

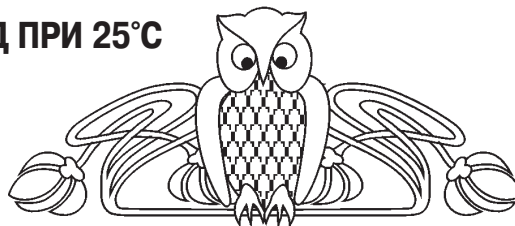


УДК [544.344.016+536.44]:[544.344.013-16-14+544.344.3]

## ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ КАРБОНАТ КАЛИЯ – ВОДА – УГЛЕВОДОРОД ПРИ 25°C

К. К. Ильин, Д. Г. Черкасов, Д. В. Капустина

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского  
E-mail: iilinkk@info.sgu.ru



Методами сечений и изотермического титрования при 25°C впервые изучены фазовые диаграммы тройных систем карбонат калия – вода – углеводород (толуол, н.додекан). Фазовые диаграммы обеих систем относятся к диаграммам тройных систем с высаливанием двойной гетерогенной системы. Твердой фазой монотектического равновесия является полутораводный кристаллогидрат карбоната калия. На поле расслоения фазовой диаграммы каждой тройной системы построено девять нод. Все ноды поля расслоения пересекаются в вершине концентрационного треугольника, отвечающей толуолу или н.додекану, и расходятся веером по направлению к стороне карбонат калия – вода. В соответствии с концепцией Мерцлина это указывает на преобладающее взаимодействие компонентов двойной системы карбонат калия – вода.

**Ключевые слова:** тройная система, фазовая диаграмма, метод сечений, карбонат калия, толуол, н.додекан, монотектика, расслаивание.

### Phase Diagrams of the Ternary Systems Potassium Carbonate + Water + Hydrocarbon at 25°C

К. К. Il'in, D. G. Cherkasov, D. V. Kapustina

The phase diagrams of the ternary systems potassium carbonate+water+hydrocarbon (toluene, n.dodecane) at 25°C were first studied by means of the methods of sections and isothermal titration. The phase diagrams of both systems belong to those of ternary systems with salting-out of the binary heterogeneous system. Potassium carbonate sesquihydrate is the solid phase of monotectic equilibrium. Nine tie lines were drawn on the delamination field of the phase diagram of each ternary system. All the tie lines on the delamination field intersect at the top of the concentration triangle corresponding to toluene or n.dodecane and diverge toward the potassium carbonate+water side. In accordance with Mertslin's conception, this indicates the predominant interaction of the components in the binary system potassium carbonate+water.

**Key words:** ternary system, phase diagram, method of sections, potassium carbonate, toluene, n.dodecane, monotectics, delamination.

DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-2-163-165

Фазовые равновесия в тройных системах карбонат калия – вода – углеводород (толуол, н.додекан) ранее не были изучены. В состав каждой тройной системы входят три двойных системы. В системах вода – углеводород (толуол, н.додекан) компоненты почти нерастворимы друг в друге, то есть равновесные жидкие фазы по составу представляют собой практически чистые воду и соответствующий углеводород [1, 2]. Карбонат калия очень хорошо растворим в воде [1]; при этом образуется кристаллогидрат состава  $K_2CO_3 \cdot 3/2H_2O$ , существующий в интервале  $-6.2-152^\circ C$  [2]. Соль практически нерастворима в толуоле и н.додекане [1, 2].

Целью настоящей работы является получение детальной информации о фазовых диаграммах тройных систем карбонат калия – вода – толуол (н.додекан) при 25°C: построение совокупности нод на поле расслоения и полях насыщенных растворов, а также количественное определение концентрационных границ всех полей фазовых состояний.

### Экспериментальная часть

Бидистиллированную воду получали на аппарате DEM-20 «MERA-POLNA» ( $n_D^{20} = 1.3330$ ). Тoluол и н.додекан квалификации «х.ч.» осушали молекулярными ситами с диаметром пор 4Å и использовали без дальнейшей очистки ( $n_D^{20}$ , соответственно, равнялись: 1.4971 и 1.4218). Растворители идентифицировали также по температуре кипения и плотности. Их физические константы совпали в пределах погрешности измерений со справочными данными [2, 3].

Карбонат калия квалификации «х.ч.» сушили сначала на воздухе при постепенном нагревании до 200°C, а затем в вакуумируемой ампуле при 250°C в течение 6 ч. Соль подвергали диспергированию и переносили в стеклянную колбу с двойным шлифом в сухой воздушной атмосфере бокса. Отсутствие влаги в высушенной соли контролировали термогравиметрическим анализом в атмосфере сухого аргона (Paulik–Paulik–Erdey OD-102). Подготовленные к работе препараты растворителей и соли хранили над оксидом фосфора (V) в эксикаторах, защищенных от прямого воздействия световых лучей.

Определение растворимости компонентов тройной системы в двухфазном жидком состоянии проводили методом изотермического титрования Банкрофта [4]; относительная погрешность не превышала 0.2%. Для определения составов равновесных жидких фаз и концентрационных границ полей фазовых состояний применяли изотермический метод сечений [5]. Методика исследования была следующей. По каждому сечению треугольника состава тройной



системы взвешиванием на аналитических весах АДВ-200 в стеклянных пикнометрах объемом 10 мл готовили достаточное число смесей в различных фазовых состояниях. Смеси выдерживали в ультратермостате Mechanik Medingen U-10 при  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$  при периодическом перемешивании. По воспроизводимости результатов измерений показателя преломления было выяснено, что равновесие жидких фаз устанавливается через 3–4 ч, а равновесие их с твердой фазой – через 12–16 ч. Показатели преломления жидких фаз измеряли на рефрактометре ИРФ-22 с погрешностью  $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ . Составы смесей, отвечающих точкам фазовых переходов и равновесным фазам, определяли методами графической интерполяции и экстраполяции с относительной погрешностью  $\pm 0.5\%$ . Состав равновесной твердой фазы подтверждали термогравиметрическим анализом.

### Результаты и их обсуждение

Растворимость карбоната калия в воде, определенная методом изотермического насыщения при  $25^\circ\text{C}$ , равнялась 52.95 мас.%, что хорошо согласуется со справочными данными [1]. Равновесная твердая фаза представляла собой кристаллогидрат  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$ ; его состав был установлен нами термогравиметрическим анализом и ранее графически путем построения нод по методу сечений на полях насыщенных растворов фазовых диаграмм тройных систем карбонат калия–вода–спирт (метилловый, этиловый, изопропиловый, н.пропиловый) при  $25^\circ\text{C}$  [6–8].

В каждой тройной системе  $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  (н. $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ ) были измерены показатели преломления жидких фаз смесей компонентов по трем сечениям треугольника состава (рис. 1). Смеси компонентов этих сечений характеризовались переменным содержанием карбоната калия и постоянным для каждого сечения соотношением масс воды и углеводорода: 25:75 (I), 50:50 (II), 75:25 (III). Поскольку фазовые диаграммы обеих систем похожи, то рассмотрим подробнее результаты исследования одной из них, а именно системы с толуолом.

«Органическая» ветвь бинодальной кривой вырождается в точку, так как соль и вода практически нерастворимы в толуоле (см. рис. 1, а). «Водная» ветвь бинодальной кривой, изображенная пунктирной линией, почти лежит на стороне карбонат калия – вода треугольника состава, поскольку толуол практически не растворяется в воде и водно-солевых растворах. Составы смесей, отвечающие точкам на «водной» ветви бинодальной кривой, определены методом изотермического титрования толуолом ненасыщенных растворов карбоната калия в воде.

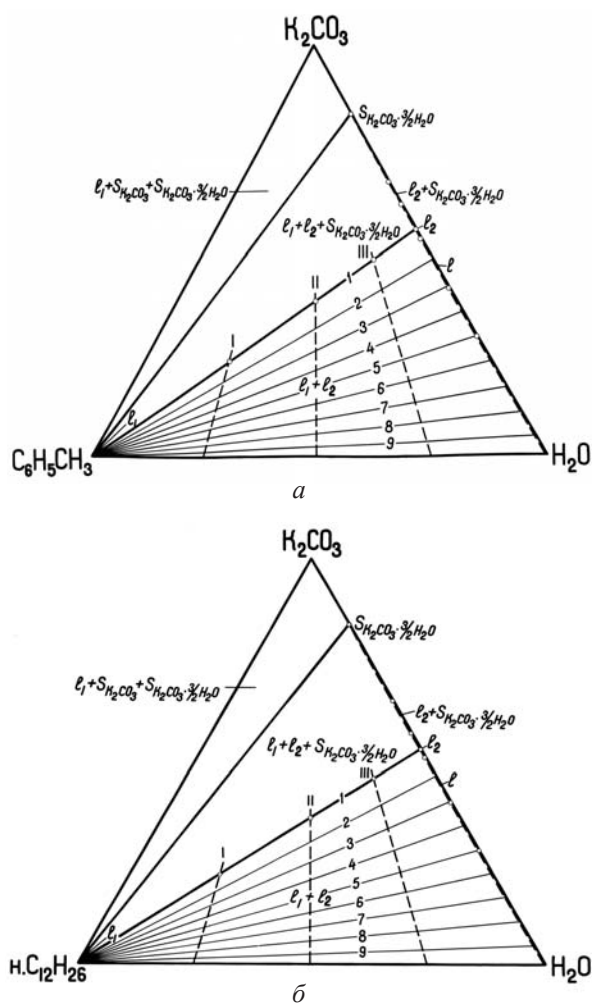


Рис. 1. Фазовые диаграммы тройных систем при  $25^\circ\text{C}$  (мас. %): а – карбонат калия – вода – толуол ; б – карбонат калия – вода – н.додекан

Функциональные кривые сечений, построенные по показателям преломления водных фаз тройной системы карбонат калия – вода – толуол (рис. 2), состоят из двух ветвей. Одна из них относится к двухфазному жидкому состоянию смесей  $l_1 + l_2$  ( $l_1$  – органическая,  $l_2$  – водная фаза), а другая – к монотектическому состоянию  $l_1 + l_2 + S_{\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}}$  ( $S$  – символ твердой фазы). Ветвь, отвечающая монотектическому состоянию смесей, представляет собой отрезок прямой, параллельной оси концентраций. Точки пересечения этих ветвей, полученные методом графической интерполяции, позволили определить положение одной предельной стороны монотектического треугольника на фазовой диаграмме системы (см. рис. 1, а). Положение его второй предельной стороны, почти сливающейся со стороной  $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  треугольника состава, было найдено путем титрования толуолом насыщенных растворов карбоната калия в воде (изо-



бражена пунктирной прямой на рис. 1, а). Твердая фаза монотектического равновесия отвечает по составу полутораводному кристаллогидрату карбоната калия, как и в изученных ранее тройных системах [6–8]. Поэтому отпала необходимость определять третью предельную сторону монотектического треугольника.

Поле насыщенных растворов  $\ell_2 + S_{K_2CO_3 \cdot 3/2 H_2O}$  является очень узким, а поле насыщенных растворов  $\ell_1 + S_{K_2CO_3 \cdot 3/2 H_2O}$  выродилось в прямую линию, отделяющую поле монотектического равновесия  $\ell_1 + \ell_2 + S_{K_2CO_3 \cdot 3/2 H_2O}$  от поля трехфазного перитонического равновесия  $\ell_1 + S_{K_2CO_3} + S_{K_2CO_3 \cdot 3/2 H_2O}$  (см. рис. 1, а).

Функциональные кривые сечений (рис. 2) были использованы для построения девяти нод

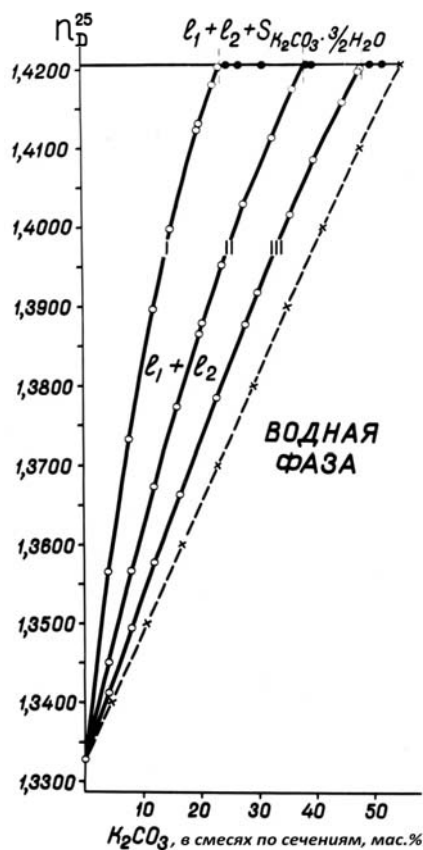


Рис. 2. Функциональные кривые сечений I–III тройной системы карбонат калия – вода – толуол при 25°C

на поле расслоения  $\ell_1 + \ell_2$  фазовой диаграммы системы (см. рис. 1, а). Все ноды поля расслоения пересекаются в вершине концентрационного треугольника, отвечающей толуолу, и расходятся веером по направлению к стороне карбонат калия – вода, что в соответствии с концепцией Мерцлина [5] указывает на преобладающее взаимодействие компонентов этой двойной системы. Нода 1 является предельной стороной монотектического треугольника; причем фаза  $\ell_1$ , соответствующая этой ноде, по составу представляет собой практически чистый толуол, а фаза  $\ell_2$  состоит из воды и соли.

Фазовая диаграмма тройной системы с н. додеканом (см. рис. 1, б) полностью аналогична фазовой диаграмме системы с толуолом (см. рис. 1, а). Обе относятся к диаграммам тройных систем с высаливанием двойной гетерогенной системы.

### Список литературы

1. Справочник по растворимости : Бинарные системы : в 2 т. / под ред. В. В. Кафарова. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1963. Т. 1, кн. 1, 2. 1960 с.
2. Химическая энциклопедия : в 5 т. / ред. И. Л. Кнунянц. М. : Сов. энцикл., 1988–1998. Т. 1–5.
3. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография / пер. с англ. М. : Мир, 1976. 543 с.
4. Bancroft W. D. On ternary mixtures // Phys. Rev. 1895. Vol. 3, № 1. P. 21–33.
5. 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.
6. Никурашина Н. И., Ильин К. К. Изотермическое исследование тройной системы вода – этанол – карбонат калия при 25°C методом сечений // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1970. Т. 13, № 7. С. 957–959.
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. Ильин К. К. Изучение диаграммы состояния системы вода – изопропиловый спирт – карбонат калия при 25°C // Исследования многокомпонентных систем с различным взаимодействием компонентов : межвуз. науч. сб. Саратов : Изд-во Саратов ун-та, 1977. Вып. 2. С. 9–15.

### Образец для цитирования:

Ильин К. К., Черкасов Д. Г., Капустина Д. В. Фазовые диаграммы тройных систем карбонат калия – вода – углеводород при 25°C // Изв. Саратов ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2017. Т. 17, вып. 2. С. 163–165. DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-2-163-165.

### Cite this article as:

Il'in K. K., Cherkasov D. G., Kapustina D. V. Phase Diagrams of the Ternary Systems Potassium Carbonate – Water – Hydrocarbon at 25°C. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2017, vol. 17, iss. 2, pp. 163–165 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-2-163-165.