

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра общей и неорганической химии

**Равновесия двух и трех жидких фаз и эффекты всаливания–
высаливания в тройных системах бромид (иодид) калия – вода –
триэтиламин**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студента(ки) 2 курса 251 группы
направления 04.04.01 – «Химия»

Института химии

Калмыковой Анны Игоревны

Научный руководитель
Зав.каф., д.х.н., доцент

Д.Г. Черкасов

Зав. кафедрой
д.х.н., профессор

Д.Г. Черкасов

Саратов 2020

ВВЕДЕНИЕ

Высаливание водных растворов твердых и жидких органических веществ под действие неорганических веществ, приводящее к расслаиванию смесей компонентов на две жидкие, фазы широко используется в химической технологии уже на протяжении более ста лет. Этот метод хорошо себя зарекомендовал как для выделения из водных растворов хорошо растворимых жидких веществ различных классов (некоторых спиртов, органических кислот, алифатических аминов), так и обладающих ограниченной растворимостью. Кроме того, высаливание используется для создания двухжидкофазных экстракционных систем, включающих высокорастворимые органические вещества, для оптимизации условий проведения дистилляционных и экстракционных процессов. В свою очередь, введение жидких малополярных веществ в водные растворы органических и неорганических веществ приводит, как правило, к снижению их растворимости в воде и выпадению в осадок, что находит применение в процессах экстрактивной кристаллизации. В расслаивающих системах соль–вода–органический растворитель в редких случаях проявляется обратный эффект – увеличение растворимости малополярных веществ под действием вводимой соли. Это явление получило название всаливание.

В течение многих лет в лаборатории физико-химического анализа кафедры общей и неорганической химии Саратовского государственного университета проводятся исследования влияния природы солей и температуры на равновесие жидкость-жидкость в тройных системах соль–два растворителя. Такие исследования позволяют установить температуру начала расслаивания в системе, определить эффекты всаливания или высаливания малополярных веществ, выявить фазовое поведение гетерогенной расслаивающейся системы по мере увеличения концентрации соли и изменения температуры, установить количественные характеристики экстракционных процессов.

Анализ полученных изо- и политермических данных может дать

информацию для оценки эффективности применения органического растворителя в процессах экстракции, а так же выяснить, каково действие соли на водно-органическую смесь при различных температурах.

Целью данной работы является выявление закономерностей топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем иодид (бромид) калия – вода – триэтиламин с изменением температуры при изучении фазовых равновесий и критических явлений в широком интервале температур.

Задачи исследования:

1. Визуально–политермическим методом изучить фазовые равновесия в смесях компонентов по ряду сечений треугольника состава тройных систем бромид (иодид) калия – вода – триэтиламин в интервале от 0.0 до 60.0°C.
2. Определить зависимости состава критического раствора в изученных системах от температуры.
3. Построить изотермы фазовых состояний тройной системы бромид (иодид) калия – вода – триэтиламин.
4. Определить зависимость коэффициента распределения триэтиламина между равновесными жидкими фазами монотектики от температуры в изученных системах.

Объем и структура работы

В выпускную квалификационную работу входят две главы (обзор литературы и экспериментальная часть). В первой главе были рассмотрены: характеристика свойств бинарной системы вода–триэтиламин; растворимость и фазовые равновесия в тройных системах соль–вода–триэтиламин. Во второй главе: подготовка и характеристика исходных веществ; методы и методика исследования; политермическое исследование фазовых равновесий и критических явлений в тройной системе бромид калия – вода – триэтиламин, политермическое исследование фазовых равновесий и критических явлений в тройной системе иодид калия – вода – триэтиламин, анализ, сравнение и обсуждение результатов исследования исследованных тройных систем и обсуждение результатов. Работа изложена на 52 страницах, содержит 19 иллюстраций.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В случае ограниченной взаимной растворимости компонентов в жидком состоянии в двухкомпонентной системе осуществляется равновесие двух жидких фаз.

Если бинодальная кривая системы проходит через минимум, то критическая температура называется нижней критической температурой растворения. Впервые НКТР была обнаружена Гуттри в системе вода – диэтиламин в 1884 году. Системы с НКТР с самого начала их обнаружения считались редкостью. К настоящему времени известно более 100 систем, характеризующихся НКТР.

Из всех двойных систем вода–алифатический амин система вода – триэтиламин изучена наиболее подробно по растворимости и ряду физико-химических свойств.

Из анализа акустических свойств смесей триэтиламин – вода авторы заключили, что релаксация, проявляющаяся на частоте 30 МГц, обусловлена структурной релаксацией большого клатратоподобного комплекса одной молекулы триэтиламина и приблизительно девяти молекул воды.

Авторами были проведены специальные измерения ультразвукового затухания между 100 МГц и 1 МГц в смесях триэтиламин – вода критического состава при температурах от 10,7 до 18,2 °С. Причины увеличения времени релаксации смеси триэтиламин – вода является реакция протонирования и структурная изомеризация триэтиламина.

В работе использовался наносекундный лазерный Т-переход, чтобы вызвать расслоение в бинарной смеси триэтиламин – вода. Динамика разделения фаз контролировалась с помощью спектров комбинационного рассеяния. Получение разницы между спектром до и после Т-скачка отделяет небольшие спектральные изменения от основной спектральной информации, что позволяет точно определять и интерпретировать сдвиги из-за разрыва комплекса триэтиламин – вода при критических температурах.

В работах изучили растворимость компонентов тройных систем хлорид кальция (тетраэтиламмония, натрия) – вода – триэтиламин при температурах от 20.0 до 35.0 °С. Данные по растворимости были оценены по измерениям плотности с использованием денсиметра с вибрирующей трубкой. Готовили растворы в мерных колбах объемом 100 мл. Колбы помещали в баню с постоянной температурой, контролируемой до $\pm 0,01^\circ\text{C}$, примерно на 2 недели, при 20, 25, 30 и 35°С. Для перемешивания были использованы магнитные мешалки. Перемешивание прекращали после достижения равновесия. Водную фазу отделяли с помощью иглы для подкожных инъекций, затем измеряли плотности отделяемых фаз.

Авторы использовали эмпирическое уравнение Сеченова, которое показывает влияние добавления электролита на растворимость неэлектролита в воде, и имеет вид

$$\log S_{i,0}/S_i = k_S m_{\text{salt}},$$

где $S_{i,0}$ и S_i - растворимость неэлектролита в чистой воде и в растворе электролита заданной моляльности соответственно, а k_S - коэффициент высаливания в шкале концентрации, используемой для выражения данных растворимости.

По полученному графику зависимости коэффициента высаливания от концентрации соли сделан вывод, что коэффициенты высаливания триэтиламина для хлорида натрия и кальция при 25°С имеют сходные значения. Коэффициент высаливания триэтиламина хлоридом кальция имеет более сложную форму кривой из-за совокупности различных видов межмолекулярных взаимодействий, включая электростатическое взаимодействие между Ca^{2+} и поляризуемой молекулой триэтиламина. Сходство радиуса соли [0,95 и 0,99 Å соответственно], может быть основной причиной сходства этих значений, несмотря на их различные заряды. Меньшие значения коэффициентов высаливания, демонстрируемые хлоридом тетраэтиламмония, соответствуют его большему радиусу 4,0 Å.

Обзор литературы по влиянию солей на фазовое поведение двойной

расслаивающейся системы вода – триэтиламин показал незначительное количество работ в которых авторы построили фазовые диаграммы изучаемых тройных систем, определили температуры образования критической ноды монотектического состояния. Фазовая диаграмма тройной системы соль – вода – триэтиламин, в которой установлено наличие всаливающего-высаливающего действия соли, представлена в ограниченном температурном интервале только для двойных систем. Всаливающее-высаливающее действие иодида калия на фазовое поведение смесей компонентов вода – триэтиламин также изучено в узком температурной интервале, и поэтому выявить закономерности и особенности топологической трансформации фазовой диаграммы тройной системы соль – вода – триэтиламин с изменением температуры не представляется возможным. Поэтому нами была поставлена цель провести детальное изучение фазовых равновесий критических явлений, выявить эффекты всаливания-высаливания в смесях компонентов и построить изотермические фазовые диаграммы системы при различных температурах.

Визуально-политермическим методом впервые нами изучены фазовые равновесия в смесях компонентов по одиннадцати сечениям треугольника состава тройной системы бромид калия – вода – триэтиламин в интервале от 0.0 до 60.0°C.

Смеси компонентов по сечениям I–VIII характеризовались переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс амина и воды: 8:92 (I), 18:82 (II), 28:72 (III), 38:62 (IV), 50:50 (V), 62:38 (VI), 74:26 (VII), 88:12 (IX). Политермы фазовых состояний по этим сечениям аналогичны (рис.2.3.1, рис. 2.3.2, Табл. А.1). Каждая из них состоит из четырех кривых, сходящихся в одной точке, отделяющих друг от друга четыре поля фазовых состояний: ненасыщенные растворы ℓ , насыщенные растворы $\ell+S$ (S – бромид калия), расслоение $\ell_1+\ell_2$ (ℓ_1 – органическая фаза, ℓ_2 – водная фаза) и монотектика $\ell_1+\ell_2+S$.

Для определения температуры образования критической ноды монотектического равновесия и положения сторон монотектического треугольника были изучены смеси компонентов по сечению XI треугольника состава, которое характеризовалось переменным содержанием амина и постоянным отношением масс бромида калия и воды – 47:53. Политерма сечения XI состоит из двух кривых, разделяющих поля насыщенных растворов ℓ_1+S , ℓ_2+S и монотектического состояния $\ell_1+\ell_2+$. Эти кривые соединяются в критической точке KS. Этой точке соответствует смесь с равными объемами двух жидких фаз, находящихся в равновесии с кристаллами бромида калия (S) при 1.1 °С. Эта температура является температурой начала расслаивания в системе. Очевидно, точка KS принадлежит критической ноде монотектики. Температура образования критической ноды лежит ниже НКТР двойной системы вода – триэтиламин на 17.2°С.

Для определения зависимости состава критического раствора от температуры были исследованы смеси компонентов двух дополнительных сечений, характеризующиеся переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс амина и воды: 28:72 и 23:77. Критические кривые для изучаемой тройной системы начинаются при 18.3°С в точке К, отвечающей составу критического раствора двойной жидкостной системы, и заканчиваются при 1.1°С. Видно, что введение бромида калия в смесь критического состава двойной системы вода – триэтиламин приводит к понижению ее НКТР. Таким образом, бромид калия вызывает уменьшение взаимной растворимости смесей воды и триэтиламина, т.е. эта соль обладает высаливающим действием.

Политермы фазовых состояний использовали для графического определения составов смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при выбранной температуре. На рисунках изображены изотермы фазовых состояний системы при 0.0, 1.1, 5.0, 15.0, 18.3, 25.0, 40.0, и 60.0°С. Они позволили выяснить топологическую трансформацию фазовой диаграммы

тройной системы с изменением температуры. Результаты определения растворимости компонентов системы приведены в табл.А.5. Значение растворимости бромида калия в воде при указанных температурах были определены методом графической интерполяции по кривой растворимости, построенной по справочным данным в интервале 0.0-70.0°C.

Фазовые равновесия были изучены в смесях компонентов тройной системы KI–H₂O–(C₂H₅)₃N, составы которых изменялись по четырнадцати сечениям концентрационного треугольника. Смеси компонентов сечений I–XI характеризовались переменным содержанием иодида калия и постоянным соотношением масс триэтиламина и воды: 10:90 (I), 20:80 (II), 25:75 (III), 27:73 (IV), 33:67(V), 35:65 (VI), 48:52 (VII), 61:39 (VIII), 73:27 (IX), 84:16 (X), 89:11 (XI).

Политерма фазовых состояний по сечению I (рис.2.4.1) состоит из четырех кривых, сходящихся в одной точке и отделяющих друг от друга четыре поля фазовых состояний: ненасыщенные растворы ℓ , насыщенные растворы $\ell+S$ (S – иодид калия), расслоение $\ell_1+\ell_2$ (ℓ_1 – органическая фаза, ℓ_2 – водная фаза) и монотектика $\ell_1+\ell_2+S$. Политермы сечений II–XI аналогичны. В качестве примера на рис. 2.4.1 представлена политерма сечения VII. Как и на политерме сечения I, четыре кривые сходятся в точке и отделяют друг от друга те же самые поля фазовых состояний. Отличие состоит в резком изломе линии растворимости соли при переходе из монотектического состояния в расслоение в интервале 10.0-20.0°C. Подобное поведение можно объяснить наличием на поле двух жидких фаз замкнутого поля трех жидких фаз $\ell_1+\ell_2+\ell_3$ в интервале от 13.9-18.3°C. Можно предположить, что возникновение и исчезновение третьей фазы обусловлено всаливающим-высаливающим действием иодида калия на гидраты амина, существующие в водно-триэтиламиновых растворах. Возможно, гидраты амина оказываются настолько прочными в определенном температурно-концентрационном интервале, что способны образовывать отдельную среднюю фазу ℓ_2 (ℓ_1 –

органическая фаза, ℓ_3 –водная фаза) при введении соли в водно-триэтиламиновые растворы.

Для определения зависимости состава критического раствора от температуры были изучены смеси компонентов по ряду дополнительных сечений треугольника состава. Установлено, что введение иодида калия в смесь критического состава двойной системы вода–триэтиламин приводит вначале к повышению критической температуры от 18.3 (НКТР) до 21.6°C, а при концентрации более 6 мас. % соли к ее резкому снижению. Это указывает на переход от всаливающего действие иодида калия к высаливающему при повышении его концентрации.

В двойной системе вода – триэтиламин образуются гидраты различного состава, в том числе и моногидрат $(C_2H_5)_3N \cdot H_2O$, содержащий 84.8 мас. % амина. На изотерме при 12.0°C в указанной области концентраций амина на поле двух жидких фаз $\ell_1 + \ell_2$ появляется небольшое поле трех жидких фаз $\ell_1 + \ell_2 + \ell_3$. В тройных жидкостных системах равновесие трех жидких фаз изображается треугольником. На изотермах исследованной системы поле трехжидкофазного состояния не имеет такой формы. Это косвенно указывает, что данная система формально в определенном температурном интервале не относится к трехкомпонентным. Овальная форма поля трех жидких фаз характерна для разрезов четырехкомпонентных систем соль – три растворителя с наличием трехжидкофазного и четырехфазного (три жидкие и одна твердая фазы) состояний.

Для количественной оценки эффекта высаливания триэтиламина из его водных растворов бромидом и иодидом калия на основе политермических данных графически определены составы равновесных жидких фаз монотектического состояния. Количественной характеристикой высаливающего действия соли на водно-органические смеси является коэффициент распределения K_p , характеризующий распределение органического растворителя между жидкими фазами монотектического равновесия при различных температурах. При каждой температуре

коэффициент распределения рассчитывали как отношение концентраций триэтиламина в органической и водной фазах монотектики:

$$K_p = \frac{C((C_2H_5)_3N)_{(орг.фаза)}}{C((C_2H_5)_3N)_{(водн.фаза)}}$$

Анализ полученных данных показывает, что с повышением температуры органическая фаза значительно обогащается амином, в то время как в водной фазе его содержание становится незначительным. Возрастание коэффициента распределения с повышением температуры связано с разрушением гидратов амина и увеличением концентрации соли в водной фазе монотектического равновесия.

Сравнение коэффициентов распределения триэтиламина в системах с бромидом и иодидом калия показывает, что при всех температурах высаливающий эффект иодида выше, чем у бромида, несмотря на меньший радиус последнего и, следовательно, большую степень его гидратации. Такой парадоксальный, на первый взгляд, результат можно объяснить значительно большей растворимостью иодида калия по сравнению с бромидом калия при любой температуре.

Высокие значения K_p в интервале 20-60°C свидетельствуют о том, что иодид калия является эффективным высаливателем данного растворителя, несмотря на обнаруженное всаливание в смесях компонентов при небольших концентрациях соли. Исследованную систему можно использовать в качестве экстракционной для веществ различной полярности, а также для выделения триэтиламина из его водных растворов высаливанием, поскольку его содержание в органической фазе достигает значений 98-99%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

5. Визуально–политермическим методом изучены фазовые равновесия в смесях компонентов по ряду сечений треугольника состава тройных систем бромид (иодид) калия – вода – триэтиламин в интервале от 0.0 до 60.0°C. Определена температура образования критической ноды монотектического состояния: в системе с бромидом калия она равна 1.1°C, с иодидом равна 1.9°C. Установлено всаливающее действие при небольших концентрациях иодида калия в водно-триэтиламиновых смесях.
6. Определены зависимости состава критического раствора в изученных системах от температуры. Установлено, что введение иодида калия в смесь критического состава двойной системы вода–триэтиламин приводит вначале к повышению критической температуры от 18.3 (НКТР) до 21.6°C, а при концентрации более 6 мас. % соли к ее резкому снижению. Это указывает на переход от всаливающего действие иодида калия к высаливающему. В системе с бромидом калия происходит снижение критической температуры при введении соли, т.е. наблюдается только высаливание.
7. Построены изотермы фазовых состояний тройной системы бромид калия – вода – триэтиламин при 0.0, 1.1, 5.0, 15.0, 18.3, 25.0, 40.0 и 60.0°C, которые позволили выяснить топологическую трансформацию фазовой диаграммы тройной системы с изменением температуры. Установлено наличие полей двухжидкофазного и монотектического состояний, насыщенных растворов и гомогенного состояния.
8. Построены изотермы фазовых состояний тройной системы иодид калия – вода – триэтиламин при 0.0, 1.9, 5.0, 10.0, 12.0, 13.0, 14.0, 15.0, 17.0, 18.0, 18.3, 21.0, 23.0, 25.0 и 60.0°C, которые позволили выявить особенности топологической трансформации фазовой диаграммы тройной системы. Установлено, что особенностью данной системы является наличие поля

трех жидких фаз на поле расслоения фазовой диаграммы в интервале 10.1 – 18.3°C.

9. Определена зависимость коэффициента распределения триэтиламина между равновесными жидкими фазами монотектики от температуры в изученных системах. Установлено, что иодид калия намного эффективнее высаливает триэтиламин из водных растворов по сравнению с бромидом калия при любой температуре интервала исследования.
10. Выше температуры существования трехжидкофазного состояния (18.3°C) рекомендовано использовать систему иодид калия – вода – триэтиламин в качестве экстракционной, а также для выделения триэтиламина из его водных растворов. Содержание триэтиламина в органической фазе достигает значений 98-99% при температурах выше 20°C.