

УДК 541.123.22:541.12.034

ХИМИЯ

Академик А. В. НИКОЛАЕВ, П. Н. КУЗНЕЦОВ, Д. С. МИРИНСКИЙ,
Ю. А. ДЯДИН, И. И. ЯКОВЛЕВ, Н. С. ПАТРИН

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА НИЖНЮЮ КРИТИЧЕСКУЮ ТЕМПЕРАТУРУ РАСТВОРЕНИЯ В БИНАРНЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМАХ

Для изучения взаимной растворимости жидкостей в широком интервале температур чаще других применяется визуально-политермический метод, предложенный В. Ф. Алексеевым ⁽¹⁾. Визуально-политермо-полибарический вариант этого метода используется и для изучения влияния давления на равновесие жидкость — жидкость. Однако непосредственные наблюдения под давлением связаны с рядом технических трудностей. Возможно, именно этим объясняется тот факт, что до работ Шнайдера ⁽²⁾, обзорные ^(3, 4), было изучено лишь несколько систем под давлением. Причем верхний предел составлял в основном 200 бар и только одна система была изучена до 1300 бар ⁽³⁾, тогда как при атмосферном давлении или давлении собственных паров к этому же времени было изучено свыше 6000 систем ⁽⁵⁾. Шнайдер довел верхний предел рабочих давлений до 6000 бар, а отдельные измерения сделаны даже до 7000 бар. Для этого им была создана довольно сложная аппаратура с использованием сапфира в качестве оптически прозрачного материала.

В данной работе окна в камере высокого давления изготавливались из волоконных световодов. Это значительно упростило конструкцию камеры, облегчило ее изготовление и позволило проводить визуальные наблюдения по крайней мере под давлением до 9 кбар (при более высоких давлениях испытание окон не проводилось).

На рис. 1 приведена камера высокого давления с окнами из волоконных световодов. Световоды 2 (рис. 1) пропускались через конусообразные отверстия обтюратора, в которые заливалась эпоксидная смола и вставлялись пробки из закаленной стали *. Волокна световода равномерно распределялись в зазоре между стенкой гнезда и пробкой. Концы световодов закреплялись в оправе 6, в центре которой размещалась ампула с исследуемым веществом. Ампула изготавливалась из стеклянной трубки, один конец которой запаивался, а на другой — напрессовывался легкосжимаемый полиэтиленовый колпак. После заполнения ампулы раствором оттянутый конец колпака герметично заваривался.

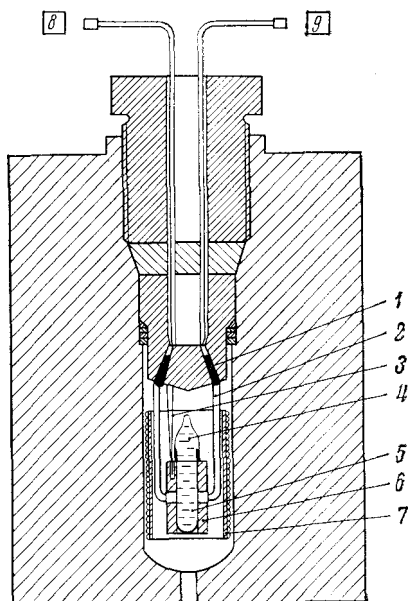


Рис. 1. Смотровое окно камеры высокого давления: 1 — пробка, 2 — световод, 3 — термopapa, 4 — полиэтиленовый колпак, 5 — ампула, 6 — оправa, 7 — нагревательная печь, 8 — источник света, 9 — наблюдатель

* Для изготовления пробок использовалась ст. У-8.

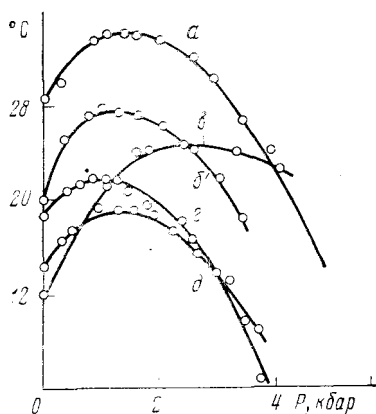


Рис. 2

Рис. 2. P - t -зависимость нижней температуры растворения в системах $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{13}\cdot(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{PO}$ (а), $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{PO}$ (б), $\text{H}_2\text{O}-(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PO}$ (в), $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_7\text{H}_{15}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\cdot\text{PO}$ (г).

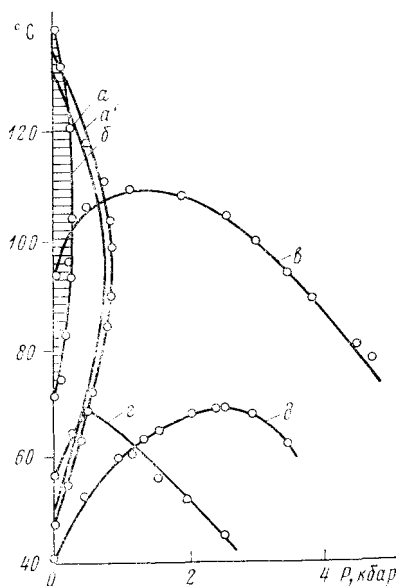


Рис. 3

Рис. 3. P - t -зависимость нижней и верхней температур растворения в системах: а — $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (данные работы (2)), а' — $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, б — $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (ТГФ); нижней температуры растворения: в — $\text{H}_2\text{O}-(\text{C}_7\text{H}_{15})(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}$, г — $\text{H}_2\text{O}-(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{C}_3\text{H}_7\text{N}$, д — $\text{H}_2\text{O}-(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SO}$.

Для проведения исследований готовились смеси, состав которых был близок к критическому (табл. 1). Появление или исчезновение второй фазы достигалось изменением температуры или давления. В момент расслаивания наблюдалось резкое потемнение торцевой поверхности световода, что являлось сигналом для регистрации температуры и давления фазового перехода. Методы измерения температуры и давления описаны в работах (7, 8). Ошибка определения температуры расслаивания не превышала $0,3^\circ\text{C}$ и обусловлена в основном термомизмерительной аппаратурой, а не ошибкой визуального определения момента фазового перехода, которая вблизи критического состава значительно меньше. В системе вода — тетрагидрофуран разделение фаз при расслаивании как при давлении насыщенных паров, так и при повышенных давлениях происходит быстро и фиксация температуры расслаивания затруднительна и менее точна, чем в остальных системах. Для повышения точности определения температуры расслаивания в данной системе толщина слоя раствора, через который проходил свет, была увеличена до 20 мм. Для остальных систем вполне достаточно было 5 мм.

На рис. 2 и 3 представлены полученные результаты. Нижняя температура растворения (н.т.р.) во всех изученных нами системах первоначально возрастает, а затем или проходит через максимум, или сливается с в.т.р. (верхняя температура растворения)*. Аналогичная картина па-

* В системах, в которых при наложении давления взаимная растворимость увеличивается и при некотором давлении становится неограниченной (как, например, в системе вода — тетрагидрофуран) имеется так называемая сверхкритическая точка (3,4), в которой сливаются в.к.т.р. и н.к.т.р. Но поскольку при атмосферном давлении составы в.к.т.д. и н.к.т.р., как правило, не совпадают, то в общем случае на изоконцентрационном P , t -сечении н.т.р. и в.т.р. не будут являться соответственно н.к.т.р. и в.к.т.р., хотя могут отличаться от них весьма незначительно.

Состав и критические температуры растворения в изученных бинарных водных системах при атмосферном давлении

Второй компонент	Наши данные		Литературные данные н.к.т.р.		Источник
	приготовл. состав, вес. %	н.т.р. *, °C	состав, вес. %	t, °C	
$(C_4H_9)_3PO$	31,4	11,5	22,5	11,7	(13)
$(изо-C_4H_9)_2SO$	36,5	40,5	36,3	39,9	(9)
$(C_4H_9)_3C_3H_7NJ$	45,0	56,3	44,5	55,7	(14)
$CH_3(C_5H_{11})_2PO$	18,8	19,8	18,3	19,2	(10)
$C_7H_{15}(C_2H_5)_2PO$	15,0	93,2	14,8	91,4	»
$C_2H_5(C_5H_{11})_2PO$	14,3	14,2	14,0	14,1	»
$C_8H_{13}(C_3H_7)_2PO$	22,6	28,4	20,8	28,3	»
$C_7H_{15}(C_3H_7)_2PO$	24,9	18,6	12,0	18,0	»
C_4H_8O	54,4	71,0	53,5	71,8	(15)

* Поскольку состав не всегда отвечает критическому и, кроме того, с изменением давления состав критической точки меняется, мы измеряли только н.т.р. (нижнюю температуру растворения).

блюдалась Шнайдером с сотрудниками (^{3, 4}) в других водных системах*. Лишь в одной неводной системе (трифенилметан — сера) н.к.т.р. сразу же с ростом давления понижается (³). Если же в системе как водной, так и неводной имеется только в.к.т.р., то с ростом давления она может как повышаться (вода — фенол), так и понижаться (вода — ацетонитрил) (³).

Первоначальное повышение н.к.т.р. при наложении давления в бинарных водных системах удовлетворительно объясняется, если допустить образование в растворе клатратоподобных структур, которые разрушаются с ростом температуры. Эта гипотеза объясняет как возникновение расслаивания при нагревании, так и сильную асимметрию в расположении н.к.т.р. по отношению к исходным компонентам в подавляющем большинстве водных систем (^{6, 7}). Коротко положения упомянутой гипотезы сводятся к следующему.

1. При температурах ниже н.к.т.р. при малых концентрациях второго компонента водный раствор имеет льдоподобную структуру (⁹) с относительно малыми полостями, в которых не могут разместиться сравнительно большие гидрофобные части молекул второго компонента. 2. При малых концентрациях воды раствор представляет «разупорядоченную» жидкость (¹⁰), несмешивающуюся с водой. 3. При промежуточных концентрациях (обычно в интервале 0,02—0,2 м.д.) в растворе преобладают клатратоподобные структуры.

Таким образом, клатратоподобная структура (или структуры) является гомогенизирующим компонентом между льдоподобной и «разупорядоченной» составляющей раствора, которые сами по себе не смешиваются. Увеличение температуры приводит к разрушению клатратоподобного компонента и, следовательно, к уменьшению взаимной растворимости, тогда как увеличение давления, наоборот, стабилизирует клатратоподобную структуру и дестабилизирует льдоподобную, что приводит к уменьшению гетерогенной области и повышению н.к.т.р. Прохождение н.к.т.р. через максимум и дальнейшее понижение ее с ростом давления (или возникновение областей расслаивания высокого давления (^{3, 4})) можно объяснить тем, что вода при таких давлениях постепенно меняет свою структуру на более плотную, стабилизирующуюся давлением. Напомним, что в твердом состоянии при давлении 2140 бар обычный лед *Ih* переходит в лед *III*,

* В системах с триэтиламином, 1- и 2-метилпиперидинами н.к.т.р. с убывающей скоростью возрастает вплоть до давления 5 кбар (³).

температура плавления которого уже растет с повышением давления. Кроме того, стабилизация клатратных структур из-за безупречного соответствия конфигурации и размеров молекул-гостей и полостей каркаса постепенно замедляется с повышением давления. Сказывается, по-видимому, и то, что раствор с высоким содержанием второго компонента сжимается, как правило, значительно сильнее воды. Все вместе взятое приводит к тому, что расслаивание происходит с уменьшением объема и, следовательно, увеличение давления должно приводить к понижению н.к.т.р.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
20 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Ф. Алексеев, ЖРФХО, т. 8, 249 (1876). ² G. M. Schneider, Zs. Phys. Chem., B. 37, 333 (1963). ³ G. M. Schneider, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. v. 70, № 5, 497 (1966). ⁴ G. M. Schneider, ibid., v. 76, № 3/4, 325 (1972). ⁵ A. W. Francis, Critical Solution Temperat. A. C. S., v. 31 (1961). ⁶ Ю. А. Дядин, П. Н. Кузнецов, И. И. Яковлев, Изв. СО АН СССР, сер. хим., № 4, в. 2, 3 (1972). ⁷ Ю. А. Дядин, П. Н. Кузнецов, И. И. Яковлев, ДАН, т. 203, № 4, 825 (1972). ⁸ А. В. Николаев, И. С. Блищенко и др., Изв. СО АН СССР, сер. хим., № 14, в. 6, 3 (1969). ⁹ И. И. Яковлев, И. И. Бондарюк, Ю. А. Дядин, Там же, № 7, в. 3, 23 (1972). ¹⁰ А. В. Николаев, И. И. Яковлев и др., Там же, № 12, в. 5, 41 (1972). ¹¹ О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация понов, М., Изд-во АН СССР, 1957. ¹² В. А. Михайлов, ЖСХ, т. 8, 189 (1967). ¹³ А. В. Николаев, Ю. А. Дядин, И. И. Яковлев, ДАН, т. 170, № 1, 110 (1966). ¹⁴ Ю. А. Дядин, Ю. М. Зеленин и др., Изв. СО АН СССР, сер. хим., № 12, в. 5 (1973). ¹⁵ J. Matous, J. Hrnčíř et al., Coll. Czechoslov. Chem. Commun., v. 35, 1904 (1970).