

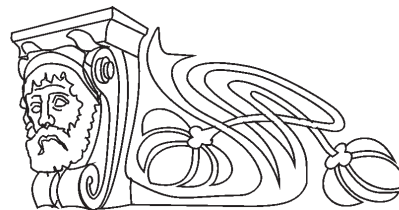


УДК [544.344.016+536.44]:[544.344.013-16-14+544.344.3]

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ ИОДИД КАЛИЯ – ВОДА – ТРЕТИЧНЫЙ БУТИЛОВЫЙ СПИРТ ПРИ 5–30 °С

Т. М. Варламова

Варламова Тамара Михайловна, доцент кафедры общей и неорганической химии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, кандидат химических наук. E-mail: VarlamovaTM@info.sgu.ru



Визуально-политермическим методом в интервале 5–30 °С исследованы фазовые равновесия и критические явления в тройной системе иодид калия–вода–третичный бутиловый спирт. Построены политермы фазовых равновесий изученных сечений системы KI–H<sub>2</sub>O–t-BuOH. Определена температура критической точки монотектического равновесия, соответствующая началу расслаивания в тройной системе. Установлены зависимости содержания иодида калия и третичного бутилового спирта в критических растворах от температуры. Результаты политермических исследований использованы для построения изотермических фазовых диаграмм тройной системы KI–H<sub>2</sub>O–t-BuOH при различных температурах.

**Ключевые слова:** фазовые равновесия, критические явления, тройная система, фазовая диаграмма, монотектическое и эвтоническое равновесие, иодид калия, третичный бутиловый спирт.

DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-4-382-388

Настоящее исследование является продолжением работ по изучению фазовых диаграмм тройных систем иодид калия – вода – спирт (этиловый, пропиловый, изопропиловый) при 25 °С [1]. Данные системы входят в состав четверных систем иод-иодид калия – вода – спирт, изучение которых является актуальным и представляет практический интерес при разработке методологии направленного выбора оптимального растворителя вода – спирт, обладающего наиболее высокой иодрастворяющей способностью [2]. Кроме того, системы иод – иодид – растворитель являются перспективным объектом исследования в электротехнике в качестве электролитных композиций для химических источников тока, молекулярных сенсоров и т.д. Технологические процессы с использованием иодидов различных металлов нашли применение для извлечения и рафинирования металлов, пропитки иодных фильтров в ядерных установках для улавливания радиоактивного иода из газообразных отходов [3].

В работе [1] дана сравнительная характеристика изменения растворимости иодида калия в смесях вода – спирт (этиловый, пропиловый, изопропиловый) в широком концентрационном

интервале. Линии растворимости на концентрационных треугольниках этих систем непрерывны, что отвечает кристаллизации в них одной твердой фазы – иодида калия. Проведенное исследование выявило, что в системах иодид калия – вода – спирт при 25 °С происходит монотонное уменьшение растворимости соли с увеличением массового содержания спирта в смешанном растворителе. Такая закономерность изменения растворимости иодида калия в водно-спиртовых растворах позже была объяснена нами с позиций экспериментальных результатов изучения ассоциации в смесях вода – спирт методами спектроскопии, квантовой химии, и подтверждена методом ЯМР-спектроскопии в [4].

Диаграмма растворимости системы иодид калия – вода – третичный бутиловый спирт при 25 °С отличается от ранее изученных диаграмм растворимости систем иодид калия – вода – спирт в [1] и относится к диаграммам тройных систем с высаливанием. Последнее, очевидно, связано как со строением индивидуальных спиртов, так и с данными о составе, строении, полярности и устойчивости водно-спиртовых ассоциатов [4]. Кроме того, известно [5], что третичный бутиловый спирт заметно слабее ассоциирован в жидком состоянии, чем спирты нормального строения. Поэтому процесс растворения воды в нем приобретает некоторые черты процесса растворения ассоциированной жидкости в неполярном растворителе, в частности, происходит возрастание эндотермичности растворения воды в спирте при уменьшении ее концентрации [6]. Принимая во внимание вышесказанное, наблюдаемое явление высаливания в системе KI–H<sub>2</sub>O–t-BuOH при 25 °С обусловлено, по видимому, уменьшением прочности межмолекулярных водородных связей компонентов смешанного растворителя.

Настоящая работа посвящена исследованию фазовых равновесий и построению изотермических фазовых диаграмм тройной системы



KI–H<sub>2</sub>O–t-BuOH в интервале 5–30°C. Обзор литературы выявил наличие единичного сообщения по изучению растворимости иодида калия в смесях вода – третичный бутиловый спирт при 30°C [7]. К сожалению, в этой работе не указаны время и методы контроля установления термодинамического равновесия, а также не описаны фазовые состояния в системе KI–H<sub>2</sub>O–t-BuOH при температуре исследования.

### Экспериментальная часть

Подготовку иодида калия осуществляли, как описано в [8]. Третичный бутиловый спирт квалификации «х.ч.» (содержание основного вещества не менее 99.7 %) дополнительной очистке не подвергали. Содержание воды в спирте, измеренное методом хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе модели «Agilent 6890» с МС-детектором «Agilent 6974N», составило 0.19 масс. %. Погрешность определения не превышала 5% [9]. Полученное содержание воды в спирте учитывали при взвешивании бинарных смесей вода – третичный бутиловый спирт. Для работы использовали бидистиллированную воду. При выполнении эксперимента смеси компонентов заданного состава готовили взвешиванием в ампулах на аналитических весах ВЛР-200М с абсолютной точностью  $\pm 5.0 \times 10^{-5}$  г. Относительная погрешность определения составов смесей, отвечающих точкам фазовых переходов, составила  $\pm 0.5$ –1%.

Для политермического исследования фазовых равновесий в системе KI–H<sub>2</sub>O–t-BuOH использовали визуально-политермический метод [10]. Запаянные ампулы со смесями компонентов заданного состава выдерживали в ультратермостате Mechanik Medingen U-10 при периодическом перемешивании до установления равновесия, а затем поочередно помещали в термостатируемый химический стакан. Температуры фазовых переходов измеряли с погрешностью  $\pm 0.1$ °C калиброванными децимальными ртутными термометрами. Каждое значение температуры фазового перехода являлось средним результатом нескольких повторных измерений. Признаком установления равновесия в смесях жидкость – жидкость являлась воспроизводимость результатов измерений температур фазовых переходов при подходе к ним как со стороны более низких, так и более высоких температур. Равновесие в смесях жидкость – твердая фаза устанавливалось в течение семи дней. Температуры фазовых переходов с образованием/растворением твердой

фазы определяли только путем последовательного медленного нагревания при непрерывном интенсивном перемешивании содержимого ампул, отмечая визуально исчезновение последнего кристалла (в изучаемой системе твердая фаза, отвечающая иодиду калия, характеризовалась положительным температурным коэффициентом растворимости). Затем ампулы охлаждали до выпадения кристаллов, и опыт повторяли до получения результатов, совпадающих в пределах погрешности определения  $\pm 0.1$ °C.

Равновесную твердую фазу в смесях компонентов изучаемой системы идентифицировали методом термического анализа. Термограмму регистрировали на дериватографе Paulik-Paulik-Erdey OD-102 со скоростью нагрева образца 10 град/мин с постоянным сопротивлением в цепи ДТА – 1/10 и ДТГ – 1/10 в керамическом тигле. Навеска образца составляла  $2 \cdot 10^{-4}$  кг, цена деления весовой шкалы  $2 \cdot 10^{-6}$  кг, эталон – оксид алюминия. Абсолютная погрешность определения температуры равнялась  $\pm 5$  град. Твердая фаза по составу отвечала индивидуальной соли.

### Результаты и их обсуждение

На первом этапе нами проведено изучение растворимости смесей компонентов двойной системы H<sub>2</sub>O–t-BuOH в интервале 5–30°C в области высоких концентраций спирта, поскольку такие данные в литературе отсутствуют. Полученные значения растворимости использованы в дальнейшем для построения фазовых диаграмм тройной системы KI–H<sub>2</sub>O–t-BuOH при выбранных температурах.

Для изучения фазовых равновесий в системе KI–H<sub>2</sub>O–t-BuOH в интервале 5–30°C исследовано достаточное количество смесей компонентов по шестнадцати сечениям треугольника состава. Для определения температуры критической ноды монотектического равновесия и в дальнейшем состава критической точки был осуществлен выбор I сечения, как описано в [11], которое характеризовалось переменным содержанием третичного бутилового спирта и постоянным соотношением масс иодида калия и воды 62:38 мас. % соответственно. Политерма фазовых равновесий по данному сечению (рис. 1) состоит из двух кривых, разделяющих поля насыщенных растворов в отношении иодида калия ( $\ell_1 + S_{KI}$ ,  $\ell_2 + S_{KI}$ ) и монотектического равновесия ( $\ell_1 + \ell_2 + S_{KI}$ ), где  $\ell_1$  – органическая фаза,  $\ell_2$  – водная фаза,  $S_{KI}$  – твердая фаза, отвечающая

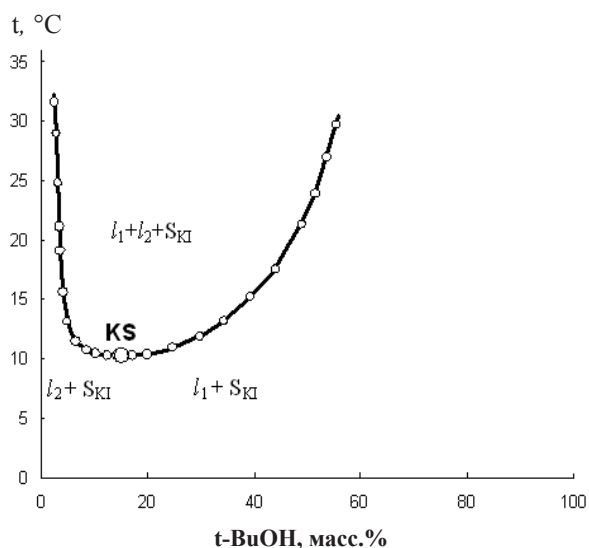


Рис. 1. Политерма фазовых равновесий I сечения системы KI – H<sub>2</sub>O – t-BuOH

индивидуальной соли. Кривые соединяются в критической точке KS, отвечающей смеси с примерно равными объемами двух жидких фаз, которые находятся в равновесии с кристаллами соли при 10.3°C. Точка KS принадлежит критической ноде монотектики, а температура 10.3°C является температурой образования критической ноды монотектики и температурой начала расщепления в изучаемой системе. Смеси компонентов II–XII сечений характеризовались переменным содержанием иодида калия и постоянным соотношением масс воды и спирта. Смеси компонентов сечений XIII – XVI характеризовались переменным содержанием воды и постоянным соотношением масс соли и спирта. В смесях компонентов сечений II–XVI осуществлялись различные фазовые состояния: гомогенные растворы, насыщенные растворы соли, двухфазное жидкое состояние, монотектическое и эвтоническое. Рисунки политерм фазовых состояний этих сечений не приводятся.

Следующим этапом работы явилось нахождение зависимости состава раствора, соответствующего критической точке растворимости области расслоения, от температуры. С этой целью исследовали дополнительные смеси компонентов, характеризующиеся переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс воды и спирта. На рис. 2 представлены зависимости содержания иодида калия и третичного бутилового спирта в критических точках от температуры. Как следует из рис. 2, состав критического раствора с ростом температуры изменяется незначительно.

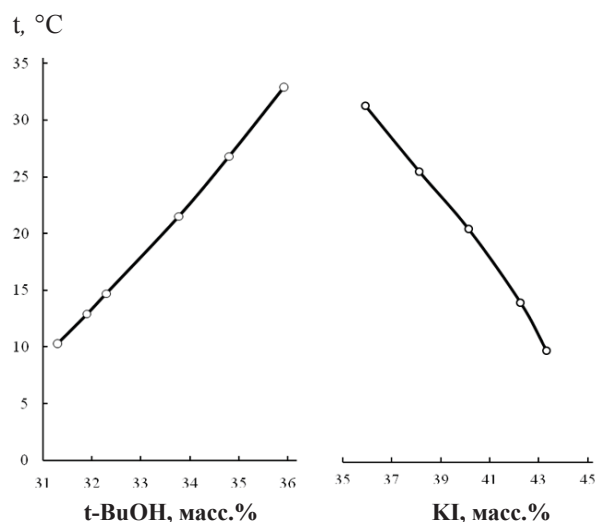


Рис. 2. Зависимости содержания иодида калия и третичного бутилового спирта в критических растворах от температуры в системе KI – H<sub>2</sub>O – t-BuOH

Результаты политермических исследований использовали для графического определения составов смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при выбранных температурах и для построения изотермических фазовых диаграмм тройной системы KI–H<sub>2</sub>O–t-BuOH при 5.0, 10.3, 15.0, 25.0 и 30.0°C. Данные по растворимости компонентов тройной системы иодид калия – вода – третичный бутиловый спирт приведены в таблице.

Линия растворимости на фазовой диаграмме системы KI–H<sub>2</sub>O–t-BuOH при 5.0°C (рис. 3) состоит из двух ветвей, что отвечает кристаллизации в данной системе двух твердых фаз: индивидуальной соли и спирта. При графической экстраполяции до взаимного пересечения этих ветвей получена точка на линии изменения состава жидкой фазы двойной эвтоники. Проекция этой точки, проведенная из вершины концентрационного треугольника, отвечающей H<sub>2</sub>O, на сторону двойной системы KI – t-BuOH, находится между точками, отвечающими составам равновесных твердых фаз KI и t-BuOH. Это указывает на эвтонический характер трехфазного равновесия [12]. К сторонам эвтонического треугольника  $l+S_{KI}+S_{t-BuOH}$  примыкают поля кристаллизации соли  $l+S_{KI}$  и спирта  $l+S_{t-BuOH}$ .

При 10.3°C на линии растворимости фазовой диаграммы (рис. 4) появляется критическая точка K, соответствующая смеси, в которой две жидкие фазы (органическая  $l_1$  и водная  $l_2$ ) идентичны по составу и свойствам. Так как критическая жидкая фаза K находится в равновесии с твердой фазой (KI), возникает критическая нода KS



**Растворимость компонентов тройной системы иодид калия – вода – третичный бутиловый спирт**

t, °C	Состав насыщенного раствора, масс.%					
	KI	H <sub>2</sub> O	t-BuOH	KI	H <sub>2</sub> O	t-BuOH
5.0	0.00	7.14	92.86	28.33	5.56	66.11
	0.30	1.99	97.71	29.26	33.96	36.78
	0.65	7.02	92.33	39.17	39.54	21.29
	0.75	4.96	94.29	46.12	43.10	10.78
	1.00	6.64	92.36	50.00	44.50	5.50
	2.67	9.73	87.60	53.86	44.29	1.85
	8.00	18.40	73.60	56.70	43.30	0.00
	16.39	25.92	57.69	57.50	4.16	38.24
10.3	23.63	30.55	45.82	–	–	–
	0.00	4.30	95.70	31.10	33.07	35.83
	0.55	1.99	97.46	41.80	37.83	20.37
	0.67	4.03	95.30	44.23*	39.08*	16.69*
	1.00	3.96	95.04	48.83	40.94	10.23
	3.00	13.30	83.70	51.04	34.03	14.93
	7.50	18.50	74.00	52.33	42.43	5.24
	17.38	25.61	57.01	55.50	42.72	1.78
15.0	24.42	30.23	45.35	57.50	42.50	0.00
	29.00	3.32	67.68	58.50	2.50	39.00
	0.00	2.70	97.30	41.53*	4.00*	54.47*
	0.64	1.99	97.37	42.64	28.93	28.43
	0.68	2.68	96.60	43.37	36.81	19.82
	0.89	2.68	96.43	47.70	41.84	10.46
	3.00	13.30	83.70	49.70	40.24	10.06
	9.15	18.17	72.68	52.03	42.69	5.28
	20.17	24.75	55.08	53.20	41.65	5.15
	29.35	2.17	68.48	56.20	42.05	1.75
	31.20	33.02	35.78	58.20	41.80	0.00
25.0	33.03	32.15	34.82	59.02	1.64	39.34
	37.86	23.20	38.94	68.08	14.97	16.95
	40.53	38.66	20.81	–	–	–
	0.00	0.03	99.97	38.97*	39.67*	21.36*
	3.75	9.62	86.63	45.13	43.90	10.97
	12.33	17.53	70.14	46.13	35.02	18.85
	20.30	24.71	54.99	50.60	15.66	33.74
	23.25	30.70	46.05	52.33	38.14	9.53
	23.33	23.77	52.90	52.83	41.98	5.19
	27.85	17.07	55.08	55.50	39.60	4.90
	29.49	28.20	42.31	57.63	40.68	1.69
30.0	29.58	33.80	36.62	59.80	40.20	0.00
	29.85	0.51	69.64	60.20	36.90	2.90
	36.97	30.25	32.78	73.24	8.45	18.31
	0.00	0.01	99.99	46.13	43.10	10.77
	3.00	13.30	83.70	46.67	34.66	18.67
	10.55	17.89	71.56	51.17	43.46	5.37
	19.33	25.01	55.66	52.16	13.07	34.77
	23.76	23.63	52.61	53.50	37.20	9.30
	24.27	30.29	45.44	56.33	38.87	4.80
	24.45	14.99	60.56	58.57	39.77	1.66
	28.67	34.24	37.09	60.40	39.60	0.00
30.0	29.60	28.16	42.24	60.76	37.24	2.00
	37.57	29.97	32.46	74.68	6.65	18.67
	38.27*	40.12*	21.61*	–	–	–

Примечание. \*Критическая точка растворимости.

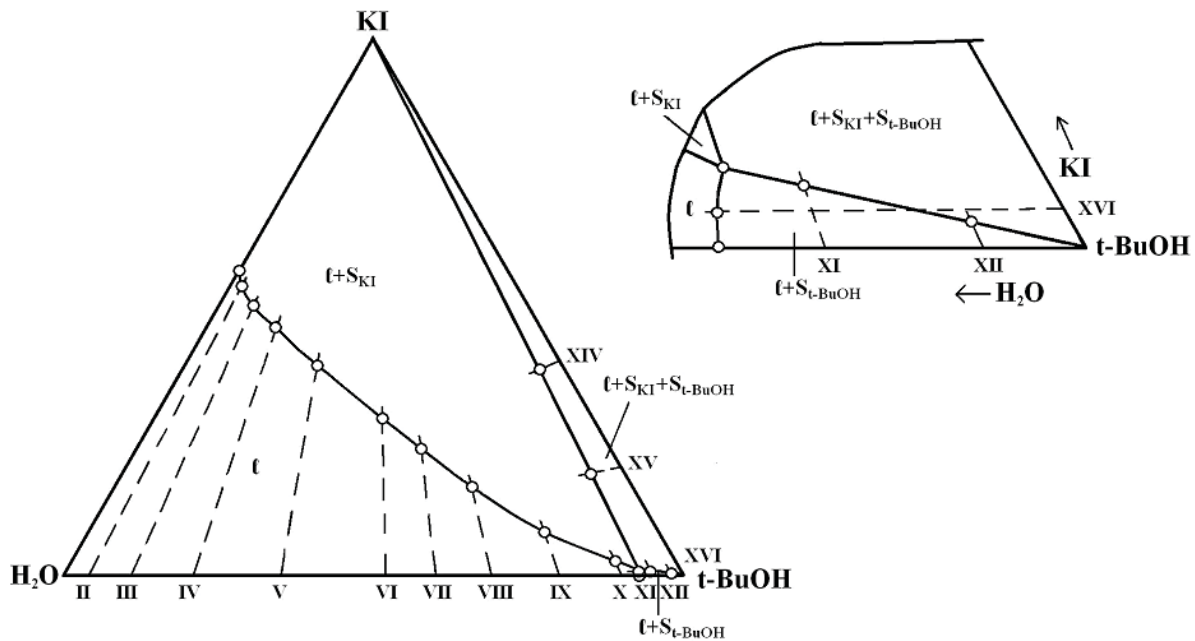


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы KI–H<sub>2</sub>O–t-BuOH при 5°C

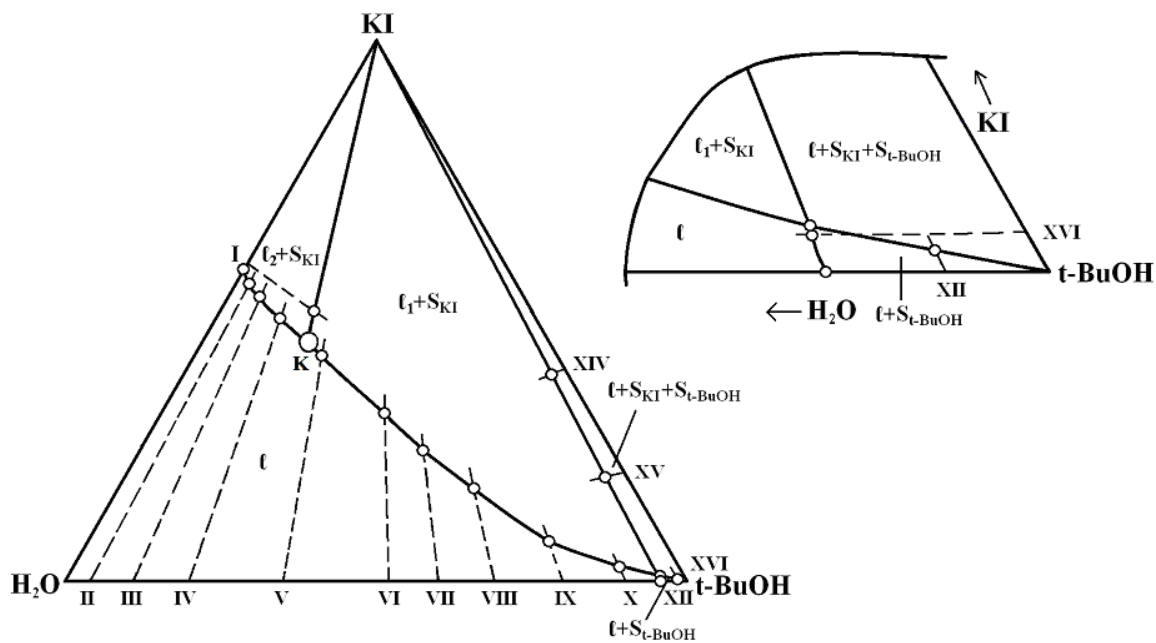


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы KI–H<sub>2</sub>O–t-BuOH при 10,3°C

монотектического равновесия. Состав критической жидкой фазы K и ноды KS определили графически на концентрационном треугольнике по точке пересечения критической ноды с линией растворимости при 10,3 °C. Следует отметить, что на фазовой диаграмме при 10,3 °C наблюдается уменьшение размера поля кристаллизации спирта. С увеличением температуры (рис. 5) критическая нода трансформируется в монотектический треугольник  $l_1+l_2+S_{KI}$  с примыкающими

к нему полями расслоения  $l_1+l_2$  и насыщенных растворов соли в водной  $l_2+S_{KI}$  и органической  $l_1+S_{KI}$  фазах.

Как видно из рис. 6, с дальнейшим повышением температуры (25.0 °C) размеры полей монотектического равновесия и расслоения увеличиваются, а полей насыщенных растворов соли в водной и органической фазах уменьшаются. Предельная нода эвтонического треугольника почти сливается со стороной



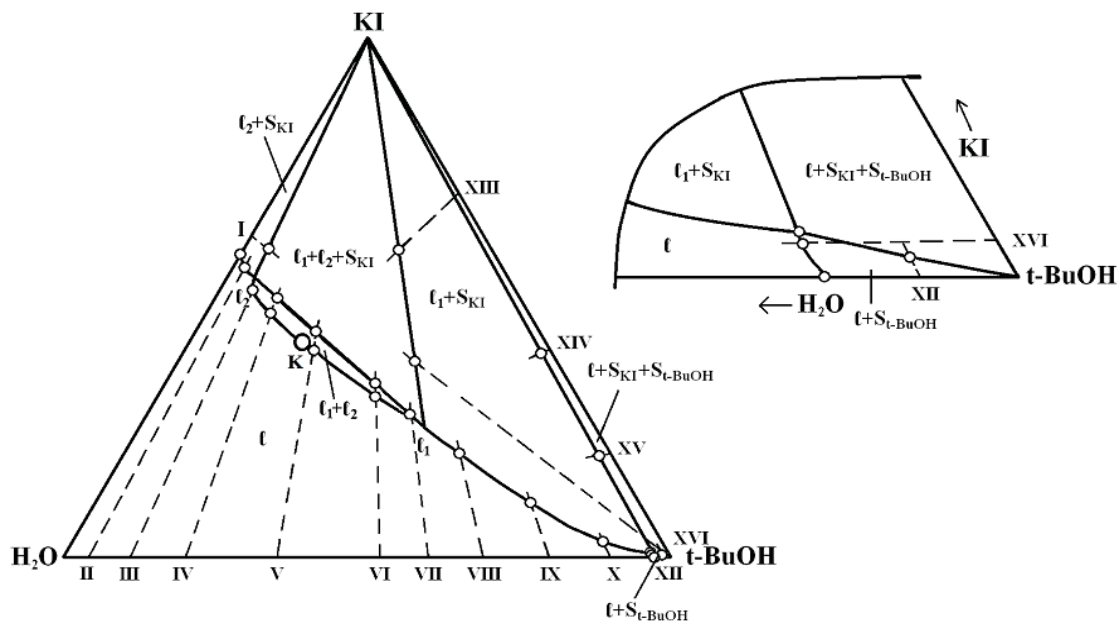


Рис. 5. Фазовая диаграмма системы KI–H<sub>2</sub>O–t-BuOH при 15°C

KI–t-BuOH концентрационного треугольника, а поле кристаллизации спирта практически не наблюдается. Фазовая диаграмма системы при 30°C, представленная на рис. 7, отлича-

ется от предыдущей полным исчезновением трехфазного равновесия эвтонического типа, поскольку при 25,5°C третичный бутиловый спирт плавится.

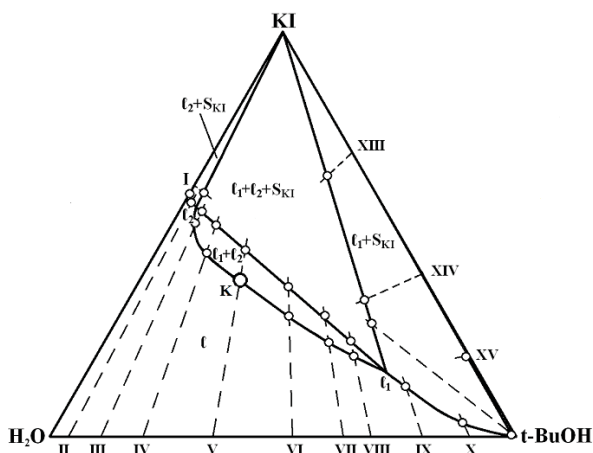


Рис. 6. Фазовая диаграмма системы KI–H<sub>2</sub>O–t-BuOH при 25°C

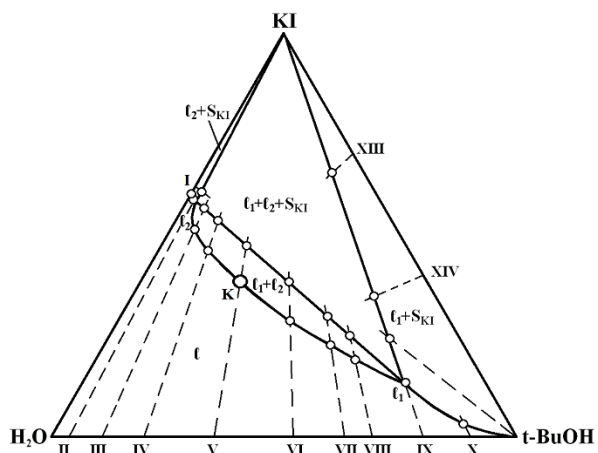


Рис. 7. Фазовая диаграмма системы KI–H<sub>2</sub>O–t-BuOH при 30°C

На основании экспериментальных данных, полученных в настоящей работе, следует отметить, что высаливающий эффект иодида калия возрастает с повышением температуры. Фазовые диаграммы изученной тройной системы в исследованном интервале температур подтверждают схему топологической трансформации фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем соль – бинарный растворитель, опубликованную в сообщении [13].

### Список литературы

1. Варламова Т. М., Герасимова Г. В., Антонова Е. В., Голубничева Е. М. Растворимость иодида калия в водно-спиртовых смесях // Химические науки-2006 : сб. науч. тр. Саратов : Науч. кн., 2006. Вып. 3. С. 32–35.
2. Рубцова Е. М., Варламова Т. М., Монахова Ю. Б., Муштакова С. П. Фазовая диаграмма системы иод – иодид калия – вода – пропиловый спирт при 298.15 К // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89, № 6. С. 927–932.



3. Туркин А. Д. Дозиметрия радиоактивных газов. М. : Атомиздат, 1973. 160 с.
4. Монахова Ю. Б., Варламова Т. М., Рубцова Е. М., Муштакова С. П. Фазовые диаграммы систем иод – вода – алканол, иодид калия – вода – алканол и закономерности ассоциации по данным ИК- и ЯМР-спектроскопии // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89, № 4. С. 611–616.
5. Сперкач В. С., Шахпаронов М. И. Физика и физико-химия жидкости. М. : Изд-во МГУ, 1976. Вып. 3. С. 64–86.
6. Белоусов В. П., Морачевский А. Г. Теплоты смешения жидкостей. М. : Химия, 1970. 256 с.
7. Ginnings P. M., Robbins D. Ternary systems : water, tertiary butanol and salts at 30° // J. Amer. Chem. Soc. 1930. Vol. 52. P. 2282–2283.
8. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник / под ред. А. А. Потехина, А. И. Ефимова. Л. : Химия, Ленингр. отд-ние, 1991. 432 с.
9. Инструкция. Хроматографы газовые Agilent модели 6890. Методика поверки / ГПИ СИ ФГУП «ВНИИМС». М., 2007. 8 с.
10. Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я. Основы физико-химического анализа. М. : Наука, 1976. 504 с.
11. Il'in K. K., Cherkasov D. G. Solid–Liquid and Solid–Liquid–Liquid Equilibria in the KI+H<sub>2</sub>O+i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH Ternary System within 10–120°C // Chem. Eng. Commun. 2016. Vol. 203, iss. 5. P. 642–648 (DOI: 10.1080/00986445.2015.1076802).
12. Никурашина Н. И., Мерцлин Р. В. Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1969. 114 с.
13. Ильин К. К. Обобщенная схема топологической трансформации фазовых диаграмм тройных рас-

слаивающихся систем соль – бинарный растворитель // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2009. Т. 9, вып. 1. С. 3–7.

**Phase Equilibria in the Ternary System  
“Potassium Iodide – Water – Tert-Butyl Alcohol”  
within 5–30°C**

**T. M. Varlamova**

Tamara M. Varlamova, ORCID 0000-0002-9760-8607, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, VarlamovaTM@info.sgu.ru

Studying of the influence of the salt nature and temperature on the liquid-liquid equilibrium in the ternary systems “salt – binary solvent” is topical for the development of the salting-in–salting-out theory. In addition, the ternary potassium iodide-water-alcohol systems are constituents of the quaternary iodine – potassium iodide – water – alcohol ones, studying of which is of practical interest in terms of determining the mixed solvent compositions with the highest iodine-dissolving power. In this paper, phase equilibria and critical phenomena in the ternary system “potassium iodide – water – tert-butyl alcohol” were studied by the visual-polythermal method within 5–30°C and salt solubility values in the water-alcohol mixtures were obtained. The temperature of the critical tie line of monotectic equilibrium was found (10.3°C), corresponding to the beginning of delamination in the system under study. Phase equilibria polytherms of the studied cuts of the KI–H<sub>2</sub>O–t-BuOH system were plotted and the dependences of the contents of potassium iodide and tert-butyl alcohol in critical solutions on temperature were established. The results of our polythermal studies were used to construct the isothermal phase diagrams of the ternary KI–H<sub>2</sub>O–t-BuOH system at several temperatures.

**Key words:** phase equilibria, critical phenomena, ternary system, phase diagram, monotectic and eutonic equilibrium, potassium iodide, tertiary butyl alcohol.

**Образец для цитирования:**

Варламова Т. М. Фазовые равновесия в тройной системе иодид калия – вода – третичный бутиловый спирт при 5–30°C // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2017. Т. 17, вып. 4. С. 382–388. DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-4-382-388.

**Cite this article as:**

Varlamova T. M. Phase Equilibria in the Ternary System “Potassium Iodide – Water – Tert-Butyl Alcohol” within 5–30°C. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2017, vol. 17, iss. 4, pp. 382–388 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-4-382-388.