

Ю. А. ДЯДИН, П. Н. КУЗНЕЦОВ, И. И. ЯКОВЛЕВ

**ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ВОДА — ДИЭТИЛАМИН
В ОБЛАСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ
ДО 3000 БАР**

(Представлено академиком А. В. Николаевым 4 VIII 1971)

Система диэтиламин — вода впервые была исследована методом кристаллизации в 1878 г. Гутри, по данным которого можно судить об образовании по крайней мере одного полигидрата, содержащего около 8 молекул воды на молекулу амина ⁽¹⁾. Пиккеринг исследовал эту систему во всем интервале концентраций и, помимо гидрата $(C_2H_5)_2NH \cdot 8H_2O$, обнаружил гидрат $2(C_2H_5)_2NH \cdot H_2O$ ⁽²⁾. Позднее Сомервилль ⁽³⁾ повторил изучение этой системы в области кристаллизации октагидрата и получил, в общем, подтверждающие результаты. Нужно отметить, что как у Пиккеринга, так и у Сомервилля в разных сериях опытов получались заметно различающиеся результаты. Глью ⁽⁴⁾, обрабатывая данные упомянутых авторов, пришел к выводу, что в области, богатой водой, кристаллизуется не один полигидрат, а два с гидратными числами $6,8 \pm 0,4$ и $8,1 \pm 0,1$. Этим и объясняется, что в разных сериях опытов в работах ^(2, 3) были получены различные результаты из-за реализации метастабильных участков ветвей кристаллизации. Глью высказал предположение, что полигидраты аминов имеют клатратную природу. Макмаллан, Джордан и Джеффри ⁽⁵⁾ также выделили два разных полигидрата диэтиламина. Моноклинный гидрат состава 1:7 был получен кристаллизацией из 20 мол. % водного раствора диэтиламина при -10° , тогда как орторомбический гидрат состава 1:8,67 получен при охлаждении 8 мол. % раствора до -8° ⁽⁵⁾. Детальное исследование структуры гидрата $(C_2H_5)_2NH \cdot 8H_2O$ показало, что так же как в клатратных гидратах, молекулы диэтиламина расположены в полиэдральных полостях (неправильный 17-гранник и 18-гранник), но в отличие от истинных клатратных гидратов, у которых молекулы-гости связаны с каркасом только ван-дер-ваальсовыми силами, в данном случае азот амина связан водородными связями с каркасными молекулами воды ⁽⁶⁾. Такие соединения Джеффри назвал полуклатратными ⁽⁷⁾.

Изучение плавкости в зависимости от давления с клатратообразованием интересно по ряду причин. Во-первых, клатратные соединения, как правило, малоустойчивы, поэтому уже небольшое изменение давления должно привести к заметному изменению строя диаграммы. Во-вторых, на этих системах сравнительно легко проследить связь между структурой соединения и типом диаграммы. Можно ожидать, что в зависимости от количества незаполненных полостей в структурах клатратов они будут вести себя по-разному при наложении внешнего давления.

Система диэтиламин — вода выбрана как одна из наиболее простых и достаточно хорошо изученных. Диаграмма исследовалась методом д.т.а. (хромель-алюмелевая термопара). Термостатированные спаи термопары помещались в сосуд Дьюара с тающим льдом. Сигналы (как простой, так и дифференциальный) усиливались при помощи фотоусилителей Ф116/1 и регистрировались на самопишущих потенциометрах КСП-4. Точность измерения температуры не ниже $0,2^\circ$. Смесь нужного состава и эталонная

жидкость (трибутилфосфат) помещались в легкосжимаемые полиэтиленовые ампулы объемом около 0,3 мл, в которые вводились рабочие спай термомпар. Содержимое ампул изолировалось от передающей давление жидкости с помощью винтового зажима с фторопластовыми прокладками. Электронагревательный блок находился внутри камеры высокого давления. Охлаждение осуществлялось пропусканием жидкого азота через змеевик, находящийся снаружи камеры. Давление измерялось манганиновым манометром, который находился в камере с комнатной температурой. Поскольку смеси склонны к переохлаждению, диаграмма строилась по кривым нагревания. Ампулы со смесью пужного состава помещали в камеру, в которой создавалось необходи-

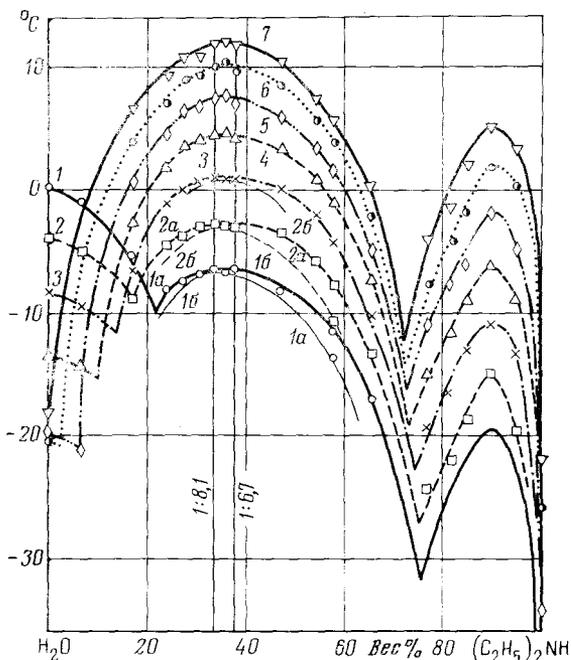


Рис. 1. Диаграмма плавкости системы вода — диэтиламин при разных давлениях. 1 — изобара 1 атм., 2 — 500 бар, 3 — 1000, 4 — 1500, 5 — 2000, 6 — 2500, 7 — 3000 бар. а, б — ветви кристаллизации гидратов ДА·8,1Н₂О и ДА·6,7Н₂О. Жирные линии — стабильная часть ветви, тонкие — метастабильная

мое давление. Затем производилось охлаждение до -40° , после чего включался электронагревательный блок и регистрировалась кривая нагревания. Так как давление немного возрастает при нагревании, то его регистрация производилась каждый раз при температуре эффектов.

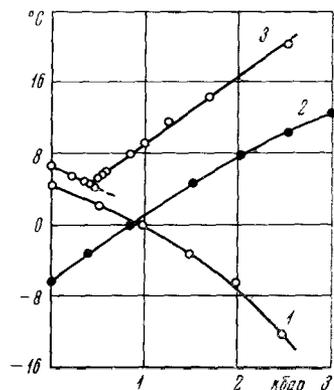


Рис. 2. Зависимость температуры плавления клатратных гидратов от давления. 1 — $C_4H_8O \cdot 17H_2O$, 2 — $(C_2H_5)_2NH \cdot 8,1H_2O$, 3 — $(C_4H_9)_3PO \cdot 28H_2O$

мое давление. Затем производилось охлаждение до -40° , после чего включался электронагревательный блок и регистрировалась кривая нагревания. Так как давление немного возрастает при нагревании, то его регистрация производилась каждый раз при температуре эффектов.

На рис. 1 представлен ряд изобар системы диэтиламин (ДА) — вода. Кривая 1, представляющая плавкость при атмосферном давлении, построена по данным (2, 3) в обработке Глью (4). Точки вблизи этой кривой — наши результаты. На смеси, содержащей 57,28% диэтиламина, реализована метастабильная плавкость при атмосферном давлении и при давлении 500 бар. Это позволило, с учетом данных о плавкости при атмосферном давлении, ориентировочно разделить ветви кристаллизации разных полигидратов. При давлениях 1000 бар и выше разделение ветвей кристаллизации становится затруднительным. Из приведенных данных (рис. 1 и табл. 1) видно, что поле кристаллизации гидрата 1:8,1 (диэтиламин:вода) с ростом давления значительно расширяется за счет поля льда. С другой стороны, поле кристаллизации гидрата 1:6,8 лишь в очень малой степени сужается в пользу поля полугидрата. Поэтому, в общем, область устойчивости полигидратов увеличивается с ростом давления.

Температурная зависимость от давления эвтектики E_1 проходит через максимум (табл. 1). Первоначальный небольшой подъем температуры плавления связан с тем, что в эвтектической смеси содержится достаточное много полигидрата, имеющего положительное значение dt/dp . Увеличение давления приводит к обогащению эвтектической смеси льдом, что и обуславливает перемену знака производной dt/dp .

Т а б л и ц а 1

Эвтектические температуры и составы* в системе вода — диэтиламин** при давлениях до 3 кбар

Давление, бар	Эвтектика E_1 (лед + полигидрат + р · р)		Эвтектика E_2 (полигидрат + полугидрат + р · р)	
	т-ра, °С	колич. диэтиламина, вес. %	т-ра, °С	колич. диэтиламина, вес. %
1,01	-9,8	22	-32,0	75,5
300	-9,4	—	—	—
500	-9,6	17	-27,0	75,2
1000	-11,8	14	-23,8	74,5
1500	-15,7	10,5	-19,4	73,3
2000	-21,4	(6,5)	-16,4	72,5
2500	-21,0	(3,0)	-14,2	72,2
3000	-18,6	(1,0)	-12,2	72,0

* Температурные остановки на кривых нагревания для эвтектики E_1 были обнаружены для смесей, содержащих от 6 до 30%, а для эвтектики E_2 — от 65 до 84% диэтиламина. В обоих случаях разброс температуры не превышал 0,3° С. Эвтектические составы находились экстраполяцией, поэтому здесь возможен некоторый произвол.

** Эвтектика диэтиламин + полугидрат + раствор вырождена (см. рис. 1). Линию солидуса гидрат 1 : 8,1 + гидрат 1 : 6,7 + раствор из-за близости ее к линии ликвидуса разрешить не удалось.

Уменьшение объема при плавлении льда (а следовательно, и понижение температуры плавления с ростом давления) объясняется тем, что часть молекул воды из ажурного каркаса льда «проваливается» в пустоты⁽⁸⁾. Каркас (в смысле ближайшей упорядоченности) при этом скачкообразно расширяется, но заполнение около 50% пустот приводит к сжатию системы⁽⁹⁾.

Некоторые клатратные гидраты имеют достаточно рыхлые структуры с большой долей незаполненных полостей (например, гидраты структуры II по Штакельбергу⁽¹⁰⁾ со стехиометрией $M \cdot 17H_2O$, в которых на восемь заполненных больших четырнадцатигранных полостей приходится 16 додекаэдрических незаполненных). Штакельберг, обобщая большой экспериментальный материал, нашел, что все газгидраты структуры II имеют отрицательные значения dt/dp , тогда как менее рыхлые газгидраты структуры I имеют положительное значение dt/dp . Если же в газгидрате структуры II заполнить и большие и малые пустоты, что имеет место в «смешанных» гидратах (например, $M \cdot 2H_2 \cdot 17H_2O$), то dt/dp — положительно⁽¹⁰⁾. Для иллюстрации плавления газгидратов структуры II в зависимости от давления мы выбрали гидрат тетрагидрофурана (ТГФ), структура которого известна^(10, 12), а состав ТГФ · 17H₂O, подтвержден изучением фазовой диаграммы ТГФ — вода⁽¹³⁾. Температура плавления этого гидрата заметно понижается с ростом давления (рис. 2, 1). В структуре гидрата диэтиламина с теоретическим составом $(C_2H_5)_2NH \cdot 8,67H_2O$, изученной наиболее полно⁽⁶⁾, нет незаполненных полостей и поэтому можно было ожидать повышения температуры плавления с ростом давления, что и наблюдается на опыте (рис. 1 и рис. 2, 2).

Кривая 3 на рис. 2 принадлежит полигидрату ТБФО⁽¹³⁾, структура которого неизвестна. Однако по тому факту, что с ростом давления до 420 бар температура плавления понижается, можно сделать заключение

о наличии в пей большой доли незаполненных полостей. При 420 бар наклон кривой меняет знак. Объяснить это можно либо перестройкой структуры при неизменном составе фазы с образованием более плотной модификации (полиморфное превращение), либо образованием нового более плотного гидрата. Ответ на это дает более детальное исследование не только ликвидуса, но и солидуса для смесей разного состава.

Авторы считают своим приятным долгом поблагодарить Д. С. Миринского за помощь, оказанную при работе с аппаратурой высокого давления.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
29 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. Guthrie, цит. по J. Timmermans, *Physico-Chem. Const. Binary Systems*, **4**, N. Y., 1960, p. 74. ² S. U. Pickering, *J. Chem. Soc.*, **63**, 1, 441 (1893). ³ S. Somerville, *J. Phys. Chem.*, **35**, 2412 (1931). ⁴ D. N. Glew, *Trans. Farad. Soc.*, **61**, 30 (1965). ⁵ R. K. McMullan, T. H. Jordan, G. A. Jeffrey, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1218 (1967). ⁶ T. H. Jordan, T. C. W. Mak, *ibid.*, p. 1222. ⁷ G. A. Jeffrey, *Acoust. Chem. Res.*, **2**, 344 (1969). ⁸ О. Я. Самойлов, *Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов*. Изд. АН СССР, 1957. ⁹ В. А. Михайлов, *ЖСХ*, **8**, 189 (1967). ¹⁰ M. Stackelberg H. R. Müller, *Zs. Electrochem.*, **58**, 25 (1954). ¹¹ M. Stackelberg, B. Meuthen, *ibid.*, **62**, 130 (1958). ¹² D. Sargent, E. Colvert, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2689 (1967). ¹³ В. D. Thorpe, K. Z. Pinder, *Suomen Kemist.*, **38**, 243 (1965). ¹⁴ А. В. Николаев, Ю. А. Дядин, И. И. Яковлев, *ДАН*, **170**, 110 (1969).