарный растворитель* с высаливанием.

Topological Transformation of the Phase Diagram of the Ternary Sodium Nitrate – Water – Acetonitrile System

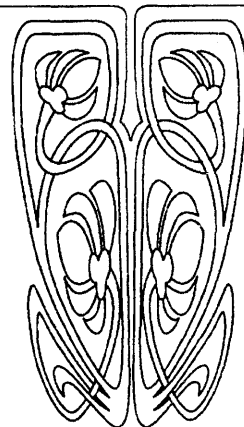
V.F. Kursky, D.G. Cherkasov, K.K. Ilin

Phase equilibria and critical phenomena in the ternary sodium nitrate – water – acetonitrile system, where the constituent binary liquid system is characterized by phase separation with an upper critical solution temperature, were studied by means of the visual-polythermal method within $-5...+80^{\circ}\text{C}$. The distribution coefficient of acetonitrile between the aqueous and organic phases at the monotectic state was calculated at a number of temperatures. This coefficient increases with temperature, which means that acetonitrile is stronger salted-out from aqueous solutions by sodium nitrate. Isotherms of phase states of the system have been plotted and confirmed the fragment of the generalized scheme of topological transformation of the phase diagrams of ternary systems *salt – binary solvent* with salting-out.

Изучение влияния солей на растворимость неэлектролитов в воде имеет большое значение для развития теории всаливания-высаливания и разработки практических рекомендаций при проведении процессов селективной экстракции и ректификации. Влияние различных солей, в том числе нитратов, на расслаивание водно-ацетонитрильных смесей при 25°C изучено в работах [1–4]. Нитраты натрия и аммония [4] авторы отнесли к эффективным солям, вызывающим расслаивание этих смесей, а нитраты лития и калия [3, 4] – к неэффективным, т.е. не вызывающим расслаивания. В работе [5] обсуждено влияние нитратов натрия, калия и серебра на изменение верхней критической температуры растворения (ВКТР) двойной системы *вода – ацетонитрил* [6, 7]. Обнаружено [5], что введение нитратов натрия и калия приводит к повышению ВКТР этой двойной системы, а введение нитрата серебра – к её понижению. Однако авторы [1–4, 5] не изучили полные изотермические фазовые диаграммы тройных систем *нитрат щелочного металла – вода – ацетонитрил*



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





и не выявили влияния температуры на изменение топологической структуры этих диаграмм.

Наиболее полно в широком интервале температур исследованы фазовые равновесия, критические явления и топологическая трансформация фазовых диаграмм для тройных систем *нитрат калия (цезия) – вода – ацетонитрил* [7, 8]. Результаты указанных работ подтвердили предложенную ранее [9] обобщенную схему топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем *соль – бинарный растворитель* с высаливанием. Эта схема является общей для случаев, когда составляющая *двойная жидкостная система* характеризуется расслаиванием с нижней критической температурой растворения, с верхней критической температурой растворения или не расслаивается во всем температурном интервале своего жидкого состояния. Настоящая работа посвящена изучению фазового поведения тройной системы *нитрат натрия – вода – ацетонитрил* в интервале $-5...+80^{\circ}\text{C}$ и выявлению картины топологической трансформации её фазовой диаграммы с изменением температуры.

Используемые в работе вещества подвергали тщательной очистке. Воду получали на бидистилляторе DEM-20 “MERA-POLNA” ($n_D^{20} = 1.3330$). Препарат ацетонитрила квалификации “ч.” (Реахим, Харьковский завод химреактивов, Украина) сначала осушали при кипячении над оксидом фосфора (V) в течение двух часов, затем два часа кипятили над прокаленным карбонатом калия для удаления следов фосфорной кислоты. Фильтрат ацетонитрила перегоняли на установке с елочным дефлегматором высотой 0.3 м. Для работы отбирали фракцию с температурой кипения $81.3\text{--}81.9^{\circ}\text{C}$ и хранили её над молекулярными ситами $4\text{\AA}$. Методом ГЖХ (хроматограф ЛХМ-80) определили, что содержание ацетонитрила в образце составляет 99.7 мас.% ($n_D^{20} = 1.3441$). Растворители идентифицировали по температуре кипения, показателю преломления (n_D^{20}) и плотности; их физические константы совпали в пределах погрешности измерений со справочными данными [10, 11]. Нитрат натрия квалификации “ч.д.а.” (Реахим, содержание основного вещества 99.8 мас.%) сначала растирали

в агатовой ступке до мелкодисперсного состояния, затем сушили на воздухе при 150°C и досушивали в вакууме при 100°C над оксидом фосфора (V) до постоянной массы. Отсутствие влаги контролировали термогравиметрическим анализом (дериватограф Paulik-Paulik-Erdey OD-102). Подготовленный к работе препарат соли хранили над прокаленным CaCl_2 в эксикаторе.

Политермическое исследование фазовых равновесий в тройной системе *нитрат натрия – вода – ацетонитрил* проводили визуально-политермическим методом [12]. Методика эксперимента заключалась в следующем. Смеси трех компонентов готовили взвешиванием на аналитических весах в ампулах из термостойкого стекла объемом 6 мл таким образом, чтобы их составы изменялись по выбранным сечениям концентрационного треугольника. Ампулы со смесями запаивали и поочередно помещали в термостатируемый химический стакан объемом 800 мл. В качестве теплоносителя применяли воду, ниже 0°C – водный раствор хлорида натрия. Температуры фазовых переходов определяли путем последовательного нагревания и охлаждения каждой смеси при периодическом встряхивании ампулы, отмечая визуальное образование или исчезновение жидкой или твердой фазы. Каждое значение температуры фазового перехода являлось средним результатом нескольких повторных измерений и характеризовалось погрешностью $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$. Признаком установления равновесия в гетерогенной смеси была воспроизводимость результатов измерений температуры фазового перехода. Равновесную твердую фазу идентифицировали методами термического и рентгенофазового (дифрактометр ДРОН-2) анализов.

Составы растворов, соответствующие критическим точкам растворимости, определяли методом отношения объемов фаз [13]. Подбирали смесь компонентов, характеризующуюся критической опалесценцией и равенством объемов жидких фаз вблизи ($\pm 0.1^{\circ}\text{C}$) температуры фазового перехода. Растворы с критической опалесценцией исследовали в градуированных ампулах; погрешность измерения объемов фаз составляла около 5%.



По результатам исследования для каждого сечения строили графические зависимости температур фазовых переходов от содержания одного из компонентов в смесях всех компонентов системы (политермы). Используя полученные политермы фазовых состояний, методом графической интерполяции определяли составы смесей, отвечающих точкам фазовых переходов при выбранных температурах, и строили изотермические фазовые диаграммы тройной системы. Относительная погрешность определения этих составов была ± 0.5 – 1.0% .

В состав изучаемой тройной системы NaNO_3 – H_2O – CH_3CN входят три двойные системы. В системе H_2O – CH_3CN при -9.8°C осуществляется инвариантное монокристическое равновесие, твердой фазой которого является лед; область расслаивания характеризуется ВКТР, равной -1.1°C , а содержание ацетонитрила в критическом растворе составляет 56.43 мас.% [7]. Диаграмма растворимости системы NaNO_3 – H_2O характеризуется эвтектическим равновесием при -17.4°C , твердыми фазами которого являются лед и нитрат натрия [14]. Эта соль хорошо растворима в воде и имеет положительный температурный коэффициент растворимости [15]. Растворимость NaNO_3 в ацетонитриле очень мала и при 25°C составляет 0.025 мас.% [5]. Сведения по политермическому исследованию растворимости NaNO_3 в ацетонитриле нами не обнаружены; можно предположить, что его растворимость изменяется с температурой незначительно.

В исследуемой тройной системе NaNO_3 – H_2O – CH_3CN политермически изучены смеси компонентов, составы которых изменялись по одиннадцати сечениям концентрационного треугольника. Смеси компонентов сечений I–X характеризовались переменным содержанием NaNO_3 и постоянным соотношением масс ацетонитрила и воды: 12:88 (I), 25:75 (II), 32:68 (III), 41:59 (IV), 50:50 (V), 60:40 (VI), 70:30 (VII), 80:20 (VIII), 91:9 (IX), 95:5 (X). Смеси компонентов по сечению XI характеризовались переменным содержанием CH_3CN и постоянным отношением масс соли и воды – 61:39. Для всех сечений были построены политермы фазовых состояний системы (рисунки не приводятся).

Найдена зависимость состава раствора, соответствующего критической точке растворимости области расслоения, от температуры в интервале $-1.1 \dots +88.5^\circ\text{C}$. С этой целью исследовали смеси компонентов семи дополнительных сечений, характеризующиеся переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс ацетонитрила и воды. Зависимости содержания нитрата натрия и ацетонитрила в критическом растворе от температуры представлены на рис.1. Видно, что критические кривые начинаются при -1.1°C в точке, отвечающей составу критического раствора двойной системы H_2O – CH_3CN [7]. С повышением температуры содержание NaNO_3 в критическом растворе монотонно возрастает (рис.1, а), а содержание CH_3CN в интервале $-1.1 \dots +10.0^\circ\text{C}$ немного увеличивается, а затем уменьшается (рис.1, б).

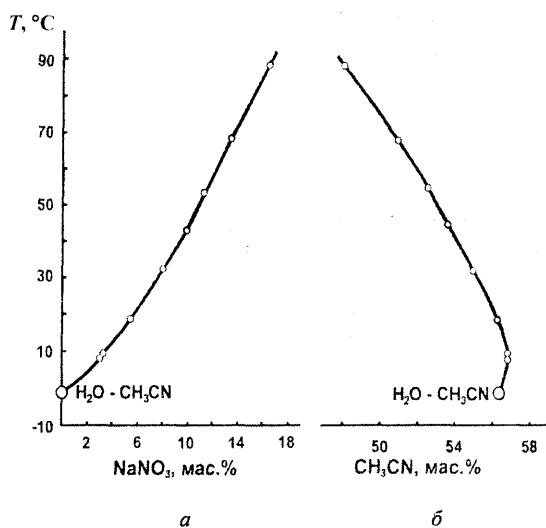


Рис.1. Зависимости содержания нитрата натрия (а) и ацетонитрила (б) в критическом растворе от температуры в системе нитрат натрия – вода – ацетонитрил

Известно [5], что NaNO_3 в водно-ацетонитрильных смесях подвергается гомоселективной сольватации, т.е. катион и анион соли гидратируются. Из рис.1, а видно, что введение данной соли в смесь критического состава двойной системы вода – ацетонитрил приводит к повышению ВКТР этой системы. Наши результаты подтвердили вывод из работы [5] о том, что соли, подвергающиеся в бинарном растворителе гомоселективной сольватации, обладают высаливающим действием и повышают ВКТР 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 80.0, 50.0, 25.0, 5.0, -1.1, -5.0°C, позволившие выяснить топологическую трансформацию фазовой диаграммы тройной системы с понижением температуры.

Изотермы при 80.0, 50.0, 25.0 и 5.0°C аналогичны (рис.2). К монотектическому треугольнику l_1+l_2+S с двух сторон примыкают поля насыщенных растворов l_2+S и l_1+S (l_1 – органическая фаза, l_2 – водная фаза, S – твердая фаза, отвечающая по составу нитрату натрия); к третьей стороне примыкает поле

расслоения l_1+l_2 , имеющее критическую точку K . По мере понижения температуры от 80.0 до 5.0°C поле расслоения приближается к стороне концентрационного треугольника H_2O-CH_3CN и при -1.1°C своей критической точкой K касается этой стороны в точке, отвечающей составу критической точки растворимости двойной системы вода – ацетонитрил. Изотерма при -5.0°C отвечает высаливанию гетерогенной системы. На диаграммах при -1.1 и -5.0°C существует новое поле насыщенных растворов l_2+S_1 , где S_1 – лед. Результаты определения растворимости компонентов системы приведены в табл.1 (данные о растворимости $NaNO_3$ в воде взяты из справочника [15]).

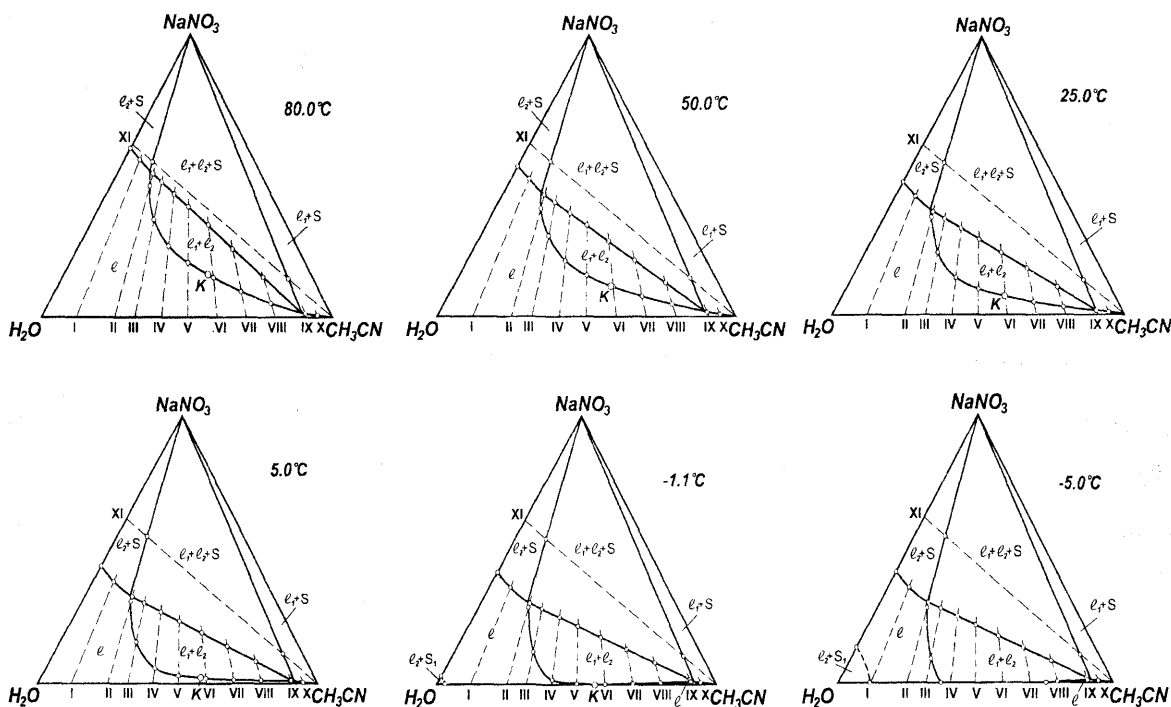


Рис.2. Изотермы фазовых состояний (мас.%) системы нитрат натрия – вода – ацетонитрил при 80.0, 50.0, 25.0, 5.0, -1.1, -5.0°C

Количественной характеристикой высаливающего действия соли на водно-органические смеси является коэффициент распределения K_p , характеризующий распределение органического растворителя между жидкими фазами монотектического равновесия. Коэффициент распределения рассчитывали как отношение концентрации ацетонитрила в органической и водной фазах монотектики при данной температуре. Составы жидких фаз монотектического состояния (табл.2) на-

ходили графически из изотермических фазовых диаграмм (см. рис.2). С повышением температуры коэффициент распределения K_p возрастает (табл. 2), что свидетельствует об усилении эффекта высаливания ацетонитрила из водных растворов нитратом натрия. Очевидно, это связано с разрушением водородных связей между водой и ацетонитрилом, существование которых установлено в работах [16, 17], и значительным увеличением концентрации соли в водной фазе (табл. 2).



Таблица 1

Растворимость компонентов тройной системы
нитрат натрия – вода – ацетонитрил

T, °C	Состав насыщенного раствора, мас. %					
	NaNO ₃	H ₂ O	CH ₃ CN	NaNO ₃	H ₂ O	CH ₃ CN
-5.0	41.0	59.0	0.0	0.0	24.2	75.8
	35.2	57.0	7.8	0.4	19.9	79.7
	27.6	54.3	18.1	0.9	8.9	90.2
	8.9	61.9	29.2	0.6	5.0	94.4
	0.0	62.7	37.3			
-1.1	42.0	58.0	0.0	0.00*	43.57*	56.43*
	36.2	56.1	7.7	0.1	40.0	59.9
	28.8	53.4	17.8	0.3	29.9	69.8
	12.1	59.8	28.1	0.8	19.8	79.4
	1.7	58.0	40.3	0.9	8.9	90.2
5.0	0.1	49.9	50.0	0.7	5.0	94.3
	43.5	56.5	0.0	2.2*	41.0*	56.8*
	37.8	54.7	7.5	2.0	39.2	58.8
	30.5	52.1	17.4	1.4	29.6	69.0
	15.4	57.5	27.1	1.3	19.7	79.0
25.0	5.6	55.7	38.7	1.0	8.9	90.1
	3.0	48.5	48.5	0.7	5.0	94.3
	47.6	52.4	0.0	6.7*	37.7*	55.6*
	42.6	50.5	6.9	6.6	37.4	56.0
	35.0	48.8	16.2	4.4	28.7	66.9
50.0	22.4	52.8	24.8	2.7	19.5	77.8
	13.2	51.2	35.6	1.4	8.9	89.7
	9.2	45.4	45.4	0.8	5.0	94.2
	52.8	47.2	0.0	10.7*	36.5*	52.8*
	48.5	45.3	6.2	10.6	35.7	53.7
80.0	38.0	46.5	15.5	7.1	27.9	65.0
	28.4	48.7	22.9	4.4	19.1	76.5
	19.7	47.4	32.9	1.5	8.9	89.6
	14.6	42.7	42.7	0.8	5.0	94.2
	59.7	40.3	0.0	15.2*	35.6*	49.2*
	55.6	39.1	5.3	14.3	34.3	51.4
	46.3	40.3	13.4	9.3	27.2	63.5
	34.4	44.6	21.0	5.1	19.0	75.9
	25.3	44.1	30.6	1.6	8.9	89.5
	19.4	40.3	40.3	0.9	5.0	94.1

* Критическая точка растворимости.

Таблица 2

Составы жидких фаз монотектического равновесия
и коэффициенты распределения K_p ацетонитрила
в тройной системе нитрат натрия – вода – ацетонитрил

Составы жидких фаз, находящихся в равновесии с твердым NaNO ₃ , мас. %						T, °C	K _p
Водная фаза			Органическая фаза				
NaNO ₃	H ₂ O	CH ₃ CN	NaNO ₃	H ₂ O	CH ₃ CN		
29.9	52.9	17.2	0.9	7.7	91.4	-5.0	5.3
30.7	52.5	16.8	1.0	7.7	91.3	-1.1	5.4
32.8	51.0	16.2	1.1	8.1	90.8	5.0	5.6
37.6	47.9	14.5	1.3	9.1	89.6	25.0	6.2
43.6	43.7	12.7	1.8	9.5	88.7	50.0	7.0
51.7	37.4	10.9	1.9	10.0	88.1	80.0	8.1

Таким образом, результаты исследования топологической трансформации диаграммы растворимости системы нитрат натрия – вода – ацетонитрил, в которую входит двойная жидкостная система с ВКТР, при изменении температуры (см. рис. 2) подтвердили фрагмент обобщенной схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль – бинарный растворитель с высаливанием [9].

Библиографический список

1. Renard J., Oberg A. Ternary systems: water-acetonitrile-salts // J. Chem. Eng. Data. 1965. V.10, №2. P.152–155.
2. Renard J., Heichelhein H. Ternary systems: water-acetonitrile-salts // J. Chem. Eng. Data. 1966. V.11, №2. P.169–171.
3. Renard J., Heichelhein H. Ternary systems: water-acetonitrile-salts // J. Chem. Eng. Data. 1967. V.12, №1. P.33–36.
4. Renard J., Heichelhein H. Ternary systems: water-acetonitrile-salts // J. Chem. Eng. Data. 1968. V.13, №4. P.485–488.
5. Moolel M., Schneider H. Phase separation phenomena in ternary systems and selective solvation // Z. Phys. Chem. (Frankfurt / Main). 1971. Bd.74, №3–6. S.237–247.
6. Schneider G. Druckeinfluss auf die Entmischung Fluessiger Systeme. III. Das 4-Phasengleichgewicht Fluessig – Fluessig – Fest – Fest im System Acetonitril–H₂O bei –24.2°C und 1240 bar // Z. Phys. Chem. (Frankfurt / Main). 1964. Bd.41, №5–6. S.327–338.
7. Ilin K.K., Cherkasov D.G. Solubility diagram of the ternary H₂O (I,cr)+KNO₃ (cr,II) +CH₃CN (I) system in the temperature range from 268 K to 353 K // ELDATA: Int. Electron. J. Phys.-Chem. Data. 1996. V.2, №4. P.193–202.
8. Черкасов Д.Г., Ткаченко Н.В., Быкова О.В., Курский В.Ф. Фазовое поведение тройной системы нитрат цезия–вода–ацетонитрил в интервале температур –5–120°C // Физико-химический анализ жидкофазных систем: Тез. докл. междунар. конф. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2003. С.128.
9. Ильин К.К. Топология фазовых диаграмм трех- и четырехкомпонентных систем с равновесиями конденсированных фаз: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Саратов, 2000. 48 с.
10. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики. библиография: Пер. с англ. М.: Мир, 1976. 543 с.
11. Химическая энциклопедия / Ред. И.И. Кнунянц. М.: Сов. энцикл., 1988–1998. Т.1–5.
12. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 504 с.
13. Трейбал Р. Жидкостная экстракция: Пер. с англ. М.: Химия, 1966. 724 с.
14. Киргинцев А.П., Трушников А.Н., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде: Справочник. Л.: Химия, 1972. С.148.
15. Справочник по растворимости: Бинарные системы / Под ред. В.В.Кафарова.М.: JL: АН СССР, 1961. Т.1, кн.1. 860с.
16. Голишиникова Л.Я., Карякин А.В. Изучение межмолекулярных взаимодействий в растворах воды в ацетонитриле в присутствии солей // Журн. физ. химии. 1970. Т.44, №4. С.997–1003.
17. Куликова Э.П., Вукс М.Ф. Расслоение в системах ацетонитрил–вода и ацетонитрил–тяжелая вода // Вестн. ЛГУ. Физика и химия. 1978. №4, вып.1. С.140–141.