



калия в щелочной среде. Предложенная методика отличается высокой селективностью (присутствие других металлов платиновой группы допустимо более чем в 100-кратном избытке) и воспроизводимостью.

Библиографический список

1. Kertesz V., Berkel G. Monitoring ionic adducts to elucidate reaction mechanisms: reduction of tetracyanoquinodimethane and oxidation of triphenylamine investigated using on-line electrochemistry/electrospray mass spectrometry // J. Solid State Electrochem. 2005. Vol.9. P.390–397.

2. Бишоп Э. Индикаторы: В 2 т. М., 1976. Т.2. 224 с.

3. Stoegbauer H., Kraskov A., Astakhov S.A., Grassberger P. Spectral Mixture Decomposition by Least Dependent Component Analysis // Physical Review. 2004. E70. №066123. 17 с.

4. Наумов В.А., Самдал С., Наумов А.В. и др. Молекулярное строение трифениламина в газовой фазе // Журн. общ. химии. 2005. Т.75, вып.12. С.2046–2051.

5. Наумов В.А., Тафипольский М.А., Наумов А.В., Самдал С. Молекулярное строение дифениламина по данным газовой электронографии и квантовой химии // Журн. общ. химии. 2005. Т.75, вып.6. С.978–987.

УДК 546.15:544.016.4:544.344.013/014

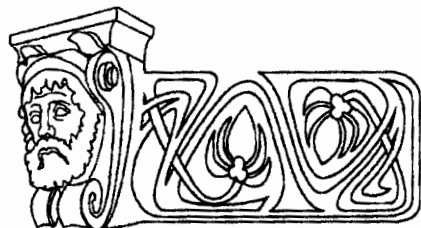
ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ ИОДИД КАЛИЯ – ВОДА – СПИРТ ПРИ 25°C

Т.М. Варламова, Г.В. Герасимова*, Е.М. Рубцова, С.П. Муштакова

Институт химии Саратовского государственного университета,
кафедра общей и неорганической химии

* Саратовский военный институт биологической и химической безопасности

E-mail: VarlamovaTM@info.sgu.ru



Методом сечений при 25°C и атмосферном давлении изучена растворимость иодида калия в смешанном растворителе вода – третичный бутиловый спирт (трет-С₄H₉ОН). Построена и обсуждена фазовая диаграмма системы KI – H₂O – трет-С₄H₉ОН. Установлено, что данная система относится к системам с высаливанием. Состав кристаллизующейся твердой фазы в изученной системе подтвержден рентгенофазовым анализом.

Ключевые слова: фазовые равновесия, растворимость, иодид калия, одноатомные алифатические спирты, водно-спиртовые растворы.

Phase Equilibria in Potassium Iodide – Water – Alcohol Systems at 25°C

T.M. Varlamova, G.V. Gerasimova, E.M. Rubtsova, S.P. Mushtakova

The solubility of potassium iodide in the mixed solvent water – tert-butyl alcohol (tert-C₄H₉OH) was studied by means of the sections method at 25°C under atmospheric pressure. The phase diagram of the KI – H₂O – tert-C₄H₉OH system has been plotted and discussed. The system is classified as that with salting-out. The composition of the crystallizing solid phase in the system under study has been confirmed by X-ray analysis.

Key words: phase equilibria, solubility, monoatomic aliphatic alcohols, water-alcohol solutions.

Тройные системы *иодид калия – вода – спирт* (этиловый, пропиловый, изопропиловый, третичный бутиловый) входят в состав четверных систем *иод – иодид калия – вода – спирт* [1], которые изучаются с целью определения составов смешанных растворителей

вода – спирт, обладающих наиболее высокой иодрстворяющей способностью.

В состав тройных систем *иодид калия – вода – спирт* входят двойные KI – H₂O, KI – спирт (C₂H₅ОН, 1-C₃H₇ОН, 2-C₃H₇ОН, трет-С₄H₉ОН) и H₂O – спирт системы. Растворимость соли в индивидуальных растворителях изучена ранее [2, 3]. Литературный поиск выявил, что иодид калия в воде растворяется значительно лучше, чем в спиртах, а в ряду спиртов его растворимость уменьшается при увеличении углеводородного радикала: вода > метиловый спирт > этиловый спирт > пропиловые спирты > бутиловые спирты в соответствии со снижением величин диэлектрической проницаемости растворителей.

Известно, что одноатомные спирты растворяются в воде в значительных количествах благодаря образованию прочных водородных связей с ее молекулами. В работе [4] рассмотрены строение и структура водно-спиртовых растворов. Последняя существенно зависит от концентрации спирта, его природы, добавок неэлектролита, температуры и некоторых других факторов. Концентрационные зависимости свойств водных растворов алифатических спиртов позволяют выделить в них три области структур: вода, сме-



шанные водно-спиртовые и спирт. Рентгено-структурными исследованиями [5] установлено, что в области небольших концентраций спирта сохраняется тетраэдрическая структура воды; в области средних концентраций водных растворов одноатомных спиртов происходит непрерывный переход структуры воды к структуре спирта и, наконец, в области высоких концентраций преобладает структура спирта с включенными в нее молекулами воды.

Двойные системы H_2O – спирт относятся к системам Тиммерманса. Это означает, что они гомогенны в широком интервале температур и концентраций. Однако при введении третьего компонента следует ожидать уменьшение взаимной растворимости компонентов системы вода – спирт [6].

Нами установлено, что справочные данные по растворимости иодида калия в водно-спиртовых смесях немногочисленны [3, 7, 8]. В работе [8] методом сечений исследована растворимость иодида калия в смесях вода – спирт (этиловый, пропиловый, изопропиловый) в широком концентрационном интервале при 25°C [9]. Линии растворимости на концентрационных треугольниках непрерывны, что отвечает кристаллизации в этих системах одной твердой фазы – иодида калия. Составы твердых фаз насыщенных растворов авторы подтверждали рентгенофазовым анализом. В качестве примера на рис. 1 приведена диаграмма растворимости системы $KI - H_2O - C_2H_5OH$.

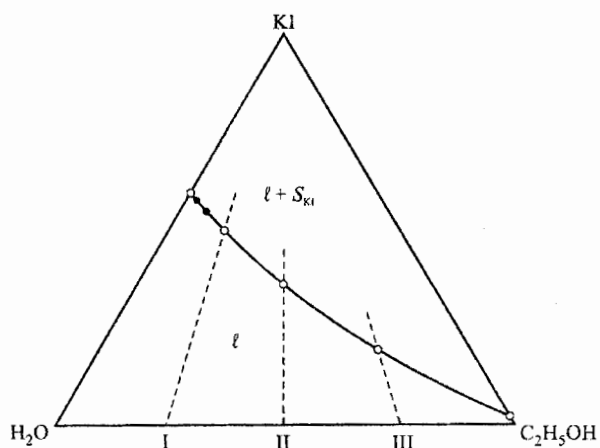


Рис. 1. Диаграмма растворимости тройной системы $KI - H_2O - C_2H_5OH$ при 25°C: • – данные по растворимости из [3]

Проведенное исследование выявило монотонное уменьшение растворимости иодида калия при увеличении массового содержания спирта в смешанном растворителе, что совпадает с результатами работы [7].

Цель настоящей работы – изучение растворимости компонентов системы иодид калия – вода – третичный бутиловый спирт при 25°C методом сечений при атмосферном давлении.

Растворимость компонентов данной системы определяли из изотермической диаграммы состав – свойство жидкой фазы смесей компонентов по методике, описанной в работе [8]. Относительная погрешность определения растворимости в изученной системе составила $\pm 0.5\%$. Рентгенофазовый анализ твердой фазы насыщенных растворов осуществляли на дифрактометре ДРОН-3, CuK_α -излучение. Определение значений межплоскостных расстояний проводили по табличным данным [10].

Растворимость иодида калия при 25°C в третичном бутиловом спирте очень мала и, согласно данным литературы, составляет 0,05 мас.% [11], в то время как в воде соль очень хорошо растворима (59,6 мас.%) и имеет положительный температурный коэффициент растворимости [2, 3]. Система вода – третичный бутиловый спирт при 25°C является гомогенной во всем концентрационном интервале. Данные об отдельных термодинамических свойствах компонентов системы вода – спирт в литературе достаточно хорошо систематизированы. В [12] представлены зависимости избыточной энтальпии от состава спирта для водно-спиртовых растворов, ход которых имеет сложную S-образную форму, свидетельствующую о наличии трех областей составов. Известно, что третичный бутиловый спирт заметно слабее ассоциирован в жидком состоянии, чем спирты нормального состояния [13], 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 [14].



В тройной системе KI – H₂O – трет-С₄H₉ОН измерены коэффициенты преломления жидких фаз смесей компонентов по девяти сечениям треугольника состава (рис. 2). Смеси первых восьми сечений характеризовались переменным содержанием соли и постоянным для каждого сечения соотношении

масс воды и спирта: 90:10 (I), 80:20 (II), 65:35 (III), 50:50 (IV), 35:65 (V), 25:75 (VI), 15:85 (VII) и 10:90 (VIII) мас.%. Смеси компонентов IX сечения характеризовались переменным содержанием третичного бутилового спирта и постоянным соотношением масс воды и соли: 30:70 мас.%.

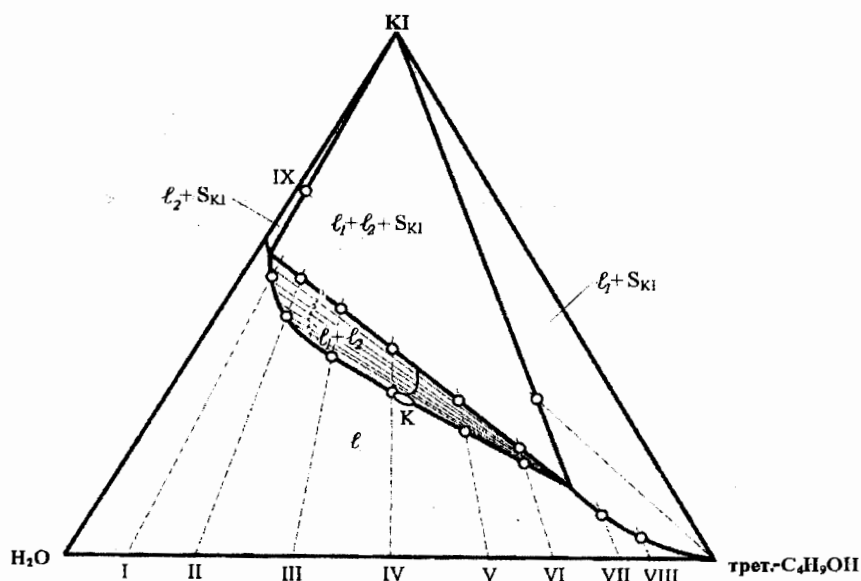


Рис. 2. Диаграмма растворимости системы KI – H₂O – трет-С₄H₉ОН при 25°C

По полученным данным строили функциональные кривые зависимости коэффициента преломления жидкой фазы смесей

компонентов от содержания иодида калия (рис. 3, 4) и от содержания третичного бутилового спирта (рис. 5).

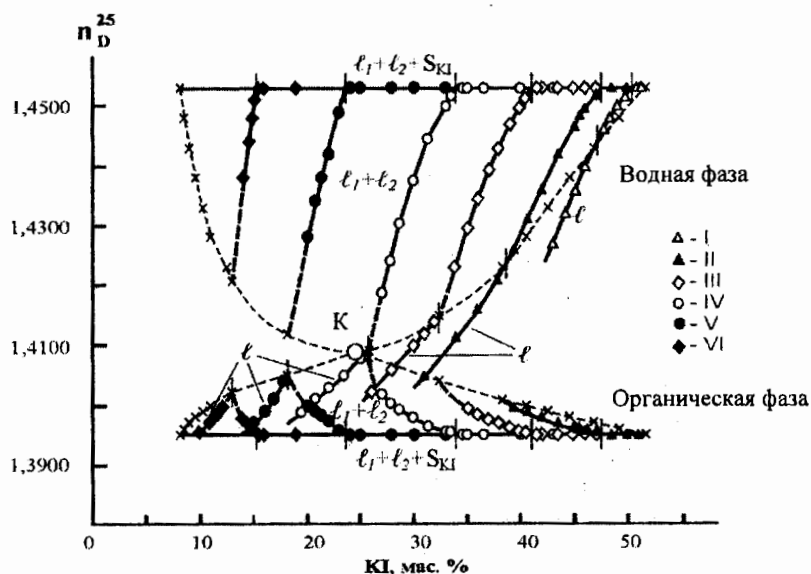


Рис. 3. Зависимость коэффициента преломления жидкой фазы от содержания KI в смесях компонентов по сечениям I–VI системы KI–H₂O–трет-С₄H₉ОН

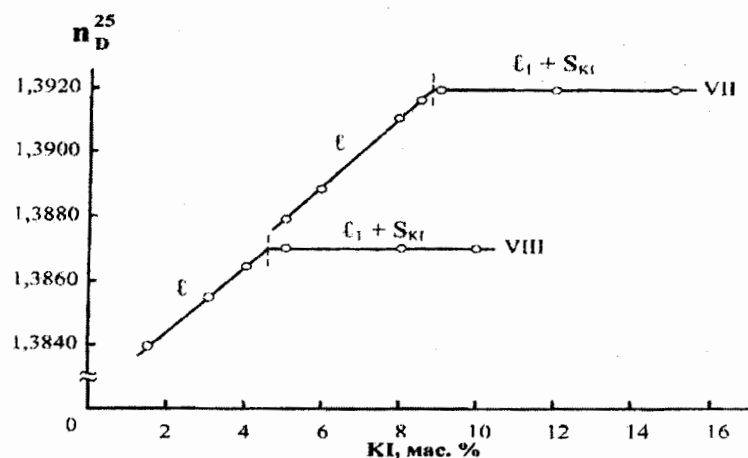


Рис. 4. Зависимость коэффициента преломления жидкой фазы от содержания KI в смесях компонентов по сечениям VII и VIII системы KI – H₂O – трет-C₄H₉OH

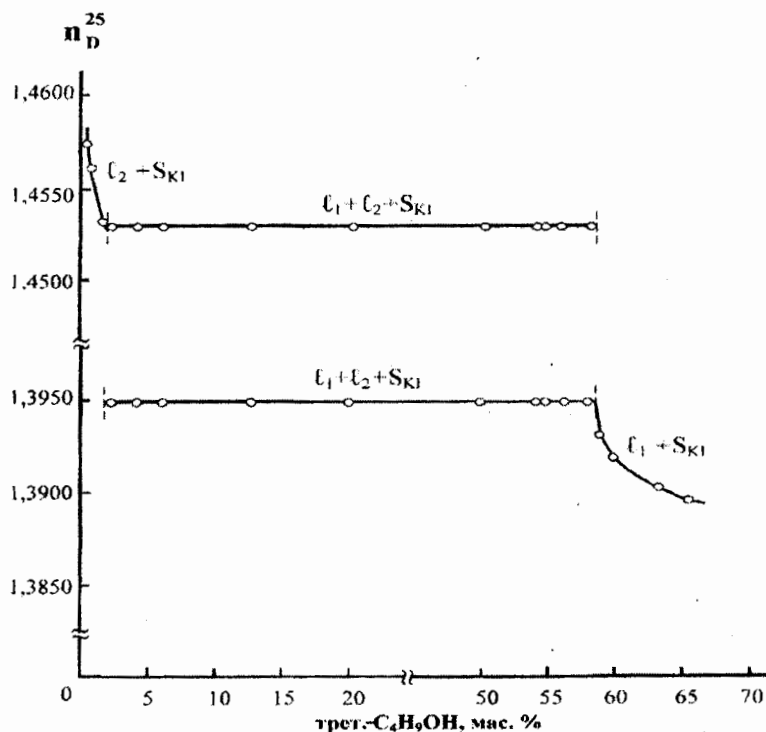


Рис. 5. Зависимость коэффициента преломления жидкой фазы от содержания третичного бутилового спирта в смесях компонентов по сечению IX системы KI – H₂O – трет-C₄H₉OH

Функциональные кривые I–VI сечений состоят из нескольких ветвей, относящихся к различным фазовым состояниям системы: гомогенному (l), двухфазному ($l_1 + l_2$) и трехфазному монотектическому ($l_1 + l_2 + S_{KI}$) (см. рис. 3). Ветвь, отвечающая монотектическому состоянию смесей, представляет собой отрезок прямой, параллельной оси концентраций; коэффициенты преломления жидких

фаз монотектики соответственно равны: (l_1) = 1,3950, (l_2) = 1,4530. Точки пересечения этих ветвей, полученные методом графической интерполяции, позволили определить концентрационные границы полей расслоения и монотектического равновесия (см. рис. 2).

Для построения нод поля расслоения на функциональных кривых водной фазы по сечениям I–VI (см. рис. 3) выбрали определен-



ные значения коэффициентов преломления, отличающиеся на одинаковую величину. На концентрационной диаграмме (см. рис. 2) на поле расслоения ($\ell_1 + \ell_2$) построили семь нод (1–7), причем нода 1 является предельной стороной монотектического треугольника ($\ell_1 + \ell_2 + S_{KI}$). Далее графически определили составы равновесных жидких фаз в изучаемой тройной системе при 25°C. Используя значения содержания иодида калия в равновесных жидких фазах, на рис. 3 построили контур поля расслоения для водной и органической фаз, которые соприкасаются в критической точке К. Состав критической точки области расслоения определили графически по правилу прямолинейного диаметра Алексева: 29,5 мас.% KI; 33,6 мас.% H₂O; 36,9 мас.% трет-С₄H₉ОН.

По экспериментальным данным построена кривая соответствия (рис. 6), свидетельствующая об установлении равновесия двух жидких фаз в системе [9]. Она начинается в точке, отвечающей коэффициентам преломления жидких фаз монотектики $\ell_1 + \ell_2 + S_{KI}$, и заканчивается в критической точке К при значении $n_{25}^D = 1,4090$.

Функциональные кривые VII и VIII сечений (см. рис. 4) аналогичны и состоят из двух ветвей, относящихся к гомогенному (ℓ) и насыщенному в отношении соли растворам ($\ell_1 + S_{KI}$).

Сечение IX пересекает на концентрационном треугольнике поля однонасыщенных растворов ($\ell_1 + S_{KI}$, $\ell_2 + S_{KI}$) и поле монотектического трехфазного равновесия ($\ell_1 + \ell_2 + S_{KI}$). Функциональная кривая данного сечения представлена на рис. 5.

Значения растворимости компонентов тройной системы иодид калия – вода – третичный бутиловый спирт при 25°C приведены в таблице.

Полученная диаграмма растворимости системы KI – H₂O – трет-С₄H₉ОН при 25°C относится к диаграммам тройных систем с высаливанием. Критическая точка К области расслоения обращена к двойной системе вода – спирт и располагается почти на касательной к бинодальной кривой, проведенной из вершины концентрационного треугольника, отвечающей третичному бутиловому спирту. Ноды области расслоения идут расходя-

Растворимость компонентов тройной системы
KI – H₂O – трет-С₄H₉ОН при 25°C, мас. %

KI	H ₂ O	трет-С ₄ H ₉ ОН	KI	H ₂ O	трет-С ₄ H ₉ ОН
59,6	40,4	0,00	23,2	26,9	49,9
52,0	43,2	4,80	18,0	20,5	61,5
44,2	44,6	11,2	8,80	13,7	77,5
37,4	46,9	15,7	4,50	9,60	85,9
30,8	34,6	34,6	0,050	0,00	99,9
29,5*	33,6*	36,9*			

* – Состав, отвечающий критической точке.

щимся всею в сторону двойной системы иодид калия – вода. В соответствии с концепцией о преобладающем взаимодействии компонентов Р.В. Мерцлина [9] эти топологические признаки указывают на преобладающий характер взаимодействия компонентов в этой системе.

Построена кривая распределения третичного бутилового спирта между равновесными водной и органической фазами (рисунок не приводится). Она начинается в точке, отвечающей содержанию спирта в жидких фазах монотектического равновесия ($\ell_1 + \ell_2 + S_{KI}$), и заканчивается в критической точке растворимости К.

n_{25}^D водных фаз

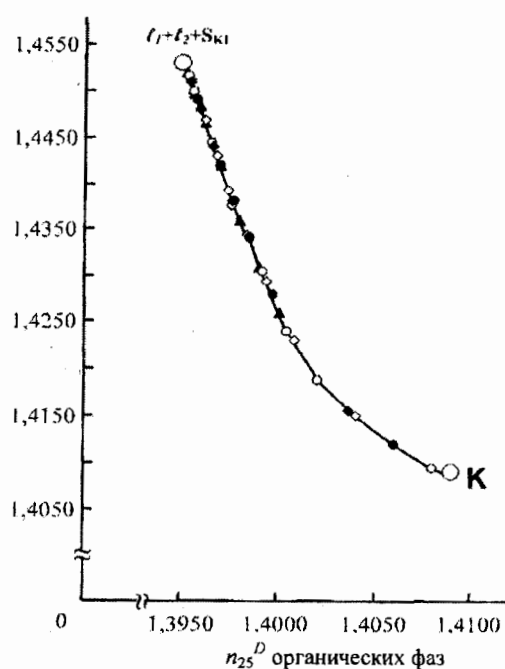


Рис. 6. Кривая соответствия системы
KI – H₂O – трет-С₄H₉ОН при 25°C



Третичный бутиловый спирт преимущественно распределяется в органическую фазу. Количественной характеристикой высаливающего действия соли на водно-органические смеси является коэффициент распределения K_p органического растворителя. Его рассчитывали как отношение концентрации третичного бутилового спирта в органической и водной фазах монотектического равновесия:

$$K_p = \frac{C_{\text{трет-С}_4\text{H}_{10}\text{O}}(\ell_1)}{C_{\text{трет-С}_4\text{H}_{10}\text{O}}(\ell_2)},$$

где K_p^{25} третичного бутилового спирта в изученной системе равен 33,9.

В заключение следует отметить, что диаграмма растворимости системы KI – H₂O – трет-С₄H₉ОН (см. рис. 2) отличается от ранее изученных диаграмм растворимости систем KI – H₂O – спирт (этиловый, пропиловый, изопропиловый) (см. рис. 1). Последнее, по-видимому, связано со строением индивидуальных спиртов, со структурой водно-спиртовых растворов и концентрацией спирта в них. В связи с этим было интересно проанализировать значения теплот смешения (ΔH) двойных систем вода – спирт при температуре исследования. Такие данные, полученные калориметрическим методом, содержатся в работах [14, 15]. Сравнение величин теплот смешения систем *вода – спирт* (метиловый, этиловый, изопропиловый, третичный бутиловый спирт) свидетельствует о том, что в ряду спиртов увеличение углеводородного радикала приводит к возрастанию эндотермичности растворения.

Таким образом, принимая во внимание все вышесказанное, можно сделать вывод, что наблюдаемое явление высаливания в изученной системе KI – H₂O – трет-С₄H₉ОН обусловлено, на наш взгляд, уменьшением прочности межмолекулярных водородных связей смешанного растворителя *вода – третичный бутиловый спирт*.

Библиографический список

1. Герасимова Г.В., Варламова Т.М., Муштакова С.П. Фазовые равновесия в четырехкомпонентной системе *иод – иодид калия – вода – пропанол-2* // Журн. физ. химии. 2008. Т.82, №12. С.2235–2238.
2. Варламова Т.М., Муштакова С.П., Забиров Ш.Н. Система *иодид калия – иод – вода* // Журн. неорганической химии. 1990. Т.35, №10. С.2684–2687.
3. Справочник по растворимости. Т.1. Бинарные системы. Кн.1. М.; Л., 1961. 960 с.
4. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л., 1973. 304 с.
5. Радченко И.В., Шестаковский Ф.К. Рассеяние света рентгеновских лучей смесями метанола с водой // Журн. физ. химии. 1955. Т.29, №8. С.1456–1458.
6. Герасимова Г.В., Варламова Т.М., Муштакова С.П. Фазовые равновесия в тройных системах *иод – вода – органический растворитель* // Журн. физ. химии. 2005. Т.79, №1. С.36–40.
7. Åkerlöf G., Turck H.E. The solubility of some strong, highly soluble electrolytes in methyl alcohol and hydrogen peroxide – water mixtures at 25°C // J. Amer. Chem. Soc. 1935. Vol.57, №9. P.1746–1750.
8. Варламова Т.М., Герасимов Г.В., Антонова Е.В., Голубничева Е.М. Растворимость иодида калия в водно-спиртовых смесях // Химические науки – 2006: Сб. науч. тр. Саратов, 2006. Вып.3. С.32–35.
9. Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В. Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов, 1969. 114 с.
10. Гиллер Я.Л. Таблица межплоскостных расстояний. М., 1966. 264 с.
11. Ginnings P.M., Robbins D. Ternary systems: water, tertiary butanol and salts at 30° // J. Amer. Chem. Soc. 1930. Vol.52. P.2282–2283.
12. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л., 1983. 265 с.
13. Сперкач В.С., Шахпаронов М.И. Физика и физико-химия жидкости. М., 1976. Вып.3. С.64–86.
14. Белоусов В.П., Морачевский А.Г. Теплоты смешения жидкостей. М., 1970. 256 с.
15. Белоусов В.П. Теплоты смешения жидкостей // Вестн. ЛГУ. 1961. № 4. С.144–148.