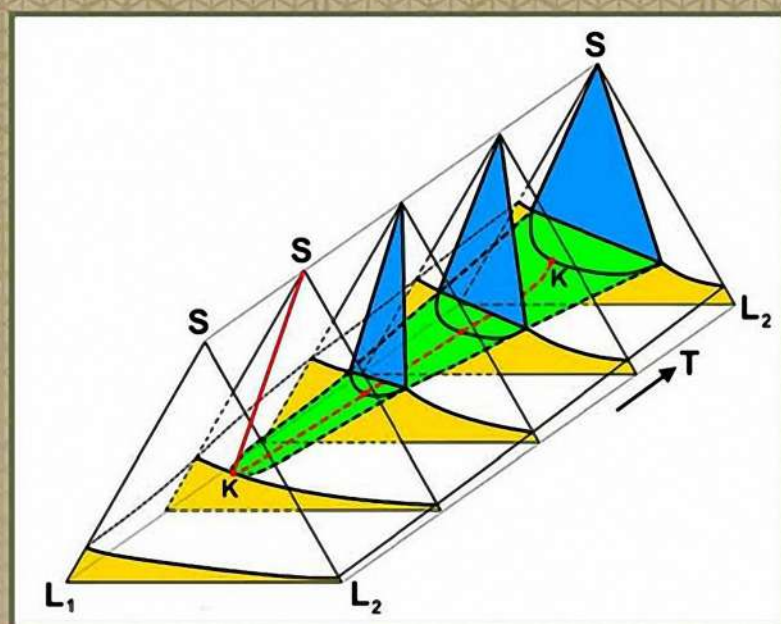


К. К. Ильин, Д. Г. Черкасов

**ТОПОЛОГИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ
ТРОЙНЫХ СИСТЕМ
СОЛЬ – ДВА РАСТВОРИТЕЛЯ
С ВСАЛИВАНИЕМ – ВЫСАЛИВАНИЕМ**



Саратовский национальный исследовательский государственный
университет имени Н. Г. Чернышевского

К. К. Ильин, Д. Г. Черкасов

ТОПОЛОГИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ
ТРОЙНЫХ СИСТЕМ
СОЛЬ – ДВА РАСТВОРИТЕЛЯ
С ВСАЛИВАНИЕМ – ВЫСАЛИВАНИЕМ

Саратов
Издательство Саратовского университета
2020

УДК
ББК 24.53
И48

*При оформлении обложки использован
рисунок Д. Г. Черкасова и К. К. Ильина*

Ильин, К. К.

И48 Топология фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя с всаливанием – высаливанием
К. К. Ильин, Д. Г. Черкасов. – Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2020.
– 212 с. : ил.

ISBN 978-5-292-04667-7 (online)

ISBN 978-5-292-04666-0 (print)

В монографии рассмотрены аспекты современных теорий всаливания и высаливания, аналитический и топологический подходы к изучению и описанию фазовых диаграмм. Изложены разработанные авторами методология политермического исследования и общая схема топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя с всаливанием – высаливанием при изменении природы компонентов и температуры. Приведен обширный экспериментальный материал, анализ которого подтвердил различные варианты схемы и закономерности топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем указанного типа. Результаты работы могут быть применены для прогнозирования фазового поведения используемых на практике систем, при проведении различных химико-технологических процессов – экстракции, всаливания органических растворителей из водных растворов, экстрактивной кристаллизации солей.

Для широкого круга специалистов, работающих в области физической химии растворов, физико-химического анализа, теории фазовых равновесий и критических явлений, всаливания – высаливания, жидкостной экстракции, а также бакалавров, магистрантов, аспирантов, докторантов, преподавателей вузов.

Ил. 88. Табл. 5. Библиогр. : 304 назв.

Рецензенты:

главный научный сотрудник,
доктор химических наук, профессор *В. П. Данилов*
(Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва)
заслуженный деятель науки РФ
доктор химических наук, профессор *И. К. Гаркушин* (Самарский государственный
технический университет)

*Работа издана по тематическому плану 2020 года (утвержден Ученым советом
Саратовского национального исследовательского государственного университета имени
Н. Г. Чернышевского, протокол № 1 от 16 января 2020 года)*

УДК 544.344+544.344.3+536.44
ББК 24.53

ISBN 978-5-292-04667-7 (online)
ISBN 978-5-292-04666-0 (print)

© Ильин К. К., Черкасов Д. Г., 2020
© Саратовский университет, 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	7
Основные обозначения и принятые сокращения	10

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ИЗУЧЕНИЮ И ОПИСАНИЮ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ. ЯВЛЕНИЯ ВСАЛИВАНИЯ И ВЫСАЛИВАНИЯ	11
Глава 1. Аналитический и топологический подходы к изучению и описанию фазовых диаграмм систем	11
1.1. Аналитический подход	12
1.2. Топологический подход	16
1.3. Вывод схем фазовых диаграмм топологическими методами .	23
Глава 2. Всаливающее и высаливающее действие солей на двой- ные жидкостные системы	29
2.1. Типы диаграмм расслаивания двойных жидкостных систем .	29
2.2. Влияние солей на растворимость компонентов двойных жидкостных систем и параметры критической точки равновесия жидкость – жидкость. Явления всаливания и высаливания	38
Глава 3. Топологическая структура и топологическая трансфор- мация фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем соль – два растворителя	50
3.1. Анализ результатов предшествующих исследований топо- логической структуры и трансформации фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем соль – два растворителя .	50
3.2. Вывод и анализ общей схемы топологической трансфор- мации фазовых диаграмм тройных систем соль – два раствори- теля с всаливанием – высаливанием при изменении природы компонентов и температуры	63
3.2.1. Топологическая трансформация фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя при высаливающем действии соли	64

3.2.2. Топологическая трансформация фазовых диаграмм тройных систем – два растворителя при всаливающем – высаливающем действии соли	69
---	----

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОПОЛОГИИ И ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ТРОЙНЫХ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМ СОЛЬ – ДВА РАСТВОРИТЕЛЯ	75
--	-----------

Глава 4. Методы и методология исследования фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем соль – два растворителя	75
---	-----------

4.1. Визуально-политермический метод	76
4.2. Методология политермического исследования фазовых диаграмм	77
4.3. Изотермический метод сечений	87
4.4. Метод изотермического титрования	89
4.5. Анализ составов и идентификация твердых фаз	90
4.6. Методы определения составов смесей, отвечающих критическим точкам растворимости	91
4.7. Обработка экспериментальных данных	92

Глава 5. Топология и топологическая трансформация фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя, включающих двойную жидкостную расслаивающуюся систему	93
---	-----------

5.1. Анализ топологической структуры и закономерности топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем, включающих жидкостную подсистему с ВКТР	93
5.1.1. Характеристика двойных систем	94
5.1.2. Результаты изотермического исследования тройной системы нитрат натрия – вода – ацетонитрил	96
5.1.3. Результаты политермического исследования тройных систем нитрат натрия (калия, цезия) – вода – ацетонитрил	99
5.1.4. Сравнительная характеристика высаливающего действия нитратов щелочных металлов на двойную систему вода – ацетонитрил	108

5.1.5. Результаты политермического исследования тройной системы карбонат калия – метиловый спирт – <i>n</i> -гексан .	111
5.2. Анализ топологической структуры и закономерности топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем, включающих жидкостную подсистему с НКТР	114
5.2.1. Характеристика двойных систем	115
5.2.2. Результаты политермического исследования тройной системы нитрат калия – вода – метилдиэтиламин	117
5.2.3. Сравнительный анализ результатов политермического исследования тройных систем нитрат натрия (калия, цезия) – вода – диэтиламин	121
5.2.4. Закономерности топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем нитрат щелочного металла – вода – алифатический амин и высаливающего действия солей	128
5.3. Анализ топологической структуры и закономерности топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем, включающих жидкостную подсистему с замкнутой бинарной кривой	130
5.3.1. Характеристика двойных систем	131
5.3.2. Результаты политермического исследования тройных систем нитрат (формиат, перхлорат) калия – вода – <i>n</i> -бутоксизтанол	134
5.3.3. Сравнительная характеристика всаливающего – высаливающего действия солей калия на двойную систему вода – <i>n</i> -бутоксизтанол	150
5.3.4. Результаты политермического исследования тройной системы перхлорат калия – вода – тетрагидрофуран . . .	152
5.3.5. Некоторые закономерности топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль – вода – <i>n</i> -бутоксизтанол (тетрагидрофуран) и высаливающего действия солей	158
Глава 6. Топология и топологическая трансформация фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя, включающих двойную жидкостную нерасслаивающуюся систему	161
6.1. Характеристика двойных систем	162

6.2. Анализ топологической структуры и трансформации изотермической фазовой диаграммы тройной системы карбонат калия – вода – алифатический спирт	164
6.3. Сравнительный анализ результатов политермического исследования тройных систем нитрат натрия (калия, цезия) – вода – изопропиловый спирт	168
6.4. Сравнительный анализ результатов политермического исследования тройных систем хлорид (бромид, иодид) калия – вода – изопропиловый спирт	175
6.5. Некоторые закономерности топологической трансформации фазовых диаграмм исследованных тройных систем и высаливающего действия солей	181
Заключение	183
Список литературы	188
Summary	208
Information about authors	211

Светлой памяти учителей –
профессоров Саратовского университета
Романа Викторовича Мерцлина
и Наталии Ивановны Никурашиной
п о с в я щ а е т с я

ВВЕДЕНИЕ

Широкое применение трехкомпонентных систем с равновесиями конденсированных фаз в различных отраслях промышленности и научных исследованиях требует постоянного развития теории гетерогенных равновесий и оптимизации процесса исследования фазовых диаграмм. Выбор оптимальных условий для проведения ряда химико-технологических процессов осуществляется путем анализа фазовой диаграммы системы. Однако экспериментальное изучение тройных конденсированных многофазных систем с целью построения фазовых диаграмм часто является весьма трудоемким.

Методы расчета и моделирования фазовых диаграмм в основном используются в случае газовой-жидких систем, а также жидких систем с малополярными компонентами. Поскольку применение расчетных методов для описания равновесий с участием нескольких жидких и твердой фаз при наличии полярных компонентов сопряжено со значительными трудностями, топологический подход здесь оказывается особенно полезным и перспективным. Метод топологической трансформации применяется для вывода новых типов фазовых диаграмм тройных систем, а также для разработки схем их топологической трансформации с изменением природы компонентов и параметров состояния. Такие схемы на основе минимальной информации о свойствах входящих подсистем позволяют прогнозировать фазовое поведение смесей и эффективно планировать эксперимент при исследовании реальных трехкомпонентных систем. Анализ схем топологической трансформации полезен для совершенствования компьютерных программ расчета и моделирования фазовых диаграмм систем.

Топология и топологическая трансформация фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя с высаливанием при изменении температуры и постоянном давлении наиболее изучены для случая, когда составляющая двойная жидкостная система не расслаивается во всем

температурном интервале своего жидкого состояния. Однако метод топологической трансформации практически не применялся для вывода новых типов и схем топологической трансформации фазовых диаграмм систем соль – два растворителя с всаливанием – высаливанием при изменении температуры для случаев, когда жидкостная подсистема характеризуется расслаиванием с верхней или нижней критической температурой растворения, или замкнутой бинодальной кривой одновременно с верхней и нижней критической температурой растворения. Известные типы концентрационных фазовых диаграмм указанных тройных систем, полученные путем обобщения экспериментальных данных, в большинстве своем не рассматривались в определенной последовательности и взаимосвязи. Авторы в основном изучали способы образования и топологию интересующих их фазовых состояний, но не исследовали топологическую трансформацию всей фазовой диаграммы системы при изменении температуры. Кроме того, мало внимания уделялось исследованию расположения и формы геометрических образов критических равновесий (критических точек и линий). Исследователи практически не изучали изменение критических температур растворения двойных жидкостных систем при введении солей всаливателей и высаливателей в широком интервале их концентраций и температур.

Топологическая структура фазовых диаграмм рассматриваемых тройных систем редко интерпретировалась авторами с позиций современных теорий всаливания – высаливания. Изучение влияния природы соли и температуры на равновесие жидкость – жидкость в тройных системах соль – два растворителя имеет большое значение для дальнейшего развития этих теорий и разработки практических рекомендаций при проведении процессов жидкостной экстракции, высаливания органических растворителей из водных растворов и экстрактивной кристаллизации солей. Такие исследования позволяют выявить закономерности топологической трансформации фазовых диаграмм систем определенного типа с изменением температуры, установить температуру образования критической ноды монотектического состояния, соответствующую температуре начала расслаивания, и зависимость эффекта всаливания или высаливания от природы соли и температуры.

Насчитывается немного тройных систем соль – два растворителя, для которых построены полные изотермические фазовые диаграммы, изучена их топологическая трансформация с изменением температуры и определена температура образования критической ноды монотектического состояния. В подавляющем большинстве это исследования

ученых саратовской школы физико-химического анализа многокомпонентных систем, основанной заслуженным деятелем науки РСФСР, доктором химических наук, профессором Саратовского государственного университета Р. В. Мерцлиным в 50-е гг. XX в. Большой вклад в изучение фазовых диаграмм таких тройных систем внесли следующие представители этой школы: доктор химических наук, профессор Н. И. Никурашина, кандидаты химических наук Г. М. Остапенко, С. И. Синегубова, В. Ф. Курский, М. П. Смотров, З. В. Чепурина, работавшие и работающие сейчас в лаборатории физико-химического анализа имени Р. В. Мерцлина кафедры общей и неорганической химии СГУ.

Таким образом, вопросы топологии и разработки схем топологической трансформации фазовых диаграмм трехкомпонентных систем соль – два растворителя с равновесиями конденсированных фаз в критических и не критических состояниях при изменении природы компонентов и температуры, являющиеся предметом настоящей работы, вызывают большой теоретический и практический интерес. Актуальность этих исследований определяется широкими возможностями указанных схем для систематизации, описания и предсказания фазового поведения большого круга используемых на практике тройных систем.

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

- T – температура, К
 t – температура, °С
 $t_{\text{пл}}$ – температура плавления, °С
 $t_{\text{кип}}$ – температура кипения, °С
 P – давление
 F – число степеней свободы
 k – число компонентов системы
 r – число равновесных фаз
 n_D – показатель преломления для D -линии натрия
 ρ – плотность
 ℓ – символ жидкой фазы
 L – символ жидкого состояния компонента
 S – символ твердой фазы, твердого состояния компонента
 K – символ критической фазы
ВКТР – верхняя критическая температура растворения
НКТР – нижняя критическая температура растворения
ВКТ – верхняя критическая точка
НКТ – нижняя критическая точка
 t_{KS} – температура образования критической ноды монотектического
го состояния
 K_p – коэффициент распределения растворителя между жидкими
фазами монотектического состояния
 G^E – избыточная свободная энергия смешения
 H^E – избыточная энтальпия смешения
 S^E – избыточная энтропия смешения
 x_i – молярная доля i -го компонента
 w_i – массовая доля i -го компонента

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ИЗУЧЕНИЮ И ОПИСАНИЮ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ. ЯВЛЕНИЯ ВСАЛИВАНИЯ И ВЫСАЛИВАНИЯ

Глава 1

АНАЛИТИЧЕСКИЙ И ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОДЫ К ИЗУЧЕНИЮ И ОПИСАНИЮ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ СИСТЕМ

В последние десятилетия резко повысился спрос на уникальные материалы с заданными физико-химическими характеристиками. Фазовая диаграмма системы является основой современного материаловедения. Это тот инструмент, с помощью которого физико-химик может решить поставленные задачи с максимальным результатом. Поэтому интерес к изучению фазовых диаграмм многокомпонентных систем не ослабевает. Эта тенденция находит отражение в возрастании количества опубликованных научных статей и монографий по методам как экспериментального исследования, так и моделирования и расчета фазовых диаграмм для создания таких материалов [1–11].

С другой стороны, экологические проблемы химических производств заставляют вводить технологии, относящиеся к «зеленой» химии. Ярким примером тому служит интерес к изучению и применению нетрадиционных экстракционных систем без углеводородных растворителей [12] или же замене их ионными жидкостями [13]. Не только химики, но и специалисты ряда смежных специальностей (биотехнологи, металлурги и др.) стали активнее использовать фазовую диаграмму как инструмент в своих научных исследованиях. Например, в международном многотомном издании «Методы в биотехнологии» одиннадцатый том [14] полностью посвящен обзору применения различных двухжидкофазных систем в биотехнологических процессах (концентрирование и очистка аминокислот, белков, вирусов и т. д.) за последние 40 лет.

1.1. Аналитический подход

Началом современного этапа развития теории о гетерогенных равновесиях являются классические работы американского физико-химика Дж. У. Гиббса [15, 16], опубликованные в «Трудах Коннектикутской академии» в 1875–1878 гг. В них сформулированы основные термодинамические законы и правило фаз, даны понятия «фаза» и «компонент». Голландские ученые Я. Х. Вант-Гофф и И. Д. Ван-дер-Ваальс [17] высоко оценили фундаментальные работы Дж. У. Гиббса и начали применять их в своих исследованиях. Совместно с Ф. А. Скрейнемакерсом [18], Х. В. Б. Розебомом, Дж. Ван Лааром, Э. Бюхнером, А. Атенем они заложили прочные основы термодинамической теории гетерогенных равновесий. И. Д. Ван-дер-Ваальс и представители его научной школы были первыми, кто на основе уравнения состояния и законов термодинамики вывели фазовые диаграммы бинарных смесей. Их по праву считают основоположниками аналитического метода построения и изучения фазовых диаграмм, который в XX в. был выведен на новый качественный уровень благодаря усилиям известных ученых (И. Пригожин [19, 20], Л. Д. Ландау [21], Дж. М. Прауэри [7, 9, 22], С. И. Сандлер [23, 24], К. С. Питцер [4], А. В. Сторонкин [25, 26], Н. А. Смирнова [27], А. Г. Морачевский [28] и др.) и достижениям компьютерных наук.

В последние годы все чаще можно услышать мнение, что экспериментальное изучение фазовых диаграмм, порой весьма трудоемкое, вскоре практически полностью должно быть заменено компьютерными расчетами и моделированием. Так ли это? Попробуем разобраться.

Действительно за три последних десятилетия достигнуты немалые успехи в компьютерном моделировании фазовых диаграмм. На наш взгляд, наиболее значительное достижение приходится на подход, называемый CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) [6, 11]. Метод CALPHAD основывается на том, что фазовая диаграмма есть отражение термодинамических свойств системы. Таким образом, если известны термодинамические свойства, возможно рассчитать и построить фазовую диаграмму многокомпонентной системы. На практике проводят термодинамическое описание систем с меньшим числом компонентов, чтобы провести экстраполяционные расчеты для системы с большим числом компонентов.

Подход CALPHAD развивался с 60-х гг. XX в. медленно, пока в 1980-х гг. не появились компьютерные программы на основе термодинамических баз данных. Сейчас имеется несколько коммерческих программных продуктов (FactSage, MTDATA, PANDAT, Thermo-Calc,

NUCLEA/GEMINI и др.), которые используются при проведении научных исследований и на производстве. Применение этих программ позволяет существенно сократить временные и материальные затраты путем оптимизации экспериментальной работы в результате термодинамического прогнозирования фазового поведения многокомпонентных систем. Такой подход хорошо себя зарекомендовал в основном при расчете фазовых диаграмм многокомпонентных металлических систем.

В монографии «Свойства газов и жидкостей» [9] более четверти ее объема отведено восьмой главе «Газожидкофазные равновесия в многокомпонентных системах». В данной главе авторы подчеркивают, что уделяют столь много внимания этим фазовым состояниям, поскольку большинство промышленных химических процессов основывается на разделении сложных жидких многокомпонентных смесей с использованием дистилляции, абсорбции и экстракции. Разработка технологии таких процессов требует весьма точной оценки равновесных свойств жидких смесей, основанных на достоверных экспериментальных данных при различных параметрах состояния. Только при отсутствии таких данных авторы рекомендуют обращаться к расчетным методам.

В настоящее время наилучшие результаты получены при расчетах равновесия жидкость – пар в широкой области параметров состояния для двух-, трех- и четырехкомпонентных систем. При этом используют компьютерные программы, основанные на разных математических моделях, как относительно старых и простых (М. Маргулеса, Дж. Ван-Лаара), так и более современных и сложных – К. Вильсона, NRTL (*Non-Random Two Liquids*), UNIQUAC (*UNI*versal *QU*asi-Chemical) [9, 22, 24, 29]. Все эти методы основаны на уравнениях модели избыточной энергии Гиббса и соответствующих выражениях для коэффициентов активности компонентов в смесях. Во всех перечисленных моделях используются как простые однопараметрические, так и более сложные двух- и трехпараметрические уравнения в зависимости от типов взаимодействия в рассматриваемых системах. Для смесей неполярных жидкостей однопараметрические формы указанных моделей дают практически всегда такие же хорошие результаты, что и соответствующие уравнения с двумя и тремя параметрами. Тем не менее, если один или оба компонента системы полярны, то значительно лучшие результаты достигаются только при использовании двух или трех параметров, определенных по достаточному количеству хороших экспериментальных данных.

Следует также упомянуть о методах «групповых моделей», основанных на предположении об аддитивности вкладов различных хи-

мических групп в термодинамические свойства компонентов и смесей. Наибольшее распространение получила модель UNIFAC (*UNI*versal *F*unctional *A*ctivity *C*oefficient), основанная на модели UNIQUAC. Данный метод был предложен в 1975 г. А. Фреденслундом [30, 31] и развит Дж. М. Прауэницем [7, 9, 22, 32]; с его помощью можно рассчитать величины коэффициентов активности на основе концепции группового вклада. Предполагается, что взаимодействие между двумя молекулами является функцией взаимодействия между их химическими группами. Данные межгруппового взаимодействия получаются путем обработки экспериментальных данных для пар компонентов. Число функциональных групп ограничено. В результате развития метода UNIFAC в 80-х гг. XX в. появились UNIWAALS (*UNI*fac *van-der-WAALS* equation), уравнение С. С্কюлда-Йоргенсена [33], MHV-2 и дырочное уравнение, разработанное Н. А. Смирновой и А. И. Викторовым [27, 34]. Эти уравнения позволяют прогнозировать свойства широкого круга систем, если известны модельные параметры для сравнительно небольшого числа структурных фрагментов (групп), из которых состоят молекулы компонентов.

Хотя успехи расчетных методов для равновесия двух жидких фаз [9, 22, 27, 29] гораздо скромнее, чем для равновесия жидкость – газ, тем не менее термодинамические уравнения могут быть использованы для расчета составов равновесных жидких фаз в системах при наличии ограниченного числа экспериментальных данных. Экспериментальное определение составов двух сосуществующих жидких фаз в тройных системах при условиях, близких к стандартным, является относительно простой задачей. Поэтому справочная литература богата результатами таких исследований при температурах около 25 °С и давлениях, близких к атмосферному [9]. Однако с отклонением параметров состояния от указанных значений количество экспериментально полученных данных резко снижается.

Термодинамические критерии, указывающие на возможность расслоения гомогенной смеси независимо от числа компонентов, хорошо известны и рассмотрены, как правило, для бинарных систем во всех классических учебниках термодинамики. Подобный анализ может быть проведен для трех- и более компонентных систем, но требует привлечения более сложного математического аппарата. Однако в любом случае результат такого исследования показывает, есть или нет некоторый диапазон составов смесей, в котором существует расслоение. Нахождение самого диапазона составов расслаивающихся смесей требует более сложных расчетов.

Известно, что компьютерный расчет равновесия жидкость – жидкость в многокомпонентных системах – весьма сложная математическая задача, особенно при приближении области составов к окрестности критической точки [9]. Несмотря на то что термодинамика этого равновесия в принципе ясна, весьма трудно получить выражение для G^E , которое было бы достаточно точным и обеспечивало получение надежных результатов. Параметры равновесия жидкость – жидкость значительно более чувствительны к малым изменениям коэффициентов активности, чем в случае равновесия жидкость – пар, где коэффициенты активности играют второстепенную роль по сравнению с давлениями паров чистых компонентов. В равновесии жидкость – жидкость более значимы коэффициенты активности, а давления паров чистых компонентов не играют вообще никакой роли. Поэтому в расчетах равновесия жидкость – жидкость небольшие погрешности значений коэффициентов активности могут привести к серьезным ошибкам.

Для математического описания равновесия жидкость – жидкость [9, 22, 27, 29] в трехкомпонентных системах чаще всего применяют методы NRTL и UNIQUAC, гораздо реже трехпараметрическую форму уравнения К. Вильсона [9]. Независимо от того, какое уравнение используется, много внимания уделяют расчету исходных параметров по экспериментальным данным. Особенно удачно такие параметры рассчитываются по данным о взаимной растворимости компонентов в бинарных системах. Получить хорошие результаты для равновесия жидкость – жидкость в трех- и более компонентных системах очень трудно при использовании бинарных параметров, рассчитанных только из равновесия жидкость – пар. Для получения надежных результатов необходимо привлекать точные данные по растворимости компонентов в таких системах в широком диапазоне температур.

Успехи расчетных методов определения составов жидких фаз, находящихся в равновесии с твердыми фазами (жидкость – твердое, жидкость – твердое – твердое, жидкость – жидкость – твердое), еще скромнее [9, 29]. Лучше всего удастся рассчитать растворимость малополярных соединений в неполярных растворителях. Более значимые результаты достигнуты в прогнозировании и расчете диаграмм плавления [6, 11, 28, 29] и фазовых равновесий в водно-солевых системах на основе уравнения К. С. Питцера [35–38]. Для расчета растворимости при фиксированной температуре в тройных системах, содержащих воду и твердые вещества, используют различные модификации метода UNIQUAC (например, для систем вода – два углевода [39], вода – две аминокислоты [40]).

Таким образом, практически весь комплекс термодинамических расчетных методов базируется на надежных экспериментальных результатах (базах данных), в том числе данных по растворимости. Даже привлечение качественных начальных параметров не дает гарантии получения надежного результата, поскольку при использовании экстраполяций всегда есть риск выйти за границы применимости используемого метода расчета [9]. Поэтому возрастает ценность эксперимента – ведь это и есть критерий оценки правильности любой математической модели.

Введение солей в водно-органические системы и необходимость учета процессов сольватации, всаливания – высаливания, возможности возникновения двухжидкофазного и монотектического состояний приводят к значительному усложнению математической модели, особенно если речь идет о всей шкале концентраций. Еще в 80-х гг. XIX в. Д. И. Менделеев, характеризуя сложность явлений в растворах солей, писал: «... напрасно искать простоты, проходящей чрез всю шкалу растворения, ... напрасно будет искать функцию, выражающую всю сумму наблюдаемого» [41, с. 700]. Исследования последующих лет полностью подтвердили эту мысль. Единая количественная теория для всех типов растворов, особенно единая теория, охватывающая все области концентраций электролитных растворов, видимо, не может быть создана принципиально. Достаточно вспомнить, что для разбавленных растворов всегда говорят о влиянии ионов на структуру воды или водно-органического растворителя. В концентрированных растворах хорошо растворимых солей об этом говорить бессмысленно, поскольку молекулы воды и органического растворителя уже выступают здесь в роли растворенных веществ в ионной жидкости. Очевидно, что создание термодинамической модели в ее аналитической форме для всей области концентраций в системах со столь химически разными компонентами является делом весьма далекого будущего, равно как и предсказание фазового поведения таких систем с расчетом полных фазовых диаграмм.

1.2. Топологический подход

Наряду с аналитическим подходом к изучению диаграмм состояния систем исторически сложился второй – геометрический (топологический) подход, который на данный момент является единственным термодинамически оправданным методом построения, изучения и анализа сложных многокомпонентных систем с равновесиями жидких и твердых фаз. Несомненно, что Дж. У. Гиббса следует считать также основоположником геометрического метода. Серьезное развитие этого ме-

тогда положено трудами российского ученого Н. С. Курнакова [42–45] по топологии и метрике фазовой диаграммы, которые явились основой создания нового раздела общей химии – физико-химического анализа. Надо отдать должное его предшественникам и современникам – ученым М. В. Ломоносову, А. Л. Лавуазье, Дж. Дальтону, Т. Е. Ловицу, Д. И. Менделееву, В. Ф. Алексееву, Д. П. Коновалову, И. Ф. Шредеру, – которые внесли существенный вклад в формирование нового научного направления [46].

Фазовая диаграмма – это не только метод изображения и обобщения численных данных, но и самостоятельный инструмент изучения фазовых равновесий и взаимодействия компонентов системы. Геометрический анализ диаграммы позволяет установить число и границы существования фаз, не прибегая ни к выделению этих фаз, ни к их химическому анализу. Это обстоятельство дало основание для появления термина «геометрический метод», который рассматривается как метод, характерный для физико-химического анализа. Геометрический (топологический) метод Н. С. Курнакова нашел дальнейшее развитие в работах его учеников – В. П. Радищева, А. Г. Бергмана, Н. С. Домбровской, В. Я. Аносова, Ф. М. Перельман [47].

Фазовая диаграмма представляет собой геометрическую фигуру, состоящую из комплекса точек, линий, поверхностей, объемов и гиперобъемов. Поэтому многие свойства фазовых диаграмм обусловлены геометрическими свойствами этих комплексов (фигур). Н. С. Курнаков в своих теоретических работах [42–45], и особенно в разделе «Соединение и пространство» [42], проводит соответствие между понятиями качественной геометрии, или топологии, и закономерностями фазовой диаграммы.

Необходимо отметить, что в современной математике, в отличие от физико-химического анализа, в понятие «топология» вкладывается несколько иной смысловой оттенок, хотя общность понятий сохраняется. Топология (общая топология, геометрия непрерывности) – это раздел математики, занимающийся изучением свойств фигур (или пространств), которые сохраняются при непрерывных деформациях, таких как растяжение, сжатие или изгибание [48, 49]. Непрерывная деформация – это деформация фигуры, при которой не происходит разрывов (т. е. нарушения целостности фигуры) или склеиваний (т. е. отождествления ее точек). Такие геометрические свойства связаны с положением, а не с формой или размерами фигуры.

Н. С. Курнаков, сопоставляя диаграммы различных эвтектических систем, первым обратил внимание на удивительное единство в их

строении. Он ввел представление о топологии фазовых диаграмм как о наиболее общих чертах их строения, характеризующихся числом и относительным положением геометрических элементов диаграмм вне зависимости от размеров этих элементов [42]. Хотя применение геометрического термина «топология» к фазовым диаграммам имеет определенные особенности, Н. С. Курнаковым дано достаточно четкое определение понятия «топология фазовой диаграммы». Несмотря на это, среди физико-химиков до сих пор продолжаются дискуссии о том, что вкладывать в данное понятие и какие черты фазовой диаграммы следует считать топологическими [50, 51].

Получение топологической информации базируется на правиле фаз Дж. У. Гиббса [15, 16] и фундаментальных принципах физико-химического анализа, установленных Н. С. Курнаковым, – принципе непрерывности [42] и принципе соответствия [43]. Топологическая интерпретация правила фаз является важным этапом в познании и прогнозировании фазового поведения систем с различным числом компонентов [46]. Правило фаз – это строгое термодинамическое уравнение, выражающее для равновесной системы зависимость между числом варьируемых параметров, называемых степенями свободы (F), числом компонентов (k) и числом фаз (r). Когда на изолированную систему из внешних факторов влияют только температура (T) и давление (P), правило фаз записывается следующим образом:

$$F = k + 2 - r. \quad (1.1)$$

Для рассматриваемых двойных и тройных систем с равновесиями конденсированных фаз обычно принимают, что смеси компонентов находятся при постоянном давлении – атмосферном или равновесном давлении паров смеси. Поэтому правило фаз записывают так:

$$F = k + 1 - r. \quad (1.2)$$

И. Д. Ван-дер-Ваальс [17] показал, что в ряде случаев равновесие может осуществляться при одинаковом составе фаз, например, находящихся в критическом состоянии. Поэтому при подсчете числа степеней свободы учитывают и число уравнений (n), связывающих составы этих фаз:

$$F = k + 2 - r - n \quad (1.3)$$

или

$$F = k + 1 - r - n. \quad (1.4)$$

Неоценимую помощь для проверки правильности построения диаграммы состояния и ее анализа оказывают принципы непрерывности и соответствия, а также правило о соприкасающихся пространствах состояний. Принцип непрерывности гласит: «При непрерывном изменении состава системы (или других факторов равновесия) непрерывно изменяются ее свойства; кривые, отображающие эти взаимоотношения, тоже являются непрерывными» [42, с. 189]. Этот принцип соблюдается при условии, что не возникают новые фазы и не исчезают старые; если же число фаз изменяется, изменяются и свойства системы, как правило скачком.

Принцип соответствия в общем виде формулируется следующим образом: «Каждому комплексу фаз, находящихся в данной системе в равновесии, соответствует на диаграмме определенный геометрический образ» [47, с. 445]. Этот принцип является чисто геометрическим правилом, служащим для чтения физико-химических диаграмм [25]. Независимо от числа компонентов на всех диаграммах состояния систем точки соответствуют невариантным, линии – моновариантным, поверхности – дивариантным, объемы – тривариантным состояниям. Следствием этого является общее положение, называемое правилом о соприкасающихся пространствах состояний: «Пространства состояний, разделенные в диаграмме геометрическими элементами с числом измерения на единицу меньшим, отличаются одно от другого на одну фазу» [47, с. 445]. Исключение представляет случай, когда разделяющий элемент отвечает невариантному состоянию; в данном случае по обе стороны от разделяющего элемента находятся пространства с одинаковым числом фаз. Правило о соприкасающихся пространствах состояний широко используют для проверки построенных диаграмм состояния, а также их изотермических, изобарических и изоконцентрических разрезов.

Я. Г. Горощенко [52] предложил третий основной принцип физико-химического анализа – принцип совместимости. Его сущность формулируется в виде следующих постулатов: любой набор компонентов, независимо от их числа и физико-химических свойств, может составить физико-химическую систему; не бывает компонентов, не совместимых в одной физико-химической системе; не бывает запрещенных комбинаций для составления из них физико-химических систем; из принципа совместимости вытекает, что диаграмма состояния любой общей системы содержит все элементы диаграмм состояния «частных» систем, из которых она составлена, в форме трансляций в область состава

общей системы; в общей системе элементы трансляции диаграмм состояния «частных» систем совмещаются с образами, возникшими как отражение процессов, протекающих с участием всех компонентов системы. На наш взгляд, принцип совместимости не имеет самостоятельного значения, поскольку последние положения следуют и из принципа непрерывности.

Значительный вклад в развитие топологического метода изучения фазовых диаграмм многокомпонентных систем внес Ф. А. Скрейнемаркерс [18]. Исследуя зависимости взаиморасположения и направления хода моновариантных лучей, исходящих из неинвариантной точки, и дивариантных полей от состава равновесных фаз и вида фазовых реакций, он вывел ряд правил, которым подчиняются элементы P - T -диаграмм. Эти правила позволяют строить фазовые диаграммы по нескольким неинвариантным точкам, а также проверять и интерпретировать экспериментальные данные.

Обширный обзор двойных и тройных систем с равновесиями жидких фаз (собрано более 900 работ) представлен в книге А. Фрэнсиса [53], где основное внимание уделяется рассмотрению топологии фазовых диаграмм этих систем. Автор делает попытку классифицировать тройные системы по типам фазовых равновесий и структуре фазовых диаграмм.

Топологический подход в современной физической химии гетерогенных равновесий получил наибольшее распространение и развитие в трудах отечественных исследователей К. И. Мочалова [54], Р. В. Мерцлина и Н. И. Никурашиной [55–59], И. Л. Крупаткина [60], Л. С. Палатника и А. И. Ландау [61], Е. Ф. Журавлева [62], В. И. Михеевой [63], А. В. Николаева и И. И. Яковлева [64], Я. Г. Горощенко [52], В. М. Валяшко [46], К. А. Халдояниди [65], А. С. Трунина [66], В. П. Сазонова [67], К. К. Ильина и Д. Г. Черкасова [68–75], В. П. Данилова и соавт. [76–78], И. К. Гаркушина и соавт. [79, 80], И. М. Кондратюка [81], О. С. Кудряшовой и соавт. [82], С. А. Мазунина [83, 84] и др.

Разработанный Н. С. Курнаковым топологический подход получил наибольшее развитие при исследовании водно-солевых систем [77]. Эти работы выполняются на протяжении последних 70 лет его учениками и последователями в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН и ряде других научно-исследовательских организаций. Исследования посвящены изучению фазовых диаграмм водно-солевых систем, включающих природные соли и моделирующих природные процессы солеобразования. Полученные результаты нашли отражение в работах известных физико-химиков – И. Н. Лепешкова

[85], М. И. Равича [86], А. Б. Здановского [87], В. М. Валяшко [46], В. П. Данилова, В. Т. Орловой и соавт. [76]. Достигнуты значительные успехи в исследовании водно-солевых систем при высоких температурах и давлениях, оптимизации химических процессов, утилизации солосодержащих отходов и определении составов смесей с практически ценными свойствами [77].

В монографии В. М. Валяшко [46] представлены подробный материал и обширная библиография работ по растворимости, упругости пара и явлению расслаивания в двойных и тройных водно-солевых системах в широком интервале температур. Автор рассматривает основные типы фазовых диаграмм таких систем и некоторые особенности их строения. Большое внимание в монографии уделяется анализу пространственных P – T – x -схем полных фазовых диаграмм двойных систем и их проекций на координатные плоскости, а также рассмотрению P – T -проекций полных фазовых диаграмм тройных систем и их концентрационных диаграмм в сравнении с экспериментальными данными. Обсуждаются некоторые закономерности поведения различных гетерогенных состояний, которые определяют общность форм и строения их геометрических образов, являющихся элементами полных фазовых диаграмм.

В Пермском государственном университете топологический подход сочетают с эффективным методом изучения водно-солевых систем – методом сечений Р. В. Мерцлина [56]. Его ученики и последователи С. Ф. Кудряшов [88], О. С. Кудряшова [82], С. А. Мазунин [83, 84] и др. достигли наибольших успехов в разработке теоретических основ круговых изогидрических процессов обменного разложения солей в многокомпонентных водно-солевых системах. На основе этих исследований разработаны новые экономически эффективные технологические процессы получения ценных химических продуктов, например нитрата и дихромата калия.

На протяжении ряда лет топологический подход к изучению диаграмм плавкости многокомпонентных многофазных систем разного назначения широко применяется в исследованиях сотрудников научной школы, возглавляемой И. К. Гаркушиным [79, 80] в Самарском государственном техническом университете. Расплавы смесей компонентов изучаемых ими систем из галогенидов, молибдатов и вольфраматов щелочных и щелочноземельных металлов находят применение в качестве электролитов для топливных элементов, термических и электролитических ванн, теплоносителей, флюсов, теплоаккумулирующих композиций. Разработана методология исследования указанных систем, на-

правленная на оптимизацию эксперимента и прогнозирование составов смесей с заранее заданными физико-химическими свойствами.

Работы [63, 65] посвящены применению метода физико-химического анализа для решения актуальных вопросов современной неорганической химии – разработки новых методов синтеза неорганических соединений на основе равновесных и неравновесных реакций. В них рассмотрены возможности приложения равновесных фазовых диаграмм двойных, тройных и четверных систем для теоретического обоснования синтеза новых соединений. В монографии [64] описаны равновесия двойных, тройных и многокомпонентных расслаивающихся систем, используемых в экстракции; проведен термодинамический анализ этих систем, показаны особенности метрики диаграмм, позволяющие установить состав сольватов в органической фазе.

Вопросы топологии и развития рациональных методов изучения многокомпонентных солевых систем нашли отражение в работе [66]. Автор анализирует топологический метод Н. С. Курнакова с позиций информационных уровней и предлагает разработанную им с сотрудниками комплексную методологию изучения этих систем, которая позволяет оптимизировать процесс их экспериментального исследования для разработки композиций с регламентированными свойствами. В работах [61, 67] предприняты попытки разработки общей тополого-аналитической теории многокомпонентных систем с разным числом сосуществующих фаз, которые следует признать рациональными, поскольку выведенные авторами аналитические зависимости позволяют оценить термодинамическую согласованность экспериментальных данных о гетерогенных равновесиях разного типа.

В этом ряду работ заметное место занимают исследования саратовской школы физико-химического анализа многокомпонентных систем, заложенной трудами Р. В. Мерцлина. Ученые этой научной школы широко применяют геометрический (топологический) метод для изучения фазовых диаграмм тройных и четверных систем при постоянном давлении со следующими равновесиями конденсированных фаз: две жидкие фазы [58, 59, 68, 72, 89–91], две жидкие и одна твердая фаза [58, 59, 68, 72, 91–96], одна жидкая и одна или две твердые фазы [95, 97], три жидкие фазы [58, 59, 68, 91, 93, 98–100], три жидкие и одна твердая фаза [68, 91, 93], две жидкие и две твердые фазы [59, 92], четыре жидкие фазы [59]. При этом топологию фазовой диаграммы они увязывают со взаимодействием компонентов системы, используя известную концепцию Р. В. Мерцлина [55, 56] о преобладающем взаимодействии компонентов.

Анализ и сравнение фазовых диаграмм разных по химическому составу систем позволяют объединить системы с одинаковым набором гетерогенных равновесий в один тип систем, имеющих одну и ту же топологическую схему диаграммы состояния. В результате этого удастся обобщить и систематизировать огромный экспериментальный материал по фазовым равновесиям в виде ограниченного числа топологических схем полных и частных (изобарические и изотермические разрезы) фазовых диаграмм.

1.3. Вывод схем фазовых диаграмм топологическими методами

В настоящее время вывод схем фазовых диаграмм осуществляется либо путем экспериментального исследования систем и обнаружения новых вариантов фазовых состояний, либо расчетными методами с использованием различных уравнений состояния и модельных подходов. В любом случае получают набор дискретных диаграмм, в котором должна существовать определенная последовательность и взаимосвязь. К сожалению, классический путь от физической модели молекулярных взаимодействий к единому уравнению состояния и набору фазовых диаграмм пока не реализован для систем с равновесиями газовых, жидких и твердых фаз. В работе [46] отмечается, что основная трудность последовательного теоретического расчета уравнения состояния вещества методами молекулярной физики связана с необходимостью корректного учета сложного по структуре межчастичного взаимодействия в квантовомеханической задаче многих тел при любых значениях констант связи. Особые сложности возникают при теоретическом описании поведения жидкостей, характеризующихся отсутствием дальнего порядка при сильном межчастичном взаимодействии.

Тем не менее для решения ряда практических задач необходимо объяснять и прогнозировать фазовое поведение многокомпонентных смесей с наличием всех возможных фазовых состояний вещества. В этом случае используют топологические методы вывода схем фазовых диаграмм систем разного типа.

В работах Я. Г. Горощенко [52, 101] описан так называемый метод трансляции для вывода общих типов диаграмм состояния систем с любым числом компонентов, состав которых изображается фигурами в трехмерном пространстве. Согласно этому методу, основанному на принципе совместимости [52], образы, существующие на физико-химических диаграммах «частных» (k -компонентных) систем, при переходе к общим $/(k + 1)$ -компонентным/ системам простираются в об-

ласть общего состава путем геометрической трансляции. При трансляции пространственная размерность геометрического образа увеличивается на единицу; например, точка на диаграмме двойной системы транслируется в область тройных смесей в виде линии, линия – в виде поверхности, поверхность – в виде объема.

Для построения диаграмм состояния методом трансляции необходимо определить форму образа (линия, поверхность), в виде которого свойство транслируется в общую систему, и взаимное расположение этих образов на диаграмме общей системы. Основные принципы физико-химического анализа допускают трансляцию свойств в виде кривых и поверхностей всевозможных форм. На построенных методом трансляции диаграммах состояния общих систем будут отсутствовать только образы, отвечающие существованию соединений, свойственных общим системам. Например, соединения из трех компонентов существуют только в тройной системе и не образуются в двойных составляющих системах. Это следует учитывать при выводе возможных типов диаграмм тройных систем, внося соответствующие корректировки. Метод трансляции широко применяется многими исследователями для вывода новых схем фазовых диаграмм. Однако, как резонно отмечает В. М. Валяшко [46], в этом методе не заложены закономерности изменения форм транслируемых образов (линий, поверхностей) и возможности взаимодействия различных образов между собой, что, в сущности, и определяет многообразие физико-химических диаграмм.

Этих недостатков лишен другой метод – топологической трансформации фазовых диаграмм. Своеобразие этого метода вывода схем фазовых диаграмм состоит в том, что все разновидности диаграмм рассматриваются как фрагменты их топологической трансформации. Под топологической трансформацией фазовых диаграмм понимают изменение числа и взаиморасположения геометрических элементов диаграмм.

Метод топологической трансформации наиболее полно изложен в работе [46]. Автор отмечает две важные особенности этого метода: во-первых, при трансформации геометрических образов исчезает опасность пропуска неизвестного варианта схемы фазовой диаграммы; во-вторых, появляется критерий завершенности новых вариантов фазовых диаграмм. Если в процессе топологической трансформации возникают топологические схемы, эквивалентные уже пройденным вариантам, то, следовательно, процесс трансформации замкнут и получено исчерпывающее описание возможных разновидностей фазовых диаграмм. Знание возможных вариантов фазового поведения смесей не только облегчает

труд экспериментатора, но и упрощает использование расчетных методов и компьютерного моделирования диаграмм на основе ограниченно-го числа экспериментальных данных [3].

Основное положение метода топологической трансформации заключается в том, что трансформация диаграмм осуществляется через граничные варианты, соответствующие моменту соприкосновения трансформируемых элементов. Выбор трансформируемых элементов и выяснение механизма трансформации осуществляют, обобщая результаты анализа экспериментальных данных по фазовым диаграммам реальных систем и исследуя последовательность основных типов диаграмм состояния.

Фазовые диаграммы являются геометрической формой записи уравнения состояния. Исследование аналитического выражения уравнения состояния заключается в последовательной вариации численных значений его параметров. В случае геометрической записи в виде фазовых диаграмм исследование сводится к поиску всего многообразия их вариантов. Этот поиск может осуществляться путем последовательного изменения числа, расположения и формы отдельных элементов известного (экспериментально подтвержденного) типа фазовой диаграммы с изменением одного или обоих параметров состояния системы (T и P), что приводит к закономерному изменению топологии диаграммы. Разумеется, что при этом исследователь накладывает определенные ограничения на характер фазовых отношений, например: отсутствие полиморфных превращений и твердых растворов, все области расслаивания характеризуются ВКТР или НКТР и т. д.

В результате получают набор трансформируемых одна в другую топологических схем, включающий как известные, так и новые типы частных или полных фазовых диаграмм. Этот набор топологических типов диаграмм, расположенных в определенной последовательности, представляет собой схему топологической трансформации фазовых диаграмм, т. е. систематику их основных типов [46]. Конечно, получаемые сведения имеют качественный характер, но для описания многофазных равновесий с участием разных фазовых состояний вещества в реальных многокомпонентных системах этот путь представляется весьма актуальным.

Безусловно, топологическая трансформация фазовых диаграмм является отражением изменений межчастичных взаимодействий компонентов системы с изменением параметров состояния. Для выяснения связей между изменением молекулярных свойств системы и направлением топологической трансформации фазовых диаграмм в последнее

время исследуют ряд систем с близкими, но меняющимися по определенному закону характеристиками при одном или обоих заданных параметрах состояния. Примерами таких рядов являются системы со всеми постоянными и одним изменяющимся компонентом, которым могут быть члены гомологического ряда веществ [46, 91, 102, 103], вещества, образованные элементами одной подгруппы периодической системы [46, 68, 72, 80, 81, 92, 97, 104], и др.

В. М. Валяшко [46] разработал вариант метода топологической трансформации для вывода полных фазовых диаграмм тройных систем

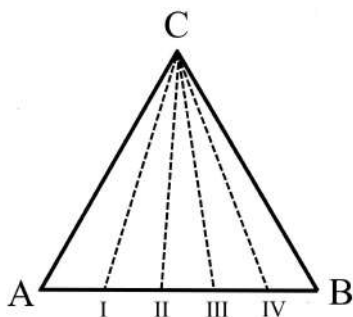


Рис. 1.1. Положение сечений I, II, III, IV на треугольнике состава тройной системы ABC

и назвал его методом псевдобинарных сечений. Этот метод заключается в следующем. На треугольнике состава тройной системы ABC (рис. 1.1) из одной вершины (например, C) проводят секущие до пересечения с противоположной стороной AB. Полученные сечения I, II, III, IV представляют собой ряд псевдобинарных систем с одним общим компонентом C, а вторым – переменным, представляющим собой смесь компонентов A и B с различным соотношением их концентраций. Крайними членами этого ряда являются две пограничные бинарные системы AC и BC, фазовые диаграммы которых известны. Задача состоит в определении строения фазовых диаграмм для промежуточных членов этого ряда, т. е. псевдобинарных систем.

Крайними членами этого ряда являются две пограничные бинарные системы AC и BC, фазовые диаграммы которых известны. Задача состоит в определении строения фазовых диаграмм для промежуточных членов этого ряда, т. е. псевдобинарных систем.

Эта задача решается с использованием известной систематики основных типов фазовых диаграмм двойных систем [46]. Так как эта систематика включает все возможные трансформации одной диаграммы в другую, совокупность вариантов диаграмм, проходимых при движении по схемам систематики от фазовой диаграммы одной пограничной системы к диаграмме второй пограничной системы, определит набор и последовательность фазовых диаграмм, возможных в псевдобинарных системах, причем в этот набор включаются и граничные варианты диаграмм, которые в случае тройных систем являются физически реальными сечениями, проходящими через неинвариантные точки. Таким образом, граничные варианты фазовых диаграмм играют особую роль в построении диаграмм тройных систем, позволяя предсказывать трехкомпонентные неинвариантные равновесия. Моновариантные

кривые тройной системы получаются при последовательном объединении одноименных невариантных точек в наборе фазовых диаграмм бинарных (псевдобинарных) систем. Соответственно, объединение моновариантных кривых в пограничных и псевдобинарных системах даст дивариантные поверхности тройной системы. Известно, что P - T - x -диаграмма состояния трехкомпонентной системы может быть построена в четырехмерном пространстве. Поэтому для графического изображения фазовых диаграмм тройных систем используются либо проекции моновариантных равновесий на P - T -, T - x -, P - x -плоскости или на треугольник состава, либо различные разрезы четырехмерной фигуры при постоянных температуре, давлении или соотношении концентраций компонентов.

Предложенный В. М. Валяшко метод вывода полных фазовых диаграмм тройных систем позволяет предсказывать вид и последовательность осуществления новых фазовых равновесий только в том случае, если они возникают при взаимодействии равновесий (стабильных и метастабильных), существующих в пограничных двойных системах. Используя этот метод, автор вывел ряд новых типов полных фазовых диаграмм тройных систем, состоящих из компонентов разной летучести [46]. Согласие результатов теоретических построений с экспериментом и выводами других исследователей свидетельствует о работоспособности данного метода и подтверждает справедливость положенных в его основу теоретических представлений. Однако до сих пор не решена задача исчерпывающего описания возможных типов полных фазовых диаграмм тройных систем из-за обилия их вариантов, поэтому не создана общая схема топологической трансформации их фазовых диаграмм, которая позволила бы перейти к выводу фазовых диаграмм четверных систем.

Трех- и четырехкомпонентные системы с равновесиями конденсированных фаз находят широкое применение в области жидкостной экстракции [12–14, 29, 105, 106], для синтеза новых соединений [63, 65], в качестве электролитных композиций для химических источников тока [107]. Во всех случаях встает проблема подбора оптимального состава многокомпонентной смеси, находящейся в требуемом фазовом состоянии при определенной температуре или в необходимом интервале температур. Для выбора условий разделения многокомпонентных систем нужно знать не только изотермические фазовые диаграммы, но и их трансформацию с изменением температуры. Здесь неоценимую помощь могут оказать схемы топологической трансформации концентрационных фазовых диаграмм (диаграмм состава) тройных и четвер-

ных систем разного типа с изменением температуры (при постоянном давлении). Поэтому вопросы топологической трансформации фазовых диаграмм систем с различным числом компонентов, как справедливо отмечают авторы работ [46, 65, 68, 69, 72], вызывают большой теоретический и практический интерес, тем более что им не уделяется должного внимания в учебной и научной литературе.

Глава 2

ВСАЛИВАЮЩЕЕ И ВЫСАЛИВАЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ СОЛЕЙ НА ДВОЙНЫЕ ЖИДКОСТНЫЕ СИСТЕМЫ

2.1. Типы диаграмм расслаивания двойных жидкостных систем

Двойные жидкостные системы с равновесием двух жидких фаз входят как составляющие в многокомпонентные системы, которые, как отмечалось, находят широкое применение в экстракционных процессах. В работах [46, 64, 68, 72, 91, 108] авторы пришли к выводу о ведущей роли жидкой фазы при образовании тех или иных фазовых состояний в трех- и четырехкомпонентных системах. Поэтому следует обсудить особенности взаимодействия компонентов и фазового поведения двойных жидкостных систем при изменении параметров состояния.

В случае ограниченной взаимной растворимости компонентов в жидком состоянии в двухкомпонентной системе осуществляется равновесие двух жидких фаз. Явление образования двух жидких фаз носит название «расслаивание», или «расслоение». Простейшим примером могут служить системы, составленные из двух взаимно ограниченно растворимых жидкостей. Эти системы состоят из двух фаз – насыщенного раствора второго компонента в первом и насыщенного раствора первого компонента во втором. При изменении температуры и постоянном давлении составы фаз могут сближаться и в некоторой точке К при некоторой температуре T_K они становятся идентичными. Точка К кривой растворимости (бинодальной кривой) на T - x -диаграмме соответствует смеси, характеризующейся равенством составов равновесных фаз, и называется критической точкой. Температура, соответствующая смеси критического состава, называется критической температурой растворения.

Типы диаграмм расслаивания двойных жидкостных систем в T - x -координатах при постоянном давлении изображены на рис. 2.1 [46, 64, 105, 109]. Если бинодальная кривая системы проходит через максимум, критическая температура называется верхней критической тем-

пературой растворения (ВКТР, см. рис. 2.1, *а*), т. е. это самая высокая температура, при которой еще сосуществуют две жидкие фазы. Расслаивание с образованием двух жидких фаз с ВКТР наблюдается очень часто. Впервые оно было обнаружено В. Ф. Алексеевым [110] в системе вода – фенол в 1877 г.; выше 68 °С обе жидкости смешиваются неограниченно. В большинстве случаев в системах такого типа не образуется соединений, а расслаивание происходит вследствие того, что взаимодействие между молекулами одного сорта сильнее, чем между молекулами разного сорта. С повышением температуры взаимная растворимость жидкостей увеличивается из-за усиления теплового движения молекул и при достижении определенной температуры раствор становится гомогенным.

Системы с ВКТР составляют подавляющую часть общего числа систем, имеющих критическую температуру растворения. В настоящее время известно свыше 6000 таких систем для пар ароматических и алифатических углеводородов с различными карбокси-, гидрокси-, amino-, нитропроизводными, оксидом серы (IV), аммиаком, а также для ацетонитрила и нитрометана со спиртами, простыми и сложными эфирами. Много расслаивающихся систем с ВКТР образуют расплавы металлов, расплавы солей и металлов, щелочные металлы и аммиак в жидком состоянии, расплавы солей, углеводороды с серой и фосфором, неорганические соли с органическими веществами и т. д. Ссылки на эти работы приведены в монографиях [53, 64], значения ВКТР – в справочнике [111].

Если бинодальная кривая системы проходит через минимум, критическая температура называется нижней критической температурой растворения (НКТР, см. рис. 2.1, *б*). НКТР – это самая низкая температура, при которой еще сосуществуют две жидкие фазы. Ниже этой температуры в системе осуществляется гомогенное жидкое состояние для смесей всех составов. Таким образом, растворимость компонентов увеличивается с понижением температуры. Впервые НКТР была обнаружена Ф. Гуттри [112] в системе вода – диэтиламин в 1884 г. Системы с НКТР с самого начала их обнаружения считались редкостью [113, 114]; к настоящему времени известно более 100 таких систем [64, 111].

Одной из отличительных черт T - x -диаграмм систем с НКТР является асимметричность поля расслоения. На диаграмме растворимости оно обычно значительно смещено от концентрации 0.5 мольных долей в сторону компонента, способного к сильной ассоциации. Впервые

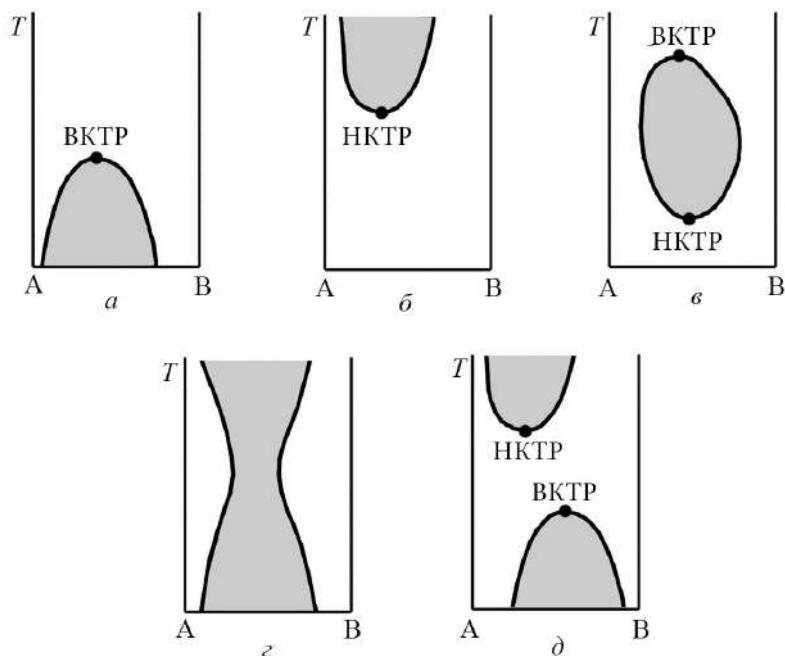


Рис. 2.1. Типы диаграмм расслаивания двойных жидкостных систем в T - x -координатах при постоянном давлении [64]

уменьшение взаимной растворимости жидкостей с повышением температуры объяснил В. Ф. Алексеев [115], который провел аналогию с растворимостью сульфата натрия в воде. Он предположил, что в системах образуются гидраты, которые с повышением температуры разрушаются, вызывая обратный температурный ход растворимости. Впоследствии эта точка зрения была принята рядом авторов [114, 116–118]. В результате исследования вязкости растворов в ряде систем ниже НКТР Р. В. Мерцлин [119] и В. Ф. Журавлев [118] предположили образование иррациональных соединений, так как максимум на кривых состав – вязкость смещался в зависимости от температуры. Е. Ф. Журавлев [118] категорически заявлял, что двойные расслаивающиеся системы с НКТР – это системы с химическим взаимодействием.

Авторы [64] разделили все системы с НКТР на две группы. К первой группе они отнесли системы, в которых одним из компонентов является вода, глицерин, спирт и т. д., а вторым – амины, производные пиридина и пиперидина, эфиры и т. д., т. е. вещества, молекулы которых способны образовывать между собой прочную водородную связь. Это

привело многих авторов к мысли о том, что водородная связь играет существенную роль в двойных системах с НКТР [120, 121]. Во вторую группу были включены системы, в которых компоненты сильно различаются по размерам молекул и критическим температурам равновесия жидкость – пар. К ним относятся и системы, содержащие полимеры. В таких системах НКТР близка к критической температуре низкокипящего компонента, в то время как другой компонент при этой температуре является либо твердым веществом, либо жидкостью [122].

Большие положительные отклонения от идеальности, вызывающие расслоение с НКТР, обусловлены в основном значительными отрицательными отклонениями энтропии смешения растворов [123]. Это, в свою очередь, свидетельствует о большой роли структурных особенностей растворов в явлении расслаивания с НКТР. В последнее время появление НКТР в двойных системах с расслоением связывают с образованием клатратных соединений или соединений включения. Из общего числа систем с НКТР наибольшее их количество приходится на системы, где одним из компонентов является вода. Авторы [123] пришли к выводу, что расслаивание с НКТР в этих системах обусловлено распадом клатратоподобных структур в жидкой фазе с ростом температуры. Образование же клатратных соединений в кристаллическом состоянии не обязательно. Эта концепция устраняет ряд трудностей при объяснении особенностей систем с НКТР: сильная асимметрия в расположении области расслоения по отношению к исходным компонентам на T - x -диаграмме и большие отрицательные значения энтропии смешения. Кроме того, становится понятной и роль водородной связи, которая сводится в основном к построению водного клатратного каркаса, в пустоты которого включаются молекулы неэлектролита.

А. В. Николаев и И. И. Яковлев [64] считают, что взаимодействия компонентов в системах с НКТР могут иметь различную природу: либо это обычные химические взаимодействия, либо взаимодействия, обусловленные структурными перестройками. Подавляющее число известных примеров расслаивания с НКТР обусловлено, на их взгляд, именно структурными факторами: 1) расслаивание вследствие разрушения клатратных структур; 2) расслаивание вследствие большого различия молекулярных масс компонентов и, соответственно, критических температур жидкость – пар; 3) расслаивание в результате разрушения жидкокристаллического состояния.

Кроме систем с ВКТР и НКТР существуют системы с замкнутой бинодальной кривой (см. рис. 2.1, в). Они характеризуются одновременным наличием верхней и нижней критических температур растворения.

К настоящему времени известно около 40 таких систем. Классическим примером системы с замкнутой бинодальной кривой является система вода – никотин, исследованная Ц. С. Гудсоном [116]. В системе вода – коллидин [124] имеется расслоение с НКТР и сильно выражена тенденция к образованию расслоения с ВКТР. На основе этих данных В. Ротмунд [124] и Дж. Тиммерманс [113] предположили, что замкнутая форма бинодальной кривой является типичной для расслаивающихся систем. Это предположение вошло в некоторые монографии по гетерогенным равновесиям [125].

В системах с замкнутой бинодальной кривой обычно одним из компонентов является вода, а другим – эфиры, амины, пиридиновые производные. При взаимодействии этих компонентов, как правило, образуется межмолекулярная водородная связь, т. е. эти системы способны к ассоциации. Наличие нижней и верхней критических температур растворения объясняется конкуренцией сил водородной связи и Ван-дер-Ваальса, между которыми существует чувствительное равновесие [64]. При температурах ниже НКТР, когда тепловое движение молекул невелико, основную роль при взаимодействии частиц играют водородные связи, которые способствуют взаимному растворению жидкостей. При повышении температуры интенсивность теплового движения молекул возрастает, часть водородных связей разрушается, что в конце концов приводит к расслоению раствора на две жидкие фазы. С дальнейшим повышением температуры тепловое движение молекул усиливается, что сопровождается увеличением взаимной растворимости компонентов и образованием ВКТР.

Интерес к исследованию двойных систем с замкнутой бинодальной кривой не ослабевает и в настоящее время. В работе [126] приводится единое уравнение, количественно описывающее эволюцию любых фазовых диаграмм расслаивания с двумя критическими точками. Авторы [127] предложили термодинамическое уравнение, удовлетворительно описывающее замкнутые кривые растворимости на T - x -диаграммах двойных жидкостных систем при постоянном давлении. Адекватность уравнения подтверждена согласованностью расчетных и экспериментальных данных при атмосферном и более высоких давлениях.

Редко встречаются двойные расслаивающиеся системы с максимумом растворимости на T - x -диаграммах (см. рис. 2.1, ε). К ним относятся системы: сера – m -ксилол, сера – n -ксилол, вода – вторичный бутиловый спирт [64]. Также известны двойные системы с двумя областями расслаивания, заканчивающимися ВКТР и НКТР (см. рис. 2.1, δ). При-

мерами систем такого вида являются сера – бензол, сера – толуол, сера – трифенилметан и полиизобутен – бензол [64].

Кроме схем, изображенных на рис. 2.1, возможны диаграммы растворимости промежуточного типа, на которых отсутствует верхняя или нижняя критическая точка. В этом случае двойная расслаивающаяся система может иметь тенденцию к образованию ВКТР или НКТР, которые не достигаются по причине либо кипения смесей (ВКТР), либо их кристаллизации (НКТР) [64].

Рассмотренная классификация двойных расслаивающихся систем достаточно часто упоминается в учебной и научной литературе. Очевидно, что приведенные фазовые T - x -диаграммы (см. рис. 2.1) являются изобарическими разрезами P - T - x -диаграмм состояния этих систем. Схематический рисунок областей расслаивания в пространстве P - T - x -координат, полученный путем обобщения экспериментальных данных, представлен Г. М. Шнайдером [128]. Автор приходит к выводу, что многообразие форм области расслаивания в T - x -координатах (рис. 2.1) связано не с особенностями самого объема двух жидких фаз в P - T - x -диаграмме, а с разнообразием возможных разрезов этой объемной фигуры. В самом общем виде область двух жидких фаз в P - T - x -координатах может быть представлена в виде объемной фигуры, образованной двумя поверхностями составов сосуществующих жидких фаз, которые «сшиваются» по замкнутой критической кривой. Такой вид области расслаивания не противоречит имеющимся экспериментальным данным и согласуется с теоретическим выводом И. Д. Ван-дер-Ваальса [17] о замкнутой форме критической кривой, проходящей по поверхности объема двух жидких фаз. Однако, как отмечает В. М. Валяшко [46], кажется парадоксальным, что ни в одной из экспериментально исследованных систем не обнаружено области расслаивания с полностью замкнутой критической кривой. Есть только экспериментальные подтверждения того, что бинодальная кривая двойных жидкостных систем с ВКТ или с НКТ (при атмосферном давлении) может принимать замкнутый вид с повышением давления. Например, при нормальном давлении в системе вода – метилэтилкетон бинодальная кривая имеет ВКТР при 151.8 °C [111], а при давлении в 150 атм она становится замкнутой с НКТР при 6 °C и ВКТР при 133 °C [129].

При анализе экспериментальных данных, полученных выше 20 °C, необходимо учитывать возникающее давление паров смесей и рассматривать равновесия с газовой фазой. Классификация и анализ фазовых диаграмм газовой-жидких смесей представлены в [46]. Начиная с работ школы Ван-дер-Ваальса исследователи классифицировали фазовые

диаграммы газовой-жидких систем, используя их P - T -проекции, по количеству и форме моновариантных кривых. Сейчас наиболее популярна классификация, предложенная Р. Л. Скоттом и П. Г. Кониненбургом [130].

Взаимодействия компонентов в двойных жидкостных системах, состоящих из неэлектролитов, могут быть охарактеризованы избыточными термодинамическими функциями смешения [20, 27, 131]. Избыточной термодинамической функцией, обозначаемой верхним индексом E , называют разность между термодинамической функцией смешения, обозначаемой верхним индексом M , для реального раствора и значением этой функции для идеального раствора при тех же T и P . Избыточная свободная энергия смешения G^E для двухкомпонентного раствора определяется уравнением [20]

$$G^E = G^M - G_{id}^M = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2), \quad (2.1)$$

где G^M и G_{id}^M – свободные энергии смешения соответственно реального и идеального растворов, x_1 и x_2 – молярные доли первого и второго компонентов, γ_1 и γ_2 – их коэффициенты активности, R – универсальная газовая постоянная.

G^E характеризует, по существу, степень необратимости процесса образования смесей. Так как G^M и G_{id}^M всегда отрицательны, то при $G^E < 0$ степень необратимости оказывается большей, чем в идеальных системах, и тем больше, чем больше величина G^E по абсолютному значению. Это проявляется обычно в случае сильного взаимного притяжения разнородных молекул в растворе (сольватация, образование водородной связи, образование химического соединения). При отрицательных значениях G^E принято говорить об отрицательных отклонениях от идеальности.

В обратном случае, т. е. при $G^E > 0$, степень необратимости уменьшается $|G^M| < |G_{id}^M|$, причем тем больше, чем больше G^E . При положительных значениях G^E принято говорить о положительных отклонениях от идеальности. Уменьшение необратимости, т. е. увеличение обратимости, и соответствует нарастанию в системе того свойства, которое иногда характеризуют как тенденцию к расслоению. При больших положительных значениях G^E , приближающихся к G_{id}^M , подходят к ограниченной взаимной растворимости компонентов. Очевидно, что когда при этом достигается $|G^E| > |G_{id}^M|$, т. е. когда $G^M > 0$, то смесь должна необратимо расслаиваться.

Избыточная свободная энергия смешения связана с избыточными энтальпией H^E и энтропией S^E смешения следующим соотношением [20]:

$$G^E = H^E - TS^E. \quad (2.2)$$

Из него ясно, что большие положительные значения G^E , при которых наблюдается расслоение, обусловлены либо положительной избыточной энтальпией смешения, либо отрицательной избыточной энтропией.

В монографии [131] приведены типы диаграмм X^E ($X = G^E, H^E, TS^E$)– x для двойных жидкостных систем с положительными отклонениями от идеальности ($G^E > 0$). Для систем с ВКТР отклонение от идеальности определяется главным образом энтальпийным вкладом $H^E > 0$; менее значительный энтропийный вклад в G^E может иметь разный знак ($TS^E > 0$ или $TS^E < 0$). Как указывалось ранее, к системам с ВКТР относятся в основном неводные системы. Существует также группа водных систем с положительными отклонениями от идеальности, для которых характерно следующее сочетание избыточных величин: $G^E, H^E > 0, H^E > T|S^E|$ (рис. 2.2, а). Ясно, что подобное сочетание является необходимым условием появления ВКТР. Однако число таких водных систем относительно невелико. Наиболее достоверные сведения о наличии расслаивания с ВКТР имеются для трех систем: вода – ацетонитрил, вода – сульфолан, вода – пропиленкарбонат [131].

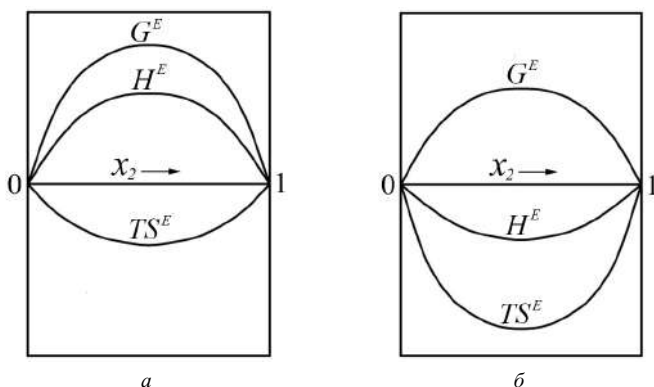


Рис. 2.2. Общее расположение кривых избыточных термодинамических функций смешения вблизи ВКТР (а) и НКТР (б) бинарной системы (схемы) [131]

Для систем с НКТР определяющим является энтропийный вклад [20, 27, 131]; расслаивание с НКТР наблюдается только в системах с отрицательной избыточной энтропией, где $S^E < 0$, $H^E < 0$ и $T|S^E| > |H^E|$ (см. рис. 2.2, б). К системам с НКТР относятся в основном водные растворы таких неэлектролитов, как амины и эфиры [64].

Для многих систем критические точки равновесия жидкость – жидкость не реализуются и на опыте наблюдается лишь часть полной диаграммы растворимости. Так, ВКТР может не достигаться в какой-то области давлений, где температура кипения раствора ниже ВКТР. Если же расслаивание сохраняется вплоть до критической температуры равновесия растворов с паром, ВКТР не наблюдается ни при каком давлении. Во многих системах, где взаимная растворимость компонентов при понижении температуры увеличивается, раствор кристаллизуется до достижения НКТР. Уравнения для критической точки равновесия жидкость – жидкость в бинарной системе с ВКТР и НКТР, соответственно, имеют вид [27]:

$$(\partial^2 G / \partial x_1^2)_{T,P} = 0, \quad (2.3)$$

$$(\partial^3 G / \partial x_1^3)_{T,P} = 0. \quad (2.4)$$

Теоретический анализ фазовых диаграмм бинарных систем с расслоением показал, что в зависимости от природы компонентов система может описываться теми или иными характеристическими сечениями P – T – x -пространства [64]. Для одних диаграмм характеристическими являются T – x -сечения (изобары), для других – P – x -сечения (изотермы) и для третьих – x – x -сечения (изобаро-изотермы). Изменения термодинамических параметров в системе могут быть такими, что для области расслаивания в P – T – x -пространстве можно получить весь набор теоретически возможных, например T – x -сечений, которые обычно относят к разным типам. Это свидетельствует об условности тех или иных классификаций систем.

При относительно невысоких давлениях (например, при исследовании T – x -диаграмм систем в замкнутом объеме) диаграммы плавкости (растворимости) конденсированных систем мало чувствительны к повышению давления. Именно для таких систем накоплен большой экспериментальный материал, на основе которого расслаивающиеся системы можно разделить на три большие группы [64]. Первая и наиболее многочисленная – это системы с ВКТР, вторая и наименее многочисленная –

системы с НКТР и третья, промежуточная – системы с тенденцией к образованию НКТР.

2.2. Влияние солей на растворимость компонентов двойных жидкостных систем и параметры критической точки равновесия жидкость – жидкость. Явления всаливания и высаливания

Первые систематические исследования явлений, связанных с введением солей в двойные жидкостные смеси, положены работами российских ученых М. С. Вревского [132], И. А. Каблукова [133] и Д. П. Коновалова [134]. Они обнаружили, что введение солей в водно-спиртовые смеси вызывает повышение общего давления пара, которое, по их мнению, является результатом понижения парциального давления пара воды и повышения парциального давления пара спирта. Вместе с тем было отмечено, что в зависимости от природы соли такое «частичное» разделение растворителей может перейти в полное, когда в гомогенном растворе наступает расслаивание. Расслаивание бинарных растворов при введении солей является следствием высаливания.

Явление высаливания и противоположное ему по эффекту явление всаливания часто возникают в системах, различных по числу и природе компонентов и сосуществующих фаз [135, 136]. Под термином «высаливание» объединяют многие распространенные в физической химии растворов явления [137]:

- 1) седиментацию гидрофильных коллоидов при создании в растворе значительных концентраций электролита, ионы которого в процессе своей гидратации отнимают воду от частиц золя и тем самым способствуют его коагуляции;
- 2) увеличение экстрагируемости распределяющихся веществ в двухфазных экстракционных системах жидкость – жидкость при введении в одну из фаз (как правило, водную) больших количеств неэкстрагируемого электролита (электролитов);
- 3) уменьшение растворимости в воде газов и некоторых жидких или твердых неполярных неэлектролитов под действием растворенных в ней электролитов и склонных к гидратации неэлектролитов.

Под всаливанием обычно понимают явление увеличения растворимости какого-либо компонента в присутствии других компонентов системы [136]. Вещества-всаливатели могут быть как электролитами (их называют гидротропными солями), так и неэлектролитами (иногда их называют гидротропными растворителями) [138]. Говоря о всаливании, как правило, имеют в виду увеличение растворимости в воде

газов, некоторых жидкостей, твердых неполярных или малополярных неэлектролитов, а также слабых электролитов под действием растворенных в ней неорганических солей или же солей органических кислот [138, 139].

Поведение солей в водных растворах неэлектролитов представляется собой сложное явление, поскольку в системе вода – электролит – неэлектролит имеют место различные взаимодействия: вода – электролит, вода – неэлектролит, электролит – неэлектролит. Вследствие этого, как отмечают многие исследователи [138–140], строгая термодинамическая теория всаливания – высаливания неэлектролитов пока еще не разработана. Систематическое изучение действия солей на растворимость неэлектролитов в воде выявило ряд общих закономерностей [138]:

- 1) в подавляющем большинстве случаев электролиты понижают растворимость неэлектролитов в воде;
- 2) как правило, чем меньше размеры иона при данном заряде, тем большим высаливающим действием он обладает;
- 3) увеличение радиуса иона (катиона или аниона) приводит к уменьшению высаливания и переходу во всаливание.

Эти закономерности были выявлены при изучении, как правило, свойств разбавленных водных растворов электролитов и неэлектролитов различными методами (определение растворимости, коэффициентов распределения, понижения температуры замерзания, изменения парциальных давлений пара и коэффициентов активности неэлектролитов) и послужили основанием для создания теорий всаливания – высаливания, обзор которых приводится в [138–140].

Впервые описание явления высаливания предпринято в так называемой гидратной теории. В 1875 г. И. М. Сеченов провел первые количественные эксперименты по высаливанию газов-неэлектролитов из водных растворов электролитами [139]. В результате им было предложено эмпирическое уравнение (названное позднее уравнением Сеченова), которое и до настоящего времени является одним из лучших уравнений, количественно описывающих явление всаливания – высаливания неэлектролитов:

$$\lg \frac{S_{\text{нз}}^0}{S_{\text{нз}}} = KC_3, \quad (2.5)$$

где $S_{\text{нз}}^0$ и $S_{\text{нз}}$ – значения растворимости неэлектролита в воде и в растворе электролита соответственно; C_3 – концентрация электролита; K – коэффициент (константа) высаливания (при данной температуре).

И. М. Сеченов впервые высказал предположение о том, что уменьшение растворимости неэлектролита связано с гидратацией ионов электролита. Молекулы неэлектролита вытесняются из «атмосферы» ионов электролита полярными молекулами воды. При этом количество воды, способной растворять неэлектролит, становится меньше ее общего количества в растворе. Однако «гидратная» теория оказалась не в состоянии объяснить наблюдаемое всаливание неэлектролитов под действием электролитов. Позднее, с появлением электростатической теории растворов электролитов Дебая – Гюккеля, некоторые ее элементы были введены в «гидратную» теорию, что привело к более полному учету факторов, влияющих на всаливание – высаливание неэлектролитов [139].

Другая попытка дать теоретическое обоснование явлениям всаливания – высаливания принадлежит П. Дебаю и Л. Макколею [138, 140]. В их концепции ионы рассматриваются как шары с определенными радиусами, взаимодействующие друг с другом при помощи кулоновских сил в чистом растворителе с диэлектрической постоянной D_0 и растворе с диэлектрической постоянной D . Этот раствор может содержать как электролит, так и неэлектролит. Величины D и D_0 связаны следующим уравнением:

$$D = D_0(1 + \beta n), \quad (2.6)$$

где n – число моль неэлектролита, β – константа, характеризующая неэлектролит. В случае высаливания величина β будет положительной, а в случае всаливания – отрицательной.

Из теории Дебая – Гюккеля следует: чем меньше радиус катиона, тем больше данный электролит уменьшает растворимость неэлектролита в воде [138]. Действительно, многие авторы отмечают, что с увеличением размеров ионов электролитов высаливающее действие уменьшается, наблюдается переход к всаливанию. Для объяснения этого явления необходимо более подробно рассмотреть процессы, происходящие в водных растворах электролитов при увеличении размеров ионов [141]. Согласно современным представлениям, гидратация ионов в растворе может быть разделена на ближнюю и дальнюю. Первая представляет собой взаимодействие иона с молекулами воды, составляющими в растворе непосредственное окружение иона, а вторая – с более отдаленными молекулами воды. Для объяснения явления всаливания – высаливания прежде всего следует рассмотреть ближнюю гидратацию, которая характеризует так называемые кинетические свойства растворов. Ближняя гидратация рассматривается как действие ионов на тепловое,

а именно трансляционное движение ближайших молекул воды раствора. Такая гидратация ионов количественно может быть охарактеризована величиной ΔE , представляющей собой изменение под действием ионов потенциального барьера, разделяющего соседние положения равновесия молекул воды раствора, сравнительно с величиной потенциального барьера для чистой воды. Величины ΔE зависят от индивидуальных характеристик ионов и для разных ионов могут быть как положительными (означает затруднение обмена ближайших к ионам молекул воды), так и отрицательными. В последнем случае вблизи ионов молекулы воды становятся более подвижными, чем в чистой воде. Это явление названо отрицательной гидратацией.

В монографии Г. А. Крестова [142] предложено использовать суммарное изменение энтропии воды ΔS_{II} под влиянием растворенного иона как количественную характеристику разделения ионов на группы с положительной ($\Delta S_{II} < 0$) и отрицательной ($\Delta S_{II} > 0$) гидратацией. Автор отмечает, что изменение термодинамических свойств воды при введении в нее одноатомных ионов связано с двумя вкладами в изменение ее структуры. Во-первых, взаимодействие иона с молекулами воды приводит к нарушению взаимной упорядоченности ее молекул, характерной для чистой воды. Наблюдается эффект разупорядочения, сопровождающийся увеличением энтропии. Во-вторых, наблюдается стабилизация структуры раствора, что сопровождается уменьшением его энтропии (эффект упорядочения). Соответственно, общий знак изменения энтропии ΔS_{II} , связанный со структурным изменением воды, зависит от преобладающего влияния одного из этих эффектов. Смена знака определяется размерами и зарядом иона – чем больше радиус и меньше заряд иона, тем больше становится величина ΔS_{II} . Расчеты показывают, что явление отрицательной гидратации наблюдается для ионов K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+ , Au^+ , Tl^+ , Br^- , I^- , At^- . Для двух- и более зарядных катионов эффект упорядочения всегда преобладает над эффектом разупорядочения. Обладает отрицательной гидратацией и целый ряд больших однозарядных многоатомных ионов: OCN^- , BH_4^- , $[Ag(CN)_2]^-$, NO_3^- , ClO_3^- , ClO_4^- , ReO_4^- , MnO_4^- , IO_4^- , BF_4^- , HSO_4^- , NH_4^+ [141–143].

Г. А. Крестов [142] вводит также понятие структурной температуры раствора. Под структурной температурой раствора неэлектролита следует понимать ту температуру, при которой структурное состояние воды в растворе оказывается одинаковым со структурным состоянием чистой воды. Эта температура может быть как выше, так и ниже той, при которой находится раствор. Соответственно, можно говорить о понижении и повышении структурной температуры за счет добавок неэлектролита.

В результате исследования водно-спиртовых растворов электролитов [142] сделан вывод о возможности перехода ионов из области отрицательной в область положительной сольватации с изменением состава смешанного растворителя.

Температура является мощным фактором воздействия на гидратируемость ионов в водных и водно-органических растворах [142]. Для ионов с отрицательной гидратацией получены интересные результаты. С повышением температуры отрицательная гидратируемость ионов уменьшается и выше предельной температуры $T_{\text{пред}}$ наблюдается только положительная гидратируемость, которая увеличивается с повышением температуры. Очевидно, что повышению $T_{\text{пред}}$ способствует возрастание радиусов ионов и снижение величин их зарядов. Такие крупные ионы, как Cs^+ , I^- , ClO_4^- , IO_4^- , при температурах выше 60–95 °С становятся гидратированными положительно.

Г. А. Крестов [142] ввел очень важное, на наш взгляд, понятие критической температуры сольватации. Под этой температурой понимается минимальная температура, выше которой положительно сольватированный ион или стехиометрическую смесь ионов нельзя перевести в область отрицательной сольватации путем изменения состава смешанного растворителя. Таким образом, для любой соли в водно-органическом растворе должна быть вполне определенная температура, при которой ее ионы вне зависимости от их размеров и зарядов будут всегда положительно сольватированы (гидратированы). Следовательно, можно предположить, что любая соль выше некоторой температуры будет обладать только высаливающим действием. Эта гипотеза нами в научной литературе не обнаружена.

Часто для оценки влияния ионов на различные физико-химические свойства растворов используют так называемые лиотропные ряды (ряды Гофмейстера) [135, 144, 145]. По уменьшению высаливающего и ослаблению коагулирующего действия, влиянию на растворимость и набухание полимеров ионы образуют следующие лиотропные ряды:

- однозарядные катионы – Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ti^+ , Ag^+ ;
- двухзарядные катионы – UO_2^{2+} , Be^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ;
- анионы – F^- , CH_3COO^- , HCOO^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , I^- , CNS^- .

Расположение иона в лиотропных рядах определяется его зарядом, размером и способностью связывать молекулы растворителя, т. е. соответствует уменьшению энергии его гидратации. При изменении состава бинарного растворителя и температуры последовательность расположения ионов может меняться вплоть до полного обращения ряда. Например, в работе [146] отмечается возможность перестановки ионов

щелочных металлов в ряд $\text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ (уменьшение их действия на теплоемкость, энтропию, объемные характеристики воды, высаливание и т. д.). Эту кажущуюся аномалию объясняют ролью структуры и энергетики образующегося сольватного комплекса. При переходе от Na^+ к K^+ повышение координационного числа с 6 до 8 может компенсировать ослабление взаимодействия ион – диполь. Поэтому действие иона K^+ на указанные свойства может оказаться сильнее, чем иона Na^+ .

Ф. А. Лонг и В. Ф. МакДевит [147] первыми обратили внимание на разницу в действии солей на кислые и основные неэлектролиты. Если неэлектролит имеет основной характер, наблюдается чувствительность к заряду аниона и всаливание солями лития. Высаливание слабых кислот усиливается с увеличением заряда катиона, а также наблюдается нормальный порядок действия однозарядных катионов, т. е. соли лития высаливают сильнее солей натрия. Различие в действии солей на неэлектролиты кислого и основного характера связано, по мнению авторов, с ориентацией молекул воды в гидратной сфере иона. Молекулы воды, гидратируя катион, ориентированы таким образом, что ее протоны находятся снаружи, к ним притягиваются молекулы неэлектролита основного характера и отталкиваются – кислого.

В работе [148] обсуждается всаливание – высаливание веществ кислой и основной природы солями щелочных металлов. Замена органических кислот (бензойная кислота, изомасляная кислота, фенол) на органические основания (*n*-толуидин, пиридин, триэтиламин) изменяет величину и знак действия соли. В ряду солей щелочных металлов наблюдается уменьшение константы высаливания кислот и оснований в следующем порядке: $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^- > \text{CNS}^- > \text{ClO}_4^- > \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$ (бензоат). Обнаружено, что иодид, роданид, перхлорат и бензоат аммония повышают взаимную растворимость триэтиламина и воды, в то время как эти соли (за исключением бензоата аммония) уменьшают растворимость изомасляной кислоты и воды. Установлено, что муравьиная, уксусная, моно- и трихлоруксусная кислоты, а также их натриевые соли повышают взаимную растворимость компонентов в системе изомасляная кислота – вода, в то время как растворимость триэтиламина и воды повышается только при добавлении трихлоруксусной кислоты.

Дж. Бокрис [149] предложил теорию, учитывающую действие кулоновских сил и дисперсионного взаимодействия. Если преобладает дисперсионное взаимодействие, то наблюдается всаливание, если кулоновское – высаливание. Он показал, что для ионов, обладающих высокой поляризующей способностью, дисперсионное взаимодействие

ион – неэлектролит может преобладать над кулоновским взаимодействием ион – вода. Ионы большого размера, имеющие высокую поляризуемость, сильнее взаимодействуют с молекулами неэлектролита, чем с маленькими молекулами воды, поэтому наблюдается всаливание.

Г. Тамман [109] обратил внимание на следующее: если в воде растворить вещество, диссоциирующее на ионы, вода ведет себя так, как будто она находится под дополнительным давлением, и происходит уменьшение объема раствора, связанное со сжатием самой воды. В. Ф. МакДевит и Ф. А. Лонг [150] измерили коэффициенты активности бензола в водных растворах солей. Для однозарядных анионов и катионов они получили следующие ряды высаливания: $\text{OH}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^- > \text{I}^-$; $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$. Под действием небольших ионов происходит сжатие растворителя, что затрудняет вхождение нейтральных молекул в раствор, т. е. растворимость уменьшается. Вещества с большими ионами ($[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Br}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOK}$) способствуют увеличению растворимости бензола в воде, разрыхляют структуру воды, уменьшают ее внутреннее давление и тем самым облегчают растворение нейтральных молекул.

В. А. Михайлов [151] отмечает наличие связи между экстрагируемостью и всаливающей способностью электролитов по отношению к одному и тому же неэлектролиту. Автор приводит случай всаливания трибутилфосфата такими электролитами, как HI и HNO_3 , которые хорошо экстрагируются этим растворителем. Способность электролитов к всаливанию и их экстрагируемость обычно возрастают с увеличением размеров ионов электролита. Добавление соли может привести к полной гомогенизации смеси, как, например, в системе иодид лития – вода – анилин [151]. Автор отмечает, что явление «специфического» всаливания, так же как и процессы экстракции, не может быть объяснено чисто электростатическими теориями без привлечения представлений о дисперсионных взаимодействиях. Особой склонностью к всаливанию неэлектролитов обладают растворы минеральных кислот и в меньшей степени – солей лития. Используя электростатический подход, следует ожидать только высаливающего действия ионов H^+ и Li^+ вследствие малых значений их радиусов. Поэтому автор [151] объясняет всаливание неэлектролита этими ионами короткодействующими химическими взаимодействиями с образованием оксониевых или ониевого соединений. Образование ониевого иона в равновесии типа



можно связать с вхождением молекулы А неэлектролита в сольватную оболочку иона и рассматривать как частичную пересольватацию. Кроме того, увеличение основности молекулы неэлектролита облегчает процесс пересольватации, что и наблюдается при всаливании анилина иодидом лития.

В. Ф. Сергеева с соавт. [138, 152, 153] предполагает, что всаливание будет наблюдаться в том случае, если добавляемое твердое вещество растворяет всаливаемое вещество лучше, чем растворитель (вода, спирт и их смеси), в котором определяется растворимость. Наоборот, если добавляемое вещество растворяет неэлектролит хуже растворителя, будет наблюдаться высаливание. В работе [152] авторы обнаружили интересное явление – постепенный переход от высаливания к всаливанию бензойной кислоты при изменении состава смешанного растворителя. Растворимость бензойной кислоты в водно-этанольных смесях под влиянием иодидов метил-, этилпиридиния и тетраметиламмония может уменьшаться (высаливание) или увеличиваться (всаливание) под действием добавляемых солей при постепенном увеличении содержания этанола. В смеси, содержащей около 50% спирта, солевое действие равно нулю. В то же время перхлорат лития высаливает бензойную кислоту из воды, спирта и водно-спиртовых смесей [153].

Из литературы известно, что введение солей в двойные жидкостные расслаивающиеся системы с НКТР или ВКТР приводит к изменению не только взаимной растворимости компонентов, но также и параметров критического раствора (состав, температура). Эмпирическое правило Банкрофта – Тиммерманса [113, 154] касается изменения ВКТР двойных систем при введении третьего компонента и предусматривает два случая. Согласно первому случаю, введение в двойную жидкостную систему третьего компонента, который лучше растворим в одном растворителе, чем в другом, повышает ВКТР этой двойной системы, т. е. уменьшает взаимную растворимость (высаливание), причем чем больше различие в растворимости третьего компонента в том и другом растворителе, тем больше повышается ВКТР. Согласно второму случаю, введение третьего компонента, который примерно в равной степени растворим в обоих растворителях, понижает ВКТР двойной системы, т. е. увеличивает их взаимную растворимость (всаливание). Впоследствии это правило получило термодинамическое обоснование [20].

Для двойных систем с НКТР аналогичное правило по влиянию третьего компонента на критические параметры и взаимную растворимость не было сформулировано. Однако в работе [125] находим, что введение в двойную жидкостную систему с НКТР третьего компонента,

который хорошо растворим в одном растворителе и почти не растворим в другом, приводит к понижению критической температуры растворения, т. е. уменьшению взаимной растворимости компонентов (высаливание). Если же растворимость третьего компонента в обоих растворителях двойной системы с НКТР не слишком различается, критическая температура растворения повышается, т. е. взаимная растворимость компонентов увеличивается (всаливание).

В работе [155] определили разность температур ΔT разделения фаз в тройной системе иодид калия – вода – триэтиламин и двойной системе вода – триэтиламин при одинаковых составах смешанного растворителя. Авторы обнаружили, что с ростом концентрации соли значение ΔT сначала увеличивается и достигает максимума (всаливание), затем уменьшается до «нулевой точки», в которой нет ни эффекта высаливания, ни эффекта всаливания. При дальнейшем увеличении концентрации соли ΔT становится отрицательной, т. е. осуществляется высаливание.

В ряде работ [145, 156, 157] изменение растворимости, а также значений ВКТР и НКТР в системах вода – органический растворитель под действием солей обсуждается с позиции концепции о гомо- и гетероселективной сольватации их ионов. В работе [156] рассматривается влияние ряда нитратов (NaNO_3 , KNO_3 , AgNO_3) на изменение ВКТР двойной системы вода – ацетонитрил. Авторы обнаружили, что нитраты натрия и калия в водно-ацетонитрильных растворах подвергаются гомоселективной сольватации, т. е. оба иона бинарного электролита сольватируются одним и тем же компонентом смешанного растворителя – водой. В случае нитрата серебра наблюдается гетероселективная сольватация, т. е. ион серебра предпочтительно сольватируется молекулами ацетонитрила, а нитрат-ион в основном гидратируется. Авторы считают, что гомоселективная сольватация (в случае NaNO_3 и KNO_3) приводит к повышению ВКТР двойной системы вода – ацетонитрил, а гетероселективная сольватация (в случае AgNO_3) – к ее понижению. Ими обнаружено, что при концентрации соли 1 моль/л изменение критической температуры составляет $+30^\circ\text{C}$ для NaNO_3 , $+10^\circ\text{C}$ для KNO_3 и -66°C для AgNO_3 . Таким образом, нитраты натрия и калия высаливают ацетонитрил из его водных растворов, а нитрат серебра – всаливает.

В работе [157] выявлено влияние добавок ряда 1,1-, 2,1-, 3,1-электролитов в небольших концентрациях (менее 0.02 молярных долей) на ВКТР и НКТР двойных систем с замкнутой бинодальной кривой вода – *n*-бутоксизтанол и вода – тетрагидрофуран. Авторы установили, что

увеличение заряда катиона в ряду $\text{Me}^+ - \text{Me}^{2+} - \text{Me}^{3+}$ приводит к увеличению эффекта высаливания, т. е. повышению ВКТР и понижению НКТР этих систем. Найдено, что в ряду однозарядных анионов $\text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^- - \text{NO}_3^- - \text{ClO}_4^-$ с увеличением радиуса эффект высаливания уменьшается. Полученные результаты обсуждены с позиций концепции о гомо- и гетероселективной сольватации ионов. Авторы выделили три случая влияния растворенных электролитов на взаимную растворимость компонентов двойных систем с замкнутой бинодальной кривой. Введение соли одновременно может: 1) повышать ВКТР и понижать НКТР; 2) повышать ВКТР и НКТР; 3) понижать ВКТР и повышать НКТР. В первом случае наблюдается увеличение области расслоения в системах вода – органический растворитель, т. е. такие соли оказывают высаливающее действие. Введение иодидов и перхлоратов приводит к уменьшению поля расслоения (третий случай), т. е. эти соли являются всаливателями. При введении некоторых солей поле расслоения смещается на T - x -диаграмме в область более высоких температур (второй случай), т. е. такие соли оказывают всаливающее действие при низких температурах и высаливающее при высоких.

Исследования фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя, в которых соль может оказывать только всаливающее или же всаливающее – высаливающее действие, являются немногочисленными. В литературе удалось найти лишь несколько статей И. Л. Крупаткина с соавт. [158–162], посвященных изучению влияния солей (всаливателей – высаливателей) на двойные расслаивающиеся системы и построению фазовых диаграмм образующихся тройных систем.

Авторы [158, 159] изучили влияние роданидов натрия, калия и аммония на двойные расслаивающиеся системы вода – триэтиламин и вода – анилин при 20, 25, 30 и 45 °С. Они построили фазовые диаграммы тройных систем роданид натрия (калия) – вода – триэтиламин при указанных температурах. Установлено, что при добавлении небольших количеств роданида натрия или калия наблюдается сильное всаливание, обусловленное разрыхляющим действием на структуру воды большого по размеру роданид-иона. Это способствует увеличению взаимной растворимости амина и воды вплоть до гомогенизации системы. Авторы полагают, что при небольших концентрациях солей дисперсионное взаимодействие между катионами соли и молекулами амина заметно больше электростатического и всаливание преобладает над высаливанием. Отмечается более сильное всаливающее действие роданида натрия по сравнению с роданидом калия. Это объясняется более выраженной кислотной функцией иона натрия, чем калия, поэтому триэтиламин

с катионом натрия взаимодействует в большей степени. Дальнейшее добавление соли при температурах 20 и 25 °С приводит к появлению второй области двух жидких фаз, существующей независимо от первой, т. е. наблюдается высаливание триэтиламина. При 30 °С наблюдается соприкосновение бинадальных кривых, а при повышении температуры – их слияние. При 45 °С на диаграммах систем существует единая область двухфазного жидкого состояния.

Фазовая диаграмма системы роданид аммония – вода – триэтиламин исследована при 20, 23 и 25 °С [158]. Авторы отмечают, что двойная система вода – триэтиламин имеет НКТР, а система роданид аммония – триэтиламин характеризуется ВКТР. На диаграмме растворимости тройной системы при 23 °С располагаются два изолированных поля расслоения, которые примыкают к сторонам треугольника состава, отвечающих этим двойным системам. На диаграмме при 25 °С существует полосообразная область расслоения. Отметим, что на диаграммах растворимости авторы не определили положения критических точек, не выявили способа слияния полей расслоения и соответствующей температуры.

В работе [159] изучены фазовые диаграммы систем роданид (натрия, калия, аммония) – вода – анилин при 25 °С. Установлено, что в системе с роданидом натрия наблюдается только высаливание, с роданидом калия – всаливание, переходящее с увеличением концентрации соли в высаливание, а в системе с роданидом аммония – только всаливание. Наличие всаливания в системе с роданидом аммония авторы объясняют хорошей растворимостью этой соли в анилине и их химическим взаимодействием.

Л. Д. Воробьева и И. Л. Крупаткин [160] исследовали влияние роданидов натрия и калия на растворимость компонентов в системе вода – фенол при 45 °С. Отмечается, что роданид натрия оказывает только высаливающее действие на водно-фенольные растворы, в то время как с роданидом калия наблюдается всаливание, переходящее при концентрациях соли свыше 6 мол.% в высаливание. Такое действие роданида калия авторы связывают с суммарным влиянием катиона и аниона на структуру раствора. При более высоких концентрациях соли гидратация катиона подавляет всаливающее действие аниона и всаливание переходит в высаливание.

В работах [161, 162] авторы изучили всаливающее – высаливающее действие сульфатов, нитратов, бромидов и иодидов натрия, калия и аммония на гетерогенные смеси воды и фурфурола. Ими установлено, что

иодиды натрия, калия и аммония всаливают водно-фурфурольные смеси вплоть до полной гомогенизации системы, которая наблюдается при концентрации соли: 24 мас.% NH_4I , 30 мас.% KI и 31 мас.% NaI . Авторы связывают всаливающий эффект с присутствием большого по размеру иодид-иона, имеющего отрицательную гидратацию. Увеличение взаимной растворимости водной и органической фаз они объясняют разрушающим действием иодид-ионов на структуру воды. Сульфаты натрия, калия и аммония оказывают только высаливающее действие на водно-фурфурольные растворы. В системах с нитратами калия, натрия и аммония при небольших концентрациях солей наблюдается всаливание, переходящее с увеличением концентрации соли в высаливание. Такое действие нитратов авторы объясняют конкуренцией процессов всаливания сравнительно крупным нитрат-ионом и высаливания катионами.

Известно много работ по исследованию высаливания алифатических спиртов [163–172], пиридина [92, 173–176], ацетона [92, 177, 178], ацетонитрила [156, 179–182], алифатических аминов [183–191] из водных растворов. Однако насчитывается немного тройных систем соль – два растворителя, для которых построены полные фазовые диаграммы, изучена их топологическая трансформация с изменением температуры, определена температура начала расслаивания и исследовано изменение ВКТР и НКТР составляющих двойных жидкостных систем под влиянием солей – всаливателей и высаливателей в широком интервале их концентраций и температур. Как правило, авторы проводили изотермические исследования при одной или двух-трех температурах с целью построить бинодальную кривую на фазовой диаграмме системы и определить составы равновесных жидких фаз. Большинство из них не устанавливали составы равновесных твердых фаз и не обращали внимания на возникающие с их участием фазовые состояния.

Глава 3

ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ТРОЙНЫХ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМ СОЛЬ – ДВА РАСТВОРИТЕЛЯ

3.1. Анализ результатов предшествующих исследований топологической структуры и трансформации фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем соль – два растворителя

В тройных системах соль – два растворителя SL_1L_2 возможность появления области расслаивания в результате высаливания определяется природой компонентов, температурой и концентрацией растворов [192–194]. Установлено, что для каждой системы существует температурный предел, ниже или выше которого наблюдается простая растворимость соли в смешанном растворителе без появления расслаивания (образуется насыщенный раствор $\ell + S$). Если при данной температуре в системе обнаружено расслоение ($\ell_1 + \ell_2$), то далеко не все гомогенные смеси двух растворителей L_1 и L_2 будут расслаиваться при введении соли, а только заключенные в определенном концентрационном интервале. При достаточно высоких концентрациях соли в системе образуется трехфазное состояние двух жидких фаз, насыщенных в отношении одной твердой фазы, которое называют монотектическим ($\ell_1 + \ell_2 + S$). Согласно Ф. А. Скрейнемакерсу [195], это состояние на треугольнике состава может образоваться при касании критической точки К бинодальной кривой и некритической точки линией кристаллизации $\ell_S\ell'_S$ (рис. 3.1, а) или при пересечении бинодальной кривой $\ell_1K\ell_2$ с линией кристаллизации $\ell_S\ell_1$ на стороне SL_2 в точке ℓ_1 (см. рис. 3.1, б). Следует отметить, что в первом случае диаграмма отвечает высаливанию смесей компонентов гетерогенной системы L_1L_2 , а во втором случае – гомогенной системы L_1L_2 . При этом метастабильная область расслоения (на рис. 3.1, а ограничена пунктирной кривой) закрыта полем кристаллизации соли $\ell + S$.

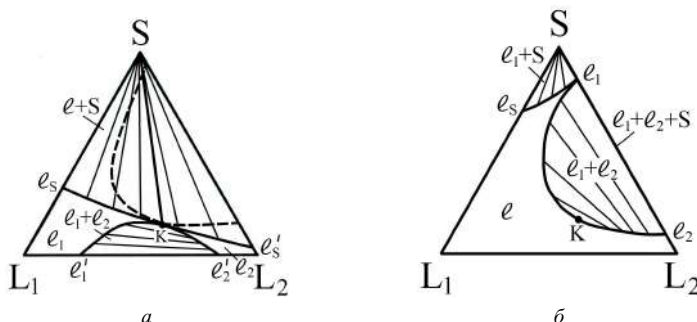


Рис. 3.1. Схемы способов образования монотектического состояния по Скрейнмакерсу [195]: *а* – при касании критической точки бинодальной кривой и некритической точки линии кристаллизации; *б* – при пересечении бинодальной кривой и линии кристаллизации на стороне треугольника состава (обозначения наши)

Общая картина фазовых состояний, образующихся при высаливании двойных гомогенных систем, представлена Р. В. Мерцлиным, Н. И. Никурашиной и соавт. [192–194]. Они пришли к заключению, что изотермические фазовые диаграммы систем с высаливанием являются частными случаями диаграмм тройных систем с кристаллизацией монотектики при наличии одного бинарного расслоения (см. рис. 3.1, *б*) в таком температурном интервале, когда высаливатель находится в твердом, а растворители – в жидком состоянии. При достаточно низких температурах в тройной системе, состоящей из двух неограниченно растворяющихся друг в друге жидких компонентов L_1 и L_2 и твердой соли S , наблюдается простая растворимость соли в смешанном растворителе (рис. 3.2, *а*). Точки l_S и l'_S отвечают растворимости соли S в индивидуальных растворителях L_1 и L_2 соответственно. Линия кристаллизации $l_S l'_S$ отделяет поле гомогенных растворов l от поля насыщенных растворов $l + S$, которое покрыто нодами. С повышением температуры растворимость соли увеличивается и при некоторой вполне определенной температуре на линии растворимости появляется критическая точка K (см. рис. 3.2, *б*). Это можно объяснить касанием критической точки метастабильной области расслоения с некритической точкой этой линии [195]. Возникает предельная (критическая) нода KS монотектического состояния, отвечающая невариантному равновесию двух идентичных по составу и свойствам жидких фаз l_1 и l_2 с твердой фазой S [58, 91, 92]. Температура образования критической ноды является температурой начала расслаивания в системе.

Дальнейшее повышение температуры приводит к появлению на диаграмме двух новых полей – расслоения и монотектического

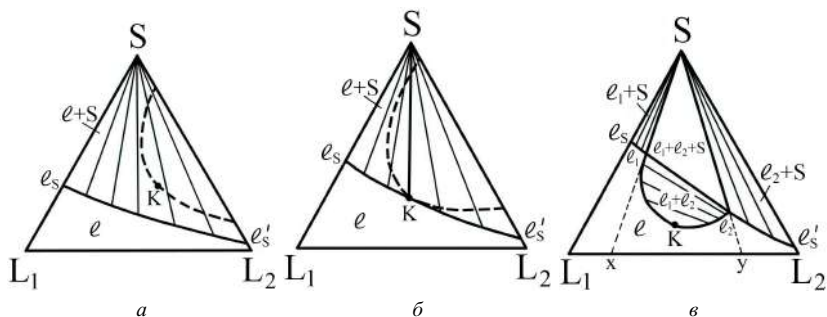


Рис. 3.2. Схемы изотермических фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя, включающих двойную жидкостную гомогенную систему: *а* – ниже температуры образования критической ноды; *б* – при температуре образования критической ноды; *в* – выше температуры образования критической ноды монотектического состояния [192–194] (обозначения наши)

состояния. На рис. 3.2, *в* представлена типичная изотермо-изобара фазовой диаграммы тройной системы соль – два растворителя с высаливанием [193, 194]. К треугольнику неинвариантного монотектического состояния l_1Sl_2 примыкают три поля монотектического фазовых состояний: поля однонасыщенных растворов $l_1 + S$, $l_2 + S$, и поле расслоения $l_1 + l_2$ с критической точкой растворимости K . Ниже линии кристаллизации и бинодальной кривой располагается поле дивариантного гомогенно-жидкого состояния l . Размеры монотектического треугольника определяют интервал составов смесей компонентов L_1 и L_2 , которые подвергаются расслаиванию (отрезок xy). Для количественной характеристики высаливающего действия соли на смеси L_1 и L_2 мы [196] предложили рассчитывать коэффициент распределения K_p , характеризующий распределение компонента разделяемой системы между жидкими фазами монотектического состояния при данной температуре. Коэффициент распределения какого-либо из компонентов разделяемой жидкостной системы (например, L_2 ; см. рис. 3.2, *в*) рассчитывается как отношение концентраций этого компонента (C_{L_2}) в жидких фазах l_2 и l_1 монотектического равновесия:

$$K_p = \frac{C_{L_2}(l_2)}{C_{L_2}(l_1)}. \quad (3.1)$$

Очевидно, чем больше K_p , тем больше эффект высаливания при данной температуре.

Из литературы [193, 197] известно, что в тройных системах соль – два растворителя, включающих двойную жидкостную систему с ВКТР

или НКТР, при температурах, соответственно, ниже или выше их значений, изотермическая фазовая диаграмма отвечает высаливанию смесей компонентов двойной гетерогенной системы (рис. 3.3). При постоянной температуре введение соли S в расслаивающиеся смеси компонентов L_1 и L_2 будет приводить к уменьшению их взаимной растворимости и увеличению размеров поля расслоения $e_1 + e_2$. Схема изотермической фазовой диаграммы тройной системы с высаливанием смесей компонентов двойной гетерогенной системы впервые предложена Ф. А. Скрейнемакерсом [197].

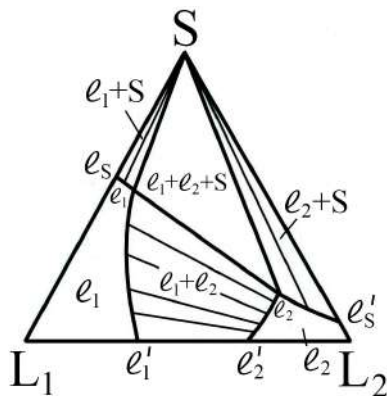


Рис. 3.3. Схема изотермической фазовой диаграммы тройной системы соль – два растворителя с высаливанием смесей компонентов двойной жидкостной системы, имеющей ВКТР или НКТР [197] (обозначения наши)

Проведенный обзор литературы показал, что известные типы изотермических фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя с высаливанием (см. рис. 3.2, 3.3), полученные путем обобщения экспериментальных данных, в большинстве своем не рассматривались в определенной последовательности и взаимосвязи [53, 125, 195, 198]. Авторы в основном изучали способы образования и топологию интересующих их фазовых состояний и в меньшей степени исследовали топологическую трансформацию всей фазовой диаграммы системы в зависимости от природы компонентов, характера их взаимодействия в составляющих двойных системах и температуры. Кроме того, мало внимания уделялось исследованию изменения расположения и формы геометрических образов критических равновесий (критические точки, линии) с температурой.

Р. В. Мерцлин, Н. И. Никурашина и соавт. [192–194] связывали изменение топологической структуры фазовых диаграмм тройных систем с высаливанием смесей двойных гомогенных (см. рис. 3.2) и двойных гетерогенных с ВКТР (см. рис. 3.3) систем с изменением температуры и взаимодействия компонентов. Однако они не дали четкой классификации тройных систем с высаливанием и не представили схемы последовательной топологической трансформации их фазовых диаграмм при изменении температуры.

В 2000 г. методом топологической трансформации нами [68, 71] выведена схема топологической трансформации фазовых диаграмм

тройных систем соль – два растворителя с высаливанием при изменении температуры. Тройные системы этого типа разделены на три группы в зависимости от характера растворимости компонентов в составляющей двойной жидкостной системе при постоянном давлении, а именно: 1) двойная жидкостная система имеет ВКТР; 2) двойная жидкостная система характеризуется НКТР; 3) двойная жидкостная система не расслаивается во всем температурном интервале своего жидкого состояния. Топологическая трансформация фазовых диаграмм тройных систем каждой группы описывается предложенной нами обобщенной схемой (рис. 3.4). Рассмотрим эту схему подробнее.

В тройной системе соль – два растворителя SL_1L_2 соль S в широком температурном интервале хорошо растворима в растворителе L_1 и незначительно в растворителе L_2 ; при этом она не образует кристаллосольватов и имеет положительный температурный коэффициент растворимости. Если двойная жидкостная система L_1L_2 характеризуется расслаиванием с ВКТР, то при температуре выше ВКТР в тройной системе SL_1L_2 наблюдается простая растворимость соли в смешанном растворителе (см. рис. 3.4, *а*). Линия растворимости $\ell_S\ell'_S$ отделяет поле гомогенных растворов ℓ от поля насыщенных растворов $\ell + S$, которое на рисунке покрыто нодами. Согласно Скрейнемакерсу [195], под полем насыщенных растворов находится метастабильная область расслоения с критической точкой K (на рис. 3.4, *а* ограничена пунктирной кривой).

С понижением температуры на линии растворимости появляется критическая точка K (рис. 3.4, *б*), что объясняется [195] касанием критической точки метастабильной области расслоения с некритической точкой этой линии. Возникает критическая нода KS монотектического состояния, отвечающая равновесию двух идентичных по составу и свойствам жидких фаз ℓ_1 и ℓ_2 с твердой фазой S . Согласно правилу фаз Гиббса, это трехфазное равновесие при заданном давлении является невариантным, поскольку условие идентичности составов двух жидких фаз в критическом состоянии снимает одну степень свободы: $F = 3 + 1 - 3 - 1 = 0$. Критическая точка K критической ноды KS является критической конечной точкой [17]. Значит, температура образования (исчезновения) критической ноды монотектики для каждой системы является вполне определенной величиной, соответствующей началу (концу) расслаивания. Ее значение характеризует высаливающее действие солей на двойные жидкостные системы. К сожалению, тройных систем с высаливанием, в которых определена температура образования (исчезновения) критической ноды монотектики, насчитывается немного.

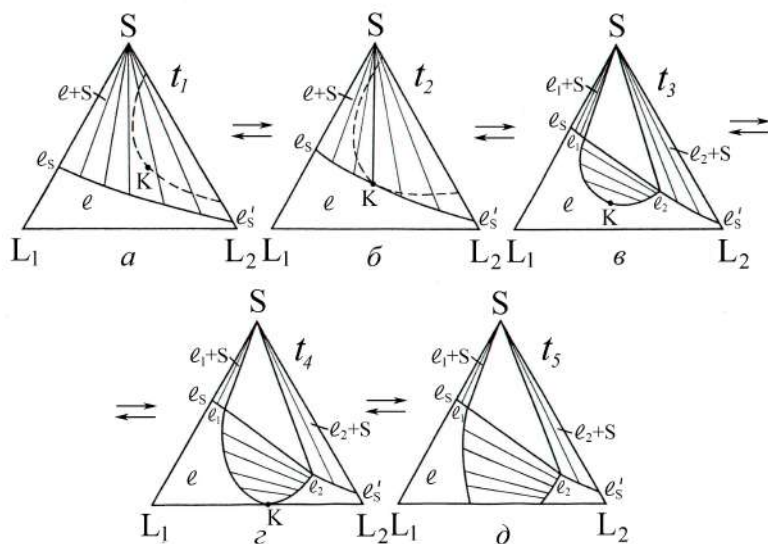


Рис. 3.4. Обобщенная схема топологической трансформации фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем соль – два растворителя с высаливанием при изменении температуры [68, 71]

С дальнейшим понижением температуры происходит распад критического раствора и нода KS трансформируется в монотектический треугольник $\ell_1 S \ell_2$ с примыкающим к нему полем расслоения $\ell_1 K \ell_2$ с критической точкой K (см. рис. 3.4, в). Согласно [195], метастабильное поле расслоения выходит из-под области насыщенных растворов и становится стабильным. Возникшее поле монотектического состояния разделило существовавшее ранее единое поле насыщенных растворов на два: $\ell_1 + S$ и $\ell_2 + S$.

При понижении температуры увеличиваются размеры монотектического треугольника и поля расслоения. Наконец, критическая точка K области расслоения касается линии двойной системы $L_1 L_2$ при температуре, равной ВКТР, в точке, отвечающей критическому составу этой двойной системы (см. рис. 3.4, г). При дальнейшем понижении температуры двойная система $L_1 L_2$ расслаивается и изотермическая диаграмма тройной системы $SL_1 L_2$ будет отвечать высаливанию смесей компонентов двойной гетерогенной системы (см. рис. 3.4, д).

Вторую группу тройных систем с высаливанием составляют системы, включающие двойную жидкостную систему с НКТР. Топологическая трансформация фазовых диаграмм таких систем аналогична рас-

смотренному случаю для тройных систем, включающих двойную жидкостную систему с ВКТР (см. рис. 3.4), но осуществляется с повышением температуры. На рис. 3.4, *з* критическая точка К области расслоения касается линии двойной системы L_1L_2 при температуре, равной НКТР, в точке, отвечающей критическому составу этой двойной системы. При более высокой температуре изотерма растворимости отвечает высаливанию смесей компонентов гетерогенной системы L_1L_2 (см. рис. 3.4, *д*).

К третьей группе относятся тройные системы соль – два растворителя с наличием двойной жидкостной системы, не расслаивающейся во всем температурном интервале своего жидкого состояния. Подобные двойные системы при высаливании ведут себя так, как будто они имеют низко расположенную верхнюю и / или высоко расположенную в температурном отношении нижнюю критическую точку [113]. Топологическая трансформация фазовых диаграмм тройных систем этого типа отражается тремя изотермическими диаграммами обобщенной схемы (см. рис. 3.4, *а, б, в*), реализующимися при понижении или повышении температуры.

Рассмотренные варианты обобщенной схемы топологической трансформации концентрационных фазовых диаграмм (см. рис. 3.4) являются в каждом из трех случаев последовательным набором изотермических разрезов температурно-концентрационной призмы тройной системы при температурах, отвечающих их различным топологическим видам. В качестве трансформируемого элемента диаграммы выступало поле расслоения с критической точкой К. При этом граничными фазовыми диаграммами являются диаграммы, отвечающие неинвариантной температуре образования критической ноды монотектики (см. рис. 3.4, *б*), температуре соприкосновения критической точки области расслоения, примыкающей к монотектическому треугольнику, и критической точки двойной жидкостной подсистемы на стороне треугольника состава (см. рис. 3.4, *з*).

Обобщенная схема топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя с высаливанием (см. рис. 3.4) нашла частичное подтверждение при анализе литературных данных и полное – в результате политермического изучения фазовых равновесий и критических явлений в ряде исследованных нами систем.

Первой тройной системой, в которой была определена температура образования критической ноды монотектики (145.5 °C), является система хлорид натрия – вода – нитрил янтарной кислоты [195]. Введение хлорида натрия в двойную систему вода – нитрил янтарной кислоты привело к значительному повышению ее ВКТР (55.5 °C), что, очевидно,

связано с большим различием растворимости соли в воде и нитриле. Топологическая трансформация фазовых диаграмм с понижением температуры наблюдалась в исследованных в нашей лаборатории системах: хлорид натрия – вода – фенол [92] (подтверждены изотермы на рис. 3.4, *в, г, д*), сульфат аммония – этиленгликоль – акрилонитрил (бутиронитрил) [100, 199] (подтверждены изотермы на рис. 3.4, *а, б, в*). В первой системе температуру образования критической ноды монотектики не определили (очевидно, она лежит выше 100 °C). Что касается двух следующих систем, то растворимость сульфата аммония очень мала в каждом растворителе, но несколько выше в этиленгликоле. Поэтому температура образования критической ноды лишь немного выше ВКТР соответствующей двойной жидкостной системы: в тройной системе с акрилонитрилом она равна 27.5 °C (ВКТР = 25 °C), а в тройной системе с бутиронитрилом составила 48.6 °C (ВКТР = 45.4 °C). Таким образом, подтверждается известное правило Банкрофта – Тиммерманса [113, 154].

В результате исследования тройных систем нитрат натрия (калия, рубидия) – вода – ацетонитрил, где жидкостная подсистема вода – ацетонитрил характеризуется ВКТР, нами детально подтвержден фрагмент обобщенной схемы (см. рис. 3.4, *в, г, д*) [94, 200–202]. Изотермы фазовых состояний тройных систем карбонат калия – метиловый спирт – н-гексан [203] и нитрат цезия – вода – ацетонитрил [94, 204], построенные по результатам политермического изучения, полностью подтвердили представленную схему (см. рис. 3.4).

Обзор литературы показал, что для тройных систем соль – два растворителя с наличием в жидкостной подсистеме НКТР данная схема экспериментально не подтверждена даже частично. Анализ полученных нами результатов политермического исследования фазовых равновесий и критических явлений в тройных системах нитрат калия – вода – метилдиэтиламин [94, 205] и нитрат натрия (калия, цезия) – вода – диэтиламин [94, 206–209], где составляющая двойная жидкостная система расслаивается с НКТР, полностью подтвердил обобщенную схему (см. рис. 3.4).

Фрагмент этой схемы (см. рис. 3.4, *а, б, в*) подтвержден при политермическом изучении фазовых диаграмм нескольких тройных систем соль – два растворителя, в которых жидкостная подсистема не расслаивается во всем температурном интервале своего жидкого состояния: сульфат аммония – вода – диметилформамид [100, 210], хлорид калия – вода – *n*-пропиловый спирт [211], хлорид калия – вода – пиридин [68, 212], хлорид (бромид) калия – вода – изопропиловый спирт [93, 196],

нитрат натрия (калия, цезия) – вода – изопропиловый спирт [72, 94, 213–215], нитрат калия – вода – *n*-пропиловый спирт [216].

Таким образом, предложенная обобщенная схема топологической трансформации фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем соль – два растворителя с высаливанием при изменении температуры получила полное экспериментальное подтверждение. Установлено, что если жидкостная подсистема имеет ВКТР, топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы будет осуществляться согласно схеме (рис. 3.4) с понижением температуры, а если она характеризуется НКТР – с повышением температуры. Если же двойная жидкостная система остается гомогенной во всем температурном интервале своего жидкого состояния, но имеет тенденцию к расслаиванию с НКТР, топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы соль – два растворителя описывается фрагментом схемы (см. рис. 3.4, а, б, в) с повышением температуры.

Характерным для фазовых диаграмм всех тройных систем с высаливанием является возникновение поля расслоения, существующего вне двойной жидкостной системы L_1L_2 (рис. 3.2, в; 3.4, в). Можно предположить, что расслоение возникает либо в системе SL_1 , либо в системе SL_2 , когда соль S расплавится. Если растворимость и температурный коэффициент растворимости соли S в растворителе L_1 значительно выше, чем в L_2 , то расслоение может наступить в системе SL_2 (см. рис. 3.1, б). Подтвердить экспериментально это предположение до сих пор не удавалось из-за высоких температур плавления неорганических солей. Однако малая растворимость и небольшой температурный коэффициент растворимости соли в одном из растворителей указывают на тенденцию к расслоению в этой двойной системе.

В тройных системах, включающих двойную нерасслаивающуюся систему L_1L_2 , с высаливателями органического происхождения при повышении температуры от $t = t_3$ (см. рис. 3.4, в) иногда удавалось осуществить диаграмму с полем расслоения, примыкающим к стороне двойной системы SL_2 (см. рис. 3.1, б [192]), т. е. с повышением температуры монотектический треугольник ℓ_1Sl_2 (см. рис. 3.4, в) уменьшается в размерах, приближается к стороне SL_2 треугольника состава и, наконец, свертывается в прямую линию Sl_1l_2 на этой стороне (см. рис. 3.1, б). Если подходить со стороны более высоких температур, то диаграмма (см. рис. 3.1, б) отвечает температуре образования монотектики в тройной системе с одним бинарным расслоением в результате пересечения линии кристаллизации и бинодальной кривой в точке на стороне концентрационного треугольника SL_2 , как это рассматривалось ранее.

Таким образом, монотектическое состояние в этих системах существует в некотором интервале температур. Трансформация фазовых диаграмм, изображенная на рис. 3.4, *а*, *б*, *в* и 3.1, *б*, подтверждена при политермическом исследовании тройных систем: вода – ацетон – ацетанилид [217], вода – алифатический спирт (метилловый, этиловый, *n*-пропиловый) – нафталин [218].

При высаливании двойных систем с ВКТР, как показали Р. В. Мерцлин и Н. И. Никурашина [193, 219], возможен следующий вариант трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя. С понижением температуры от $t = t_3$ (см. рис. 3.4, *в*) может возникнуть новое поле расслоения $\ell'_1 K' \ell'_2$ (см. рис. 3.5, *а*), идущее от стороны концентрационного треугольника $L_1 L_2$ навстречу полю расслоения $\ell_1 K \ell_2$, которое примыкает к монотектическому треугольнику. Каждое поле расслоения имеет свою направленность нод: верхнее – левую, а нижнее – правую [193].

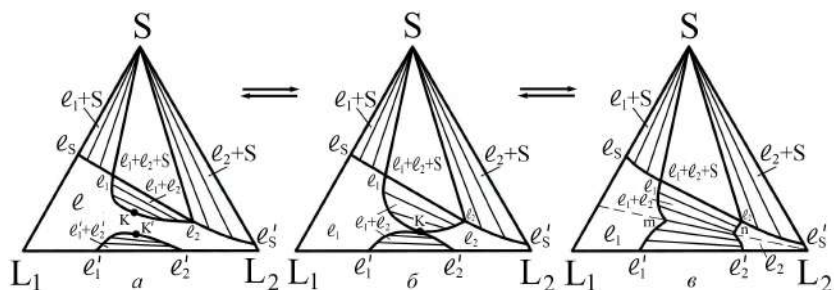


Рис. 3.5. Схема топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя с всаливанием – высаливанием смесей компонентов двойной жидкостной системы, имеющей ВКТР [193, 219] (обозначения наши)

С дальнейшим понижением температуры эти поля расслоения сначала касаются друг друга в критических точках (см. рис. 3.5, *б*), а затем проникают одно в другое, образуя экстремумы на кривых взаимной растворимости жидких фаз (см. рис. 3.5, *в*). Поле расслоения на рис. 3.5, *в* характеризуется наличием ноды нулевой направленности *mn*, разделяющей два пучка разнонаправленных нод [193]. Из рис. 3.5 видно, что в рассмотренном температурном интервале соль *S* при введении ее в гетерогенные смеси компонентов L_1 и L_2 первоначально оказывает всаливающее действие, а с увеличением ее концентрации – высаливающее. Экспериментальное подтверждение такой трансформации фазовой диаграммы получено Р. В. Мерцлиным и соавт. [219, 220] при политермическом исследовании растворимости в тройной системе роданид ам-

мония – вода – фенол, характеризующейся иррациональным характером взаимодействия компонентов в двойной преобладающей системе вода – соль.

Изотермы на рис. 3.5, *а*, *в* позднее экспериментально были подтверждены И. Л. Крупаткиным и соавт. [158] при изучении фазовых равновесий в тройных системах роданид натрия (калия) – вода – триэтиламин. Подобная трансформация фазовых диаграмм этих систем (см. рис. 3.5) наблюдалась при повышении температуры (см. раздел 2.2), что, очевидно, связано с наличием НКТР в жидкостной подсистеме вода – триэтиламин. Следует отметить, что в работах этих авторов встречается весьма важная, на наш взгляд, диаграмма (рис. 3.6, *а*), похожая на диаграмму на рис. 3.5, *в*, но отличающаяся от нее формой кривых растворимости двух жидких фаз. На фазовых диаграммах тройных систем роданид калия – вода – анилин (фенол) [159, 160] экстремум на кривой $\ell'_1\ell_1$ (кривая изменения состава фазы ℓ_1) выражен неявно, а на кривой $\ell'_2\ell_2$ (кривая изменения состава фазы ℓ_2) он вообще отсутствует (см. рис. 3.6, *а*). Наклон кривой $\ell'_2\ell_2$ вправо от точки ℓ'_2 на этой диаграмме свидетельствует только о высаливающем действии соли S на водно-органические растворы, богатые компонентом L_2 . Такой ход ветвей бинодальной кривой хорошо согласуется с выводом Г. А. Крестова [142] о возможности смены типа гидратации (с отрицательной на положительную) при увеличении в растворе концентрации органического растворителя, что приводит к неизбежному переходу всаливания в высаливание при постоянной температуре. Поэтому изотермическая диаграмма такого вида (см. рис. 3.6, *а*) для тройных систем соль – два растворителя скорее всего не исключение, а общая закономерность. Она является переходной от диаграмм с всаливанием – высаливанием (см. рис. 3.5, *в*) к диаграммам с высаливанием (см. рис. 3.3, 3.4, *д*).

Переход от всаливающего действия соли к высаливающему находит отражение на фазовых диаграммах не только при увеличении концентрации L_2 в смешанном растворителе, но и при увеличении концентрации соли в бинарном растворителе данного состава (см. рис. 3.5, 3.6, *а*). Можно предположить, что при этом должен происходить переход от отрицательной гидратации ионов соли к положительной с потерей всаливающего действия. Косвенные доказательства этой гипотезы есть в работах [221, 222], посвященных изучению зависимости вязкости растворов иодида калия от его концентрации в одно- и многоатомных спиртах и их смесях.

Из литературы [195] известна еще одна диаграмма (см. рис. 3.6, *б*) для случая, когда соль оказывает только всаливающее действие на ге-

терогенные смеси L_1 и L_2 при заданной температуре. Введение соли S в такие смеси приводит к их полной гомогенизации. Этой диаграмме отвечают изотермы фазовых состояний тройных систем: диметилмалоновая кислота – вода – диэтиловый эфир [53] и роданид аммония – вода – анилин [159]. К сожалению, авторы не изучили топологическую трансформацию фазовых диаграмм указанных систем с изменением температуры.

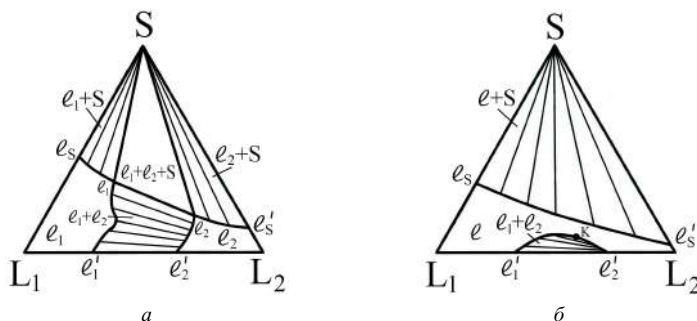


Рис. 3.6. Схемы изотермических фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя: *a* – соль оказывает всаливающее – высаливающее действие на гетерогенные смеси компонентов L_1 и L_2 [159, 160]; *б* – соль оказывает только всаливающее действие на гетерогенные смеси L_1 и L_2 [195] (обозначения наши)

В литературе нет схем последовательного перехода от диаграмм с всаливанием (см. рис. 3.6, *б*) к типичной диаграмме с высаливанием (см. рис. 3.2, *в*) или же к изотермическим диаграммам на рис. 3.4. На возможность такого перехода косвенно указывает смена отрицательной гидратации ионов на положительную при повышении температуры, связанная с понятием критической температуры сольватации [142]. Мы подробно обсуждали это явление в разделе 2.2 и высказали предположение, что любая соль будет обладать только высаливающим действием выше некоторой температуры при любом составе смешанного растворителя. Становится очевидной условность понятий «система с всаливанием» или «система с высаливанием», поскольку в одной и той же системе в зависимости от температуры и концентрации компонентов может осуществляться как всаливание, так и высаливание. Нет сомнений, что с повышением температуры фазовая диаграмма системы с всаливанием (см. рис. 3.6, *б*) через ряд диаграмм переходного типа (см. рис. 3.5 и 3.6, *а*) должна трансформироваться в типичную диаграмму с высаливанием (см. рис. 3.2, *в*; 3.4, *в*). Все эти диаграммы и разработанная нами обобщенная схема трансформации фазовых диаграмм

тройных систем с высаливанием (см. рис. 3.4) должны быть фрагментами общей схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя с всаливанием – высаливанием при изменении природы компонентов и температуры. Поскольку изотермические фазовые диаграммы систем с высаливанием являются частными случаями диаграмм тройных систем с кристаллизацией монотектики при наличии одного бинарного расслоения [192, 194], общая схема должна включать изотерму на рис. 3.1, б.

Иногда в тройных расслаивающихся системах соль – два растворителя соль образует кристаллосольват (кристаллогидрат) с одним из растворителей. В этом случае твердая фаза монотектического состояния по составу будет отвечать данному соединению, а фазовая диаграмма системы несколько усложнится за счет дополнительных полей кристаллизации [192, 195]. На рис. 3.7 представлена схема

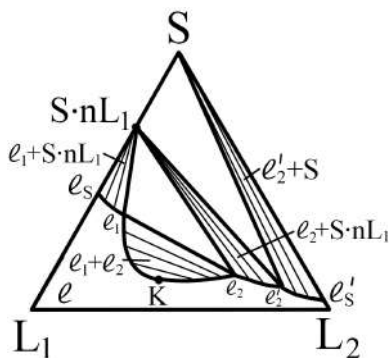


Рис. 3.7. Схема изотермической фазовой диаграммы тройной системы соль – два растворителя с высаливанием при образовании кристаллосольвата [192, 195] (обозначения наши)

изотермической фазовой диаграммы тройной системы SL_1L_2 с высаливанием при образовании кристаллосольвата состава $S \cdot nL_1$ (где n – число молекул растворителя L_1). К сторонам монотектического треугольника $\ell_1 S \cdot nL_1 \ell_2$ примыкают поля кристаллизации кристаллосольвата $\ell_1 + S \cdot nL_1$, $\ell_2 + S \cdot nL_1$ и поле расслоения $\ell_1 + \ell_2$. Здесь появляется треугольное поле нового трехфазного состояния – двух твердых и одной жидкой фаз ($\ell'_2 + S + S \cdot nL_1$) перитонического типа. К перитоническому треугольнику $\ell'_2 S \cdot nL_1 S$ примыкают два поля кристаллизации – индивидуальной соли $\ell'_2 + S$ и ее кристаллосольвата $\ell_2 + S \cdot nL_1$.

В литературе обнаружено довольно много работ по расчету и экспериментальному определению составов двух равновесных жидких фаз при одной или нескольких температурах в тройных системах соль – вода – органический растворитель с образованием кристаллогидратов, например [223–225]. Однако в них в основном приводятся схематические фазовые диаграммы систем, подобных изображенной на рис. 3.7, причем в ряде случаев авторы допускают ошибки в изображении этих схематических диаграмм [224]. Полные диаграммы растворимости с концентрационными границами всех полей фазовых состояний и постро-

енными нодами на полях всех двухфазных моновариантных состояний при заданной температуре практически не получены. Следует отметить, что достаточно подробно изучена диаграмма растворимости системы хлорид кальция – вода – изопропиловый спирт при 40 и 60 °C [226], в которой твердой фазой монотектического равновесия является кристаллогидрат соли $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Однако авторы не определили составы двух равновесных жидких фаз и критического раствора.

Совершенно не исследована топологическая трансформация фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем соль – два растворителя с образованием даже одного кристаллосольвата (кристаллогидрата) при изменении температуры. Ясно, что такая трансформация будет зависеть от характера плавления кристаллосольвата (конгруэнтное или инконгруэнтное плавление). Очевидно также, что в этих системах при вполне определенной температуре должно осуществляться неинвариантное четырехфазное равновесие двух твердых (индивидуальная соль и ее кристаллосольват) и двух жидких фаз.

3.2. Вывод и анализ общей схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя с всаливанием – высаливанием при изменении природы компонентов и температуры

На основе анализа и обобщения известных типов фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем соль – два растворителя (раздел 3.1) нами методом топологической трансформации выведена общая схема топологической трансформации фазовых диаграмм таких систем с всаливанием – высаливанием при изменении природы компонентов, температуры и постоянном давлении (рис. 3.8) [227]. Топологическая трансформация фазовых диаграмм тройных систем SL_1L_2 рассматривается в таком температурном интервале, когда соль S находится в твердом состоянии, а растворители L_1 и L_2 – в жидком. При этом соль имеет положительный температурный коэффициент растворимости в обоих растворителях, хорошо растворима в L_1 и незначительно в L_2 , не образует кристаллосольвата.

Представленная схема (см. рис. 3.8) описывает топологическую трансформацию фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя для случаев, когда составляющая двойная жидкостная система характеризуется расслаиванием с ВКТР или НКТР, замкнутой бинальной кривой или не расслаивается во всем температурном интервале своего жидкого состояния. При выводе этой схемы учитывалось

также различие во всаливающей – высаливающей способности разных солей и ее изменение с изменением температуры. Известно, что большинство хорошо растворимых солей с небольшими размерами ионов (например, Na^+ , F^- , Cl^- , HCOO^-), а также с любыми многозарядными ионами обладают только высаливающим действием [141–143], так как они всегда положительно гидратированы. Если же катион и анион соли представляют собой однозарядные отрицательно гидратированные ионы большого радиуса (например, NH_4^+ , Cs^+ , I^- , ClO_4^- , IO_4^-), такая соль должна обладать сильным всаливающим действием при относительно низких температурах, переходящим в слабое высаливающее действие выше критической температуры сольватации [142].

На общей схеме (см. рис. 3.8) представлены двадцать две изотермические фазовые диаграммы тройных систем соль – два растворителя и двенадцать возможных вариантов их топологической трансформации с изменением температуры в зависимости от природы соли (всаливающей – высаливающей способности) и характера растворимости компонентов в жидкостной подсистеме. Стрелки на схеме показывают разрешенные направления топологической трансформации диаграмм при повышении и понижении температуры. Рассмотрим все варианты трансформации фазовых диаграмм.

3.2.1. Топологическая трансформация фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя при высаливающем действии соли

В случае если соль S обладает только высаливающим действием на смеси растворителей L_1 и L_2 , возможны четыре варианта топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем SL_1L_2 в зависимости от характера растворимости компонентов в составляющей двойной системе L_1L_2 . Имеет смысл начать рассмотрение этих вариантов с варианта топологической трансформации фазовой диаграммы тройной системы, включающей жидкостную подсистему с замкнутой бинодальной кривой, поскольку этот тип расслаивания считается наиболее общим для двойных систем (см. раздел 2.1).

Вариант 1: жидкостная подсистема характеризуется замкнутой бинодальной кривой с НКТ и ВКТ. В этом случае трансформация фазовой диаграммы тройной системы SL_1L_2 описывается следующей последовательностью изотермических фазовых диаграмм (изотерм) с повышением температуры: 5–6–7–6'–5'''–6'–7–8–9–10 (см. рис. 3.8). При температуре ниже НКТП двойной системы L_1L_2 в тройной системе SL_1L_2 наблюдается простая растворимость соли в смешанном растворителе

(см. рис. 3.8, 5). Линия растворимости $\ell_S \ell'_S$ отделяет поле гомогенных растворов ℓ от поля насыщенных растворов $\ell + S$, которое на рисунке покрыто нодами. Под полем насыщенных растворов находится метастабильная область расслоения с критической точкой К (на рис. 3.8, 5 ограничена пунктирной кривой). С повышением температуры на линии растворимости появляется критическая точка К (см. рис. 3.8, 6), что объясняется касанием критической точки метастабильной области расслоения с некритической точкой этой линии [195]. Возникает критическая нода KS монотектического состояния, отвечающая невариантному равновесию двух идентичных по составу и свойствам жидких фаз с твердой фазой S. Температура образования критической ноды монотектики соответствует началу расслаивания в системе.

С дальнейшим повышением температуры, как отмечалось в разделе 3.1 (см. рис. 3.4), происходит распад критического раствора и ноды KS трансформируется в монотектический треугольник $\ell_1 S \ell_2$ с примыкающими к нему полем расслоения $\ell_1 K \ell_2$ с критической точкой К и полями кристаллизации соли $\ell_1 + S$ и $\ell_2 + S$ (см. рис. 3.8, 7). При постоянных температуре и давлении монотектическое состояние $\ell_1 + \ell_2 + S$ в тройной системе является невариантным ($F = 3 - 3 = 0$), поэтому составы жидких фаз ℓ_1 и ℓ_2 постоянны. С изменением температуры монотектическое состояние становится моновариантным ($F = 3 + 1 - 3 = 1$) и составы жидких фаз ℓ_1 и ℓ_2 изменяются.

При повышении температуры вследствие изменения составов жидких фаз монотектики увеличиваются размеры монотектического треугольника, а также размеры поля расслоения, критическая точка К которого приближается к стороне $L_1 L_2$ концентрационного треугольника. Наконец, критическая точка К касается стороны треугольника состава, отвечающей двойной системе $L_1 L_2$ при температуре, равной НКТР, в точке, отвечающей критическому составу этой двойной системы (рис. 3.8, 6'). С дальнейшим повышением температуры двойная система $L_1 L_2$ расслаивается и изотермическая диаграмма тройной системы $S L_1 L_2$ будет отвечать высаливанию смесей компонентов двойной гетерогенной системы (см. рис. 3.8, 5'''). Последующее повышение температуры приводит к увеличению взаимной растворимости компонентов в двойной системе $L_1 L_2$ (см. раздел 2.1, рис. 2.1, 6). При достижении температуры, равной ВКТР двойной системы $L_1 L_2$, область расслоения критической точкой К касается стороны треугольника состава $L_1 L_2$, в точке, отвечающей другому критическому составу этой двойной системы (см. рис. 3.8, 6').

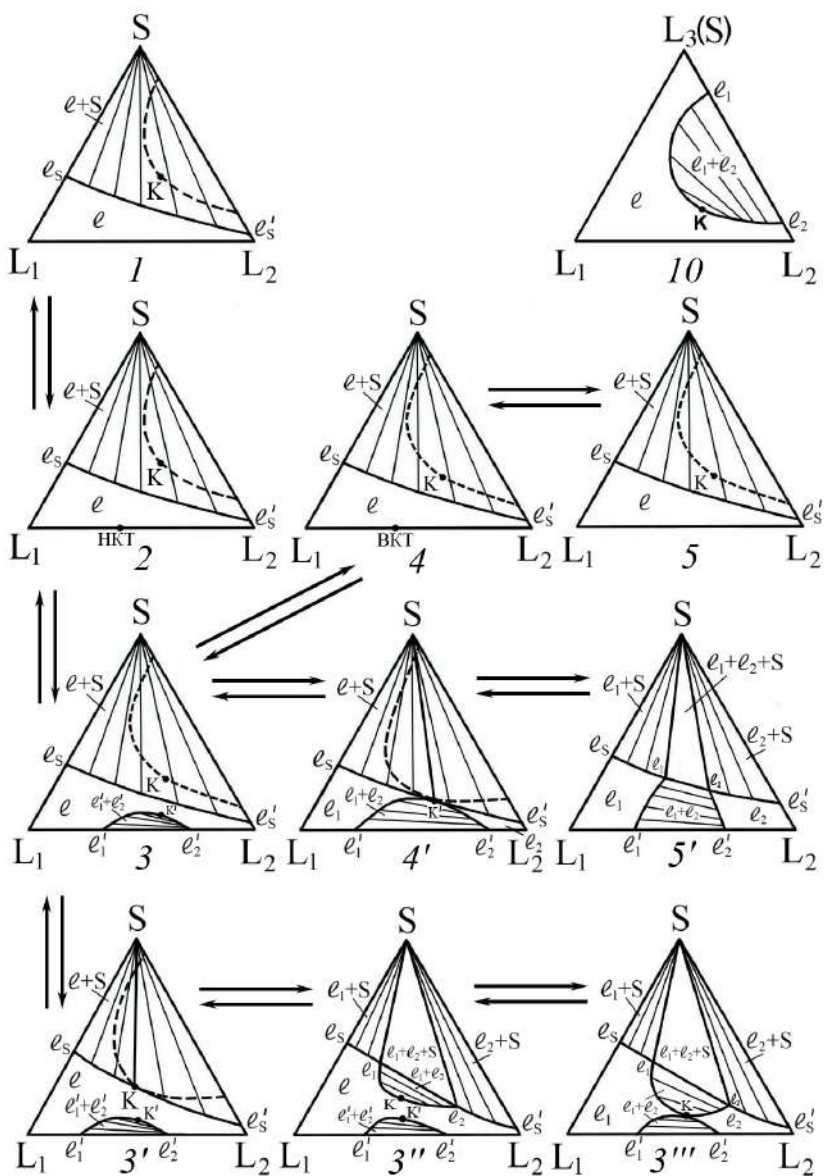
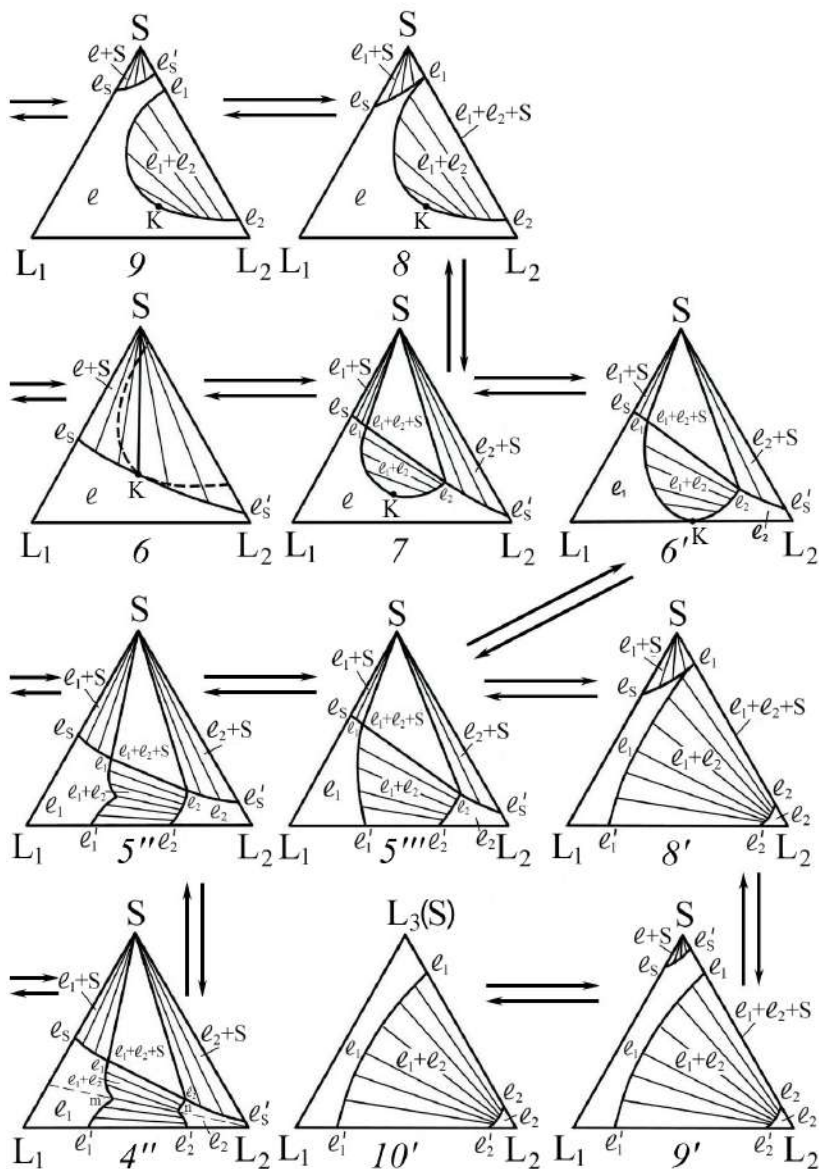


Рис. 3.8. Общая схема топологической трансформации фазовых диаграмм тройных



систем соль – два растворителя с всаливанием – высаливанием при изменении температуры

При более высокой температуре двойная система L_1L_2 становится гомогенной и изотерма тройной системы SL_1L_2 будет отвечать диаграмме на рис. 3.8, 7. С повышением температуры растворимость соли S в растворителе L_1 возрастает значительно больше, чем в растворителе L_2 . В результате монотектический треугольник уменьшается в размерах, а составы жидких фаз ℓ_1 и ℓ_2 монотектики будут приближаться к стороне концентрационного треугольника SL_2 . При некоторой более высокой температуре треугольник монотектического состояния вырождается в отрезок прямой линии $S\ell_1\ell_2$ на стороне треугольника состава SL_2 (см. рис. 3.8, 8). В двойной системе SL_2 монотектическое состояние $\ell_1 + \ell_2 + S$ при заданном давлении является неинвариантным ($F = 2 + 1 - 3 = 0$) и с повышением температуры разрешается с образованием двух моновариантных фазовых состояний: $\ell_1 + \ell_2$ и $\ell_1 + S$.

Поэтому при более высокой температуре на изотерме тройной системы SL_1L_2 существуют поле расслоения $\ell_1 + \ell_2$, примыкающее к стороне треугольника состава SL_2 , и поле кристаллизации соли $\ell + S$ (см. рис. 3.8, 9). При температурах выше температуры плавления соли на диаграмме останется поле расслоения $\ell_1 + \ell_2$ кусочного типа с критической точкой K (см. рис. 3.8, 10).

Вариант 2: жидкостная подсистема характеризуется расслоением с ВКТР. При этом условии топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы соль – два растворителя с повышением температуры описывается фрагментом рассмотренного варианта 1, а именно такой последовательностью изотерм: $5'''-6'-7-8-9-10$ (см. рис. 3.8).

Вариант 3: жидкостная подсистема расслаивается с НКТР. В этом случае трансформация фазовой диаграммы тройной системы SL_1L_2 с повышением температуры будет отвечать следующей последовательности изотермических фазовых диаграмм: $5-6-7-6'-5'''-8'-9'-10'$ (см. рис. 3.8). Очевидно, изотермы $5-6-7-6'-5'''$ являются составной частью последовательности изотерм в варианте 1. Последующая трансформация фазовой диаграммы системы (изотермы $8'-9'-10'$) похожа на трансформацию, описанную в варианте 1 (изотермы $8-9-10$), т. е. с повышением температуры растворимость соли в смесях растворителей будет возрастать, а составы жидких фаз ℓ_1 и ℓ_2 монотектического состояния будут приближаться к стороне концентрационного треугольника SL_2 . Наконец, при вполне определенной температуре, равной температуре монотектического равновесия в двойной системе SL_2 , треугольник монотектического состояния в тройной системе вырождается в отрезок прямой линии $S\ell_1\ell_2$ на стороне SL_2 (см. рис. 3.8, 8').

При более высокой температуре на изотерме фазовых состояний (см. рис. 3.8, 9') существуют полосообразное поле расслоения $\ell_1 + \ell_2$, простирающееся от стороны L_1L_2 треугольника состава до стороны SL_2 , и поле кристаллизации соли $\ell + S$, отделенное от поля гомогенно-жидкого состояния ℓ линией растворимости $\ell_S\ell'_S$. На изотерме выше температуры плавления соли (рис. 3.8, 10') располагаются полосообразное поле расслоения $\ell_1 + \ell_2$ и поля гомогенных растворов ℓ_1 и ℓ_2 .

Вариант 4: жидкостная подсистема не расслаивается во всем температурном интервале своего жидкого состояния. Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы описывается последовательностью из шести изотерм: 5–6–7–8–9–10 (см. рис. 3.8). Фрагменты этой последовательности (изотермы 5–6–7 и 8–9–10) уже рассматривались при изложении варианта 1 общей схемы.

3.2.2. Топологическая трансформация фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя при всаливающем – высаливающим действием соли

Допустим, что соль S обладает всаливающим – высаливающим действием на расслаивающиеся смеси компонентов L_1 и L_2 . Тогда в зависимости от всаливающей способности соли, изменения растворимости, температурных коэффициентов растворимости и энергии межмолекулярных взаимодействий компонентов в жидкостной подсистеме возможно большее разнообразие вариантов схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем с изменением температуры. Мы рассмотрим восемь вариантов (варианты 5–12).

Как и в предыдущем случае (параграф 3.2.1), наибольшее число изотерм фазовых состояний будет содержать один из вариантов схемы топологической трансформации фазовой диаграммы тройной системы соль – два растворителя, включающей жидкостную подсистему с замкнутой бинодальной кривой.

Вариант 5: жидкостная подсистема характеризуется замкнутой бинодальной кривой. Здесь возможна следующая последовательность из четырнадцати изотерм: 1–2–3–3'–3''–3'''–4''–5''–5'''–6'–7–8–9–10. При температуре ниже НКТП в жидкостной подсистеме L_1L_2 на изотерме тройной системы SL_1L_2 наблюдается простая растворимость соли в смешанном растворителе (см. рис. 3.8, 1). Когда температура достигает значения НКТП, на стороне L_1L_2 концентрационного треугольника появляется точка НКТ, отвечающая смеси критического состава этой двойной системы (см. рис. 3.8, 2). С повышением температуры из критической точки развивается поле расслоения

$\ell'_1 K' \ell'_2$ кусочного типа, примыкающее к стороне $L_1 L_2$ треугольника состава (см. рис. 3.8, 3). Видно, что введение соли S в гетерогенные смеси компонентов L_1 и L_2 вызывает их гомогенизацию вследствие всаливающего действия соли. Как и в варианте 1 схемы (см. рис. 3.8, 6), здесь также с повышением температуры на линии растворимости появляется критическая точка K вследствие касания критической точки метастабильной области расслоения с некритической точкой этой линии (см. рис. 3.8, 3'). С дальнейшим повышением температуры происходит распад критического раствора и нода KS трансформируется в монотектический треугольник $\ell_1 S \ell_2$, к которому примыкает поле расслоения $\ell_1 K \ell_2$ с критической точкой K (см. рис. 3.8, 3''). Каждое поле расслоения имеет свою направленность нод [55, 56]: нижнее поле $\ell'_1 + \ell'_2$ – правую, а верхнее $\ell_1 + \ell_2$ – левую.

Дальнейшее повышение температуры приводит к уменьшению растворимости жидких фаз и увеличению размеров полей расслоения. При некоторой температуре эти поля соприкасаются критическими точками (см. рис. 3.8, 3'''). При более высоких температурах происходит слияние полей расслоения с образованием единого поля $\ell_1 + \ell_2$ (см. рис. 3.8, 4''). При этом на обеих ветвях $\ell'_1 m \ell_1$ и $\ell'_2 n \ell_2$ бинодальной кривой присутствуют экстремумы (точки m и n), отвечающие максимальной растворимости жидких фаз. Нода mn на поле расслоения имеет нулевую направленность [55, 56]. При введении соли S в гетерогенные смеси компонентов L_1 и L_2 сначала наблюдается увеличение взаимной растворимости жидких фаз ℓ_1 и ℓ_2 (всаливание), а затем с увеличением концентрации соли – уменьшение их взаимной растворимости (высаливание). Таким образом, с увеличением концентрации соли в смешанном растворителе при постоянной температуре (изотерма 3.8, 4'') происходит переход от ее всаливающего действия к высаливающему.

При этом с повышением температуры растворимость жидких фаз может изменяться неодинаково, например на ветви $\ell'_1 \ell_1$ бинодальной кривой экстремум сохраняется, а на ветви $\ell'_2 \ell_2$ нет (см. рис. 3.8, 5''). Наклон кривой $\ell'_2 \ell_2$ вправо от точки ℓ'_2 на этой диаграмме свидетельствует о высаливающем действии соли в данной области концентраций смешанного растворителя. Дальнейшее повышение температуры приводит к уменьшению и исчезновению всаливающих свойств соли. Поэтому при более высоких температурах изотермическая диаграмма тройной системы $SL_1 L_2$ (см. рис. 3.8, 5''') будет отвечать высаливанию смесей компонентов двойной гетерогенной системы $L_1 L_2$. Очевидно, последующая топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной

системы будет идентична фрагменту варианта 1 схемы, т. е. описываться последовательностью изотерм: $6'-7-8-9-10$ (см. рис. 3.8).

Вариант 6: жидкостная подсистема характеризуется замкнутой бинодальной кривой. Трансформация фазовой диаграммы тройной системы в этом случае, как и в предыдущем (вариант 5), начинается с последовательности изотермических диаграмм: $1-2-3$ (см. рис. 3.8). Но, в отличие от варианта 5, с дальнейшим повышением температуры поле двух жидких фаз $\ell'_1 + \ell'_2$ с критической точкой K' , примыкающее к стороне L_1L_2 треугольника состава (см. рис. 3.8, 3), будет увеличиваться в размерах и приближаться к линии растворимости $\ell_S\ell'_S$. Под полем кристаллизации $\ell + S$ находится метастабильная область расслоения с критической точкой K [195] (на рис. 3.8, 3 ограничена пунктирной кривой). С повышением температуры происходит слияние критических точек K' и K стабильной и метастабильной областей расслаивания на линии растворимости $\ell_S\ell'_S$ (см. рис. 3.8, 4'). Возникает критическая нода $K'S$ монотектического состояния.

С дальнейшим повышением температуры происходит распад критического раствора и нода $K'S$ трансформируется в монотектический треугольник $\ell_1S\ell_2$ с примыкающим к нему полем расслоения $\ell_1 + \ell_2$, которое простирается до стороны L_1L_2 треугольника состава (см. рис. 3.8, 5'). Как видно, растворимость жидких фаз при введении соли-всаливателя увеличивается. С повышением температуры возрастает растворимость компонентов в подсистеме L_1L_2 , а также растворимость соли, и она начинает проявлять высаливающее действие. На диаграмме (см. рис. 3.8, 5'') это отражается изменением наклона ветви $\ell'_2\ell_2$ бинодальной кривой вправо и появлением экстремума растворимости на другой ветви $\ell'_1\ell_1$. Дальнейшее повышение температуры приводит к уменьшению и исчезновению высаливающих свойств соли и переходу к ее высаливающему действию. Поэтому изотермическая диаграмма (см. рис. 3.8, 5''') тройной системы SL_1L_2 будет отвечать высаливанию смесей компонентов двойной гетерогенной системы L_1L_2 . Очевидно, дальнейшая топологическая трансформация диаграммы тройной системы будет идентична фрагменту варианта 1 схемы и описываться следующей последовательностью изотерм: $6'-7-8-9-10$ (см. рис. 3.8).

Вариант 7: жидкостная подсистема характеризуется замкнутой бинодальной кривой. Трансформация фазовой диаграммы тройной системы соль – два растворителя сначала, как и в вариантах 5 и 6, происходит с повышением температуры в соответствии с последовательностью изотермических диаграмм: $1-2-3$ (см. рис. 3.8). С дальнейшим повышением температуры поле двух жидких фаз $\ell'_1 + \ell'_2$, примыкающее

к стороне L_1L_2 треугольника состава (см. рис. 3.8, 3), будет уменьшаться вследствие увеличения растворимости компонентов в подсистеме L_1L_2 и всаливающего действия соли S . При достижении ВКТР двойной системы L_1L_2 это поле двух жидких фаз стягивается в точку ВКТ на стороне L_1L_2 концентрационного треугольника (см. рис. 3.8, 4). При более высокой температуре на фазовой диаграмме будет существовать линия растворимости $\ell_s\ell'_s$, разделяющая поля гомогенных ℓ и насыщенных $\ell + S$ растворов (см. рис. 3.8, 5). С дальнейшим повышением температуры всаливающее действие соли сменяется высаливающим и топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы будет отвечать рассмотренной в варианте 4 следующей последовательности изотерм: 6–7–8–9–10 (см. рис. 3.8).

Варианты 8, 9: жидкостная подсистема характеризуется расслаиванием с ВКТР. В этом случае оба варианта, 8 и 9, топологической трансформации фазовой диаграммы тройной системы будут являться фрагментами вариантов 7 и 5 соответственно схемы для тройных систем, включающих двойную жидкостную подсистему с замкнутой бинодальной кривой. Действительно, вариант 8, описываемый последовательностью изотерм 3–4–5–6–7–8–9–10 (см. рис. 3.8), является частью уже рассмотренного варианта 7 схемы (последовательность изотерм 1–2–3–4–5–6–7–8–9–10). Вариант 9 (последовательность изотерм 3–3'–3''–3'''–4''–5''–5'''–6'–7–8–9–10 на рис. 3.8) является частью варианта 5 схемы, включающего следующую последовательность изотерм: 1–2–3–3'–3''–3'''–4''–5''–5'''–6'–7–8–9–10.

Варианты 10, 11: жидкостная подсистема характеризуется расслаиванием с НКТР. Оба варианта 10 и 11 топологической трансформации фазовой диаграммы тройной системы сначала описываются теми же последовательностями изотерм (1–2–3–3'–3''–3'''–4'' и 1–2–3–4'–5' соответственно), как и в вариантах 5 и 6 для тройных систем, включающих двойную жидкостную систему с замкнутой бинодальной кривой. При этом соль обладает только всаливающим действием. Дальнейшая трансформация фазовых диаграмм с повышением температуры в вариантах 10 и 11 приводит к одной и той же изотерме (см. рис. 3.8, 5''). Отметим, что именно эта изотерма фазовых состояний является переходной к типичной диаграмме с высаливанием и описана ранее при рассмотрении вариантов 5, 6 и 9. Варианты 10 и 11 заканчиваются одинаковой последовательностью изотермических фазовых диаграмм: 5'''–8'–9'–10' (см. рис. 3.8).

Вариант 12: жидкостная подсистема расслаивается с ВКТР, соль обладает слабым высаливающим действием. В этом случае трансфор-

мация фазовой диаграммы тройной системы SL_1L_2 с повышением температуры будет отвечать следующей последовательности изотерм: $5'''-6'-7-6-5-6-7-8-9-10$ (см. рис. 3.8). Сначала, как и в варианте 2, трансформация фазовой диаграммы описывается изотермическими диаграммами $5'''-6'-7$. С повышением температуры растворимость компонентов тройной системы возрастает, что ведет к уменьшению размеров треугольника монотектического состояния ℓ_1Sl_2 с примыкающим полем расслоения $\ell_1K\ell_2$. При некоторой температуре монотектический треугольник трансформируется в критическую ноду KS монотектического состояния (см. рис. 3.8, 6). При более высоких температурах в тройной системе SL_1L_2 наблюдается простая растворимость соли в смешанном растворителе (см. рис. 3.8, 5). Как уже отмечалось при рассмотрении варианта 1 схемы, с повышением температуры на линии растворимости появляется критическая точка К (см. рис. 3.8, 6) вследствие касания критической точки метастабильной области расслоения и некритической точки этой линии. Таким образом, в этом варианте схемы предусматривается возникновение второй критической ноды KS монотектического состояния. С дальнейшим повышением температуры происходит распад критического раствора и ноды KS трансформируется в монотектический треугольник ℓ_1Sl_2 с примыкающим к нему полем расслоения $\ell_1K\ell_2$ с критической точкой К (см. рис. 3.8, 7). Дальнейшая трансформация фазовой диаграммы описывается последовательностью изотерм $8-9-10$ (см. рис. 3.8), которая осуществляется в вариантах 1 и 2 общей схемы.

* * *

При выводе общей схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя с всаливанием – высаливанием (см. рис. 3.8) одним из ограничительных условий было отсутствие кристаллосольватов соли. Образование кристаллосольвата (или кристаллогидрата) соли осложнит рассмотренные изотермические диаграммы дополнительными полями кристаллизации твердых фаз, а в схеме появятся изотермы, отвечающие неинвариантным состояниям с двумя твердыми фазами. Топологическая трансформация объемов жидкофазных равновесий с изменением температуры останется прежней. В справочнике по растворимости неорганических веществ в воде [228] приведено около 200 солей, которые не образуют кристаллогидратов или кристаллогидраты относительно легко разрушаются при повышении температуры с образованием безводных солей. Число изученных двойных жидкостных систем разных типов превысило 6500 [64, 111].

Следовательно, пользуясь предложенной схемой (см. рис. 3.8), можно описывать и предсказывать фазовое поведение более чем миллиона тройных расслаивающихся систем соль – два растворителя, что значительно оптимизирует процесс их экспериментального исследования.

Данная схема включает в себя ранее предложенную нами (см. рис. 3.4 [68, 71]) схему топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя с высаливанием (изотермы $5-6-7-6'-5'''$ на рис. 3.8) и схему Р. В. Мерцлина (см. рис. 3.5 [193, 219]) для тройных систем этого типа с всаливанием – высаливанием (изотермы $3''-3'''-4''$ на рис. 3.8), которые были полностью или частично подтверждены при изо- и политермическом изучении фазовых равновесий в ряде тройных систем. Важной составной частью настоящего исследования являлось экспериментальное подтверждение закономерностей и общей схемы (см. рис. 3.8) топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя с всаливанием – высаливанием при изменении природы соли, типа составляющей двойной жидкостной системы и температуры.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОПОЛОГИИ И ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ТРОЙНЫХ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМ СОЛЬ – ДВА РАСТВОРИТЕЛЯ

Г л а в а 4

МЕТОДЫ И МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ТРОЙНЫХ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМ СОЛЬ – ДВА РАСТВОРИТЕЛЯ

Экспериментальное исследование фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем соль – два растворителя включает приготовление смесей компонентов, фиксирование температуры при изотермическом и ее повышение / понижение при политермическом изучении фазовых равновесий, определение составов равновесных жидких фаз и критических растворов, анализ составов и идентификацию твердых фаз.

Смеси компонентов заданного состава готовили взвешиванием на аналитических весах AND HR-250AZG с абсолютной погрешностью $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ г. Необходимую температуру поддерживали при помощи ультратермостатов Mechanik Medingen U-10, Lauda A-100 и жидкостного низкотемпературного термостата «Крио-вист-Т-05» с погрешностью ± 0.1 °С. Измеряли температуру с той же самой погрешностью калиброванными десятичными ртутными термометрами [229] с диапазоном –30–20, 0–50, 50–100, 100–150, 150–200 °С и электронным термометром криотермостата в интервале от –75 до –30 °С. Составы приготовленных по массе бинарных растворителей контролировали рефрактометрически при 20 или 25 °С по известным или полученным нами диаграммам состав смеси (мас.%) – показатель преломления.

4.1. Визуально-политермический метод

Для политермического исследования растворимости и фазовых равновесий в двойных жидкостных системах, двойных системах соль – растворитель и тройных соль – два растворителя расслаивающихся системах использовали визуально-политермический метод [47], основы которого были заложены В. Ф. Алексеевым [115] и И. Ф. Шредером [230]. Суть метода состоит в определении температуры перехода из одного фазового состояния в другое при нагревании и охлаждении смесей компонентов. К преимуществам этого метода относятся: 1) высокая точность определения температуры фазового перехода; 2) возможность его применения к системам из веществ, для которых аналитический метод является сложным или вообще не разработан; 3) возможность использования небольших количеств исследуемых веществ; 4) определение растворимости при температурах выше температур кипения индивидуальных веществ. Недостатки метода: 1) непригодность для определения составов равновесных фаз; 2) неприменимость для исследования непрозрачных или сильно окрашенных фаз; 3) возможность субъективных ошибок, вносимых экспериментатором при визуальном наблюдении. Несмотря на указанные недостатки, визуально-политермический метод, благодаря его информативности, находит широкое применение.

Методика эксперимента была следующей [229]. Смеси двух или трех компонентов готовили взвешиванием в стандартных ампулах марки ПВШ-6 из термостойкого стекла объемом 6 мл. Трехкомпонентные смеси составляли таким образом, чтобы их составы изменялись по выбранным сечениям концентрационного треугольника. Ампулы со смесями запаивали и поочередно помещали в термостатируемый химический стакан объемом 1 л или термостат с прозрачными стенками. В качестве теплоносителя в интервале 5–90 °С применяли дистиллированную воду, а при более высоких температурах – глицерин. Ниже 5 °С определение температур фазовых переходов проводили в рабочей камере криотермостата объемом 12 л, заполненной этиловым спиртом и снабженной прозрачным окном для визуального наблюдения. Вблизи температуры фазового перехода нагревание и охлаждение теплоносителя проводили с малой скоростью.

Температуру фазового перехода в случае жидкофазных равновесий определяли путем последовательного нагревания и охлаждения каждой смеси при периодическом встряхивании ампулы, отмечая визуально образование или исчезновение второй жидкой фазы. Каждое значение

температуры фазового перехода являлось средним результатом нескольких повторных измерений и характеризовалось погрешностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Признаком установления равновесия в гетерогенной смеси была воспроизводимость результатов измерений температуры фазового перехода при подходе к ней со стороны как более низких, так и более высоких температур. Температуру фазового перехода с образованием / растворением твердой фазы определяли только путем медленного нагревания при периодическом интенсивном перемешивании содержимого ампулы, отмечая визуально исчезновение последнего кристалла (в исследованных системах твердые фазы характеризовались положительным температурным коэффициентом растворимости). Затем ампулу со смесью охлаждали до выпадения кристаллов и опыт повторяли до получения результатов, совпадающих в пределах погрешности определения $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

Отметим, что избыточное давление паров растворителей (обычно 2–6 атм), создающееся в запаянных ампулах при нагревании смесей компонентов, не оказывает сколько-нибудь заметного влияния на равновесия конденсированных фаз [53].

4.2. Методология политермического исследования фазовых диаграмм

Опыт политермического изучения фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя с расслаиванием, накопленный в лаборатории физико-химического анализа Саратовского университета, показывает, что рационально использовать четыре вида сечений концентрационного треугольника. К первому виду относятся сечения, проведенные из вершины треугольника, отвечающей соли S, на сторону двойной жидкостной системы L_1L_2 (сечения I–V, рис. 4.1). Смеси компонентов по этим сечениям характеризуются постоянным соотношением масс растворителей L_1 и L_2 и переменным содержанием соли S. Сечения второго вида проводят из вершины компонента L_2 на сторону двойной системы SL_1 (например, сечение VI, см. рис. 4.1). Смеси компонентов по сечению VI характеризуются постоянным соотношением масс S и L_1 и переменным содержанием L_2 . Исследование смесей компонентов следует начинать с сечения VI, поскольку оно пересекает две стороны монотектического треугольника Sl_1 и Sl_2 и критическую ноду монотектики KS (обозначена пунктиром). Результаты политермического изучения фазовых состояний в смесях компонентов по этому сечению позволяют выбрать оптимальные сечения первого вида и тем самым сократить

эксперимент. Реже используют сечения третьего вида, которые проводят из вершины компонента L_1 , в котором соль хорошо растворима, на сторону двойной системы SL_2 (например, сечение VII, см. рис. 4.1). Смеси компонентов по сечению VII характеризуются постоянным соотношением масс S и L_2 и переменным содержанием L_1 . Сечения такого вида применяют для уточнения концентрационных границ поля расслоения, когда исследование смесей компонентов по сечениям первых двух типов не дает достаточного количества информации. Смеси компонентов по сечениям третьего вида обычно исследуют в ограниченном температурно-концентрационном интервале.

Рассмотрим теперь схемы политерм фазовых состояний смесей по выбранным сечениям треугольника состава тройной системы соль – два растворителя с разными типами двойных жидкостных подсистем. В разделе 2.1 мы отмечали, что диаграмма двойной системы с замкнутой бинодальной кривой является наиболее общим типом диаграмм двойных жидкостных систем в T - x -координатах. Отдельные фрагменты этой диаграммы (см. рис. 2.1, в) в определенных температурно-концентрационных интервалах, по сути дела, являются диаграммами двойных жидкостных систем с ВКТР или НКТР, или систем, не расслаивающихся во всем интервале своего жидкого состояния. Поэтому в определенных интервалах температур и концентраций схемы политерм фазовых состояний тройных систем SL_1L_2 , в которых входящая двойная система L_1L_2 характеризуется ВКТР, НКТР или является гомогенной, должны быть фрагментами схем политерм фазовых состояний тройной системы, включающей двойную жидкостную систему с замкнутой бинодальной кривой. Следовательно, имеет смысл подробно рассмотреть схемы политерм фазовых состояний тройной системы SL_1L_2 , в которой подсистема L_1L_2 имеет замкнутую область расслоения.

Политермы фазовых состояний смесей по сечениям I–VI указанной тройной системы, в которой соль обладает высаливающим действием при любых температурах и концентрациях компонентов, схематически выглядят следующим образом (рис. 4.2). Политерма по сечению VI состоит из шести линий. Эти линии отделяют друг от друга следующие поля фазовых состояний: ненасыщенных растворов ℓ_1 и ℓ_2 , насыщенных растворов $\ell_1 + S$ и $\ell_2 + S$, расслоения $\ell_1 + \ell_2$ и монотектики $\ell_1 + \ell_2 + S$. Линия, разделяющая поля насыщенных растворов и монотектики, состоит из двух кривых. Эти кривые соединяются в точке KS, отвечающей смеси с равными объемами двух жидких фаз в критическом состоянии, находящихся в равновесии с кристаллами соли. Очевидно, точка KS принадлежит критической ноды монотектического состояния

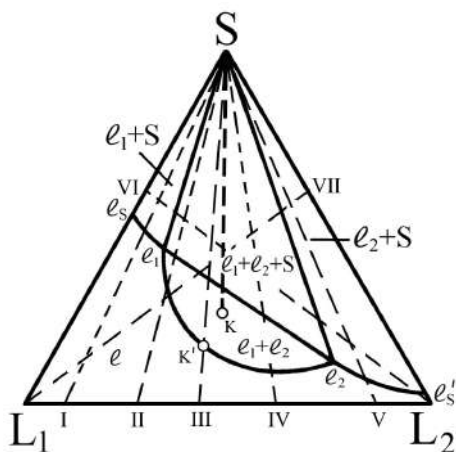


Рис. 4.1. Положение сечений I–VII, критической ноды KS и полей фазовых состояний на треугольнике состава тройной системы соль – два растворителя SL_1L_2 с высаливанием (схема)

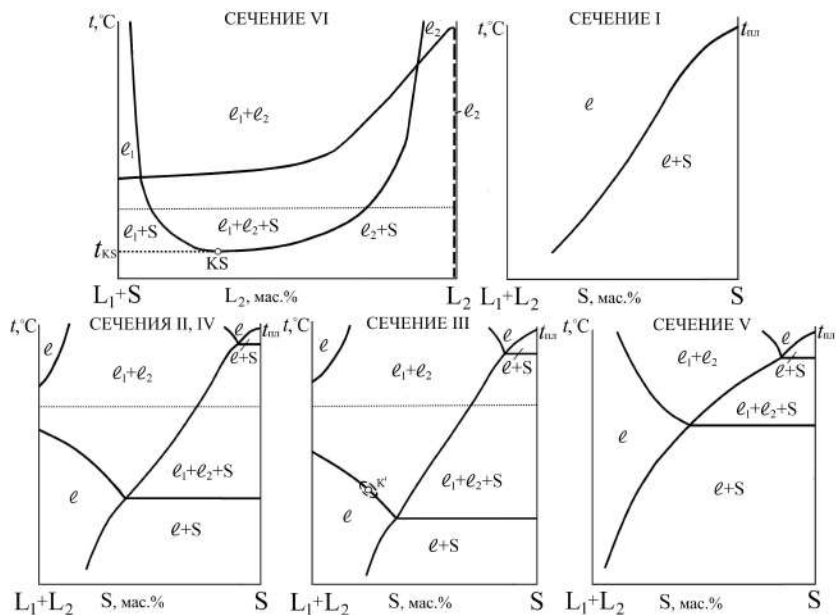


Рис. 4.2. Схемы политерм фазовых состояний тройной системы соль – два растворителя SL_1L_2 с высаливанием по сечениям I–VI концентрационного треугольника (см. рис. 4.1)

и найденная температура является температурой образования этой ноды (t_{KS}).

Политерма по сечению I представляет собой линию растворимости соли в бинарном растворителе (см. рис. 4.2), которая отделяет поле гомогенно-жидкого состояния ℓ от поля насыщенных растворов $\ell + S$. Видно, что соль характеризуется положительным температурным коэффициентом растворимости. Политермы фазовых состояний по сечениям II–IV аналогичны (см. рис. 4.2). Каждая из них состоит из восьми линий. Эти линии отделяют друг от друга следующие поля фазовых состояний: ненасыщенных растворов ℓ , насыщенных растворов $\ell + S$, расслоения $\ell_1 + \ell_2$ и монотектики $\ell_1 + \ell_2 + S$. Поле двухжидкофазного состояния примыкает к оси ординат и отделено от поля гомогенно-жидкого состояния двумя кривыми. Линии, разделяющие поля $\ell + S$ и $\ell_1 + \ell_2 + S$, являются прямыми, параллельными оси составов. Причина этого состоит в том, что при трансформации монотектического треугольника с повышением температуры от температуры образования критической ноды монотектического состояния (t_{KS}) его нодальная сторона Sl_1 сначала будет двигаться влево и сливаться с линиями сечений III и II (см. рис. 4.1). Достигнув предельного левого положения, нодальная сторона Sl_1 начнет двигаться обратно (вправо) и при некоторой температуре вновь сольется с линиями сечений II и III. При трансформации монотектического треугольника с повышением температуры от t_{KS} его вторая нодальная сторона Sl_2 будет двигаться вправо и при некоторой температуре сольется с линиями сечений IV и V (см. рис. 4.1).

Политерма по сечению III (см. рис. 4.2), проведенному через критическую точку K' бинодальной кривой (см. рис. 4.1), будет характеризоваться наличием критических явлений между двумя жидкими фазами при фазовом переходе $\ell \rightleftharpoons \ell_1 + \ell_2$. Область критических точек на политерме этого сечения обведена пунктиром, а точка, отвечающая смеси с равными объемами жидких фаз, обозначена кружком и буквой K' . Политерма по сечению V похожа на политермы по сечениям II–IV за исключением того, что поле двух жидких фаз не примыкает к левой оси ординат. Линия кристаллизации соли на всех политермах по сечениям I–V заканчивается на правой оси ординат в точке $t_{пл}$, отвечающей температуре плавления соли.

Рассмотрим теперь возможные виды политерм фазовых состояний тройных систем соль – два растворителя SL_1L_2 , включающих двойную жидкостную систему L_1L_2 с замкнутой бинодальной кривой, когда

соль обладает всаливающим – высаливающим действием в зависимости от температуры. На схематической диаграмме фазовых состояний (рис. 4.3), в отличие от диаграммы на рис. 4.1, располагается еще одно поле двух жидких фаз $\ell'_1 + \ell'_2$, примыкающее к стороне треугольника состава L_1L_2 . Диаграмма на рис. 4.3 является «собирательной», т. е. включает фрагменты изотермических диаграмм 3 и 7 общей схемы топологической трансформации (см. рис. 3.8).

В этом случае политермы фазовых состояний системы будут несколько отличаться от политерм тройной системы соль – два растворителя с высаливанием. Политермы по сечениям I, V, VI тройной системы с всаливанием – высаливанием (см. рис. 4.3) будут аналогичны политермам по этим сечениям для тройной системы с высаливанием (см. рис. 4.1, 4.2). Политермы по сечениям II–IV (см. рис. 4.4, а) похожи на политерму по сечению V (см. рис. 4.2) тройной системы с высаливанием. Различие заключается в существовании на политермах (рис. 4.4, а) второго поля расслоения $\ell'_1 + \ell'_2$, примыкающего к левой оси ординат. Сечение III (рис. 4.3) проведено через критическую точку К бинодальной кривой поля расслоения $\ell_1 + \ell_2$, примыкающего к монотектическому треугольнику. Критическая точка К на политерме этого сечения (рис. 4.4, а) появляется на линии, разделяющей поля расслоения $\ell_1 + \ell_2$ и гомогенных растворов ℓ . Сечение IV проведено через критическую точку К' бинодальной кривой области расслоения $\ell'_1 + \ell'_2$ (см. рис. 4.3). Поэтому на политерме этого сечения (см. рис. 4.4, а) на линии, отделяющей поле расслоения $\ell'_1 + \ell'_2$ от поля гомогенного состояния ℓ , находится критическая точка К'.

При изучении политерм первого вида (например, по сечениям II–IV, см. рис. 4.4, а) особое внимание уделяют определению координат экстремальной точки m , отвечающей смеси с наибольшим содержанием соли S на кривой, которая отделяет поле двухжидкофазного состояния $\ell'_1 + \ell'_2$ от поля гомогенных растворов ℓ . На рис. 4.5 представлены зависимости содержания компонентов S и L_2 в смесях, соответствующих указанным экстремальным точкам m на политермах ряда сечений, от температуры. Эти кривые имеют температурный максимум (обозначен «тах»); ему соответствует смесь с максимальным содержанием компонента S, при котором еще наблюдается расслаивание.

Сечения VIII–XI проведены параллельно стороне концентрационного треугольника L_1L_2 (см. рис. 4.3); смеси компонентов по этим сечениям характеризуются постоянным содержанием соли S и переменным содержанием L_1 в смеси с L_2 . На рис. 4.4, б представлены

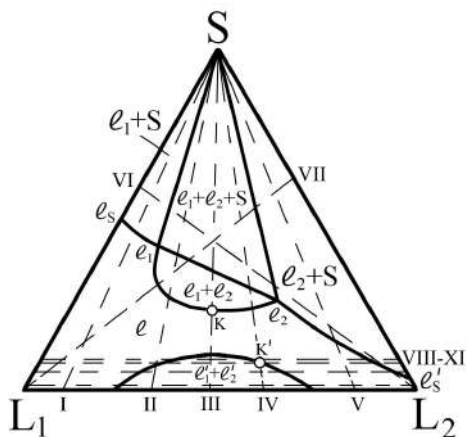


Рис. 4.3. Положение сечений I–XI и полей фазовых состояний на треугольнике состава тройной системы соль – два растворителя SL_1L_2 с всаливанием – высаливанием (схема 1)

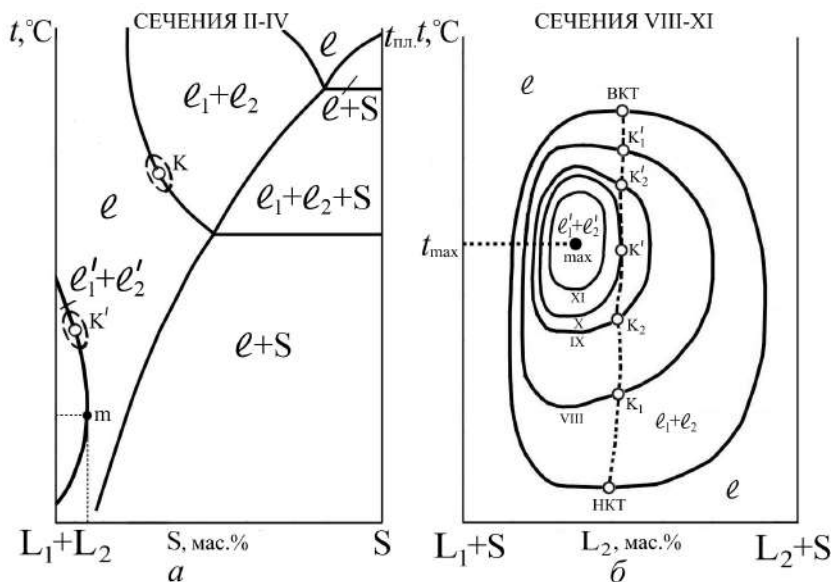


Рис. 4.4. Схемы политерм фазовых состояний тройной системы соль – два растворителя SL_1L_2 с всаливанием – высаливанием по сечениям II–IV (а) и VIII–XI (б) концентрационного треугольника (см. рис. 4.3)

политермы по данным сечениям, а также замкнутая бинодальная кривая двойной системы L_1L_2 с НКТ и ВКТ (внешняя кривая). Политерма по каждому сечению представляет собой замкнутую кривую, отделяющую поле двухжидкофазного состояния $\ell'_1 + \ell'_2$ от поля гомогенно-жидкого состояния ℓ . На политермах по сечениям VIII и IX присутствуют две критические точки растворимости (K_1 и K'_1 , K_2 и K'_2 соответственно; обозначены кружками). С увеличением содержания соли в смесях компонентов по сечениям эти критические точки сближаются. При некотором определенном содержании соли критические точки сольются и на политерме такого сечения будет только одна критическая точка K' (политерма по сечению X, см. рис. 4.4, б). Содержание соли в критическом растворе K' отвечает ее концентрации в экстремальной точке K' на кривой зависимости содержания соли S в критическом растворе от температуры (рис. 4.6, а). Критические кривые начинаются при НКТР и заканчиваются при ВКТР двойной системы L_1L_2 в точках НКТ и ВКТ, отвечающих, соответственно, составам критических растворов этой системы (см. рис. 4.6). На рис. 4.4, б пунктиром обозначена линия критических точек НКТ – K_1 – K_2 – K' – K'_2 – K'_1 – ВКТ.

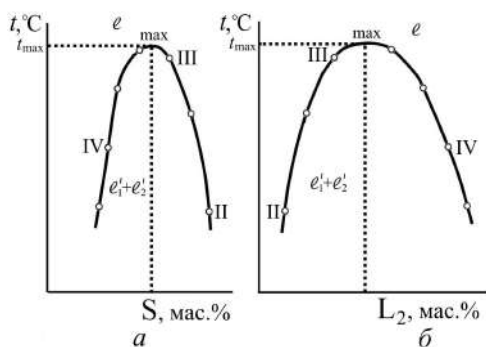


Рис. 4.5. Зависимости температуры фазового перехода $\ell \rightleftharpoons \ell'_1 + \ell'_2$ от содержания соли S (а) и растворителя L_2 (б) в экстремумах (m) кривой двухжидкофазного состояния на политермах по сечениям II–IV треугольника состава тройной системы SL_1L_2 (схема)

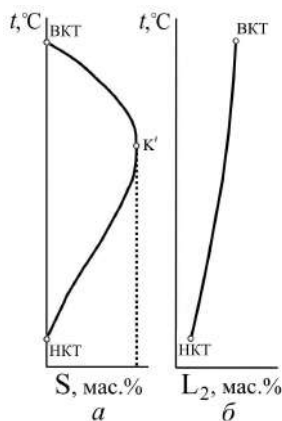


Рис. 4.6. Зависимости содержания соли S (а) и растворителя L_2 (б) в критическом растворе тройной системы SL_1L_2 от температуры (схема)

На политерме сечения XI (замкнутая кривая на рис. 4.4, б), смеси по которому характеризуются большим содержанием соли, чем сме-

си по сечению X, критические точки отсутствуют. Внутри области расслоения, ограниченной этой кривой, черным кружком и надписью «тах» обозначена точка, отвечающая смеси компонентов с максимальным содержанием соли S. Координаты этой точки соответствуют координатам экстремальной точки «тах» на кривых, изображенных на рис. 4.5, а, б.

На рис. 4.7 представлена схематическая фазовая диаграмма тройной системы соль – два растворителя, в которой соль также обладает всаливающим – высаливающим действием в зависимости от температуры, а жидкостная подсистема характеризуется расслаиванием с замкнутой бинодальной кривой. В отличие от рассмотренной ранее схемы 1 (см. рис. 4.3) на схеме 2 (см. рис. 4.7) диаграммы тройной системы SL_1L_2 существует поле двух жидких фаз $\ell_1 + \ell_2$, простирающееся от стороны $\ell_1\ell_2$ треугольника монотектического состояния до стороны треугольника состава, отвечающей двойной системе L_1L_2 . Одна или обе ветви бинодальной кривой, отражающие изменение составов жидких фаз ℓ_1 и ℓ_2 , будут иметь экстремумы растворимости (см. изотермы 4'' и 5'' на рис. 3.8).

Схемы политерм ряда сечений концентрационного треугольника такой тройной системы будут совпадать с ранее описанными схемами. Политермы сечений I, VIII и IX (см. рис. 4.7) аналогичны по своему виду политермам сечений I, V и VI соответственно на рис. 4.2, а политермы сечений II, VII (см. рис. 4.7) аналогичны политермам сечений II–IV на рис. 4.4, а. Политермы по сечениям III и VI (рис. 4.8, а) похожи на политермы по сечениям II–IV (см. рис. 4.4, а). Различие заключается в том, что на политермах III и VI сечений (см. рис. 4.8, а) две области расслоения $\ell'_1 + \ell'_2$ и $\ell_1 + \ell_2$ (см. рис. 4.4, а) слились, образовав единое поле расслоения с максимумом на кривой растворимости. На политермах по сечениям IV и V (см. рис. 4.8, б) отсутствует максимум на кривой растворимости жидких фаз.

Сравнение политерм по сечениям IV и V на рис. 4.8, б и по сечениям II–IV на рис. 4.2 показывает, что их различие заключается только в знаке угла наклона одной из линий растворимости двух жидких фаз, идущей от левой оси ординат и отделяющей поле гомогенного состояния ℓ от поля расслоения $\ell_1 + \ell_2$ при относительно низких температурах. На политермах по сечениям IV и V (см. рис. 4.8, б) угол наклона этой линии положительный, что указывает на всаливающее действие соли при ее небольших концентрациях и относительно низких температурах. На политермах по сечениям II–IV (см. рис. 4.2) знак угла наклона аналогичной линии отрицательный, что свидетельствует о высаливающем

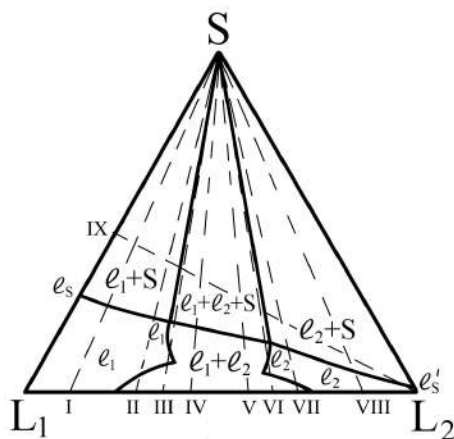


Рис. 4.7. Положение сечений I–IX и полей фазовых состояний на треугольнике состава тройной системы соль – два растворителя SL_1L_2 с всаливанием – высаливанием (схема 2)

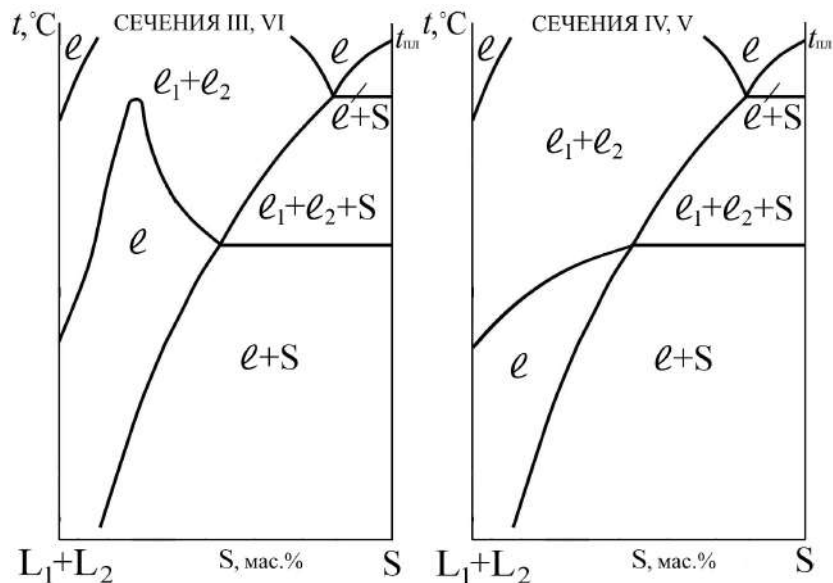


Рис. 4.8. Схемы политерм фазовых состояний тройной системы соль – два растворителя SL_1L_2 с всаливанием – высаливанием по сечениям III, VI (а) и IV, V (б) концентрационного треугольника (см. рис. 4.7)

действию соли. Наличие максимума растворимости жидких фаз на политермах по сечениям III и VI (см. рис. 4.8, *а*) показывает влияние температуры и концентрации добавляемой соли на ее всаливающее – высаливающее действие: при возрастании температуры и концентрации всаливающее действие соли изменяется на высаливающее.

Следует обратить внимание на положительный угол наклона другой линии растворимости двух жидких фаз, идущей от левой оси ординат в области высоких температур (политермы по сечениям II–IV на рис. 4.2 и III–VI на рис. 4.8, *а*, *б*). При относительно высоких температурах добавки небольших количеств любой соли, которая при низких температурах обладала всаливающим – высаливающим действием, способствуют уменьшению взаимной растворимости гетерогенных жидких смесей компонентов L_1 и L_2 , т. е. каждая соль при высоких температурах обладает только высаливающим действием.

Рассмотрим политермы фазовых состояний для тройных систем соль – два растворителя SL_1L_2 , в которых соль обладает высаливающим действием, а входящая двойная система L_1L_2 характеризуется ВКТР или НКТР или не расслаивается во всем температурном интервале своего жидкого состояния. Положение сечений всех видов показано на рис. 4.1. Если входящая двойная система L_1L_2 гомогенна или имеет НКТР, то вид политерм фазовых состояний по сечениям I, V и VI (см. рис. 4.1) будет отвечать изображенным на рис. 4.2. Политермы по сечениям II–IV (рис. 4.1) для тройной системы SL_1L_2 , в которой подсистема L_1L_2 гомогенна, по виду будут аналогичны политерме по сечению V (см. рис. 4.2). Политермы по этим же сечениям для тройной системы SL_1L_2 , включающей жидкостную систему L_1L_2 с НКТР, будут являться фрагментами политерм по сечениям II–IV (на рис. 4.2 ниже пунктирной горизонтали). Для тройной системы SL_1L_2 , включающей систему L_1L_2 с ВКТР, схемы политерм по сечениям I и V (см. рис. 4.1) будут отвечать изображенным на рис. 4.2, а политермы по сечениям II–IV и VI будут являться фрагментами политерм по этим же сечениям (на рис. 4.2 выше пунктирной горизонтали).

Однако если в тройной системе SL_1L_2 , включающей подсистему L_1L_2 с относительно низкой ВКТР, соль обладает слабым высаливающим действием, схема политермы по сечению VI (см. рис. 4.1, 4.2) будет иметь другой вид. Для этого случая на рис. 4.9 изображена политерма по сечению VI, при условии что оно пересекает две стороны монотектического треугольника во всем температурном интервале исследования. На политерме фазовых состояний находится кривая, состоящая из двух ветвей и разделяющая поля насыщенных растворов

$\ell_1 + S$, $\ell_2 + S$ и монотектики $\ell_1 + \ell_2 + S$. Ветви кривой соединяются в максимальной по температуре точке KS, отвечающей смеси с равновесием двух жидких фаз в критическом состоянии и кристаллов соли. Очевидно, что точка KS принадлежит критической ноде монотектического состояния, а отвечающая ей температура является температурой образования этой ноды (t_{KS}). Таким образом, рассмотренные нами политермы фазовых состояний (см. рис. 4.2, 4.9) будут реализовываться полностью или частично для тройных систем соль – два растворителя с высаливанием, в состав которых входят двойные жидкостные системы любых типов.

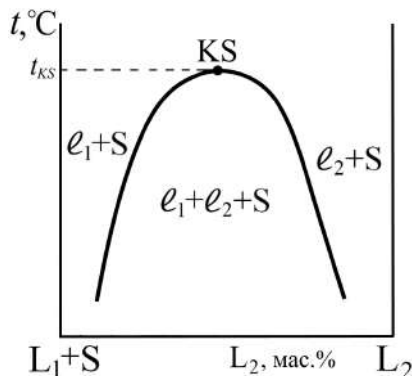


Рис. 4.9. Схема политермы фазовых состояний по сечению VI тройной системы соль – два растворителя SL_1L_2 (см. рис. 4.1), включающей подсистему L_1L_2 с ВКТР

Используя экспериментально полученные политермы фазовых состояний изучаемой системы по всем сечениям концентрационного треугольника, методом графической интерполяции определяют составы смесей, отвечающих точкам фазовых переходов при выбранных температурах. Относительная погрешность определения составов этих смесей равнялась $\pm 0.5\text{--}1.0\%$. Затем строят изотермы фазовых состояний системы, которые позволяют выявить картину топологической трансформации ее фазовой диаграммы с изменением температуры.

4.3. Изотермический метод сечений

Составы равновесных жидких и твердых фаз, а также концентрационные границы полей фазовых состояний в тройных системах соль – два растворителя при постоянной температуре определяют методом сечений Р. В. Мерцлина [56, 231, 232].

Метод сечений применяется для графического определения составов равновесных фаз моновариантных конденсированных состояний в тройных системах (равновесия двух жидких фаз, жидкой и твердой фаз). В моновариантном состоянии при заданных давлении и температуре составы двух равновесных фаз однозначно определяются концентрацией одного из компонентов. Поэтому метод сечений основывается

ся на построении графических зависимостей какого-либо физического свойства равновесных жидких фаз от концентрации одного из компонентов в трехкомпонентных смесях, составы которых изменяются по выбранным сечениям концентрационного треугольника. Эти зависимости – так называемые функциональные кривые – используют для построения нод на поле моновариантного состояния фазовой диаграммы и последующего графического определения составов равновесных фаз. В качестве физического свойства обычно выбирают показатель преломления, измерение которого проводится с достаточной точностью и не требует большого количества исследуемых фаз. При этом данный метод основан на измерении физических свойств только жидких фаз и не нуждается в определении каких-либо свойств равновесных с ними твердых фаз. Таким образом, полностью отпадают все операции по отделению твердой фазы от жидкой и сопряженные с этим трудности, выбор методов анализа и проведение аналитического определения составов равновесных фаз, что выгодно отличает метод сечений от метода остатков Скрейнемакенса [47, 233].

Приложение метода сечений к исследованию фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя с расслаиванием подробно описано в работах [56, 193, 194], поэтому кратко остановимся на методике их исследования. По каждому сечению концентрационного треугольника тройной системы в стеклянных пикнометрах объемом 10 мл готовили взвешиванием достаточное число смесей в разных фазовых состояниях. Смеси выдерживали в термостате при 25 °С при периодическом перемешивании. По воспроизводимости результатов измерений показателя преломления было выяснено, что равновесие жидких фаз устанавливается через 3–6 ч, а равновесие их с твердой фазой – через 8–12 ч. Показатели преломления жидких фаз измеряли на рефрактометре ИРФ-22 с погрешностью $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ [234]. Составы смесей, отвечающих точкам фазовых переходов на функциональных кривых сечений и равновесным фазам на концентрационном треугольнике, определяли методами графической интерполяции и экстраполяции с относительной погрешностью $\pm 0.5\%$.

Воспроизводимость результатов измерений физических свойств фаз является необходимым, но иногда недостаточным признаком установления фазового равновесия в системе [235]. В наших исследованиях необходимым и достаточным признаком установившегося равновесия двух жидких фаз в тройных системах служило построение корреляционной кривой – так называемой кривой соответствия [56, 235]. Она должна быть единой для всех двухжидкофазных смесей

компонентов всех сечений. Эта кривая представляет собой зависимость между значениями физического свойства равновесных жидких фаз ℓ_1 и ℓ_2 , которая строится в прямоугольной системе координат. Так как каждая из двух равновесных жидких фаз характеризуется определенным значением физического свойства (например, показателя преломления n_D), в такой системе координат каждой ноте отвечает точка. Последовательная совокупность этих точек и составляет кривую соответствия.

Например, для тройных систем соль – два растворителя SL_1L_2 с высаливанием смесей компонентов гомогенной подсистемы L_1L_2 (см. рис. 4.1) кривая соответствия начинается в точке, отвечающей значениям показателя преломления жидких фаз монотектического равновесия $\ell_1 + \ell_2 + S$, а заканчивается в критической точке растворимости К (рис. 4.10).

Если в системе по какой-либо причине не устанавливается равновесие жидких фаз, то для смесей компонентов по каждому сечению будет строиться своя собственная кривая соответствия [235].

Таким образом, метод сечений дает возможность определить растворимость твердых фаз, кристаллизующихся в тройных системах соль – два растворителя при заданной температуре, и установить составы равновесных жидких и твердых фаз. Обычно метод сечений применяют при 20–25 °С, поскольку при других температурах, значительно отличающихся от температуры рабочих помещений, необходимо осуществлять термостатирование при отборе проб жидких фаз из трехкомпонентных смесей.

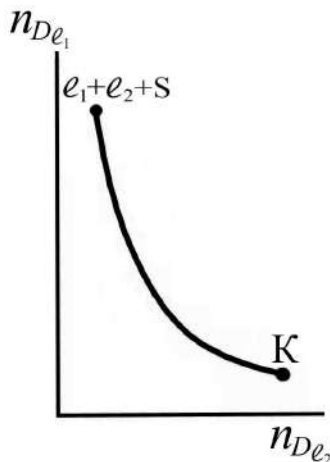


Рис. 4.10. Схематический вид кривой соответствия тройной системы соль – два растворителя с высаливанием смесей компонентов гомогенной подсистемы L_1L_2

4.4. Метод изотермического титрования

Изотермическое определение растворимости двух жидких фаз в тройных расслаивающихся системах соль – два растворителя проводят также методом изотермического титрования Банкрофта [154]. Гомогенные или гетерогенные смеси двух компонентов

готовят взвешиванием в стеклянных пикнометрах объемом 25 мл. Эти смеси титруют при постоянной температуре и периодическом перемешивании третьим компонентом до появления или исчезновения опалесценции (появление или исчезновение одной из жидких фаз). Массу добавленного третьего компонента определяют взвешиванием. Титрование смеси одного и того же состава повторяют несколько раз до получения результатов, совпадающих в пределах погрешности определения. В наших исследованиях соотношение общей массы титруемой смеси в конце титрования и массы прибавляемого третьего компонента было примерно таковым, что относительная погрешность определения растворимости не превышала 0.2%.

4.5. Анализ составов и идентификация твердых фаз

Составы равновесных твердых фаз в тройных системах при 25 °С находили графически путем построения нод по методу сечений (см. раздел 4.3), а также подтверждали при этой температуре и устанавливали при всех других температурах химическим и термогравиметрическим анализом. После установления равновесия твердую фазу при данной температуре отделяли от жидкой фазы на фильтре Шотта при умеренном вакуумировании, как описано в работе [229]. Прежде всего определяли содержание соли в образце по сухому остатку после его прокаливании при 150–200 °С.

Твердые фазы идентифицировали методами термического и рентгенофазового анализа. Термогравиграммы регистрировали на дериватографе Paulik–Paulik–Erdey OD-102 со скоростью нагрева образца 5 или 10 град/мин с постоянным сопротивлением в цепи ДТА-1/5 и ДТГ-1/10 в кварцевых тиглях в атмосфере сухого аргона. Навеска образца составляла 200 мг, цена деления весовой шкалы 2 мг, эталон – оксид алюминия. Абсолютная погрешность определения температуры равнялась ± 5 град.

Рентгенограммы твердых фаз снимали на дифрактометре ДРОН-3.0, $\text{CuK}\alpha$ – излучение. Образцы в сухой атмосфере бокса помещали в кварцевую кювету и защищали от влаги воздуха тонкой полиэтиленовой пленкой. При обработке рентгенограмм учитывали фоновый спектр пленки. Определение значений межплоскостных расстояний проводили по табличным данным [236]. Погрешность определения не превышала 0.5%.

4.6. Методы определения составов смесей, отвечающих критическим точкам растворимости

При изотермическом (25°C) исследовании тройных систем соль – два растворителя составы смесей, отвечающие критическим точкам растворимости (идентичны две жидкие фазы) определяли двумя методами – методом отношения объемов фаз [105] и по правилу прямолинейного диаметра [115]. Метод отношения объемов фаз широко используется при изучении двойных и тройных систем, включающих в свой состав низкомолекулярные жидкости [105, 237] и полимеры [238]. По этому методу для тройных систем подбором находили такую смесь двух компонентов, при титровании которой третьим компонентом в градуированном пикнометре объемом 25 мл фиксировали критическую опалесценцию и затем равенство объемов жидких фаз после отстаивания полученной тройной смеси до просветления слоев при температуре, отличающейся от исследуемой на $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$. Погрешность измерения объемов фаз составляла примерно 5%.

Правило прямолинейного диаметра предложено В. Ф. Алексеевым [115] для графического определения состава критического раствора в двойных системах с расслоением. Согласно этому правилу, линия, проведенная через середины нод на диаграмме двухфазного равновесия, близка к прямой и пересекает при экстраполяции бинодальную кривую в критической точке. Правило применимо только при выражении концентрации в массовых долях или процентах. Возможность использования этого правила в тройных системах, где линия, соединяющая середины нод, обладает значительной кривизной, термодинамически обоснована А. В. Сторонкиным [25]. Из термодинамической теории следует, что по мере приближения к критической точке кривизна этой линии уменьшается, что обуславливает законность экстраполяции. Обычно правило В. Ф. Алексеева служит полезным вспомогательным средством при определении состава раствора, отвечающего критической точке растворимости.

При политермическом исследовании двойных жидкостных и тройных соль – два растворителя систем составы критических растворов находили подбором смесей, характеризующихся критической опалесценцией и равенством объемов жидких фаз вблизи ($\pm 0.1^{\circ}\text{C}$) температур фазовых переходов. Составы смесей, отвечающие критическим точкам критической ноды KS монотектического состояния в тройных системах, определяли также подбором смесей компонентов, в которых две жидкие фазы (ℓ_1 и ℓ_2) образовывали критическую фазу (обозначена буквой К)

и имели равные объемы вблизи (± 0.1 °C) температуры фазового перехода, находясь в равновесии с твердой фазой S. Состав критического раствора K ноды KS (соответствует критической конечной точке) определяли графически на концентрационном треугольнике по точке пересечения критической ноды с линией растворимости, построенной при температуре образования критической ноды монотектического состояния. Смеси с критическими явлениями исследовали в градуированных ампулах; погрешность измерения объемов фаз составляла около 5%.

4.7. Обработка экспериментальных данных

Для сокращения времени обработки полученных численных данных по изо- и политермическому исследованию фазовых состояний включая критические в тройных системах использовали компьютерную программу Mathcad 11 Enterprise Edition. Эти данные вводились в качестве исходных в разработанные нами рабочие документы к указанной программе и обрабатывались при помощи статистических (интерполяционных) функций с целью получения набора интерполированных значений составов смесей, соответствующих точкам фазовых переходов и критическим точкам для задаваемых температур. Обработку численных данных, описывающих координаты точек бинальной кривой в тройных системах соль – два растворителя, проводили в Microsoft Office Excel. Для визуализации экспериментальных численных данных и обработки полученных графических файлов применяли следующие программы: Mathcad 11 Enterprise Edition, Adobe Photoshop, 3D Grapher, Paint.NET, AutoCAD.

Глава 5

ТОПОЛОГИЯ И ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ СОЛЬ – ДВА РАСТВОРИТЕЛЯ, ВКЛЮЧАЮЩИХ ДВОЙНУЮ ЖИДКОСТНУЮ РАССЛАИВАЮЩУЮСЯ СИСТЕМУ

Обобщение результатов изо- и политермического исследования фазовых равновесий и критических явлений в ряде систем соль – два растворителя, включающих двойную жидкостную расслаивающуюся систему с ВКТР, НКТР или замкнутой бинодальной кривой, позволило выявить закономерности топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем каждой группы с всаливанием – высаливанием при изменении природы компонентов и температуры, а также подтвердить большую часть вариантов общей схемы топологической трансформации (см. рис. 3.8).

5.1. Анализ топологической структуры и закономерности топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем, включающих жидкостную подсистему с ВКТР

С целью выявления топологической структуры и закономерностей топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя, в которых жидкостная подсистема характеризуется расслаиванием с ВКТР, нами были исследованы фазовые равновесия и критические явления в семи тройных системах (табл. 5.1).

В табл. 5.1 для каждой системы приведены температурный интервал исследования, значение ВКТР жидкостной подсистемы, температура образования критической ноды монотектического состояния (если она обнаружена в указанном температурном интервале исследования), подтвержденный вариант общей схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя с всалива-

нием – высаливанием (раздел 3.2, см. рис. 3.8), а также ссылки на публикации.

Таблица 5.1

Исследованные тройные системы соль – два растворителя, включающие жидкостную подсистему с ВКТР

Система	Температурный интервал исследования, °C	ВКТР жидкостной подсистемы, °C	Температура образования критической ноды моно-тектического состояния, °C	Подтвержденный вариант (изотермы) общей топологической трансформации	Ссылка на публикацию
Нитрат натрия – вода – ацетонитрил	25 –5 ÷ 80	–1.1	–	(7) 2 ($5'''-6'-7$)	[239] [200]
Нитрат калия – вода – ацетонитрил	–5 ÷ 80	–1.1	–	2 ($5'''-6'-7$)	[201]
Нитрат рубидия – вода – ацетонитрил	–5 ÷ 120	–1.1	–	2 ($5'''-6'-7$)	[202]
Нитрат цезия – вода – ацетонитрил	–5 ÷ 120	–1.1	2.8 96.0	12 ($5'''-6'-7-6-5-6-7$)	[204]
Карбонат калия – метиловый спирт – <i>n</i> -гексан	25–75	36.6	68.0	12 ($5'''-6'-7-6-5$)	[203]
Хлорид натрия – вода – изомасляная кислота	10–60	25.8	–	2 ($5'''-6'-7$)	[240]
Сульфат аммония – вода – изомасляная кислота	10–60	25.8	–	2 ($5'''-6'-7$)	[241]

5.1.1. Характеристика двойных систем

Кратко охарактеризуем двойные жидкостные системы с ВКТР, которые входят в состав рассматриваемых впоследствии тройных систем соль – два растворителя. Система **вода – ацетонитрил** характеризуется расслаиванием с ВКТР, равной, по нашим данным, –1.1 °C

[201] (рис. 5.1), что совпадает с данными работы [242]. Температура монотектического равновесия (-9.8°C) и состав критического раствора (43.57 мас.% H_2O , 56.43 мас.% CH_3CN) хорошо согласуются с результатами исследования [243].

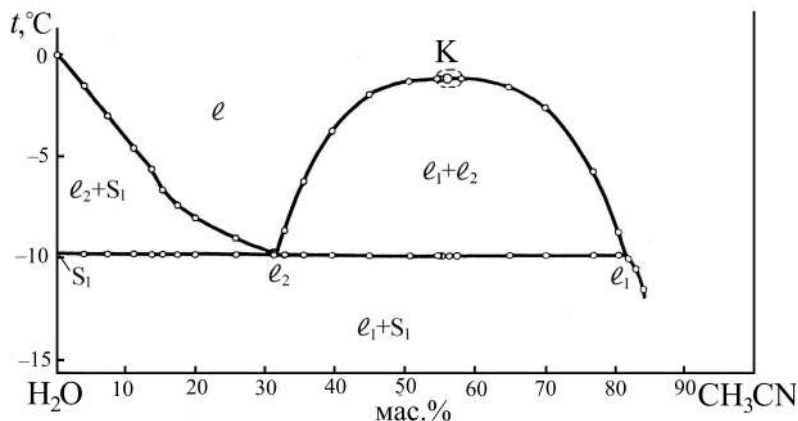


Рис. 5.1. Фазовая диаграмма двойной системы вода – ацетонитрил в интервале $-12 \div 0^{\circ}\text{C}$

Система вода – ацетонитрил была многократно исследована по ряду свойств [244]. Она имеет большие положительные отклонения от идеальности; взаиморасположение кривых избыточных термодинамических функций смешения при 25°C [244] аналогично таковому на схеме для систем с образованием ВКТР (см. рис. 2.2, а). Несколько авторов исследовали межмолекулярное взаимодействие в этой системе методом ИК спектроскопии и установили, что между водой и ацетонитрилом образуются слабые водородные связи [244–246].

Система **метиловый спирт – *n*-гексан** расслаивается с верхней критической температурой растворения, однако данные по ВКТР и составу критического раствора различаются [111]. Нами установлено, что ВКТР этой системы равна 36.6°C , а критический раствор имеет состав: 38.26 мас.% метилового спирта, 61.74 мас.% *n*-гексана [203].

Диаграммы растворимости двойных систем **нитрат щелочного металла (Na, K, Cs) – вода** характеризуются эвтектическим равновесием при -17.4 , -3.0 и -1.5°C соответственно [228], твердыми фазами которого являются лед и индивидуальная соль. Указанные соли хорошо растворимы в воде, имеют положительный температурный коэффициент растворимости и не образуют кристаллогидратов [228, 247]. Раство-

римость этих нитратов в ацетонитриле при 25 °С очень мала [156] и, как установлено нами, практически не меняется с изменением температуры.

Известно, что **карбонат калия** растворим в **метиловом спирте** [248], но количественные данные не приводятся. Нами определена его растворимость при 25 °С (1.26 мас.% [203]) и установлено, что она незначительно возрастает с повышением температуры. В *n*-гексане эта соль практически не растворима.

5.1.2. Результаты изотермического исследования тройной системы нитрат натрия – вода – ацетонитрил

В системе $\text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{CN}$ были измерены показатели преломления жидких фаз смесей компонентов при 25.0 °С по девяти сечениям треугольника состава (рис. 5.2) [239]. Функциональные кривые II–IX сечений, построенные по показателям преломления органических ℓ_1 и водных ℓ_2 фаз смесей компонентов (рис. 5.3), состоят из нескольких ветвей. Ветвь, отвечающая монотектическому состоянию смесей, представляет собой отрезок прямой, параллельной оси концентраций. Точки пересечения ветвей функциональных кривых, полученные методом графической интерполяции, позволили определить концентрационные границы полей расслоения и монотектического состояния на треугольнике состава (см. рис. 5.2). Дополнительные точки на бинаодальной кривой построены по результатам изотермического титрования смесей ацетонитрила с нитратом натрия водой и водно-ацетонитрильных смесей нитратом натрия.

На поле расслоения $\ell_1 + \ell_2$ (см. рис. 5.2) построили шесть нод (1–6), причем нода 1 является предельной стороной треугольника монотектического состояния $\ell_1 + \ell_2 + \text{S}$ ($\text{S} - \text{NaNO}_3$). Затем графически определили составы равновесных жидких фаз в исследуемой тройной системе. Состав смеси, соответствующий критической точке бинаодальной кривой, определили экспериментально по методу отношения объемов фаз и подтвердили графически по правилу прямолинейного диаметра Алексеева: 6.7 мас.% NaNO_3 , 37.5 мас.% H_2O , 55.8 мас.% CH_3CN . Полученный нами результат определения критического состава несколько отличается от найденного в работе [182].

На рис. 5.4 представлена кривая соответствия, свидетельствующая об установлении равновесия двух жидких фаз в системе. Она начинается в точке, отвечающей показателям преломления жидких фаз монотектического равновесия $\ell_1 + \ell_2 + \text{S}$, и заканчивается в критической точке К.

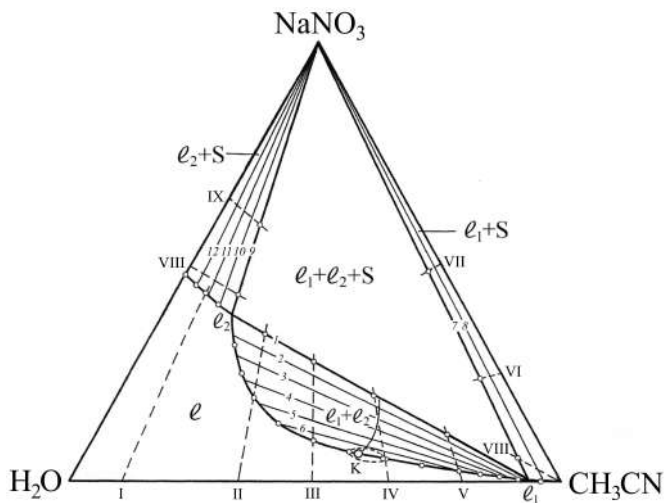


Рис. 5.2. Фазовая диаграмма тройной системы
нитрат натрия – вода – ацетонитрил при 25 °C

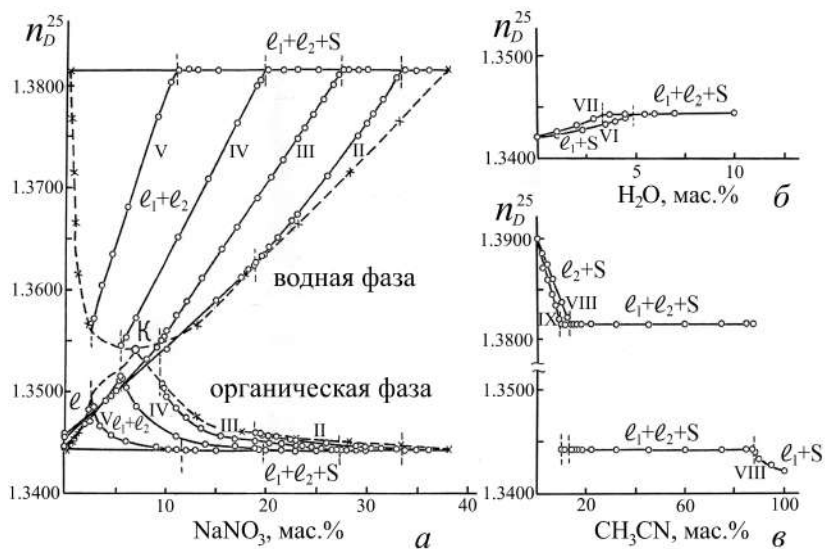


Рис. 5.3. Функциональные кривые сечений II–V (а), VI, VII (б), VIII, IX (в) тройной
системы нитрат натрия – вода – ацетонитрил при 25.0 °C

Используя ветви функциональных кривых сечений VI–VIII (см. рис. 5.3, б, в), построили ноды 7 и 8 поля насыщенных растворов $\ell_1 + S$ (см. рис. 5.2). Нода 7 является второй предельной стороной монотектического треугольника. Как видно из рис. 5.2, обе ноды пересекаются в вершине треугольника состава, соответствующей нитрату натрия. Это означает, что твердой фазой насыщенных растворов является индивидуальная соль.

Используя ветви функциональных кривых сечений VIII и IX (см. рис. 5.3, в), построили ноды 9–12 поля насыщенных растворов $\ell_2 + S$ на диаграмме растворимости (см. рис. 5.2). Нода 9 является третьей предельной стороной монотектического треугольника. Все ноды 9–12 пересекаются в одной точке, отвечающей вершине треугольника состава NaNO_3 . Это свидетельствует о том, что при данной температуре твердой фазой насыщенных растворов и монотектики является индивидуальная соль (подтверждено термогравиметрическим и рентгенофазовым анализами).

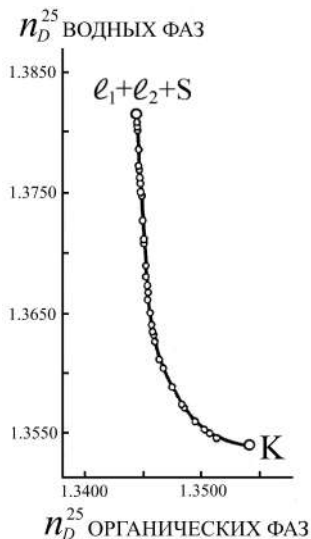


Рис. 5.4. Кривая соответствия системы нитрат натрия – вода – ацетонитрил при 25 °С

Составы смесей, отвечающие точкам бинальной кривой, хорошо согласуются с результатами работы [182], но составы равновесных жидких фаз, полученные нами по методу сечений [56], отличаются от данных указанной работы.

Кривая распределения ацетонитрила между равновесными водной и органической фазами показана на рис. 5.5. Она начинается в точке, отвечающей содержанию ацетонитрила в жидких фазах монотектического состояния $\ell_1 + \ell_2 + S$, и заканчивается в критической точке растворимости К. Видно, что ацетонитрил преимущественно распределяется в органическую фазу.

Таким образом, диаграмма растворимости системы нитрат натрия – вода – ацетонитрил при 25 °С (рис. 5.2) относится к типичным диаграммам тройных систем соль – два растворителя с высаливанием (см. рис. 3.8, 7). Критическая точка К обращена к стороне концентрационного треугольника, отвечающей двойной системе вода – ацетонитрил,

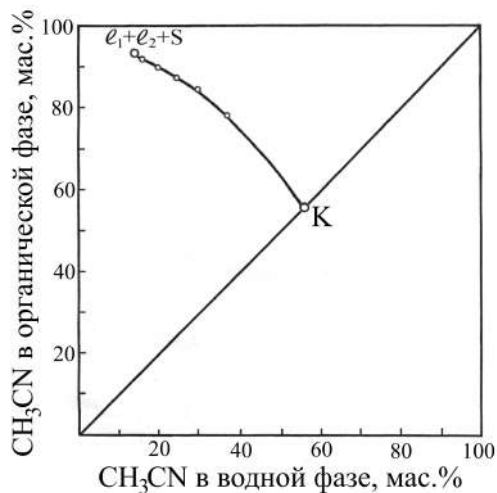


Рис. 5.5. Кривая распределения ацетонитрила между равновесными жидкими фазами в системе нитрат натрия – вода – ацетонитрил при 25 °С

и располагается почти на касательной к бинадальной кривой, проведенной из вершины треугольника CH_3CN . Ноды поля расслоения идут расходящимся веером в направлении стороны двойной системы $\text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$. В соответствии с концепцией о преобладающем взаимодействии компонентов Р. В. Мерцлина [56] эти топологические признаки указывают на преобладающий характер взаимодействия компонентов в двойной системе нитрат натрия – вода.

5.1.3. Результаты политермического исследования тройных систем нитрат натрия (калия, цезия) – вода – ацетонитрил

В тройной системе **нитрат натрия – вода – ацетонитрил** политермически в интервале $-5 \div 80^\circ\text{C}$ изучены смеси компонентов, составы которых изменялись по одиннадцати сечениям концентрационного треугольника [200]. Политермы по сечениям I и X аналогичны (рисунки не приводятся). Они представляют собой линии растворимости нитрата натрия в смесях воды и ацетонитрила, которые отделяют поле гомогенно-жидкого состояния ℓ от поля насыщенных растворов $\ell + S$, где $S - \text{NaNO}_3$ (см. рис. 4.2, политерма по сечению I). Политермы по сечениям II–VIII также аналогичны и состоят из двух кривых, разделяющих три поля фазовых состояний: гомогенного ℓ , двухжидкофазного $\ell_1 + \ell_2$ и мо-

нотектического $\ell_1 + \ell_2 + S$. В качестве примера на рис. 5.6 представлена политерма по сечению IV.

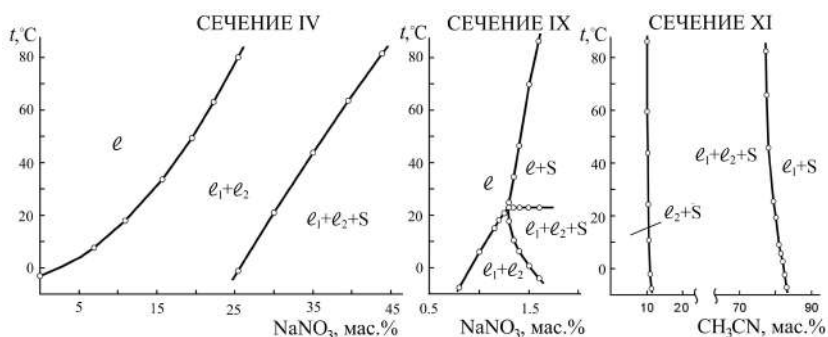


Рис. 5.6. Политермы фазовых состояний системы нитрат натрия – вода – ацетонитрил по сечениям IV, IX и XI треугольника состава

Политерма фазовых состояний по сечению IX (рис. 5.6) состоит из четырех линий, сходящихся в одной точке и отделяющих друг от друга четыре поля фазовых состояний: l , $l + S$, $l_1 + l_2$ и $l_1 + l_2 + S$. Линия, разделяющая поля $l + S$ и $l_1 + l_2 + S$, является отрезком прямой, параллельной оси составов, при температуре 22.9 °C. Как указывалось в разделе 4.2, это означает, что при данной температуре сторона нотектического треугольника Sl_2 совпала с линией сечения IX на концентрационном треугольнике. На политерме сечения XI (рис. 5.6) две кривые разделяют три поля фазовых состояний: насыщенных растворов $l_2 + S$, $l_1 + S$ и монотектики $l_1 + l_2 + S$. Экспериментально полученные политермы фазовых состояний данной системы подтвердили фрагменты схематических политерм на рис. 4.2.

Найдена зависимость состава раствора, соответствующего критической точке растворимости равновесия жидкость – жидкость, от температуры в интервале $-1.1 \div 88.5$ °C. Зависимости содержания нитрата натрия и ацетонитрила в критическом растворе от температуры представлены на рис. 5.7. Критические кривые начинаются при -1.1 °C в точке К, отвечающей составу критического раствора двойной системы H₂O – CH₃CN. С повышением температуры содержание NaNO₃ в критическом растворе монотонно возрастает, а содержание CH₃CN в интервале $-1.1 \div 10.0$ °C немного увеличивается, а затем уменьшается. Таким образом, введение данной соли в смесь критического состава двойной системы вода – ацетонитрил приводит к повышению ВКТР этой системы.

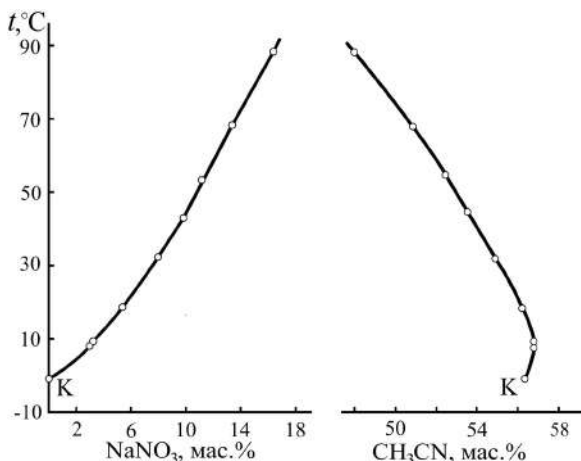


Рис. 5.7. Зависимости содержания нитрата натрия и ацетонитрила в критическом растворе тройной системы нитрат натрия – вода – ацетонитрил от температуры

Политермы фазовых состояний по всем сечениям и критические кривые (см. рис. 5.7) использовали для графического определения составов смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при выбранных температурах. На рис. 5.8 изображены изотермы фазовых состояний при 80.0, 50.0, 25.0, 5.0, -1.1 и -5.0 °C, позволившие выявить картину топологической трансформации фазовой диаграммы тройной системы с понижением температуры.

Изотермы при 80.0, 50.0, 25.0 и 5.0 °C аналогичны (см. рис. 5.8). К треугольнику монотектического состояния $\ell_1 + \ell_2 + S$ с двух сторон примыкают поля насыщенных растворов $\ell_1 + S$ и $\ell_2 + S$; к третьей стороне примыкает поле расслоения $\ell_1 + \ell_2$, имеющее критическую точку К. По мере понижения температуры от 80.0 до 5.0 °C поле расслоения приближается к стороне концентрационного треугольника H_2O-CH_3CN и при -1.1 °C своей критической точкой К касается этой стороны в точке, отвечающей составу критического раствора двойной системы вода – ацетонитрил. Изотерма при -5.0 °C отвечает высаливанию смесей компонентов гетерогенной системы. На диаграммах при -1.1 и -5.0 °C существует новое поле насыщенных растворов $\ell_2 + S_1$, где S_1 – лед.

Таким образом, изотермы фазовых состояний исследованной системы нитрат натрия – вода – ацетонитрил (см. рис. 5.8) подтвердили фрагмент варианта 2 (последовательность изотерм $5'''-6'-7$ с повышением температуры) общей схемы топологической трансформации фазовых

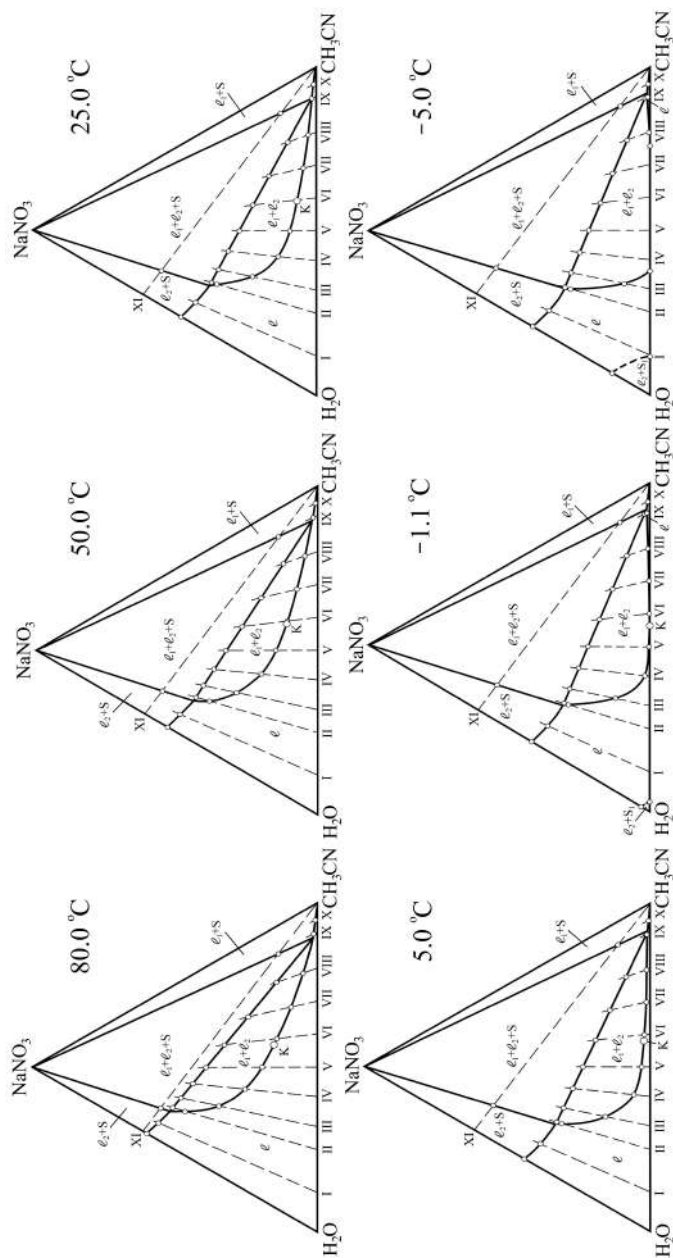


Рис. 5.8. Изотермы фазовых состояний (мас.%) тройной системы нитрат натрия – вода – ацетонитрил при 80.0, 50.0, 25.0, 5.0, -1.1 и -5.0 °C

диаграмм тройных систем соль – два растворителя с всаливанием – высаливанием (см. рис. 3.8), когда составляющая двойная жидкостная система характеризуется расслаиванием с ВКТР, а соль обладает высаливающим действием.

Фазовые равновесия и критические явления в смесях компонентов тройной системы **нитрат калия – вода – ацетонитрил** изучены по десяти сечениям концентрационного треугольника в интервале $-5 \div 80^\circ\text{C}$ [201]. Политермы фазовых состояний этой системы, критические кривые и изотермические фазовые диаграммы, построенные при тех же температурах, в целом аналогичны таковым для тройной системы с нитратом натрия (см. рис. 5.6–5.8). В результате исследования также подтвержден фрагмент варианта 2 (последовательность изотерм 5'''–6'–7) общей схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем (см. рис. 3.8).

В тройной системе **нитрат цезия – вода – ацетонитрил** политермически в интервале $-5 \div 120^\circ\text{C}$ изучены смеси компонентов, составы которых изменялись по двенадцати сечениям концентрационного треугольника [204]. Наиболее сложный вид имеют политермы фазовых состояний по сечениям IV–VIII. Они аналогичны, и в качестве примера на рис. 5.9 приведена политерма по сечению IV: к полю насыщенных растворов $\ell + S$ ($S - \text{CsNO}_3$) снизу и сверху примыкают поля моноэктики $\ell_1 + \ell_2 + S$, граничащие с полями расслоения $\ell_1 + \ell_2$. Взаиморасположение полей фазовых состояний ℓ , $\ell + S$, $\ell_1 + \ell_2$ и $\ell_1 + \ell_2 + S$ на политермах этих сечений отвечает схематически рассмотренному на рис. 4.2: при температурах ниже 2.8°C – для систем соль – два растворителя с высаливанием, включающих двойную жидкостную систему с ВКТР, а при температурах выше 96.0°C – для тройных систем, в состав которых входит двойная жидкостная система с НКТР.

На политермах этих сечений линии, отделяющие поле $\ell + S$ от полей $\ell_1 + \ell_2 + S$, являются прямыми, параллельными оси составов, при соответствующих температурах. Как указывалось в разделе 4.2, это означает, что при данных температурах стороны моноэктического треугольника совпали с линиями этих сечений на треугольнике состава.

Изучение смесей компонентов по сечениям XI и XII (см. рис. 5.9) показало, что в системе при температурах ниже 2.8 и выше 96.0°C осуществляется моноэктическое состояние, которое возникает путем разрешения трехфазного невариантного состояния KS или $K'S$ при понижении и повышении температуры соответственно. На политерме сечения XI при -9.6°C присутствует отрезок прямой линии, отвечающий четырехфазному невариантному равновесию $\ell_1 + \ell_2 + S + S_1$ (S_1 – лед).

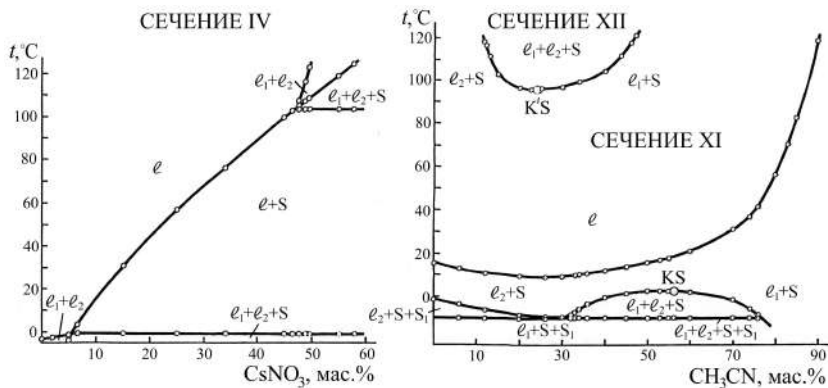


Рис. 5.9. Политермы фазовых состояний тройной системы нитрат цезия – вода – ацетонитрил по сечениям IV, XI и XII треугольника состава

При температурах более низких, чем невариантная, на политерме этого сечения существует поле $l_1 + S + S_1$, а при более высоких температурах находятся поля $l_2 + S + S_1$ и $l_1 + l_2 + S$. Поле монотектического состояния $l_1 + l_2 + S$ на политерме сечения XI (см. рис. 5.9) завершается критической точкой KS. Она отвечает смеси с равными объемами двух жидких фаз, находящихся в равновесии с кристаллами нитрата цезия при 2.8 °C. Очевидно, точка KS принадлежит критической ноды KS первого монотектического состояния, которая пересекается данным сечением. При более высоких температурах на политерме этого сечения находится кривая, отделяющая поля насыщенных растворов $l_1 + S$ и $l_2 + S$ от поля гомогенно-жидкого состояния l .

Политерма по сечению XII (см. рис. 5.9) представляет собой кривую, состоящую из двух ветвей, разделяющих три поля фазовых состояний: насыщенных растворов $l_1 + S$, $l_2 + S$ и монотектического состояния $l_1 + l_2 + S$. При 96.0 °C ветви кривой соединяются в критической точке K'S критической ноды K'S второго монотектического состояния, которая пересекается сечением XII. Ввиду большого положительного температурного коэффициента растворимости нитрата цезия изучение фазовых равновесий в смесях компонентов по этому сечению при температурах ниже 90 °C не проводилось из-за крайне незначительного объема жидкой фазы. Как рассматривалось в разделе 4.2, такая политерма характерна для тройных систем соль – два растворителя, включающих двойную жидкостную гомогенную систему или систему с НКТР. Можно предположить, что политерма этого вида будет характерна для тройных систем, в которых двойная жидкостная система характеризу-

ется относительно низко расположенной ВКТР и соль обладает слабым высаливающим (или даже всаливающим) действием при низких температурах. При этом тройная система соль – два растворителя не будет расслаиваться в некотором температурном интервале. С повышением температуры возрастает растворимость соли и усиливается ее высаливающее действие, что приводит к появлению еще одной области расслоения, т. е. высаливанию смесей компонентов фактически гомогенной (в некотором интервале температур) жидкостной системы.

Установлены зависимости составов растворов, соответствующих критическим точкам растворимости равновесия жидкость – жидкость, от температуры в интервалах $-1.1 \div 2.8^\circ\text{C}$ и $96.0\text{--}120.5^\circ\text{C}$. Зависимости содержания нитрата цезия и ацетонитрила в критических растворах от температуры представлены на рис. 5.10. Критические кривые (см. рис. 5.10, *а*) начинаются при -1.1°C в точке К, отвечающей составу критического раствора двойной системы $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{CN}$, и заканчиваются при температуре образования критической ноды (2.8°C) первого монотектического состояния в критической конечной точке, отвечающей составу жидкой фазы критической ноды КS. С повышением температуры содержание CsNO_3 в критическом растворе монотонно возрастает, а содержание CH_3CN немного уменьшается. На рис. 5.10, *б* кривые критических точек начинаются при температуре образования критической ноды (96.0°C) второго монотектического состояния в конечной точке, отвечающей составу жидкой фазы критической ноды К'S. Повышение температуры приводит к незначительному изменению состава этого критического раствора.

Таким образом, введение CsNO_3 в смесь критического состава двойной системы вода – ацетонитрил приводит к незначительному повышению ВКТР этой системы: от -1.1 до 2.8°C (см. рис. 5.10, *а*). Это является следствием слабого высаливающего действия нитрата цезия при низких температурах. Можно предположить, что расслаивание в тройной системе нитрат цезия – вода – ацетонитрил выше 96.0°C появляется в результате значительного увеличения растворимости соли и усиления ее высаливающего действия.

Используя политермы фазовых состояний по всем сечениям и критические кривые (см. рис. 5.10), методом графической интерполяции определили составы смесей, соответствующие точкам фазовых переходов при выбранных температурах. На рис. 5.11 и 5.12 изображены изотермы фазовых состояний при 120.0 , 100.0 , 96.0 , 50.0 , 25.0 , 2.8 , 0.0 , -1.1 , -5.0°C , позволившие выявить топологическую трансформацию фазовой диаграммы тройной системы с изменением температуры.

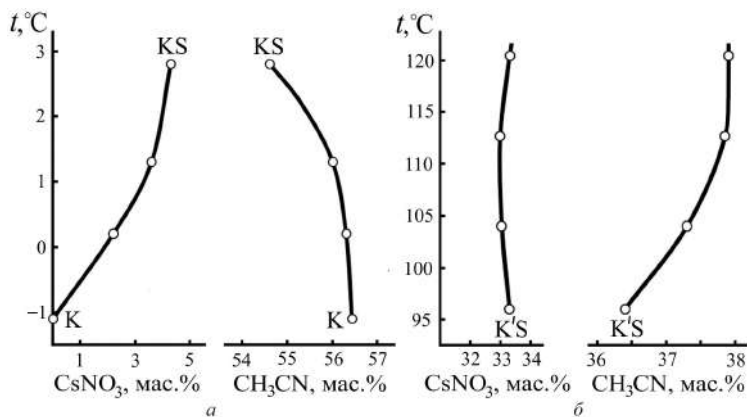


Рис. 5.10. Зависимости содержания нитрата цезия и ацетонитрила в критических растворах тройной системы нитрат цезия – вода – ацетонитрил от температуры: *a* – в интервале $-1.1 \div 2.8^\circ\text{C}$, *б* – в интервале $96.0 \div 120.5^\circ\text{C}$

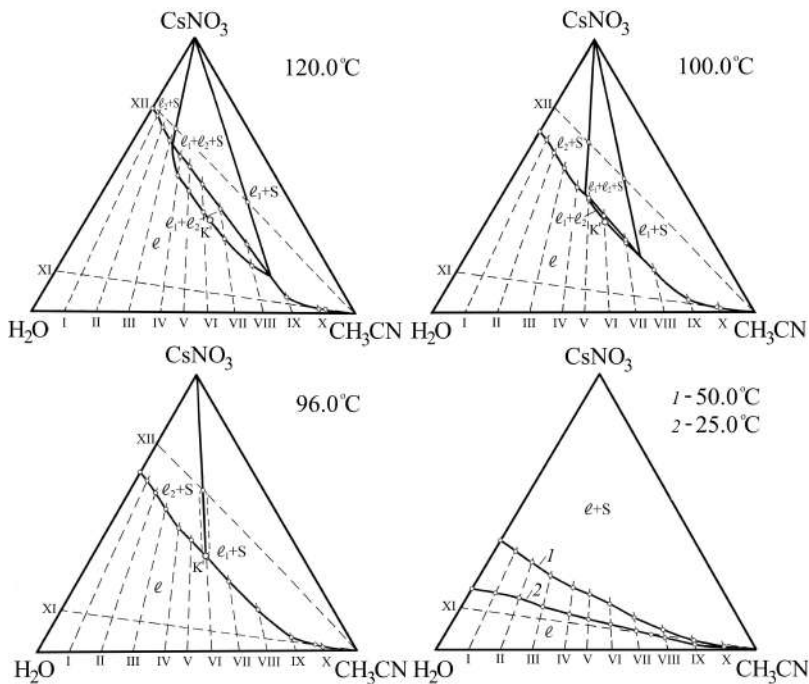


Рис. 5.11. Изотермы фазовых состояний (мас.%) тройной системы нитрат цезия – вода – ацетонитрил при 120.0, 100.0, 96.0, 50.0 (кривая 1) и 25.0 °C (кривая 2)

В интервале температур 2.8–96.0 °C (см. рис. 5.11, 5.12) в тройной системе наблюдается явление простой растворимости нитрата цезия в смесях воды и ацетонитрила. Например, на изотермах при 50.0 и 25.0 °C (см. рис. 5.11) существует поле гомогенных растворов ℓ , отделенное линией растворимости от поля насыщенных растворов $\ell + S$.

При повышении температуры растворимость нитрата цезия в водно-ацетонитрильных смесях возрастает. С повышением температуры от 25 °C на линии растворимости при 96.0 °C (см. рис. 5.11) появляется критическая конечная точка K' и на поле насыщенных растворов возникает критическая нода $K'S$ второго монотектического состояния. Состав критической жидкой фазы K' определили графически на концентрационном треугольнике по точке пересечения критической ноды с линией растворимости при 96.0 °C. С повышением температуры происходит распад критического раствора и критическая нода $K'S$ трансформируется в монотектический треугольник. Например, на изотерме при 100.0 °C (см. рис. 5.11) существует треугольник монотектического состояния $\ell_1 + \ell_2 + S$ с примыкающими к нему полями насыщенных растворов $\ell_1 + S$, $\ell_2 + S$ и полем расслоения $\ell_1 + \ell_2$ с критической точкой K' . С дальнейшим повышением температуры качественная картина изотерм фазовых состояний не изменяется, но размеры полей монотектического состояния и расслоения увеличиваются, а полей насыщенных растворов уменьшаются (изотерма при 120.0 °C, см. рис. 5.11).

С понижением температуры от 25.0 °C на линии растворимости при 2.8 °C появляется критическая конечная точка K (см. рис. 5.12) и на поле насыщенных растворов возникает критическая нода KS первого монотектического состояния. С дальнейшим понижением температуры происходит распад критического раствора и критическая нода KS превращается в треугольник монотектического состояния (изотерма при 0.0 °C, см. рис. 5.12).

По мере понижения температуры поле расслоения приближается к стороне концентрационного треугольника $H_2O - CH_3CN$ и при –1.1 °C (см. рис. 5.12) своей критической точкой K касается этой стороны в точке, отвечающей составу критического раствора двойной системы вода – ацетонитрил. На диаграмме при –1.1 °C существует новое поле насыщенных растворов $\ell_2 + S_1$, где S_1 – лед. При температурах ниже –1.1 °C диаграмма тройной системы отвечает фазовой диаграмме системы с высаливанием гетерогенных смесей воды и ацетонитрила (изотерма при –5.0 °C, см. рис. 5.12). При этой температуре на диаграмме существует поле эвтонического равновесия $\ell_2 + S + S_1$ с примыкающими к нему полями насыщенных растворов $\ell_2 + S$ и $\ell_2 + S_1$.

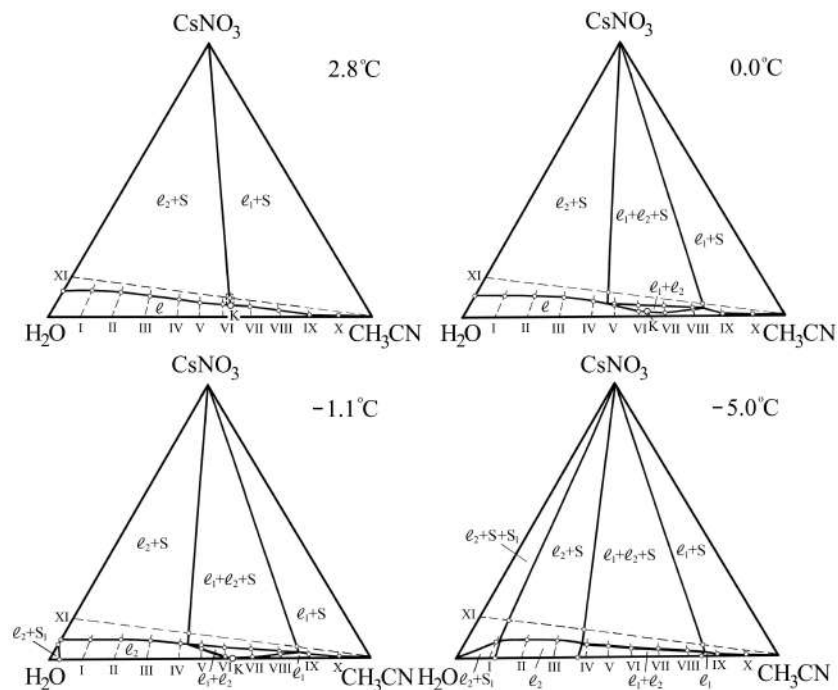


Рис. 5.12. Изотермы фазовых состояний (мас.%) тройной системы нитрат цезия – вода – ацетонитрил при 2.8, 0.0, -1.1 и -5.0 °C

Таким образом, изотермы фазовых состояний исследованной системы нитрат цезия – вода – ацетонитрил (см. рис. 5.11, 5.12) подтвердили большой фрагмент варианта 12 (последовательность изотерм 5'''–6'–7–6–5–6–7 с повышением температуры) общей схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя с всаливанием – высаливанием (см. рис. 3.8), когда двойная жидкостная система характеризуется расслаиванием с ВКТР, а соль обладает слабым высаливающим действием.

5.1.4. Сравнительная характеристика высаливающего действия нитратов щелочных металлов на двойную систему вода – ацетонитрил

Результаты исследования фазовых равновесий и критических явлений в тройных системах нитрат щелочного металла (Na, K, Cs) –

вода – ацетонитрил показали, что эти соли обладают высаливающим действием на водно-ацетонитрильные смеси.

Введение нитрата щелочного металла (натрия, калия, цезия) в смесь критического состава двойной системы вода – ацетонитрил приводит к повышению ВКТР данной системы (см. рис. 5.7, 5.10, *а*), причем нитрат цезия повышает ее незначительно. Очевидно, это обусловлено большим значением радиуса иона цезия [249] и меньшей степенью его гидратации. Наши результаты подтвердили вывод из работы [156] о том, что соли, подвергающиеся в бинарном растворителе гомоселективной сольватации, обладают высаливающим действием и повышают ВКТР двойных систем.

При политермическом изучении тройных систем с нитратами калия и цезия обнаружено, что составляющая двойная система вода – ацетонитрил ведет себя не только как система с ВКТР, но в определенном температурном интервале и как гомогенная система. Критические кривые на рис. 5.10, *б* для системы с нитратом цезия подобны по своему виду кривым для тройных систем соль – два растворителя, включающих двойную жидкостную гомогенную систему. Как отмечалось, такое поведение тройной системы возможно в том случае, если соль обладает слабым высаливающим или всаливающим – высаливающим действием.

В разделе 3.1 указывалось, что количественной характеристикой высаливающего действия соли на смеси двух растворителей является коэффициент распределения K_r , характеризующий распределение растворителя между жидкими фазами монотектического равновесия. В каждой изученной тройной системе K_r ацетонитрила рассчитывали как отношение его концентрации в органической и водной фазах монотектики при данной температуре по формуле 3.1. Составы жидких фаз монотектического состояния находили графически из изотермических фазовых диаграмм тройных систем (рис. 5.8, 5.11, 5.12). Эти составы и коэффициенты распределения ацетонитрила при различных температурах для тройных систем с нитратами натрия, калия и цезия приведены в [200, 201, 204].

В тройных системах соль – вода – органический растворитель эффект высаливания органического растворителя из водных растворов под действием соли (коэффициент распределения) должен увеличиваться как с понижением температуры, если двойная жидкостная система характеризуется ВКТР, так и с повышением температуры, если она характеризуется НКТР. Это связано с уменьшением растворимости компонентов составляющей двойной жидкостной системы с понижением

температуры для систем с ВКТР и с повышением температуры для систем с НКТР.

Наши исследования показали, что двойная система вода – ацетонитрил под действием нитратов щелочных металлов ведет себя в разных температурных интервалах и как система с ВКТР, и как гомогенная система. В связи с этим зависимость коэффициента распределения ацетонитрила от температуры в изученных тройных системах нитрат щелочного металла – вода – ацетонитрил неоднозначна [250]. Из рис. 5.13 видно, что в системах с нитратом калия в интервале от 25.0 до -5.0°C (кривая 2) и нитратом цезия в интервале от 2.8 до -5.0°C (кривая 3) коэффициент распределения закономерно увеличивается, что связано с уменьшением взаимной растворимости

компонентов в системе вода – ацетонитрил при понижении температуры.

В тройных системах с нитратом натрия в интервале -5.0 – 80.0°C (рис. 5.13, кривая 1), нитратом калия в интервале 25.0 – 80.0°C (см. кривая 2) и нитратом цезия в интервале 96.0 – 120.0°C (кривая 3') коэффициент распределения увеличивается с повышением температуры. Это, очевидно, объясняется разрушением водородных связей между водой и ацетонитрилом [245, 246, 251] и значительным увеличением

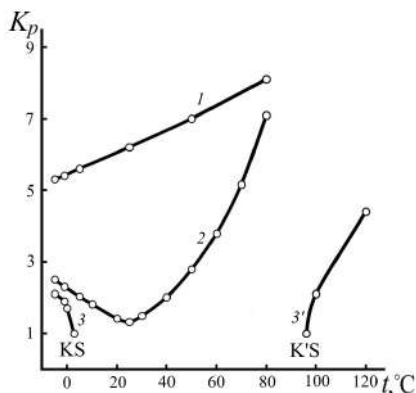


Рис. 5.13. Зависимость коэффициента распределения ацетонитрила от температуры в тройных системах нитрат натрия (1), нитрат калия (2), нитрат цезия (3, 3') – вода – ацетонитрил

концентрации соли в водной фазе монотектического состояния [200, 201, 204]. Из рис. 5.13 видно, что кривая зависимости K_p от температуры в системе с нитратом калия имеет минимум при 25°C .

Известно [137–139], что степень высаливающего эффекта обратно пропорциональна размеру радиуса катиона или аниона соли. Поэтому при постоянной температуре высаливающий эффект в ряду солей $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{CsNO}_3$ должен уменьшаться в связи с возрастанием радиуса катиона: $0.095 (\text{Na}^+)$, $0.133 (\text{K}^+)$, $0.169 \text{ нм} (\text{Cs}^+)$ (приведены значения кристаллографических ионных радиусов по Полингу [249] при к. ч. = 6).

На рис. 5.14 представлена зависимость коэффициента распределения ацетонитрила от размера радиуса r катиона соли в тройных системах нитрат щелочного металла (Na, K, Cs) – вода – ацетонитрил при трех температурах в интервале $-5.0 \div 2.8^\circ\text{C}$. Как видно, K_p уменьшается с увеличением радиуса иона щелочного металла в ряду $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Cs}^+$.

Таким образом, в температурном интервале $-5 \div 80^\circ\text{C}$ нитрат натрия обладает наибольшим высаливающим действием на водно-ацетонитрильные смеси по сравнению с нитратами калия и цезия и использование его в качестве высаливателя является предпочтительным.

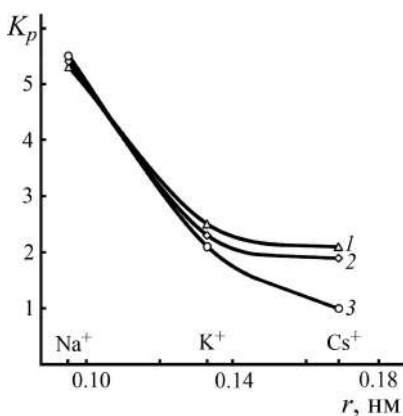


Рис. 5.14. Зависимость коэффициента распределения ацетонитрила от радиуса катиона соли в тройных системах нитрат щелочного металла (Na, K, Cs) – вода – ацетонитрил при -5.0 (1), -1.1 (2) и 2.8°C (3)

5.1.5. Результаты политермического исследования тройной системы карбонат калия – метиловый спирт – *n*-гексан

Фазовые равновесия и критические явления в смесях компонентов тройной системы карбонат калия – метиловый спирт – *n*-гексан изучены по шести сечениям концентрационного треугольника (рис. 5.15) в интервале $25\text{--}75^\circ\text{C}$ [203]. Для всех сечений были построены политермы фазовых состояний системы; они аналогичны политермам системы нитрат цезия – вода – ацетонитрил в интервале температур $0\text{--}25^\circ\text{C}$ (см. рис. 5.9).

Найдена зависимость состава критического раствора равновесия жидкость – жидкость от температуры в интервале $36.6\text{--}68.0^\circ\text{C}$. Установлено, что зависимости содержания карбоната калия и *n*-гексана в критическом растворе от температуры подобны аналогичным зависимостям для системы нитрат цезия – вода – ацетонитрил (см. рис. 5.10, а). Критические кривые начинаются при 36.6°C в точке К, отвечающей составу критического раствора двойной системы метиловый спирт – *n*-гексан, и заканчиваются при температуре образования критической ноды монотектического состояния (68.0°C) в критической конечной точке, отвечающей составу жидкой фазы критической ноды KS. С повышением

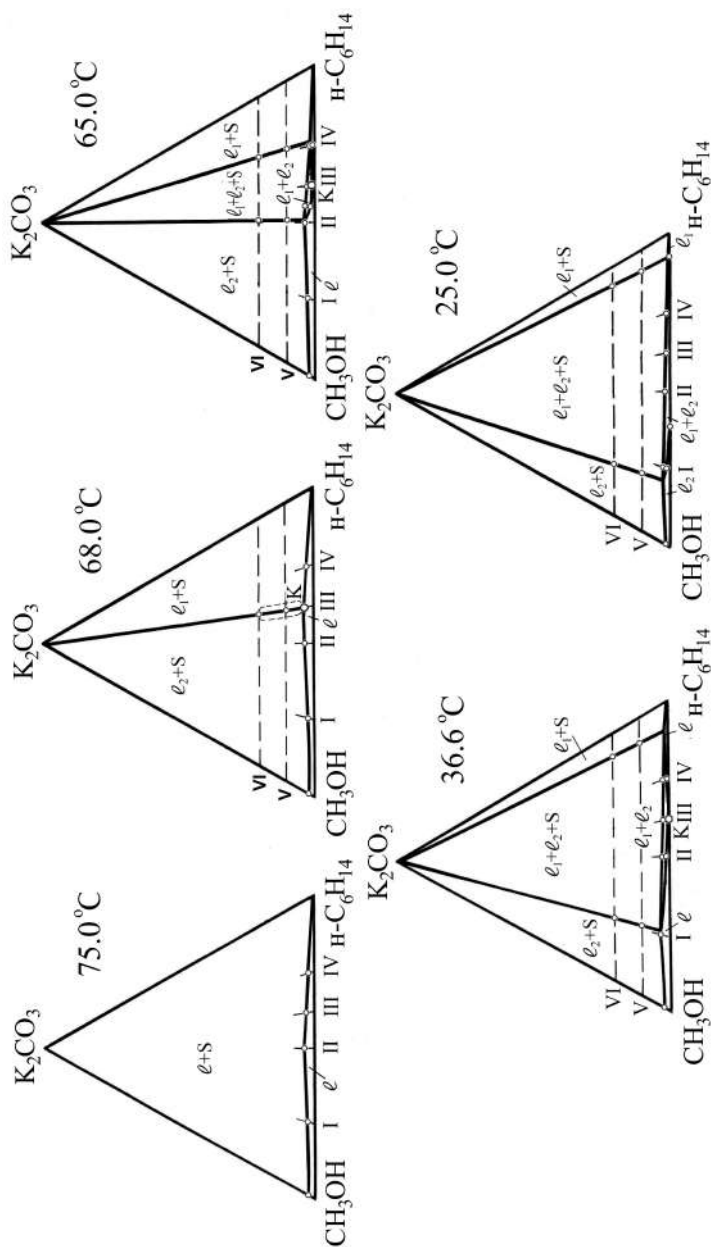


Рис. 5.15. Изотермы фазовых состояний (мас.%) тройной системы карбонат калия – метиловый спирт – n -гексан при 75,0, 68,0, 65,0, 36,6 и 25,0°C

температуры содержание соли в критическом растворе немного возрастает, а содержание *n*-гексана практически не изменяется. Таким образом, введение карбоната калия в раствор критического состава двойной системы метиловый спирт – *n*-гексан приводит к повышению ВКТР этой системы от 36.6 до 68.0 °C.

Изотермические фазовые диаграммы тройной системы при 25.0, 36.6, 65.0, 68.0 и 75.0 °C представлены на рис. 5.15. В интервале температур от 75.0 до 68.0 °C в системе наблюдалась простая растворимость карбоната калия в смесях метилового спирта и *n*-гексана. Например, на изотерме при 75.0 °C существует поле гомогенных растворов ℓ , отделенное линией растворимости от поля насыщенных растворов $\ell + S$. При 68.0 °C (рис. 5.15) на линии растворимости появляется критическая точка К, соответствующая раствору с двумя идентичными по составу и свойствам жидкими фазами – «гексановой» ℓ_1 и «спиртовой» ℓ_2 . Так как критическая жидкая фаза К находится в равновесии с твердой фазой S (K_2CO_3), возникает критическая нода KS монотектического состояния. Температура 68.0 °C является температурой начала расслаивания в данной системе. С понижением температуры, как видно из изотермы при 65.0 °C, критическая нода трансформируется в треугольник монотектического состояния $\ell_1 + \ell_2 + S$ с примыкающими к нему полями насыщенных растворов $\ell_1 + S$, $\ell_2 + S$ и полем расслоения $\ell_1 + \ell_2$ с критической точкой К. При 36.6 °C (ВКТР двойной системы метиловый спирт – *n*-гексан) поле расслоения касается критической точкой К стороны треугольника состава $CH_3OH - n-C_6H_{14}$ в точке, отвечающей составу критического раствора этой двойной системы (см. рис. 5.15). При температурах ниже 36.6 °C диаграмма тройной системы (изотерма при 25.0 °C) отвечает высаливанию смесей компонентов двойной гетерогенной системы метиловый спирт – *n*-гексан. Карбонат калия оказывает относительно слабое высаливающее действие на эти смеси, видимо, вследствие его небольшой растворимости в метиловом спирте (см. 5.1.1).

Таким образом, полученные изотермические диаграммы (рис. 5.15) позволили выяснить этапы топологической трансформации фазовой диаграммы тройной системы карбонат калия – метиловый спирт – *n*-гексан с изменением температуры. В результате исследования экспериментально подтвержден фрагмент варианта 12 (последовательность изотерм 5'''–6'–7–6–5 с повышением температуры) общей схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя с всаливанием – высаливанием (см. рис. 3.8), когда

двойная жидкостная система характеризуется расслаиванием с ВКТР, а соль обладает относительно слабым высаливающим действием.

5.2. Анализ топологической структуры и закономерности топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем, включающих жидкостную подсистему с НКТР

Для выявления закономерностей топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя с высаливанием, в которых составляющая двойная жидкостная система характеризуется расслаиванием с НКТР, были исследованы фазовые равновесия и критические явления в десяти тройных системах (табл. 5.2).

Таблица 5.2

Исследованные тройные системы соль – два растворителя, включающие двойную жидкостную подсистему с НКТР

Система	Температурный интервал исследования, °C	НКТР жидкостной подсистемы, °C	Температура образования критической ноды монотектического состояния, °C	Подтвержденный вариант (изотермы) общей схемы топологической трансформации	Ссылка
Нитрат калия – вода – метилдиэтиламин	25–55	49.9	29.1	3 (5–6–7–6'–5''')	[205]
Нитрат натрия – вода – диэтиламин	10–150	146.1	22.9	3 (5–6–7–6'–5''')	[206]
Нитрат калия – вода – диэтиламин	40–150	146.1	48.1	3 (5–6–7–6'–5''')	[207]
Нитрат цезия – вода – диэтиламин	60–150	146.1	69.3	3 (5–6–7–6'–5''')	[208]
Нитрат натрия – вода – триэтиламин	–17÷5	18.3	–16.5	3 (5–6–7–6'–5''')	[252]
Нитрат калия – вода – триэтиламин	5–25	18.3	12.7	3 (5–6–7–6'–5''')	[253]
Нитрат цезия – вода – триэтиламин	5–25	18.3	16.3	3 (5–6–7–6'–5''')	[254]
Нитрат натрия – вода – диизопропиламин	–17÷90	27.3	–15.6	3 (5–6–7–6'–5''')	[255]
Хлорид натрия – вода – диизопропиламин	10–60	27.3	–	3 (5–6–7–6'–5''')	[256]
Формиат калия – вода – диизопропиламин	10–60	27.3	–	3 (5–6–7–6'–5''')	[257]

5.2.1. Характеристика двойных систем

Охарактеризуем двойные жидкостные системы с НКТР, которые входят в состав анализируемых тройных систем соль – два растворителя (см. 5.2.2, 5.2.3). Система **вода – метилдиэтиламин** расслаивается с НКТР [258–260]. Нами [205] определена взаимная растворимость компонентов этой двойной системы в интервале 48–57 °С (рис. 5.16). Состав критического раствора определили экспериментально по методу отношения объемов фаз (65.52 мас.% H_2O , 34.48 мас.% $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$).

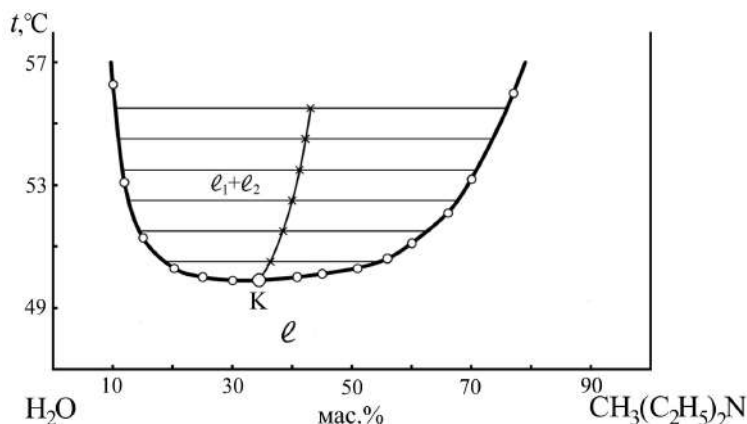


Рис. 5.16. Диаграмма растворимости двойной системы вода – метилдиэтиламин в интервале 48–57 °С

По точке пересечения диаметра В. Ф. Алексеева [115] с бинальной кривой системы подтвердили состав критического раствора, найденный экспериментально. Он точно соответствует составу, указанному в работе [258]. НКТР двойной системы равна 49.9 °С, что несколько отличается от значений, приведенных другими авторами [258, 259].

Система **вода – диэтиламин** была изучена давно [112, 261], и степень чистоты диэтиламина, использованного авторами, вызывала сомнение. Поэтому нами [207] определена взаимная растворимость ее компонентов в интервале 140–155 °С (рис. 5.17). Координаты нижней критической точки, найденные методом отношения объемов фаз и подтвержденные методом прямолинейного диаметра (состав: 60.70 мас.% H_2O , 39.30 мас.% $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$; НКТР = 146.1 °С), отличаются от указанных в [112, 261].

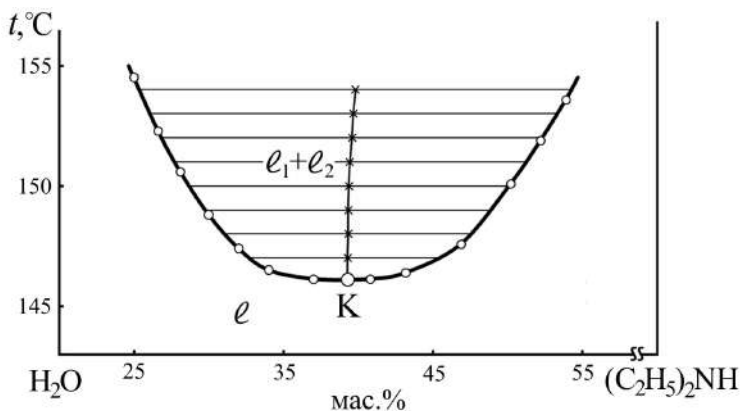


Рис. 5.17. Диаграмма растворимости двойной системы вода – диэтиламин в интервале 140–155 °С

Водные растворы метилдиэтиламина и диэтиламина характеризуются большими отрицательными значениями TS^E , отрицательными значениями H^E и положительными значениями G^E , возрастающими по мере роста углеводородной части молекулы [27, 131, 244, 262, 263]. Для этих систем характерны очень большие экзоэффекты смешения и настолько большие отрицательные значения S^E , что $T|S^E| > |H^E|$. Поэтому в системах выполняются условия для появления НКТР и наблюдается расслаивание в жидкой фазе. Расположение кривых избыточных термодинамических функций смешения при 47 °С для системы вода – метилдиэтиламин [258] и при 49.1 °С для системы вода – диэтиламин [262] аналогично расположению их на схеме для системы с образованием НКТР (см. рис. 2.2, б). Взаимодействие аминов с водой сопровождается образованием сильных межкомпонентных водородных связей, энергия которых составляет 24–25 кДж/моль. В указанных системах образуются довольно устойчивые гидраты аминов, что и приводит к сильному уменьшению энтропии [64, 131]. Очевидно, поскольку в системе с метилдиэтиламином положительные значения G^E значительно больше, чем в системе с диэтиламином, расслаивание в ней происходит при гораздо более низкой температуре (НКТР = 49.9 °С), чем во второй системе (НКТР = 146.1 °С).

Данные по растворимости **нитрата калия в метилдиэтиламин**е и **нитратов натрия, калия, цезия в диэтиламин**е в литературе не обнаружены. Проведенные нами исследования показали, что эти соли практически не растворимы в указанных растворителях в широком температурном интервале.

5.2.2. Результаты политермического исследования тройной системы нитрат калия – вода – метилдиэтиламин

В тройной системе $\text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ в интервале $25-55^\circ\text{C}$ изучены фазовые равновесия и критические явления в смесях компонентов, составы которых изменялись по одиннадцати сечениям концентрационного треугольника [205]. Политермы по сечениям I–VII аналогичны и являются типичными для тройных систем соль – два растворителя с высаливанием, включающих двойную жидкостную систему с НКТР (см. рис. 4.2). В качестве примера на рис. 5.18 представлена политерма сечения III, в некоторых смесях по которому наблюдались критические явления между двумя жидкими фазами при фазовом переходе $\ell \rightleftharpoons \ell_1 + \ell_2$. Область критических точек обведена пунктиром, а точка, отвечающая смеси с равными объемами жидких фаз, обозначена большим кружком и буквой К. Политерма по сечению VIII (рисунок не приводится) представляет собой линию растворимости нитрата калия в смесях воды и метилдиэтиламина (см. рис. 4.2, политерма по сечению I). Политермы фазовых состояний по сечениям

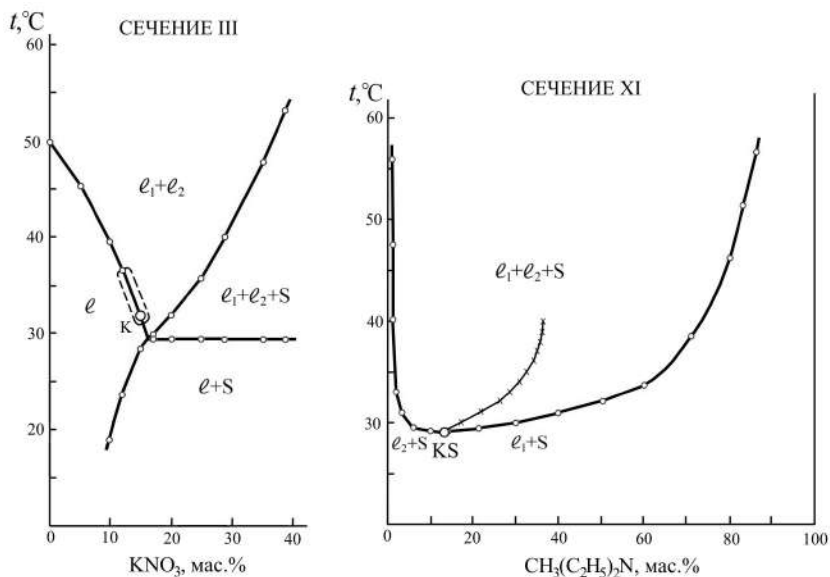


Рис. 5.18. Политермы фазовых состояний тройной системы нитрат калия – вода – метилдиэтиламин по сечениям III и XI треугольника состава

IX и X (рисунки не приводятся) изучены неполностью, поскольку нас интересовал только один вид фазового перехода $\ell \rightleftharpoons \ell_1 + \ell_2$.

Для определения температуры образования критической ноды монотектического состояния и в дальнейшем состава критической конечной точки были изучены смеси компонентов по сечению XI треугольника состава. На политерме фазовых состояний системы по этому сечению находится кривая, которая состоит из двух ветвей, разделяющих поля насыщенных растворов $\ell_1 + S$, $\ell_2 + S$ и монотектического состояния $\ell_1 + \ell_2 + S$ (рис. 5.18). Кривые соединяются в критической точке KS, отвечающей смеси с равными объемами двух жидких фаз, находящихся в равновесии с кристаллами нитрата калия (S) при 29.1 °С. Очевидно, точка KS принадлежит критической ноды монотектики. Состав смеси, отвечающий точке KS, был подтвержден путем построения линии, проведенной на политерме данного сечения в интервале 29.5–40.0 °С через середины отрезков изотермических прямых, ограниченных указанной кривой (рис. 5.18). Эта линия уподобляется диаметру В. Ф. Алексеева, проведенному на поле расслоения диаграммы растворимости двойной системы вода – метилдиэтиламин (см. рис. 5.16). В окрестности критической точки KS (см. рис. 5.18) она также выпрямляется, что обуславливает законность экстраполяции до пересечения с кривой в этой точке. Такой способ определения состава смеси, отвечающей критической точке критической ноды монотектического состояния в тройных системах, предложен нами, поскольку определить данный состав по равенству объемов жидких фаз затруднительно из-за большого количества твердой фазы.

Найдена зависимость состава раствора, соответствующего критической точке растворимости равновесия жидкость – жидкость, от температуры в интервале 29.1–49.9 °С. На рис. 5.19 представлены зависимости содержания нитрата калия и метилдиэтиламина в критическом растворе от температуры. Критические кривые начинаются при 49.9 °С в точке К, отвечающей составу критического раствора двойной системы $H_2O - CH_3(C_2H_5)_2N$, и заканчиваются при температуре образования критической ноды монотектического состояния (29.1 °С) в критической конечной точке, соответствующей составу жидкой фазы критической ноды KS. С повышением температуры содержание KNO_3 в критическом растворе уменьшается и при 49.9 °С равно нулю, а содержание метилдиэтиламина увеличивается. Таким образом, введение нитрата калия в смесь критического состава двойной системы вода – метилдиэтиламин приводит к понижению ее НКТР от 49.9 до 29.1 °С, что свидетельствует о его высаливающем действии.

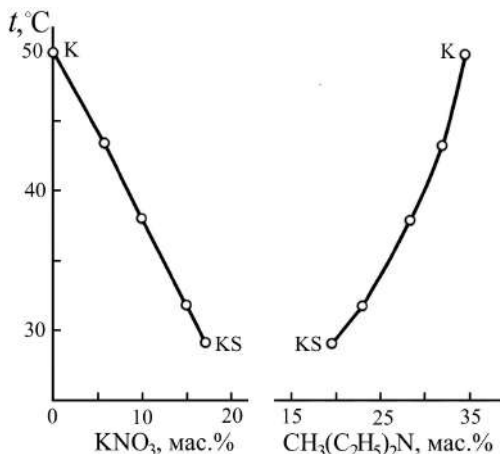


Рис. 5.19. Зависимости содержания нитрата калия и метилдиэтиламина в критическом растворе системы нитрат калия – вода – метилдиэтиламин от температуры

Политермы фазовых состояний по всем сечениям и критические кривые (см. рис. 5.19) использовали для графического определения составов смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при выбранных температурах. На рис. 5.20 изображены изотермы фазовых состояний при 25.0, 29.1, 30.0, 40.0, 49.9 и 55.0 °C, которые позволили выявить картину топологической трансформации фазовой диаграммы данной тройной системы с изменением температуры.

В интервале 25.0–29.1 °C фазовая диаграмма системы характеризуется наличием линии растворимости, разделяющей поля гомогенно-жидкого состояния ℓ и насыщенных растворов $\ell + S$ (см. рис. 5.20, изотерма при 25.0 °C). При 29.1 °C на поле насыщенных растворов возникает критическая нода KS монотектического состояния; эта температура является температурой начала расслаивания в тройной системе. В критической конечной точке K две жидкие фазы ℓ_1 (органическая) и ℓ_2 (водная) идентичны по составу и свойствам. Состав критической жидкой фазы K определили графически на концентрационном треугольнике по точке пересечения критической ноды с линией растворимости при 29.1 °C.

С повышением температуры происходит распад критического раствора и критическая нода KS трансформируется в монотектический треугольник. Например, на изотерме при 30.0 °C (см. рис. 5.20) существует треугольник монотектического состояния $\ell_1 + \ell_2 + S$

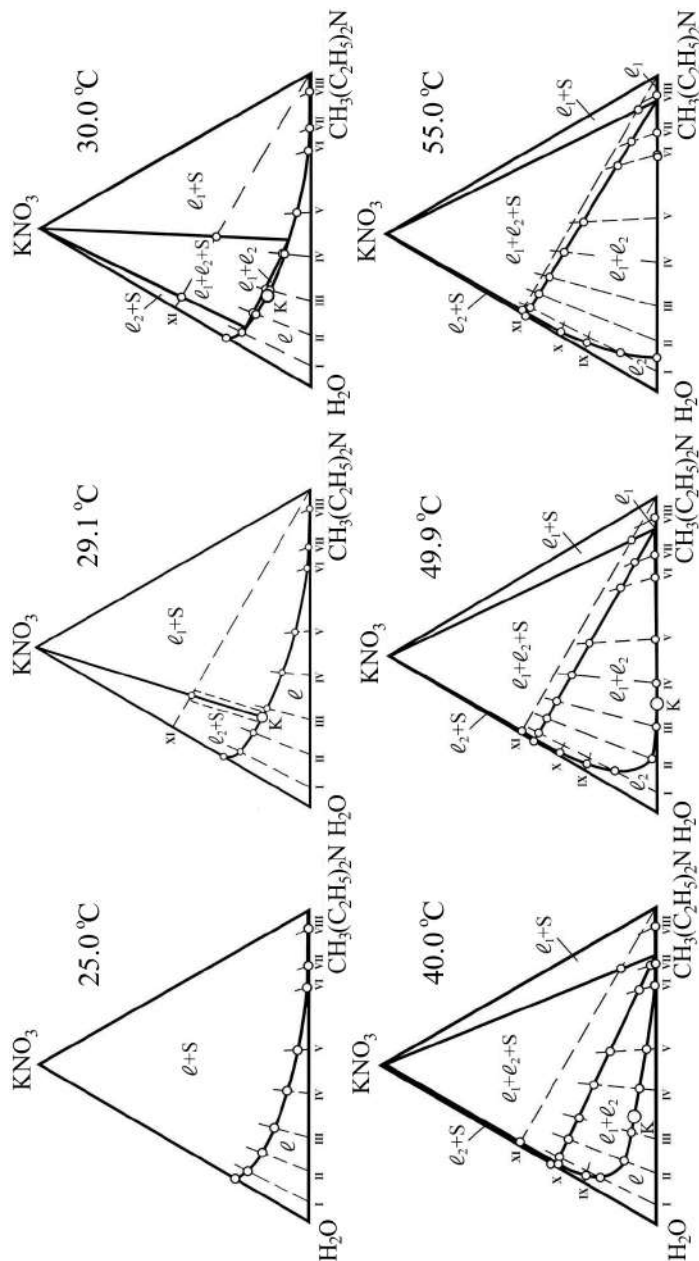


Рис. 5.20. Изотермы фазовых состояний (мас.%) тройной системы нитрат калия – вода – метилэтилугарин при 25.0, 29.1, 30.0, 40.0, 49.9 и 55.0 °C

с примыкающими к нему полями насыщенных растворов $\ell_1 + S$, $\ell_2 + S$ и небольшим полем расслоения $\ell_1 + \ell_2$ с критической точкой К. Такой набор фазовых состояний, характерный для изотерм тройных систем с высаливанием смесей компонентов составляющей двойной гомогенной системы, осуществляется в интервале 29.1–49.9 °С (изотерма при 40.0 °С). Но с повышением температуры размеры поля монотектического состояния сначала увеличиваются, затем уменьшаются, полей насыщенных растворов уменьшаются, а размеры поля расслоения увеличиваются. При этом поле расслоения приближается к стороне концентрационного треугольника $H_2O-CH_3(C_2H_5)_2N$ и при 49.9 °С касается своей критической точкой К этой стороны в точке, отвечающей критическому составу двойной системы вода – метилдиэтиламин (рис. 5.20). При температурах выше 49.9 °С фазовая диаграмма тройной системы отвечает высаливанию смесей компонентов двойной гетерогенной системы вода – метилдиэтиламин.

Определены составы жидких фаз монотектического равновесия и рассчитаны коэффициенты распределения метилдиэтиламина между водной и органической фазами монотектики при различных температурах по формуле 3.1 [205]. При 29.1 °С коэффициент распределения равен 1 (критическая конечная точка критической ноды KS). С повышением температуры коэффициент распределения K_p возрастает (рис. 5.21), что свидетельствует об усилении эффекта высаливания метилдиэтиламина из водных растворов нитратом калия. Очевидно, это связано с разрушением водородных связей между водой и метилдиэтиламином [64, 131] и значительным увеличением концентрации соли в водной фазе монотектического состояния.

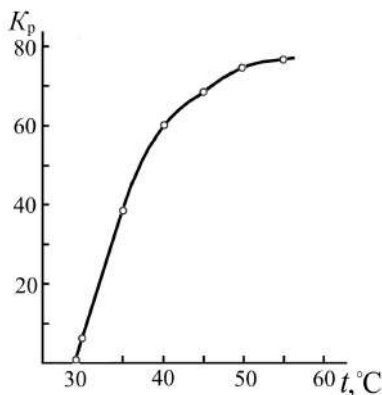


Рис. 5.21. Зависимость коэффициента распределения метилдиэтиламина от температуры в тройной системе нитрат калия – вода – метилдиэтиламин

5.2.3. Сравнительный анализ результатов политермического исследования тройных систем нитрат натрия (калия, цезия) – вода – диэтиламин

Визуально-политермическим методом исследованы фазовые равновесия и критические явления в тройных системах нитрат натрия – вода –

диэтиламин в интервале 10–150 °С [206], нитрат калия – вода – диэтиламин в интервале 40–15 °С [207], нитрат цезия – вода – диэтиламин в интервале 60–15 °С [208]. Политермы фазовых состояний указанных систем аналогичны политермам тройной системы нитрат калия – вода – метилдиэтиламин (см. рис. 5.18).

В каждой тройной системе определены температура образования критической ноды монотектического состояния и зависимость состава критического раствора равновесия жидкость – жидкость от температуры (рис. 5.22).

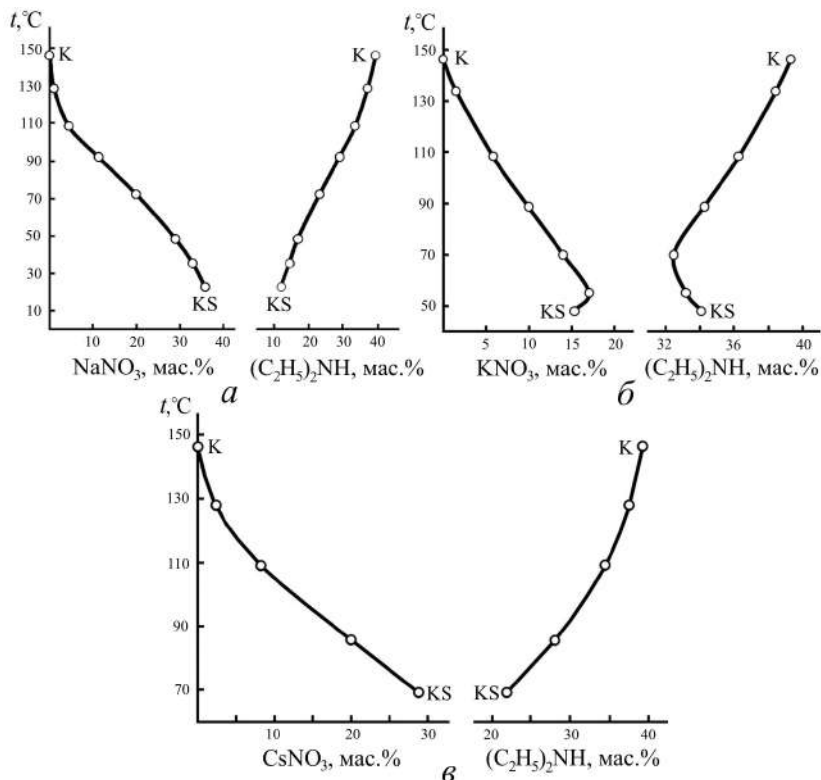


Рис. 5.22. Зависимости содержания соли и диэтиламина в критическом растворе тройных систем нитрат натрия (а), нитрат калия (б), нитрат цезия (в) – вода – диэтиламин от температуры

Введение нитрата щелочного металла в смесь критического состава двойной системы вода – диэтиламин приводит к понижению ее НКТР

от 146.1 °C до 22.9 для NaNO_3 , 48.1 для KNO_3 , 69.3 °C для CsNO_3 . Таким образом, эти соли оказывают высаливающее действие на смеси воды и диэтиламина.

На рис. 5.23 показана зависимость температуры образования критической ноды монотектики t_{KS} в тройных системах нитрат щелочного металла (Na, K, Cs) – вода – диэтиламин [209] от кристаллографического радиуса катиона соли [249]. Видно, что с увеличением радиуса иона щелочного металла температура образования критической ноды монотектики повышается. Как отмечалось ранее (раздел 2.2), нитраты щелочных металлов в водно-органических смесях подвергаются гомоселективной сольватации, т. е. катион и анион соли преимущественно гидратируются. Полученные результаты подтвердили высказанное нами предположение, что соли, подвергающиеся в бинарном растворителе гомоселективной сольватации, понижают НКТР двойных жидкостных систем.

Изотермы фазовых состояний тройных систем нитрат натрия (калия, цезия) – вода – диэтиламин при разных температурах построены так же, как описано в 5.2.2 для тройной системы нитрат калия – вода – метилдиэтиламин. Они представлены на рис. 5.24–5.26. Анализ этих изотерм показывает, что топологическая трансформация фазовых диаграмм изученных тройных систем с изменением температуры аналогична трансформации фазовой диаграммы тройной системы нитрат калия – вода – метилдиэтиламин (рис. 5.20).

Коэффициент распределения диэтиламина K_p рассчитывали как отношение его концентраций в органической и водной фазах монотектики при данной температуре. Из рис. 5.27 видно, что коэффициент распределения диэтиламина в каждой тройной системе возрастает с повышением температуры [209]. Данный факт свидетельствует об усилении эффекта его высаливания из водных растворов нитратом щелочного металла. Очевидно, это связано с разрушением гидратов диэтиламина

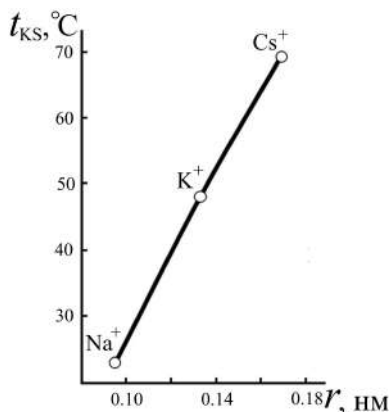


Рис. 5.23. Зависимость температуры образования критической ноды монотектики от радиуса катиона соли в системах нитрат щелочного металла (Na, K, Cs) – вода – диэтиламин

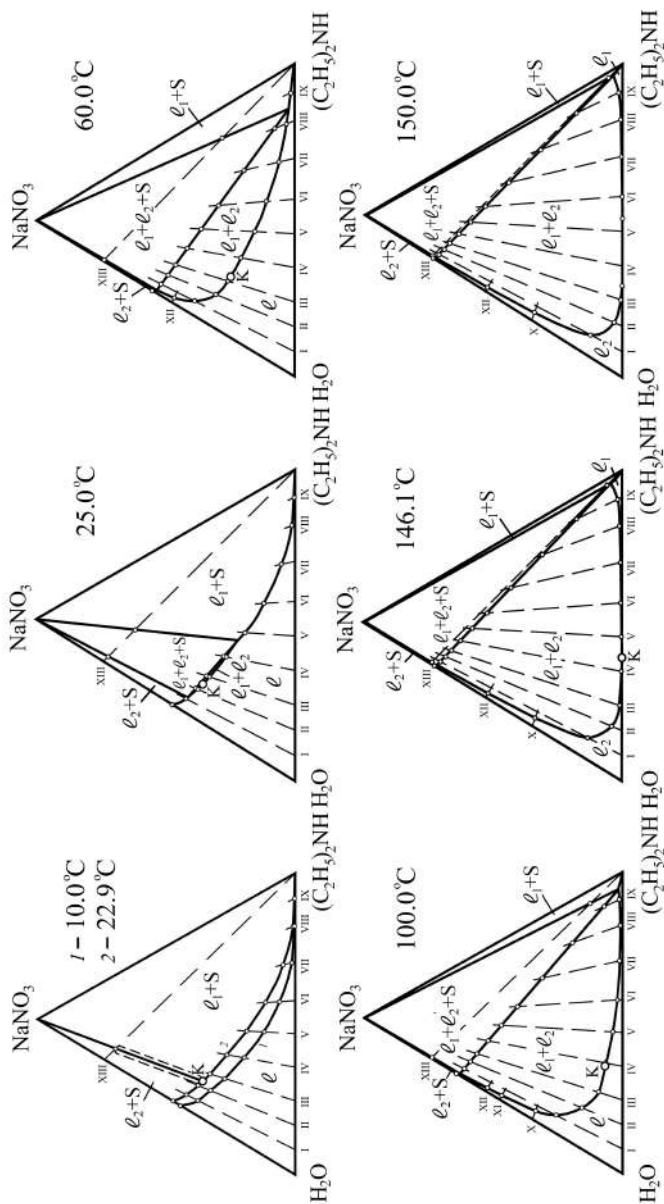


Рис. 5.24. Изотермы фазовых состояний (мас.%) тройной системы нитрат натрия – вода – диэтиламин при 10.0, 22.9, 25.0, 60.0, 100.0, 146.1 и 150.0°C

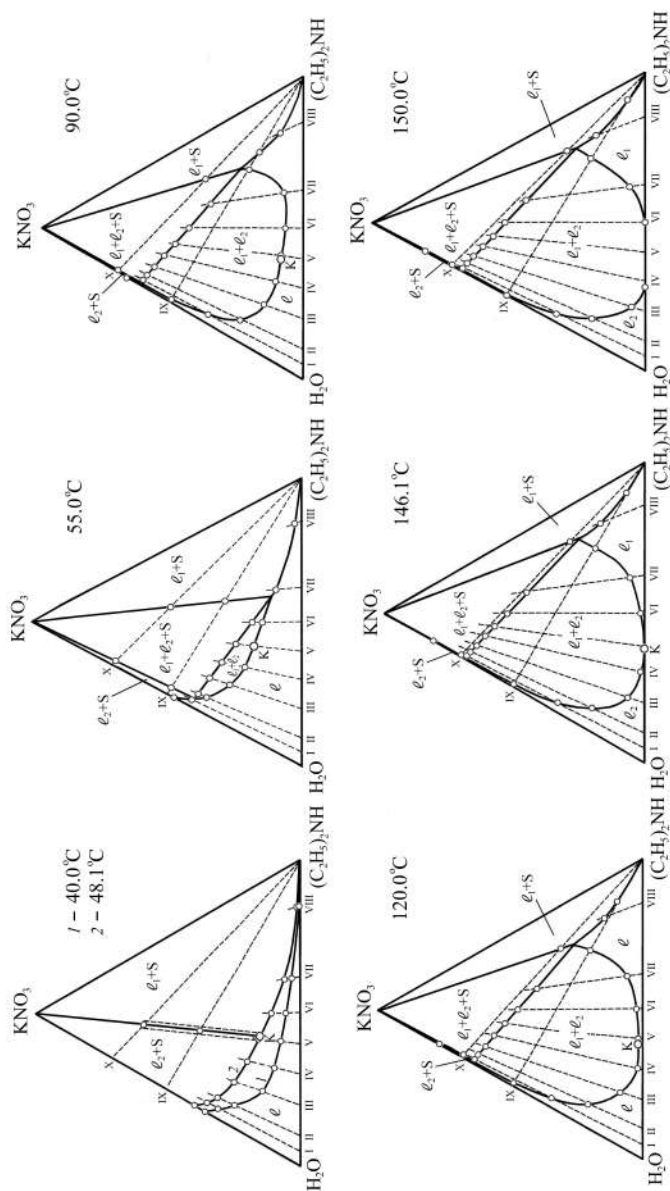


Рис. 5.25. Изотермы фазовых состояний (мас.%) тройной системы нитрат калия – вода – диэтиламин при 40.0, 48.1, 55.0, 90.0, 120.0, 146.1 и 150.0°C

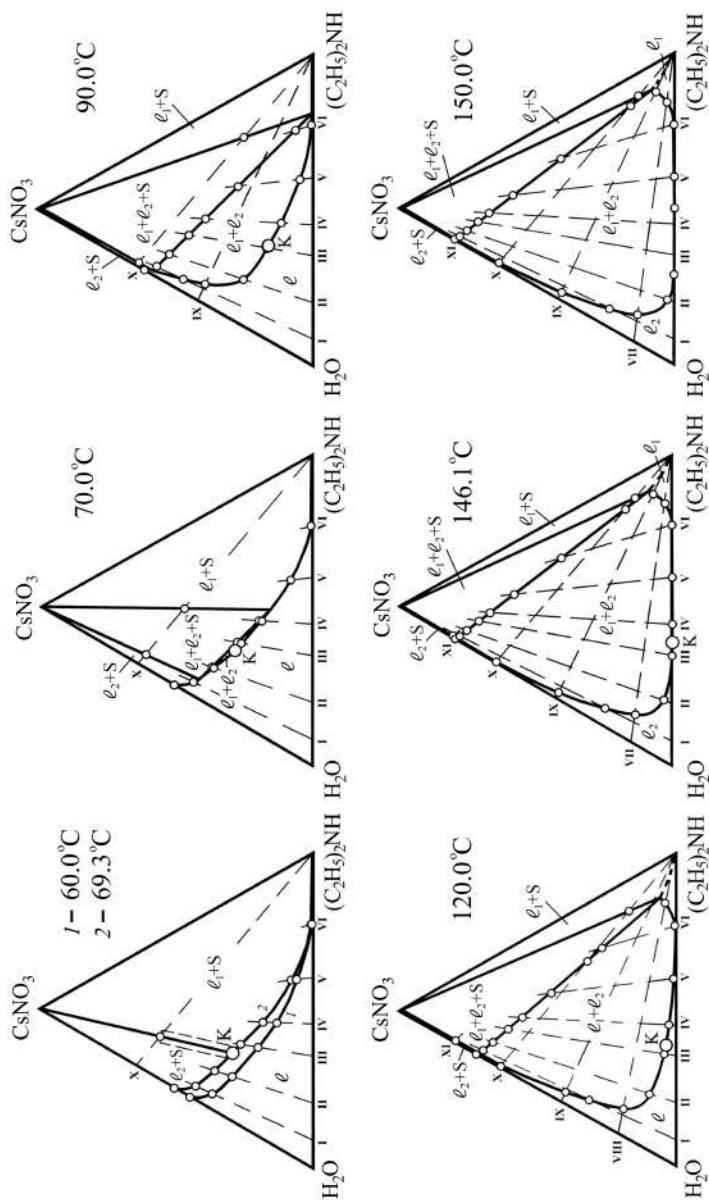


Рис. 5.26. Изотермы фазовых состояний (мас.%) тройной системы нитрат цезия – вода – диэтиламин при 60.0, 69.3, 70.0, 90.0, 120.0, 146.1 и 150.0°C

[64, 131] и значительным увеличением концентрации соли в водной фазе монотектики.

Степень высаливающего эффекта, как было установлено при изучении других тройных системах (см. 5.1.4), обратно пропорциональна размеру радиуса катиона соли при одинаковом анионе. Следовательно, коэффициент распределения диэтиламина в тройных системах нитрат щелочного металла (Na, K, Cs) – вода – диэтиламин должен уменьшаться в ряду $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{CsNO}_3$ с возрастанием радиуса катиона соли при всех температурах. Из рис. 5.27 видно, что эта закономерность выполняется с повышением температуры до 88.4°C [209]. При 88.4°C коэффициенты распределения диэтиламина в системах с нитратами натрия и калия становятся одинаковыми (кривые 1 и 2 пересекаются). Это объясняется тем, что с повышением температуры в системе с KNO_3 наблюдается наибольший рост K_p . Выше 88.4°C коэффициент распределения в системе с нитратом калия становится больше, чем в системе с нитратом натрия (см. рис. 5.27), что не согласуется с размерами радиусов катионов этих солей.

Тенденция к пересечению кривых зависимости K_p от температуры (при $\sim 85^\circ\text{C}$) наблюдается и для систем нитрат натрия (калия) – вода – ацетонитрил (см. рис. 5.13). Поскольку обе соли в бинарных водно-органических растворителях подвергаются преимущественно гидратации, можно предположить, что такой ход температурной зависимости коэффициента распределения в системах с нитратом калия объясняется большим температурным коэффициентом растворимости этой соли в воде по сравнению с нитратом натрия [247]. Интересно отметить, что построенные нами в интервале $10\text{--}150^\circ\text{C}$ кривые растворимости нитратов натрия и калия в воде имеют вид, аналогичный кривым 1 и 2 на рис. 5.27, и пересекаются при 67°C . При температурах ниже 67°C нитрат калия меньше растворим в воде, чем нитрат натрия, а выше этой температуры его растворимость больше растворимости нитрата натрия. Кроме того, в работе [146] отмечается возможность перестановки ионов щелочных металлов в ряд $\text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$

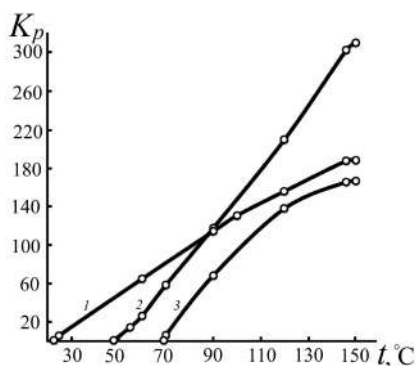


Рис. 5.27. Зависимость коэффициента распределения диэтиламина от температуры в системах нитрат натрия (1), нитрат калия (2), нитрат цезия (3) – вода – диэтиламин

в отношении их высаливающего действия на водные растворы неэлектролита. Эту кажущуюся аномалию авторы объясняют ролью структуры и энергетики образующегося сольватного комплекса: при переходе от Na^+ к K^+ координационное число увеличивается от 6 до 8, что может компенсировать ослабление взаимодействия ион – диполь с возрастанием радиуса иона. Поэтому ион K^+ в определенных случаях может оказать более сильное высаливающее действие, чем ион Na^+ . Коэффициент распределения диэтиламина в системе с нитратом цезия (кривая 3, см. рис. 5.27) при всех температурах ниже, чем в системах с нитратами натрия и калия, что соответствует указанной выше закономерности.

Более наглядным отражением отмеченных фактов являются кривые зависимости коэффициента распределения диэтиламина от кристаллографического радиуса катиона соли [249] в изученных тройных системах [209] при пяти температурах в интервале 70–150 °С (рис. 5.28). При 70.0 и 80.0 °С коэффициент распределения уменьшается в ряду $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{CsNO}_3$ (кривые 1 и 2, см. рис. 5.28), что согласуется с увеличением размера радиуса катиона соли. При 90.0, 120.0 и 150.0 °С K_p диэтиламина увеличивается при переходе от NaNO_3 к KNO_3 и затем уменьшается при переходе к CsNO_3 (кривые 3, 4, 5).

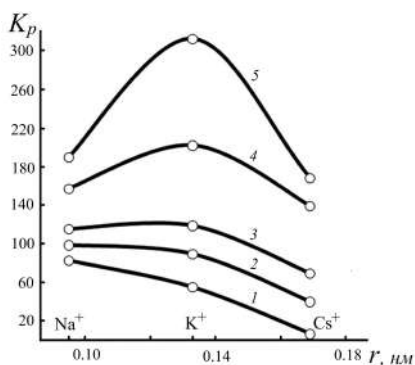


Рис. 5.28. Зависимости коэффициента распределения диэтиламина от радиуса катиона соли в системах нитрат щелочного металла (Na , K , Cs) – вода – диэтиламин при 70.0 (1), 80.0 (2), 90.0 (3), 120.0 (4) и 150.0 °С (5)

Таким образом, наибольшим высаливающим эффектом по отношению к водным растворам диэтиламина в интервале 22.9–88.4 °С обладает нитрат натрия, а в интервале 88.4–150.0 °С – нитрат калия.

5.2.4. Закономерности топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем нитрат щелочного металла – вода – алифатический амин и высаливающего действия солей

Результаты политермического исследования фазовых равновесий и критических явлений в тройных системах нитрат натрия (калия, цезия) – вода – триэтиламин (см. табл. 5.2, [252–254]) показали полную аналогию в топологической трансформации их фазовых диаграмм при

изменении температуры с рассмотренными тройными системами, включающими метилдиэтиламин (см. 5.2.2) и диэтиламин (см. 5.2.3). Сравнительная характеристика высаливающего действия нитратов щелочных металлов на двойную систему вода – триэтиламин [264] привела к аналогичным выводам, сделанным при сравнении результатов действия этих солей на двойную систему вода – диэтиламин (см. 5.2.3).

Установлено, что если жидкостная подсистема характеризуется НКТР, то топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы соль – два растворителя будет осуществляться с повышением температуры согласно варианту 3 (последовательность изотерм 5–6–7–6'–5''') общей схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем с всаливанием – высаливанием (см. рис. 3.8), когда соль обладает высаливающим действием. К сожалению, подтвердить изотермы 8'–9'–10' этого варианта схемы не удалось из-за высоких температур плавления нитратов [135, 144].

Проведенные исследования позволили сделать вывод, что соли, подвергающиеся в бинарном растворителе гомоселективной сольватации, понижают НКТР двойных систем и обладают высаливающим действием. Уменьшение радиуса катиона соли при одинаковом анионе приводит не только к усилению эффекта высаливания органического растворителя из водных растворов при данной температуре, но и к понижению температуры начала расслаивания тройных систем соль – два растворителя, в которых составляющая двойная жидкостная система характеризуется НКТР.

Обнаружено, что НКТР двойной системы вода – амин (диэтиламин, метилдиэтиламин, триэтиламин) и температура образования критической ноды монотектического состояния t_{KS} в тройной системе нитрат калия – вода – амин понижаются с увеличением молярной массы амина M (рис. 5.29). Чем выше молярная масса амина,

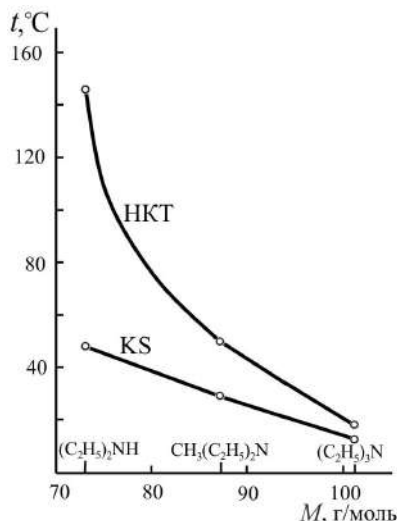


Рис. 5.29. Зависимость НКТР двойной системы вода – амин (диэтиламин, метилдиэтиламин, триэтиламин) и температуры образования критической ноды монотектики t_{KS} в тройной системе нитрат калия – вода – амин от молярной массы амина

тем в меньшей степени соль понижает НКТР двойной системы. Разница между НКТР двойной системы и t_{KS} в тройной системе нитрат калия – вода – амин наибольшая в случае диэтиламина ($M = 73$ г/моль) и составляет 98.0°C , для метилдиэтиламина ($M = 87$ г/моль) – 20.8°C и для триэтиламина ($M = 101$ г/моль) – всего лишь 5.6°C . Очевидно, это связано с ослаблением водородных связей между молекулами воды и амина при возрастании молярной массы последнего [131]. Поэтому с ослаблением межмолекулярного взаимодействия воды и амина одна и та же соль (нитрат калия) в меньшей степени понижает НКТР двойной системы.

5.3. Анализ топологической структуры и закономерности топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем, включающих жидкостную подсистему с замкнутой бинодальной кривой

С целью выявления топологической структуры и закономерностей топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя, которые включают жидкостную подсистему с замкнутой бинодальной кривой, нами были исследованы фазовые равновесия и критические явления в пяти тройных системах (табл. 5.3). Таблица 5.3 построена аналогично табл. 5.1 и 5.2.

Таблица 5.3

Исследованные тройные системы соль – два растворителя, включающие жидкостную подсистему с замкнутой бинодальной кривой

Система	Температурный интервал исследования, $^\circ\text{C}$	НКТР и ВКТР жидкостной подсистемы, $^\circ\text{C}$	Температура образования критической точки монотектического состояния, $^\circ\text{C}$	Подтвержденный вариант (изотермы) общей схемы топологической трансформации	Ссылка на публикацию
Нитрат калия – вода – <i>n</i> -бутоксизтанол	25 10–150	47.7 130.3	18.3	(7) 1 (5–6–7–6'–5'''–6'–7)	[265] [266]
Нитрат натрия – вода – <i>n</i> -бутоксизтанол	25	47.7 130.3	–	(7)	[267]
Формиат калия – вода – <i>n</i> -бутоксизтанол	25–170	47.7 130.3	–	1 (7–6'–5'''–6'–7–8–9–10)	[268]
Перхлорат калия – вода – <i>n</i> -бутоксизтанол	40–150	47.7 130.3	141.0	7 (1–2–3–4–5–6–7)	[269]
Перхлорат калия – вода – тетрагидрофуран	40–140	70.3 137.1	107.3	6 (1–2–3–4'–5'–5''–5'''–6'–7)	[270]

5.3.1. Характеристика двойных систем

Фазовая диаграмма двойной системы **вода – *n*-бутоксизтанол** характеризуется замкнутой бинодальной кривой с двумя критическими точками, растворимость ее компонентов исследована в работах [271–273]. В [271] найдены минимальная и максимальная температуры существования двухжидкофазного состояния (49.1 °C и 128.0 °C соответственно), приходящиеся на один и тот же состав смеси (24.78 мас.% $n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$). В работе [272] авторы предприняли попытку определить температуры и составы критических растворов графически с помощью диаметра Алексеева, однако значений составов этих растворов они не привели. Растворимость компонентов системы вода – *n*-бутоксизтанол найдена для ряда смесей, координаты критических точек определены графически: НКТР равна 44.5 °C (27.0 мас.% $n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$) и ВКТР равна 135.5 °C (26.7 мас.% $n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$) [273].

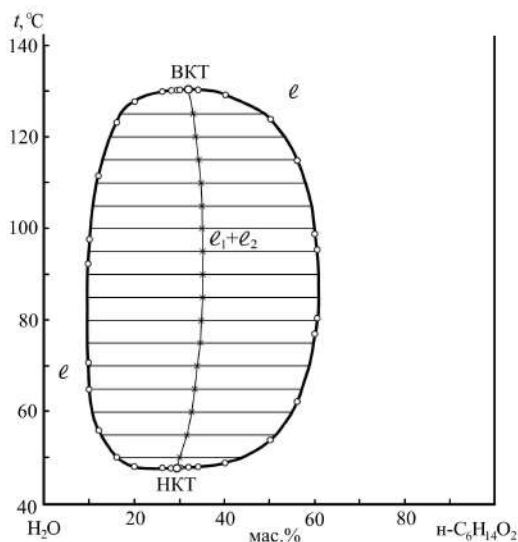


Рис. 5.30. Фазовая диаграмма двойной системы вода – *n*-бутоксизтанол в интервале 40–140 °C

Поскольку приведенные в [271–273] значения растворимости компонентов существенно расходятся, нами были изучены фазовые равновесия и критические явления в системе вода – *n*-бутоксизтанол в интервале 40–140 °C [274]. Фазовая диаграмма этой системы представлена

на рис. 5.30. Диаграмма системы является типичной для двойных систем с замкнутой бинодальной кривой. Поле расслоения $\ell_1 + \ell_2$ смещено в сторону компонента, способного к сильной ассоциации, т. е. воды. Экспериментально найденные нами критические температуры растворения и составы критических растворов (НКТР = 47.7 °C, 29.49 мас.% $n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$; ВКТР = 130.3 °C, 32.00 мас.% $n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$) полностью совпали с определенными графически по диаметру Алексеева.

В работе [275] сделан вывод о возможности образования псевдомицелл молекулами n -бутоксизтанола в разбавленном водном растворе. Измеренные при 25, 40 и 55 °C значения плотности и скорости ультразвука во всем диапазоне составов смесей указывают на образование между молекулами воды и n -бутоксизтанола структур клатратного типа [276].

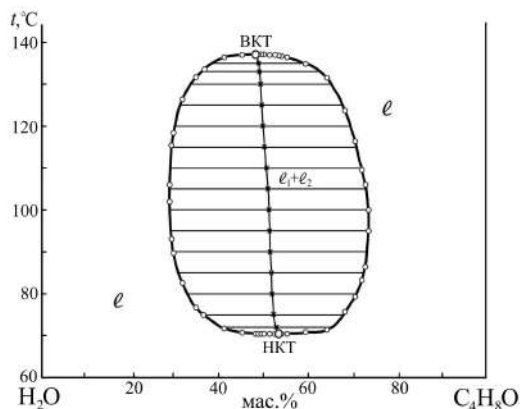


Рис. 5.31. Фазовая диаграмма двойной системы вода – тетрагидрофуран в интервале 70–140 °C

Растворимость компонентов двойной системы **вода – тетрагидрофуран (ТГФ)** исследовалась в [277–279]. В [277, 278] авторы впервые обнаружили, что фазовая диаграмма данной системы характеризуется замкнутой бинодальной кривой с двумя критическими точками: НКТР = 71.8 °C (53.5 мас.% ТГФ), ВКТР = 137.1 °C (48.0 мас.% ТГФ). В [279] изучены смеси воды и ТГФ в интервале температур 71–95 °C. Значение НКТР не приведено; указан состав критического раствора (54.0 мас.% ТГФ), при котором объемы и значения показателей преломления фаз равны. Данные по растворимости в [279] не представлены.

В нашей лаборатории М. П. Смотровым [280] изучена взаимная растворимость компонентов двойной системы вода – ТГФ в интервале 70–140°C. Фазовая диаграмма этой системы представлена на рис. 5.31. Она характеризуется наличием замкнутой бинодальной кривой, отделяющей поле расслоения $\ell_1 + \ell_2$ от поля гомогенно-жидкого состояния ℓ . Экспериментально найдены критические температуры растворения и составы критических растворов: НКТР = 70.3°C, 53.22 мас.% ТГФ; ВКТР = 137.1°C, 48.76 мас.% ТГФ. Интересно отметить, что замкнутая бинодальная кривая на фазовой диаграмме этой системы не смещена в сторону ассоциированного компонента (воды), как это обычно бывает для систем с НКТР и замкнутой бинодальной кривой [64, 125].

В работе [281] обнаружено, что в системе вода – ТГФ в интервале давлений 1–2.3 бар существует гидрат клатратного типа состава ТГФ·17H₂O. Этот факт подтверждает предположение о том, что в двойных расслаивающихся системах с НКТР или замкнутой бинодальной кривой между компонентами образуются клатратоподобные соединения [64].

Растворимость в системе **перхлорат калия – вода** определена в широком интервале температур [228, 247]. Соль хорошо растворяется в воде и обладает положительным температурным коэффициентом растворимости. Твердой фазой насыщенных растворов при всех температурах является индивидуальная соль. Диаграмма растворимости системы перхлорат калия – вода характеризуется наличием эвтектического равновесия при –0.2°C [228].

Обзор литературы по физико-химическим свойствам системы **формат калия – вода** показал, что растворимость этой соли в воде исследована в узком температурном интервале, координаты эвтектической точки не установлены [144, 282]. Вызывает сомнение степень чистоты использованной автором [282] соли, так как приведенное значение температуры плавления формата калия (157°C) значительно ниже справочных данных (167.5°C [144]). Поэтому нами были изучены фазовые равновесия в смесях компонентов этой двойной системы в интервале –70÷170°C [283] и построена ее фазовая диаграмма (рис. 5.32). В системе осуществляются два трехфазных невариантных состояния. При –9.2°C существует трехфазное равновесие перитектического типа, твердыми фазами которого являются индивидуальная соль S и кристаллогидрат S₂ состава KНСОО·1.5H₂O. Этот кристаллогидрат обнаружен нами впервые. При более высоких температурах на диаграмме существует поле насыщенных растворов $\ell + S$, отделенное плавной линией от поля гомогенных растворов ℓ . Эта линия заканчивается на оси

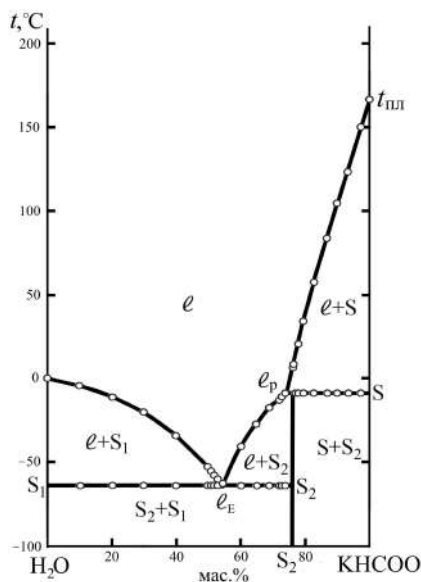


Рис. 5.32. Фазовая диаграмма (мас.%) двойной системы формиат калия – вода в интервале $-70 \div 170$ °C

ординат в точке, отвечающей температуре плавления формиата калия (167.3 °C). Содержание соли в жидкой фазе перитектического равновесия (l_P) равно 74.3 мас.%. При -64.4 °C в системе осуществляется трехфазное невариантное равновесие эвтектического типа, твердыми фазами которого являются лед S_1 и кристаллогидрат формиата калия S_2 . Содержание соли в эвтектической смеси (l_E) составляет 54.1 мас.%.
 Данные по растворимости нитрата, формиата и перхлората калия в *n*-бутоксигексане и перхлората калия в тетрагидрофуране в литературе не обнаружены. Нами установлено, что эти соли практически не раство-

римы в указанных растворителях в широком температурном интервале.

5.3.2. Результаты политермического исследования тройных систем нитрат (формиат, перхлорат) калия – вода – *n*-бутоксигексанол

В тройной системе **нитрат калия – вода – *n*-бутоксигексанол** политермически в интервале $10 \div 150$ °C изучены смеси компонентов, составы которых изменялись по одиннадцати сечениям концентрационного треугольника системы [266]. Политермы фазовых состояний по сечениям I–XI типичны для тройных систем с высаливанием (см. рис. 4.2), включающих двойную жидкостную систему с замкнутой бинодальной кривой. Политермы фазовых состояний тройной системы по сечениям I–V аналогичны. В качестве примера на рис. 5.33 представлена политерма по сечению I.

Изучение смесей компонентов по сечению X (рис. 5.33) показало, что при 18.3 °C в системе осуществляется трехфазное невариантное равновесие двух равных по объему жидких фаз в критическом состоянии с кристаллами соли S (KNO_3), отвечающее образованию критической ноды монотектического состояния (KS).

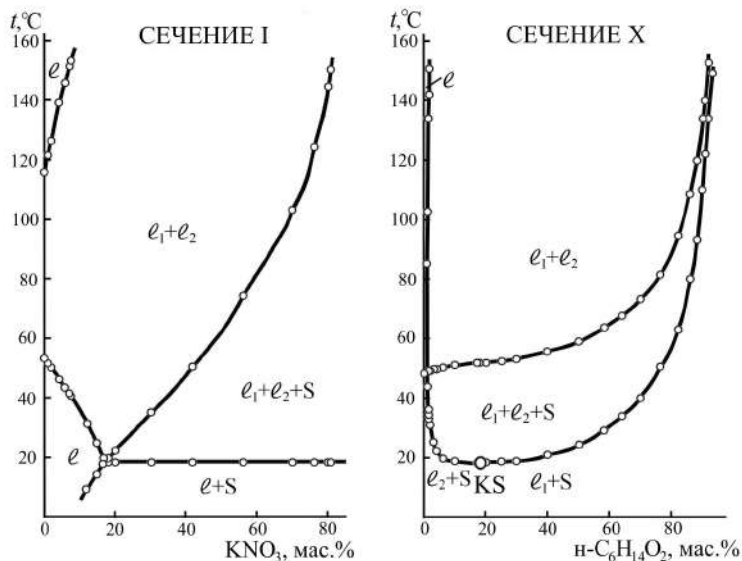


Рис. 5.33. Политермы фазовых состояний тройной системы нитрат калия – вода – *n*-бутоксизтанол по сечениям I и X треугольника состава

Установлены зависимости составов растворов, соответствующих критическим точкам растворимости жидкость – жидкость, от температуры в интервалах 18.3–47.7 и 130.3–150.0 °C. Зависимости содержания нитрата калия и *n*-бутоксизтанол в критических растворах от температуры представлены на рис. 5.34, *a*, *б*. Критические кривые на рис. 5.34, *a* начинаются при температуре образования критической ноды монотектического равновесия (18.3 °C) в критической конечной точке, отвечающей составу жидкой фазы критической ноды KS, и заканчиваются при НКТР (47.7 °C) в точке НКТ, отвечающей составу критического раствора двойной системы вода – *n*-бутоксизтанол [274]. На рис. 5.34, *б* критические кривые начинаются при ВКТР (130.3 °C) в точке ВКТ, отвечающей составу другого критического раствора двойной системы вода – *n*-бутоксизтанол [274] и заканчиваются при 150.0 °C.

Нитраты щелочных металлов в водно-органических смесях подвергаются гомоселективной сольватации, т. е. катион и анион соли преимущественно гидратируются [156]. Такие соли обладают высаливающим действием, понижают НКТР и повышают ВКТР двойных жидких систем [156, 157]. Из рис. 5.34, *a* видно, что введение нитрата калия в смесь критического состава двойной системы вода – *n*-бутоксизтанол, отвечающую НКТ, приводит к понижению ее НКТР от 47.7 до 18.3 °C.

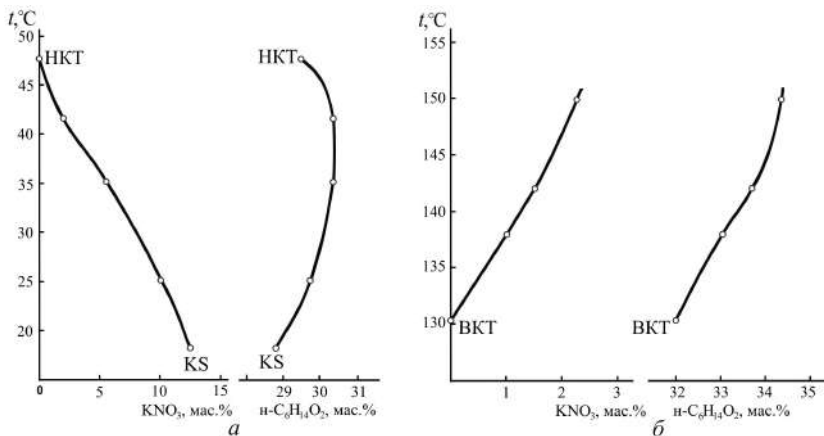


Рис. 5.34. Зависимости содержания нитрата калия и *n*-бутоксизтанола в критических растворах тройной системы нитрат калия – вода – *n*-бутоксизтанола от температуры в интервалах 18.3–47.7 °C (а) и 130.3–150.0 °C (б)

Добавление небольших количеств нитрата калия в смесь критического состава, соответствующую ВКТ этой двойной системы, приводит к значительному повышению ВКТР – от 130.3 до 150.0 °C в исследуемом температурном интервале (см. рис. 5.34, б).

Полимеры фазовых состояний по всем сечениям и критические кривые (см. рис. 5.34) использовали, как описано ранее, для графического определения составов смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при выбранных температурах. На рис. 5.35 и 5.36 изображены изотермы фазовых состояний при 10.0, 18.3, 25.0, 47.7, 50.0, 90.0, 125.0, 130.3 и 150.0 °C, позволившие выявить топологическую трансформацию фазовой диаграммы тройной системы с повышением температуры.

В интервале 10.0–18.3 °C фазовая диаграмма тройной системы (см. рис. 5.35) характеризуется наличием линии растворимости, разделяющей поля гомогенно-жидкого состояния ℓ и насыщенных растворов $\ell + S$. При 18.3 °C на поле насыщенных растворов возникает критическая нода KS монотектического состояния; в критической конечной точке К две жидкие фазы ℓ_1 (органическая) и ℓ_2 (водная) идентичны по составу и свойствам. Состав критической жидкой фазы К определили графически на концентрационном треугольнике по точке пересечения критической ноды с линией растворимости при 18.3 °C.

С повышением температуры происходит распад критического раствора и критическая нода KS трансформируется в монотектический

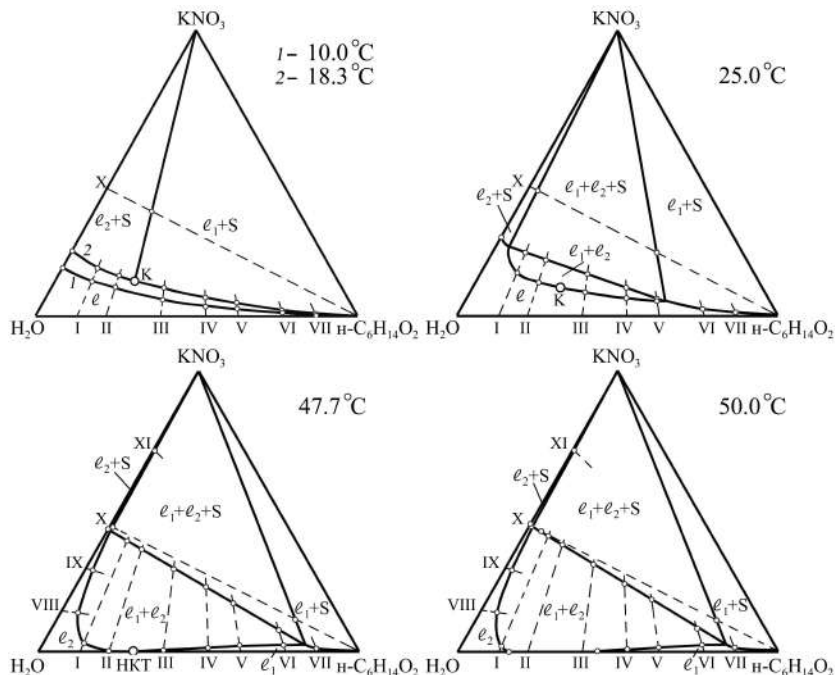


Рис. 5.35. Изотермы фазовых состояний (мас.%) тройной системы нитрат калия – вода – *n*-бутоксизтанол при 10.0, 18.3, 25.0, 47.7 и 50.0 °С

треугольник. Например, на изотерме при 25.0 °С (см. рис. 5.35) располагается треугольник монотектического равновесия $\ell_1 + \ell_2 + S$ с примыкающими к нему полями насыщенных растворов $\ell_1 + S$, $\ell_2 + S$ и небольшим полем расслоения $\ell_1 + \ell_2$ с критической точкой К.

Размеры поля расслоения с повышением температуры увеличиваются; при этом оно приближается к стороне $H_2O - n-C_6H_{14}O_2$ концентрационного треугольника и при 47.7 °С (см. рис. 5.35) своей критической точкой К касается этой стороны в точке НКТ, отвечающей составу критического раствора двойной системы вода – *n*-бутоксизтанол. В интервале 47.7–130.3 °С (см. рис. 5.35, 5.36) диаграмма растворимости тройной системы отвечает высаливанию смесей компонентов двойной гетерогенной системы $H_2O - n-C_6H_{14}O_2$ (изотермы при 50.0, 90.0 и 125.0 °С). Видно, что с повышением температуры размеры поля монотектики уменьшаются, а поля расслоения увеличиваются.

При повышении температуры растворимость компонентов двойной системы $H_2O - n-C_6H_{14}O_2$ в интервале 47.7–90.0 °С уменьшается, а в ин-

тервале 90.0–130.3 °С увеличивается (см. рис. 5.30) [274]. При 130.3 °С (см. рис. 5.36) поле расслоения касается стороны $\text{H}_2\text{O} - n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$ концентрационного треугольника в точке ВКТ, отвечающей составу другого критического раствора двойной системы вода – *n*-бутоксизтанол. Выше 130.3 °С эта двойная система становится гомогенной. Поэтому при более высоких температурах диаграмма тройной системы соответствует типичной фазовой диаграмме системы соль – два растворителя с высаливанием смесей компонентов двойной гомогенной системы (изотерма при 150.0 °С, см. рис. 5.36).

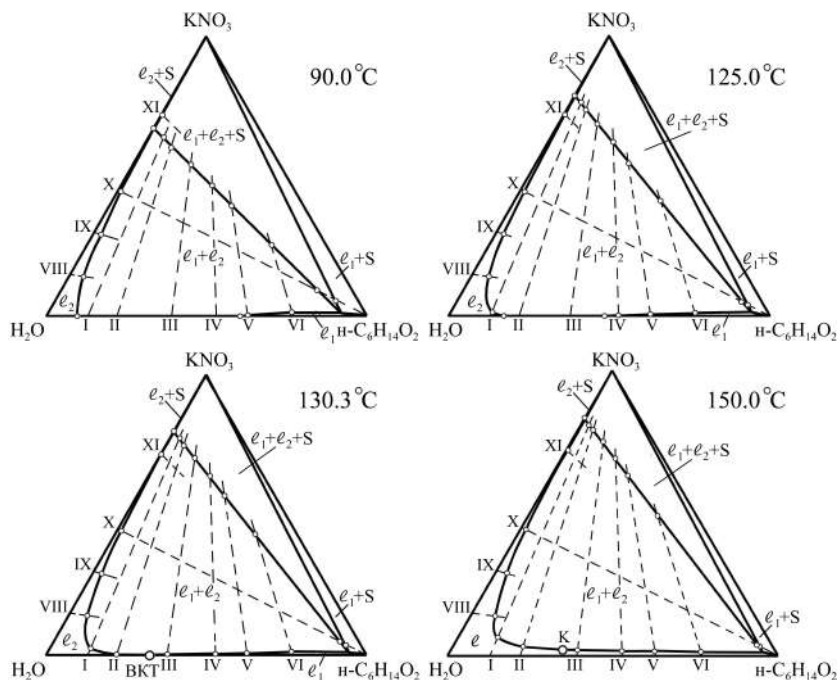


Рис. 5.36. Изотермы фазовых состояний (мас.%) тройной системы нитрат калия – вода – *n*-бутоксизтанол при 90.0, 125.0, 130.3 и 150.0 °С

Таким образом, изотермы фазовых состояний исследованной системы нитрат калия – вода – *n*-бутоксизтанол (см. рис. 5.35, 5.36) подтвердили фрагмент варианта 1 (последовательность изотерм 5–6–7–6'–5'''–6'–7 с повышением температуры) общей схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем

соль – два растворителя с всаливанием – высаливанием (см. рис. 3.8), когда составляющая двойная жидкостная система имеет замкнутую бинодальную кривую, а соль обладает высаливающим действием.

Фазовые равновесия и критические явления в смесях компонентов тройной системы **формиат калия – вода – *n*-бутоксизтанол** изучены по двенадцати сечениям концентрационного треугольника в интервале 25–170 °C [268]. Вид политерм фазовых состояний этой системы является типичным для тройных систем с высаливанием (см. рис. 4.2), включающих двойную жидкостную систему с замкнутой бинодальной кривой, и аналогичен рассмотренным ранее для тройной системы нитрат калия – вода – *n*-бутоксизтанол (рис. 5.33). Единственным отличием является отсутствие критической точки критической ноды монотектического состояния, поскольку в изученном температурном интервале она не была обнаружена.

Зависимости составов критических растворов равновесия жидкость – жидкость от температуры изучены в интервалах 24.7–47.7 °C и 130.3–169.8 °C. С этой целью исследовали смеси компонентов восьми дополнительных сечений, характеризующиеся переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс воды и *n*-бутоксизтанола. На рис. 5.37 представлены зависимости содержания формиата калия и *n*-бутоксизтанола в критических растворах от температуры. Критические кривые (см. рис. 5.37, *а*) начинаются при 24.7 °C и заканчиваются при НКТР двойной системы вода – *n*-бутоксизтанол (47.7 °C) в точке НКТ, отвечающей составу ее критического раствора. На рис. 5.37, *б* критические кривые начинаются при ВКТР (130.3 °C) в точке ВКТ, отвечающей составу другого критического раствора двойной системы вода – *n*-бутоксизтанол.

Таким образом, введение формиата калия в водно-бутоксизтанольные растворы понижает НКТР (см. рис. 5.37, *а*) и повышает ВКТР (см. рис. 5.37, *б*) двойной системы вода – *n*-бутоксизтанол, т. е. способствует уменьшению взаимной растворимости компонентов этой двойной системы. Происходит высаливание *n*-бутоксизтанола из водных растворов под действием соли. Можно предположить, что формиаты так же, как и нитраты щелочных металлов, в водно-органических смесях подвергаются гомоселективной сольватации, т. е. катион и анион соли преимущественно гидратируются.

На рис. 5.38 и 5.39 изображены изотермы фазовых состояний при 25.0, 47.7, 50.0, 90.0, 125.0, 130.3, 150.0, 167.0, 167.3 и 170.0 °C, которые позволили выяснить этапы топологической трансформации фазовой диаграммы тройной системы с изменением температуры. В ин-

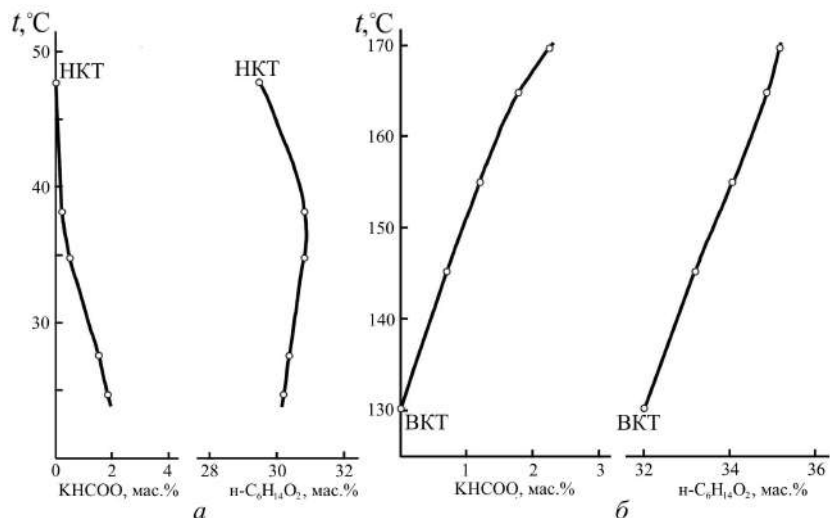


Рис. 5.37. Зависимости содержания формиата калия и *n*-бутоксизэтанола в критических растворах тройной системы формиат калия – вода – *n*-бутоксизэтанол от температуры в интервалах: 24.7–47.7 °C (а) и 130.3–169.8 °C (б)

тервале 25.0–47.7 °C фазовая диаграмма тройной системы формиат калия – вода – *n*-бутоксизэтанол относится к типичным диаграммам с высаливанием двойной гомогенной системы. Например, на изотерме при 25.0 °C (см. рис. 5.38) существует треугольник монотектического состояния $\ell_1 + \ell_2 + S$ (S – KHCOO) с примыкающими к его сторонам полями насыщенных растворов $\ell_1 + S$, $\ell_2 + S$ и большой по размерам областью расслоения $\ell_1 + \ell_2$ с критической точкой К. С повышением температуры поле расслоения увеличивается, при этом оно приближается к стороне H₂O – *n*-C₆H₁₄O₂ концентрационного треугольника и при 47.7 °C касается ее своей критической точкой в НКТ двойной системы вода – *n*-бутоксизэтанол. В интервале 47.7–130.3 °C (см. рис. 5.38) диаграмма растворимости тройной системы отражает явление высаливания формиатом калия смесей компонентов двойной гетерогенной системы H₂O – *n*-C₆H₁₄O₂ (изотермы при 50.0, 90.0 и 125.0 °C). Видно, что при повышении температуры размеры поля монотектики уменьшаются, а поля расслоения увеличиваются.

Как уже отмечалось, с повышением температуры растворимость компонентов двойной системы H₂O – *n*-C₆H₁₄O₂ в интервале 47.7–90.0 °C уменьшается, а в интервале 90.0–130.3 °C увеличивается (см. рис. 5.30) [274]. При 130.3 °C (см. рис. 5.38) поле расслоения, как и в

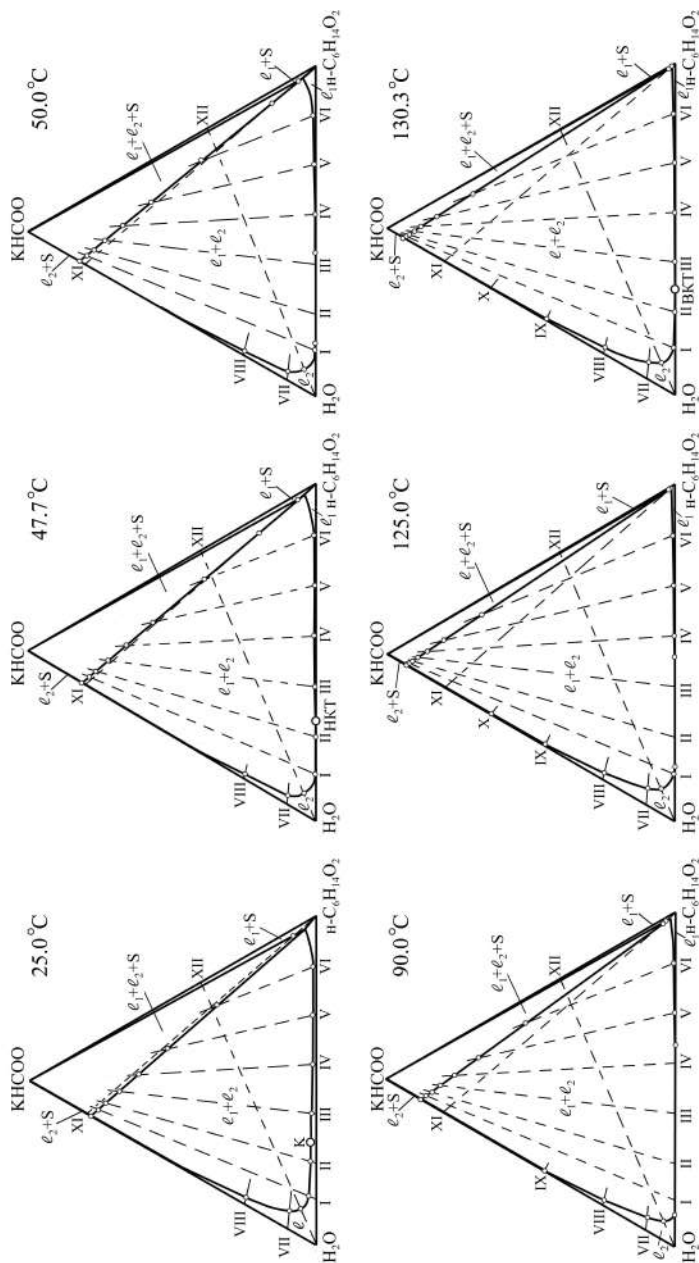


Рис. 5.38. Изотермы фазовых состояний (мас.%) тройной системы формат калия – вода – n -бутоксигэтанол при 25.0, 47.7, 50.0, 90.0, 125.0 и 130.3 °С

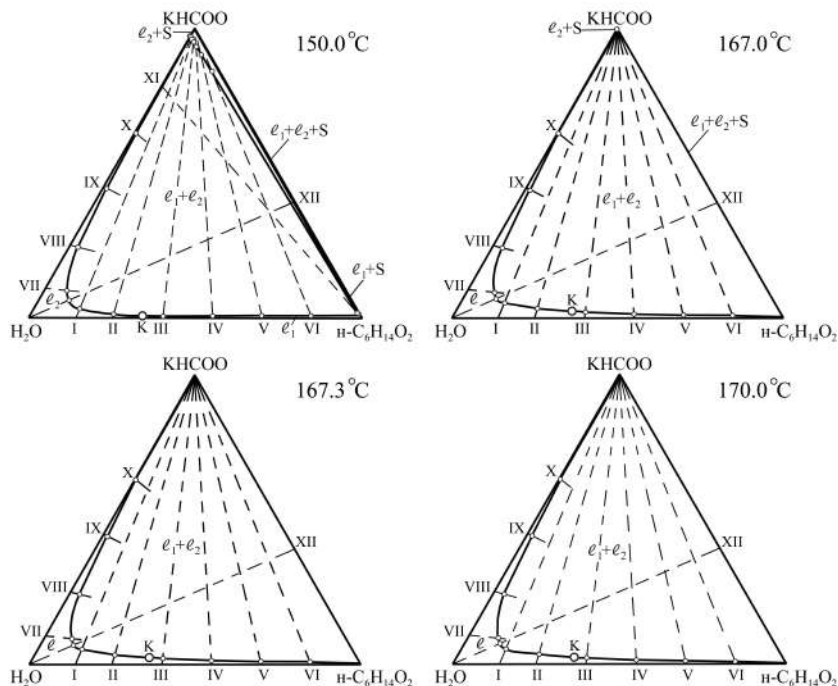


Рис. 5.39. Изотермы фазовых состояний (мас.%) тройной системы формиат калия – вода – n -бутоксизтанол при 150.0, 167.0, 167.3 и 170.0 °C

аналогичной тройной системе с нитратом калия (см. рис. 5.36), касается стороны $\text{H}_2\text{O} - n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$ концентрационного треугольника в точке ВКТ. При более высоких температурах фазовая диаграмма тройной системы относится к диаграммам с высаливанием двойной гомогенной системы $\text{H}_2\text{O} - n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$ (изотерма при 150.0 °C, см. рис. 5.39). При этом размеры треугольника монотектического состояния и примыкающих к нему полей насыщенных растворов становятся весьма небольшими, а жидкие фазы монотектики l_2 и l_1 значительно обедняются водой. При 167.0 °C (см. рис. 5.39) жидкие фазы монотектики не содержат воды и монотектический треугольник вырождается в отрезок прямой, лежащий на стороне концентрационного треугольника $\text{KHCOO} - n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$. Монотектическое состояние при указанной температуре осуществляется уже в смесях компонентов двойной системы формиат калия – n -бутоксизтанол.

С дальнейшим повышением температуры поле насыщенных растворов $l_2 + S$ уменьшается и при 167.3 °C (температура плавления фор-

миата калия) вырождается в точку, лежащую в вершине треугольника состава KHCoo (см. рис. 5.39). При температурах выше 167.3°C , например при 170.0°C , на изотерме существует большое поле двух жидких фаз $\ell_1 + \ell_2$, примыкающее к стороне концентрационного треугольника формиат калия – *n*-бутоксизтанол (см. рис. 5.39). На бинодальной кривой находится критическая точка К, обращенная к стороне концентрационного треугольника вода – *n*-бутоксизтанол.

Таким образом, изотермы фазовых состояний исследованной системы формиат калия – вода – *n*-бутоксизтанол (см. рис. 5.38, 5.39) почти полностью подтвердили вариант I (последовательность изотерм 7–6'–5'''–6'–7–8–9–10 с повышением температуры) общей схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя с всаливанием – высаливанием (см. рис. 3.8), когда входящая двойная жидкостная система характеризуется замкнутой бинодальной кривой, а соль обладает высаливающим действием.

В тройной системе **перхлорат калия – вода – *n*-бутоксизтанол** в интервале $40\text{--}150^\circ\text{C}$ изучены фазовые равновесия и критические явления в смесях компонентов, составы которых изменялись по пятнадцати сечениям концентрационного треугольника [269]. Политермы по сечениям I–III, VII и IV–VI аналогичны и типичны для тройных систем соль – два растворителя с всаливанием – высаливанием, включающих двойную жидкостную систему с замкнутой бинодальной кривой (см. рис. 4.4, а). В качестве примера на рис. 5.40 представлены политермы по сечениям I и IV.

При изучении политерм по сечениям I–VII особое внимание уделяли определению координат экстремальной точки на кривой, отделяющей поле гомогенных растворов ℓ от поля двухжидкофазного состояния $\ell_1 + \ell_2$, примыкающего к оси ординат (см. рис. 5.40). На рис. 5.41 представлены зависимости содержания перхлората калия и *n*-бутоксизтанол от температуры в смесях, соответствующих указанным экстремальным точкам на политермах по этим сечениям. Эти кривые имеют температурный максимум при 103.0°C , который приходится на соотношение масс *n*-бутоксизтанол и воды – 29.5 : 70.5 (сечение IV). При введении соли в смесь этого состава вплоть до 5.2 мас.% наблюдается расслаивание. На рис. 5.41, а кривая имеет экстремальную точку также и по содержанию соли, отвечающую 102.0°C и соотношению масс *n*-бутоксизтанол и воды – 21:79 (сечение III). В этой смеси наблюдается расслаивание при самом высоком содержании соли (5.8 мас.%).

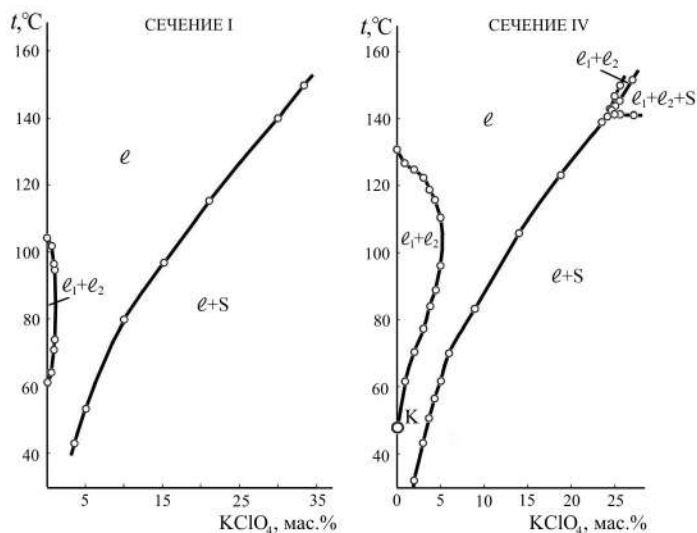


Рис. 5.40. Политермы фазовых состояний тройной системы перхлорат калия – вода – *n*-бутоксигэтанол по сечениям I и IV треугольника состава

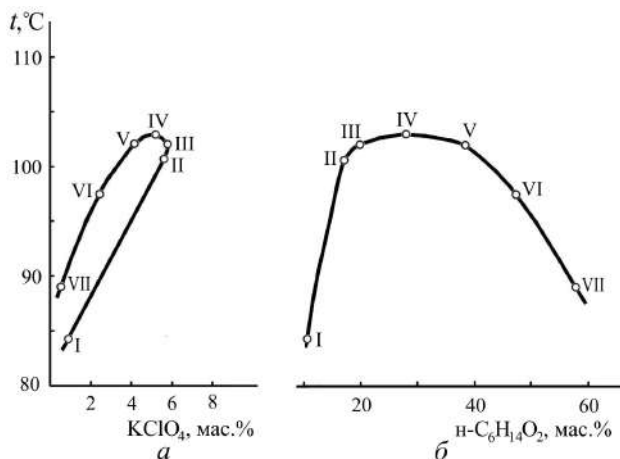


Рис. 5.41. Зависимости содержания перхлората калия (а) и *n*-бутоксигэтанол (б) от температуры в смесях, соответствующих экстремальным точкам кривых двухжидкофазного состояния на политермах по сечениям I–VII треугольника состава тройной системы перхлорат калия – вода – *n*-бутоксигэтанол

Смеси компонентов по сечениям X–XIV характеризовались переменным содержанием *n*-бутоксизанола в смеси с водой и постоянным содержанием перхлората калия: 1.00 (X), 2.00 (XI), 3.00 (XII), 4.00 (XIII) и 5.00 мас.% (XIV). На рис. 5.42, *a* представлены политермы по этим сечениям (кривые 1–5 соответственно), а также замкнутая бинадальная кривая двойной системы вода – *n*-бутоксизанол с НКТ и ВКТ (кривая 0). Политерма каждого сечения представляет собой замкнутую кривую, отделяющую поле двухжидкофазного состояния $\ell_1 + \ell_2$ от поля гомогенно-жидкого состояния ℓ . На политермах по сечениям X–XIII (кривые 1–4) присутствуют по две критические точки растворимости (обозначены большими кружками), как и на бинадальной кривой двойной жидкостной системы (кривая 0). На политерме сечения XIV (кривая 5) критические точки отсутствуют; внутри области расслоения черным кружком с надписью «тах» обозначена точка, отвечающая смеси компонентов с максимальным содержанием соли – 5.8 мас.%. Координаты этой точки соответствуют координатам экстремальной точки (III) по содержанию соли на кривой (см. рис. 5.41, *a*). На рис. 5.42, *a* пунктиром обозначена линия критических точек НКТ – $K_1 - K_2 - K_3 - K_4 - K - K'_4 - K'_3 - K'_2 - K'_1$ – ВКТ. Точка К при 100.0 °С соответствует критической смеси с максимальным содержанием соли (4.5 мас.%) и содержанием *n*-бутоксизанола 31.2 мас.% (рис. 5.42, *a*). По своему виду политермы по сечениям X–XIV аналогичны схематическим политермам, рассмотренным в разделе 4.2 (рис. 4.4, *b*). Таким образом, введение небольших количеств перхлората калия (до 5.8 мас.%) в двойную систему вода – *n*-бутоксизанол приводит к увеличению взаимной растворимости компонентов, т. е. всаливанию.

В результате политермического исследования смесей компонентов по сечению XV (рис. 5.42, *b*) обнаружено, что при 141.0 °С в системе осуществляется трехфазное неинвариантное равновесие двух равных по объему жидких фаз в критическом состоянии с твердой фазой S ($KClO_4$), отвечающее образованию критической ноды монотектического состояния (KS).

Найдены зависимости составов растворов, соответствующих критическим точкам растворимости равновесия жидкость – жидкость, от температуры в интервалах 47.7–130.3 и 141.0–150.2 °С. Зависимости содержания перхлората калия и *n*-бутоксизанола в критических растворах от температуры представлены на рис. 5.43. На рис. 5.43, *a* критические кривые начинаются при НКТР (47.7 °С) и заканчиваются при ВКТР (130.3 °С) двойной системы вода – *n*-бутоксизанол в точках НКТ и ВКТ, отвечающих составам критических растворов этой

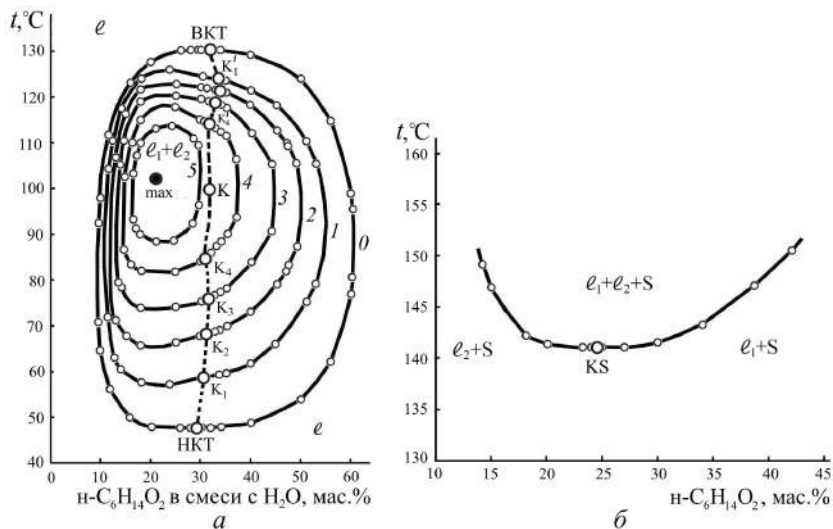


Рис. 5.42. Политермы фазовых состояний по сечениям X–XIV (кривые 1–5 соответственно) (а) и сечению XV (б) тройной системы перхлорат калия – вода – *n*-бутоксизтанол

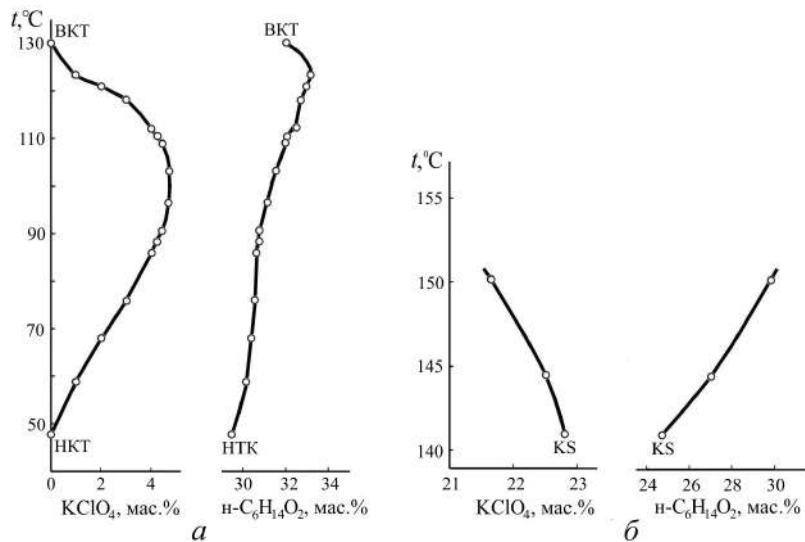


Рис. 5.43. Зависимости содержания перхлората калия и *n*-бутоксизтанол в критических растворах тройной системы перхлорат калия – вода – *n*-бутоксизтанол от температуры в интервалах 47.7–130.3 °C (а) и 141.0–150.2 °C (б)

системы. Такой вид критических кривых хорошо согласуется со схематическими кривыми, представленными на рис. 4.6. На рис. 5.43, б кривые критических точек начинаются при температуре образования критической ноды монотектического состояния (141.0°C) в конечной точке, отвечающей составу жидкой фазы критической ноды KS.

Введение перхлората калия в водно-бутоксизтанольные растворы повышает НКТР и понижает ВКТР двойной системы вода – *n*-бутоксизтанол (см. рис. 5.43, а), т. е. способствует увеличению взаимной растворимости компонентов этой двойной системы. Происходит всаливание под действием соли: при содержании соли более 5.8 мас.% расслаивание смесей компонентов не будет наблюдаться при любом соотношении масс воды и *n*-бутоксизтанола в интервале температур от 40.0 до 141.0°C . Полученные данные согласуются с выводами работы [157], авторы которой обнаружили повышение НКТР и понижение ВКТР данной двойной системы при добавлении небольших количеств перхлората натрия.

На рис. 5.44, 5.45 представлены изотермы фазовых состояний при 40.0 , 47.7 , 70.0 , 102.0 , 120.0 , 130.3 , 140.0 , 141.0 , 145.0 и 150.0°C , позволившие выявить картину топологической трансформации фазовой диаграммы тройной системы с изменением температуры.

В интервале 40.0 – 47.7°C фазовая диаграмма тройной системы (см. рис. 5.44) характеризуется наличием линии растворимости, разделяющей поля гомогенно-жидкого состояния ℓ и насыщенных растворов $\ell + S$ (например, изотерма при 40.0°C). При НКТР системы вода – *n*-бутоксизтанол, равной 47.7°C , на стороне треугольника состава $\text{H}_2\text{O} - n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$ появляется критическая точка (НКТ), соответствующая критическому составу этой двойной системы.

С повышением температуры, как отмечалось ранее, растворимость компонентов двойной системы вода – *n*-бутоксизтанол вначале уменьшается, а затем увеличивается. На диаграмме растворимости тройной системы это нашло отражение сначала в увеличении (изотермы при 70.0 и 102.0°C , см. рис. 5.44), а затем уменьшении (изотерма при 120.0°C , рис. 5.44) площади поля расслоения, примыкающего к стороне треугольника состава $\text{H}_2\text{O} - n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$. При 102.0°C площадь поля расслоения имеет наибольшие размеры и ее максимум соответствует наибольшему содержанию соли в смесях воды и *n*-бутоксизтанола (5.8 мас.%, сечение III). С дальнейшим повышением температуры растворимость компонентов двойной системы вода – *n*-бутоксизтанол увеличивается. При 130.3°C (ВКТР двойной жидкостной системы) на стороне треугольника состава $\text{H}_2\text{O} - n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$ появляется критическая

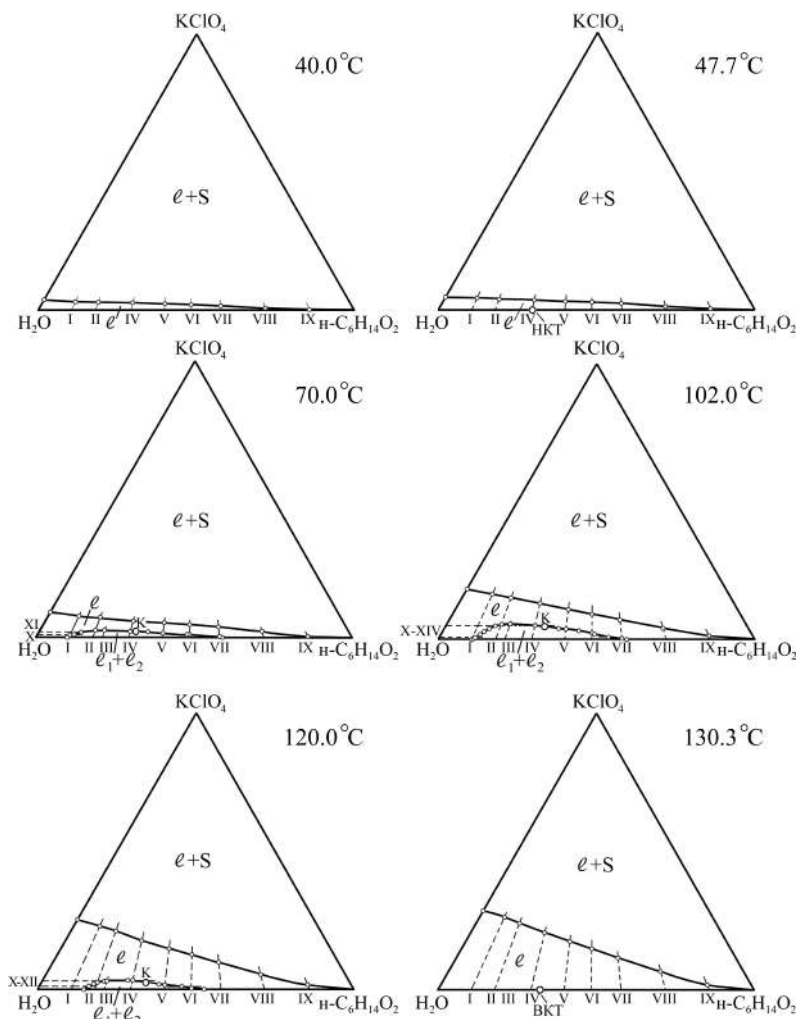


Рис. 5.44. Изотермы фазовых состояний (мас.%) тройной системы перхлорат калия – вода – n -бутоксизтанол при 40.0, 47.7, 70.0, 102.0, 120.0 и 130.3 °C

точка (BKT, см. рис. 5.40), отвечающая другому критическому составу двойной системы.

В интервале 130.3–141.0 °C диаграмма тройной системы характеризуется наличием линии растворимости перхлората калия в смесях воды и n -бутоксизтанола (изотерма при 140.0 °C, см. рис. 5.45). При

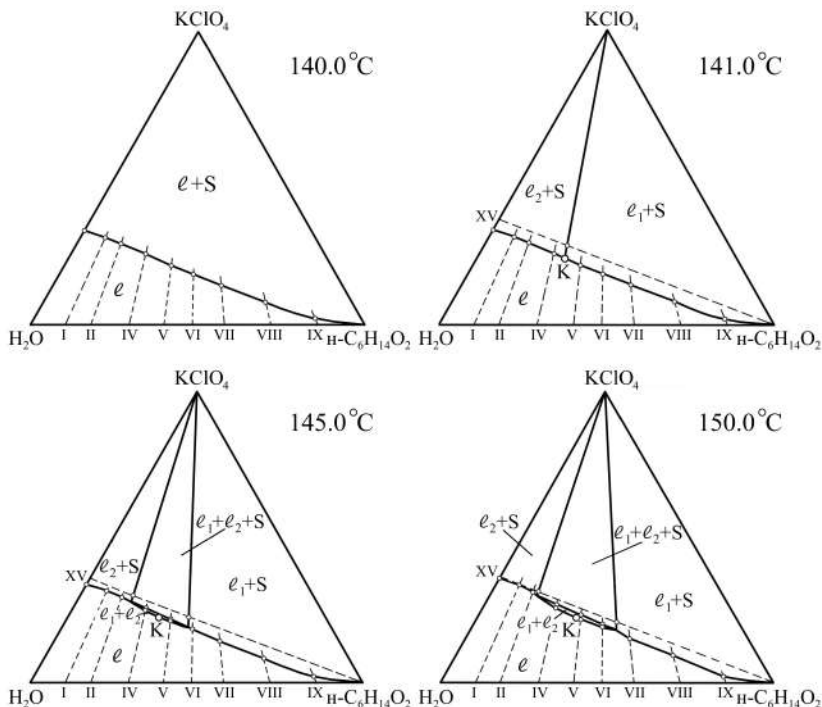


Рис. 5.45. Изотермы фазовых состояний (мас.%) тройной системы перхлорат калия – вода – *n*-бутоксиэтанол при 140.0, 141.0, 145.0 и 150.0 °C

141.0 °C на поле насыщенных растворов возникает критическая нода KS монотектического состояния (см. рис. 5.45). Состав критической жидкой фазы К определили графически на концентрационном треугольнике по точке пересечения критической ноды с линией растворимости при 141.0 °C.

С повышением температуры, как и в ранее рассмотренных системах, происходит распад критического раствора и критическая нода KS трансформируется в монотектический треугольник. Например, на изотерме при 145.0 °C (рис. 5.45) существует треугольник монотектического состояния $l_1 + l_2 + S$ с примыкающими к нему полями насыщенных растворов $l_1 + S$, $l_2 + S$ и узким полем расслоения $l_1 + l_2$ с критической точкой К. С дальнейшим повышением температуры на диаграмме системы не происходит качественных изменений (изотерма при 150.0 °C, см. рис. 5.45), но немного увеличиваются размеры полей монотектики и расслоения, а полей насыщенных растворов – уменьшаются.

Таким образом, построенные изотермы фазовых состояний исследованной системы перхлорат калия – вода – *n*-бутоксизтанол (рис. 5.44, 5.45) подтвердили фрагмент варианта 7 (последовательность изотерм 1–2–3–4–5–6–7 с повышением температуры) общей схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль – бинарный растворитель с всаливанием – высаливанием (см. рис. 3.8), когда двойная жидкостная система имеет замкнутую бинодальную кривую, а соль обладает всаливающим – высаливающим действием.

*5.3.3. Сравнительная характеристика всаливающего – высаливающего действия солей калия на двойную систему вода – *n*-бутоксизтанол*

Результаты исследования фазовых равновесий и критических явлений в тройных системах формиат (нитрат, перхлорат) калия – вода – *n*-бутоксизтанол показали, что формиат и нитрат калия обладают высаливающим действием на смеси воды и *n*-бутоксизтанола при любых температурах. Перхлорат калия при относительно низких температурах обладает всаливающим действием, переходящим при более высоких температурах в слабое высаливающее действие. Об этом свидетельствует анализ критических кривых для этих тройных систем на рис. 5.34, 5.37 и 5.43. Видно, что введение нитрата или формиата калия в смесь критического состава двойной системы вода – *n*-бутоксизтанол приводит к понижению НКТР и повышению ВКТР этой системы, а добавление перхлората калия – к повышению НКТР и понижению ВКТР. Ниже 141.0 °С при концентрации перхлората калия более 5.8 мас.% в смесях компонентов тройной системы перхлорат калия – вода – *n*-бутоксизтанол расслоения не наблюдается. При 141.0 °С на поле насыщенных растворов возникает критическая нода KS монотектического состояния (см. рис. 5.45), т. е. в смесях компонентов тройной системы снова появляется расслоение. Таким образом, в зависимости от температуры перхлорат калия проявляет как всаливающее, так и высаливающее действие.

Всаливающее действие перхлората калия связано, видимо, с большим размером перхлорат-иона и, как следствие, его отрицательной гидратацией в водных и водно-органических растворах. Г. А. Крестов [142] отмечает, что температура является мощным фактором воздействия на гидратируемость ионов в водных и водно-органических растворах. С повышением температуры отрицательная гидратируемость перхлорат-иона уменьшается и переходит в положительную выше критической температуры сольватации (см. раздел 2.2), которая для пер-

хлорат-иона составляет примерно 65 °С [142]. Это приводит к появлению слабых высаливающих свойств перхлората калия при высоких температурах.

Количественной характеристикой высаливающего действия соли на водно-органические смеси является, как отмечалось ранее, коэффициент распределения K_p . В каждой изученной тройной системе K_p *n*-бутоксизтанола рассчитывали как отношение его концентраций в органической и водной фазах монотектического состояния при данной температуре (формула 3.1). Составы жидких фаз монотектического состояния находили графически из изотермических фазовых диаграмм (см. рис. 5.35, 5.36, 5.38, 5.39, 5.45). На рис. 5.46 представлена зависимость коэффициента распределения *n*-бутоксизтанола от температуры в системах формиат (нитрат, перхлорат) калия – вода – *n*-бутоксизтанол.

В тройных системах с формиатом калия в интервале 25.0–150.0 °С (см. кривая 1, рис. 5.46), нитратом калия в интервале 18.3–150.0 °С (кривая 2) и перхлоратом калия в интервале 141.0–150.0 °С (кривая 3) коэффициент распределения увеличивается с повышением температуры. Это, очевидно, объясняется разрушением водородных связей между водой и *n*-бутоксизтанолом и значительным увеличением концентрации соли в водной фазе монотектического состояния [266, 268, 269]. Из рис. 5.46 видно, что значение K_p в системе с нитратом калия (кривая 2) значительно увеличивается с ростом температуры. В то же время значение K_p в системе с формиатом калия мало меняется с температурой. Это объясняется большим температурным коэффициентом растворимости нитрата, чем формиата калия. Однако коэффициент распределения *n*-бутоксизтанола в системе с формиатом калия уже при 25 °С имеет большую величину (см. рис. 5.46), что свидетельствует о сильном

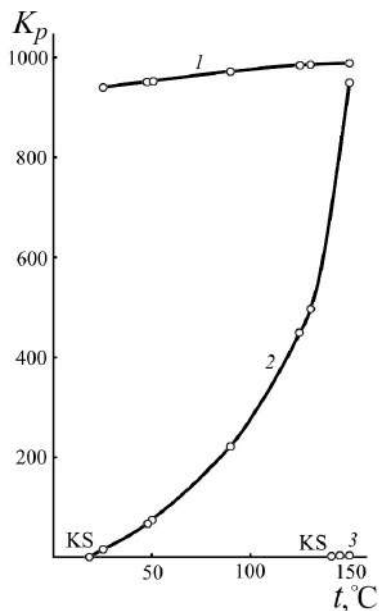


Рис. 5.46. Зависимость коэффициента распределения *n*-бутоксизтанола в тройных системах формиат калия (1), нитрат калия (2), перхлорат калия (3) – вода – *n*-бутоксизтанол от температуры

высаливающим действием формиата калия по сравнению с нитратом калия.

Благодаря высокой концентрации в водной фазе монотектического равновесия при каждой температуре формиат калия обладает большим высаливающим действием на водно-бутоксигэтанольные смеси по сравнению с нитратом и тем более перхлоратом калия (см. рис. 5.46). Кроме того, высаливающий эффект в ряду солей $\text{KHCOO} - \text{KNO}_3 - \text{KClO}_4$ закономерно уменьшается с возрастанием радиуса аниона: 1.58 (HCOO^-), 1.89 (NO_3^-), 2.36 Å (ClO_4^-) [142, 284]. Органическая фаза в системе с формиатом калия значительно обогащена *n*-бутоксигэтанолом, что позволяет выделять его из разбавленных водных растворов путем добавления этой соли при обычных условиях без применения перегонки.

5.3.4. Результаты политермического исследования тройной системы перхлорат калия – вода – тетрагидрофуран

В тройной системе перхлорат калия – вода – тетрагидрофуран политермически в интервале 40–140 °С изучены смеси компонентов, составы которых изменялись по четырнадцатью сечениям концентрационного треугольника [270]. На политермах фазовых состояний по сечениям I, II и IX существует линия растворимости соли в бинарном растворителе (рисунки не приводятся). Политерма по сечению III аналогична рассмотренной по сечению IV для системы перхлорат калия – вода – *n*-бутоксигэтанол (см. рис. 5.40). Наиболее интересны аналогичные друг другу политермы сечений IV–VII. В качестве примера на рис. 5.47 представлена политерма по сечению VII, которая согласуется со схематической политермой на рис. 4.8, *б* для тройных систем соль – два растворителя с всаливанием – высаливанием. Политерма по сечению VIII (рисунок не приводится) является типичной для тройных систем соль – бинарный растворитель с высаливанием двойной гомогенной системы (политерма по сечению V, см. рис. 4.2). Смеси компонентов по сечениям X–XIII исследовали в узком температурно-концентрационном интервале для определения температур перехода из гомогенного состояния в расслоение (изотермы не приводятся). Изучение смесей компонентов по сечению XIV (см. политерму на рис. 5.47) позволило определить температуру образования критической ноды монотектического состояния в изучаемой тройной системе (107.3 °С).

Определены зависимости составов растворов, соответствующих критическим точкам растворимости равновесия жидкость – жидкость, от температуры в интервалах 70.3–107.3 и 137.1–140.2 °С. Зависимости содержания перхлората калия и тетрагидрофурана в критических

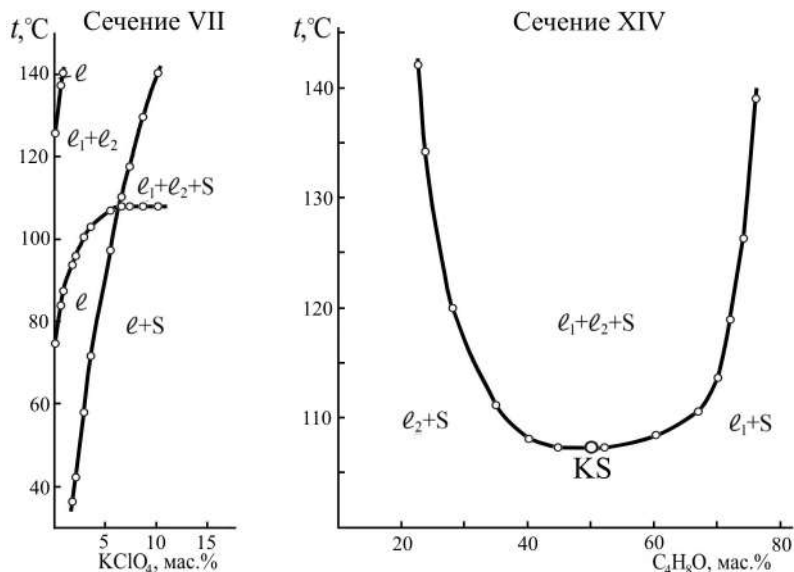


Рис. 5.47. Политермы фазовых состояний тройной системы перхлорат калия – вода – тетрагидрофуран по сечениям VII и XIV треугольника состава

растворах от температуры представлены на рис. 5.48. На рис. 5.48, *а* критические кривые начинаются при НКТР (70.3°C) двойной системы вода – тетрагидрофуран в НКТ, отвечающей составу критического раствора этой системы, и заканчиваются при температуре образования критической ноды монотектического состояния (107.3°C) в критической конечной точке, соответствующей составу жидкой фазы критической ноды KS ($S - \text{KClO}_4$). На рис. 5.48, *б* критические кривые начинаются при ВКТР (137.1°C) двойной системы вода – тетрагидрофуран в ВКТ, отвечающей составу другого критического раствора этой системы [280].

При введении перхлората калия в водно-органические растворы (см. рис. 5.48) повышается как НКТР, так и ВКТР двойной системы вода – тетрагидрофуран. Очевидно, что при температурах меньше 107.3°C соль оказывает только всаливающее действие на гетерогенные смеси двойной жидкостной системы, а при температурах более 137.1°C – только высаливающее действие. Полученные нами данные согласуются с выводами работы [157], авторы которой обнаружили повышение НКТР и ВКТР этой двойной системы при добавлении небольших количеств перхлората натрия.

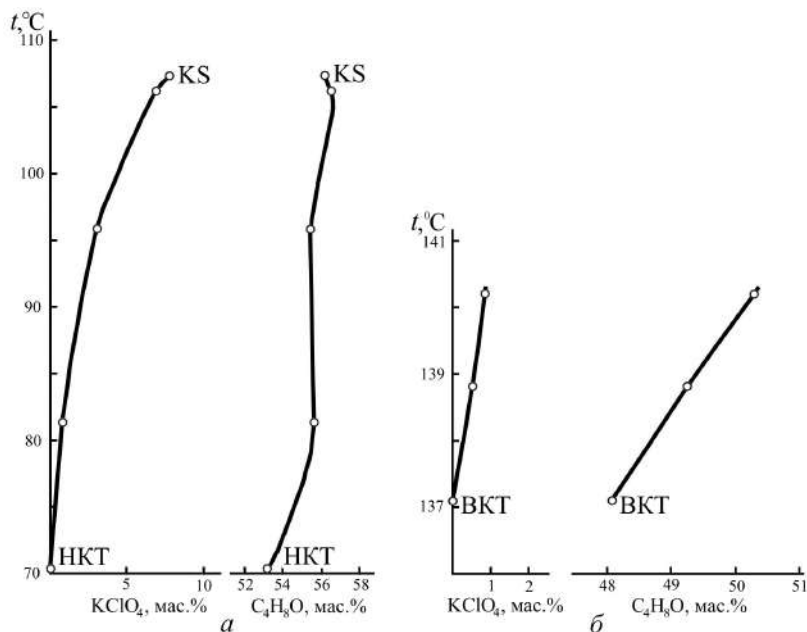


Рис. 5.48. Зависимости содержания перхлората калия и тетрагидрофурана в критических растворах тройной системы перхлорат калия – вода – тетрагидрофуран от температуры в интервалах 70.3–107.3 °C (а) и 137.1–140.2 °C (б)

Политермы фазовых состояний по всем сечениям и критические кривые (см. рис. 5.48) использовали для графического определения составов смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при выбранных температурах. На рис. 5.49 и 5.50 изображены изотермы фазовых состояний при 40.0, 70.3, 90.0, 107.3, 110.0, 114.0, 120.0, 137.1 и 140.0 °C, которые позволили выявить топологическую трансформацию фазовой диаграммы тройной системы с изменением температуры.

В интервале 40.0–70.3 °C фазовая диаграмма системы (см. рис. 5.49) характеризуется наличием линии растворимости, разделяющей поля гомогенно-жидкого состояния ℓ и насыщенных растворов $\ell + \text{S}$. При 70.3 °C на стороне треугольника состава H_2O – $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ появляется НКТ, отвечающая критическому составу двойной системы вода – тетрагидрофуран.

С повышением температуры растворимость компонентов двойной системы вода – тетрагидрофуран сначала (в интервале 70.3–100 °C) уменьшается, а затем (в интервале 100–137.1 °C) увеличивается (см. рис. 5.31). На изотермической фазовой диаграмме тройной системы

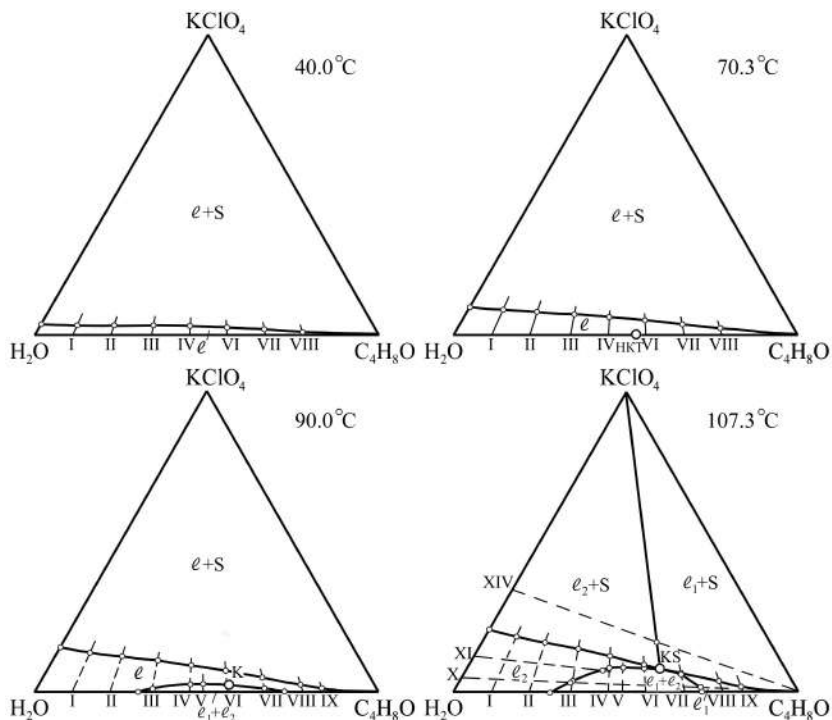


Рис. 5.49. Изотермы фазовых состояний (мас.%) тройной системы перхлорат калия – вода – тетрагидрофуран при 40.0, 70.3, 90.0 и 107.3 °C

(например, на изотерме при 90 °C, см. рис. 5.49) существует поле двухжидкофазного состояния $\ell_1 + \ell_2$, примыкающее к стороне треугольника состава H₂O – C₄H₈O. Это поле отделено от поля гомогенного состояния ℓ бинодальной кривой с критической точкой К. Видно, что введение небольшого количества соли в любую гетерогенную смесь воды и тетрагидрофурана приводит к ее гомогенизации, т. е. перхлорат калия оказывает всаливающее действие.

При повышении температуры размеры поля расслоения увеличиваются быстрее, чем уменьшаются размеры поля насыщенных растворов. Это приводит к тому, что при 107.3 °C (см. рис. 5.49) бинодальная кривая своей критической точкой К касается не критической точки линии растворимости соли. При этом на поле насыщенных растворов возникает критическая нода KS монотектического состояния. Состав критической жидкой фазы К определили графически на концентрационном треугольнике по точке пересечения критической ноды с линией

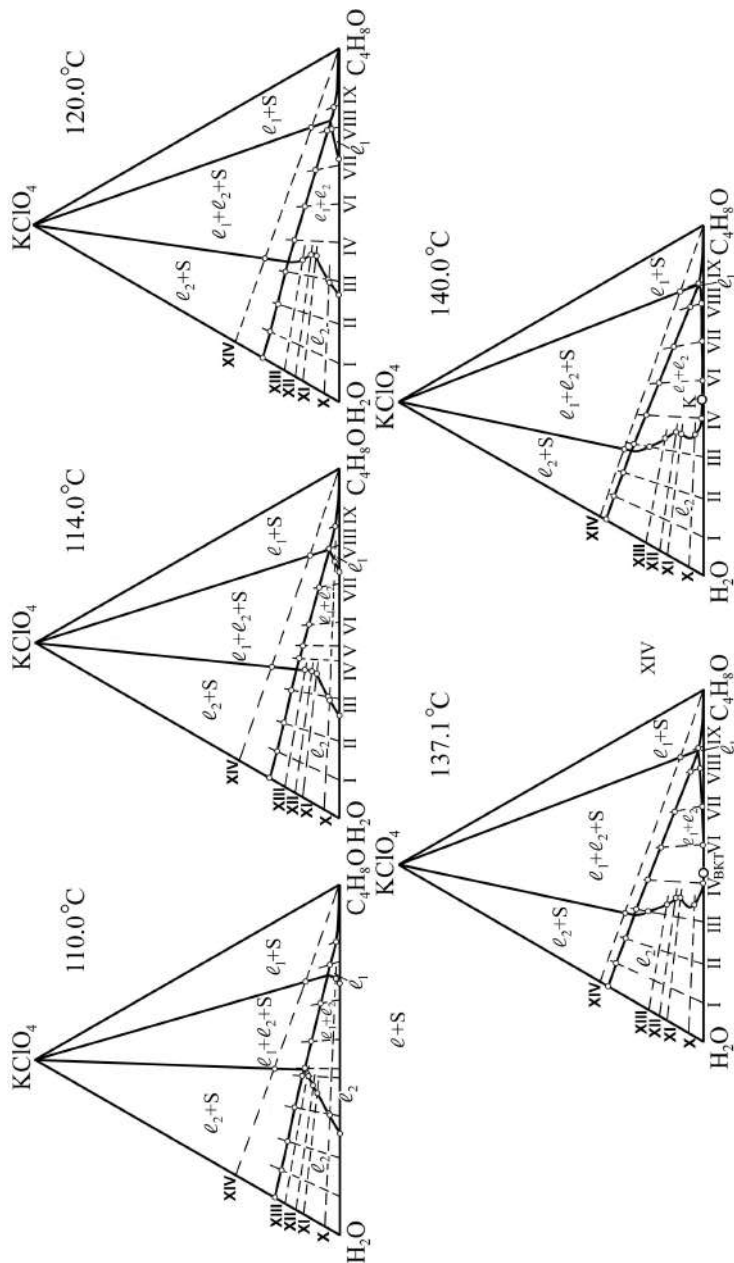


Рис. 5.50. Изотермы фазовых состояний (мас. %) тройной системы перхлорат калия – вода – тетрагидрофуран при 110.0, 114.0, 120.0, 137.1 и 140.0 °C

растворимости при 107.3 °С. С повышением температуры происходит распад критического раствора и критическая нода KS трансформируется в монотектический треугольник. Например, на изотерме при 110.0 °С (см. рис. 5.50) существует треугольник монотектического равновесия $\ell_1 + \ell_2 + S$ с примыкающими к нему полями насыщенных растворов $\ell_1 + S$, $\ell_2 + S$ и полем расслоения $\ell_1 + \ell_2$.

При более высокой температуре контур поля расслоения становится сложнее. Создается впечатление, что единое поле двух жидких фаз $\ell_1 + \ell_2$ образовано путем слияния двух полей расслоения, одно из которых отходит от стороны $H_2O - C_4H_8O$ треугольника состава, а второе – от стороны монотектического треугольника (изотермы при 114.0, 120.0, 137.1 и 140.0 °С, рис. 5.50). Такой вид изотерм свидетельствует о переходе всаливающего действия соли в высаливающее при увеличении ее концентрации, причем этот переход особенно отчетливо проявляется для гетерогенных смесей воды и тетрагидрофурана, богатых водой.

С дальнейшим повышением температуры взаимная растворимость компонентов двойной жидкостной системы вода – тетрагидрофуран увеличивается. При достижении ВКТР этой системы поле расслоения тройной системы касается стороны треугольника состава $H_2O - C_4H_8O$ только в ВКТ (изотерма при 137.1 °С, рис. 5.50). В интервале 137.1–140.0 °С диаграмма тройной системы похожа на фазовые диаграммы тройных систем соль – два растворителя с высаливанием двойной гомогенной системы (изотерма при 140.0 °С, см. рис. 5.50). Отличие состоит в том, что на «водной» ветви бинальной кривой имеется экстремум, характерный для тройных систем с всаливанием – высаливанием. Можно предположить, что даже при таких относительно высоких температурах соль в небольших концентрациях все еще сохраняет свое всаливающее действие на водно-тетрагидрофурановые смеси, богатые водой. Очевидно, при еще более высоких температурах, когда всаливающее действие соли полностью перейдет в высаливающее, указанный экстремум исчезнет и фазовая диаграмма тройной системы будет отвечать схематической изотерме 7 общей схемы (см. рис. 3.8).

Коэффициенты распределения тетрагидрофурана K_p между жидкими фазами монотектического состояния рассчитали при шести температурах по формуле 3.1 (рис. 5.51). При каждой температуре K_p имеет небольшое значение и это подтверждает слабое высаливающее действие перхлората калия. Коэффициент распределения немного увеличивается с повышением температуры от 107.3 до 140.0 °С, что свидетельствует о некотором усилении эффекта

высаливания тетрагидрофурана из водных растворов под действием перхлората калия. Очевидно, последнее связано с увеличением концентрации соли в водной фазе монотектики при повышении температуры [270].

Таким образом, изотермы фазовых состояний системы перхлорат калия – вода – тетрагидрофуран (см. рис. 5.49, 5.50) в целом подтвердили большой фрагмент варианта 6 (последовательность изотерм 1–2–3–4'–5'–5''–5'''–6'–7 с повышением температуры) общей схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя с всаливанием – высаливанием (см. рис. 3.8), когда двойная жидкостная система имеет замкнутую бинодальную кривую, а соль обладает всаливающим – высаливающим действием.

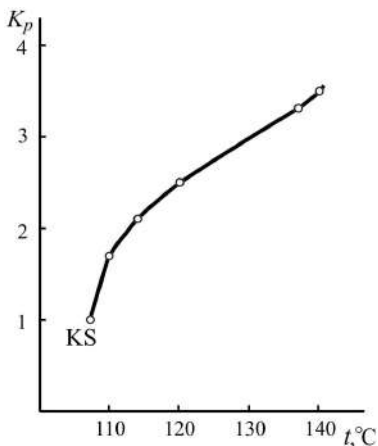


Рис. 5.51. Зависимость коэффициента распределения тетрагидрофурана от температуры для тройной системы перхлорат калия – вода – тетрагидрофуран

5.3.5. Некоторые закономерности топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль – вода – *n*-бутоксизтанол (тетрагидрофуран) и высаливающего действия солей

Политермическое изучение фазовых равновесий и критических явлений в четырех тройных системах соль – вода – *n*-бутоксизтанол (тетрагидрофуран) (см. 5.3.2–5.3.4), построение и анализ изотермических фазовых диаграмм этих систем при разных температурах позволили выявить ряд закономерностей в топологической трансформации их фазовых диаграмм.

Впервые экспериментально удалось подтвердить предположение о том, что поле расслоения в тройных системах соль – вода – органический растворитель, существующее вне двойной жидкостной системы L_1L_2 , возникает в двойной составляющей системе соль – органический растворитель. Такой вывод был сделан нами при изучении фазовых равновесий и критических явлений в тройной системе формиат калия – вода – *n*-бутоксизтанол, в которой соль обладает невысокой температурой

плавления. Монотектическое состояние в этой тройной системе возникает вследствие пересечения бинодальной кривой и линии растворимости соли на стороне треугольника состава соль – *n*-бутоксизтанол при 167.0 °С (см. рис. 5.39). Такой способ образования монотектического состояния, предложенный Ф. А. Скрейнемакерсом (см. рис. 3.1, б; [195]), впервые экспериментально реализован для тройной системы с ионным соединением (соль).

Выявлено, что если соль содержит небольшой по размерам ион с положительной гидратацией (например, формиат-ион в $\text{KHC}\text{O}\text{O}$), ее введение в двойную жидкостную систему с замкнутой бинодальной кривой приводит к существенному понижению НКТР и значительному повышению ВКТР (высаливание). При введении солей со слабо гидратированными ионами (например, ион калия и нитрат-ион в KNO_3) происходит некоторое понижение НКТР и значительно большее повышение ВКТР такой двойной системы. Очевидно, последнее можно объяснить тем, что при высоких температурах увеличивается растворимость соли и нарастают ее высаливающие свойства вследствие усиления положительной гидратации ионов [142].

Обнаружено, что введение соли, содержащей большой по размеру ион с отрицательной гидратацией (например, перхлорат-ион в KClO_4), в двойную жидкостную систему с замкнутой бинодальной кривой приводит к повышению НКТР (всаливание). Всаливающее действие соли сохраняется в некотором температурном и концентрационном (по содержанию соли и органического растворителя) интервале. Повышение температуры неизбежно ведет к потере отрицательной гидратации иона и переходу ее в положительную выше критической температуры сольватации [142]. При этом всаливающее действие соли переходит в высаливающее. В изученных нами тройных системах с перхлоратом калия потеря всаливающих свойств соли достигается при температурах выше 100–140 °С, хотя критическая температура сольватации перхлорат-иона лежит ниже (около 65 °С). На основе анализа особенностей топологической трансформации области двух жидких фаз в тройной системе перхлорат калия – вода – тетрагидрофуран можно сделать вывод, что всаливающее действие соли при повышении температуры в большей степени сохраняется в водно-органических смесях, богатых водой.

Установлено, что одна и та же соль (в нашем случае перхлорат калия) может по-разному влиять на фазовое поведение двойных жидкостных систем с замкнутой бинодальной кривой (вода – *n*-бутоксизтанол и вода – тетрагидрофуран). При изучении систем перхлорат калия – вода – *n*-бутоксизтанол (тетрагидрофуран) подтверждены фрагменты

разных вариантов (7 и 6 соответственно) общей схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя с всаливанием – высаливанием (см. рис. 3.8). Очевидно, на топологическую трансформацию фазовых диаграмм тройных систем с изменением температуры влияет не только тип соли (высаливатель или всаливатель – высаливатель), но и особенности межчастичных взаимодействий в составляющей двойной жидкостной системе.

Глава 6

ТОПОЛОГИЯ И ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ СОЛЬ – ДВА РАСТВОРИТЕЛЯ, ВКЛЮЧАЮЩИХ ДВОЙНУЮ ЖИДКОСТНУЮ НЕРАССЛАИВАЮЩУЮСЯ СИСТЕМУ

Для выявления топологической структуры и закономерностей топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя с высаливанием, в которых составляющая двойная жидкостная система не расслаивается во всем температурном интервале своего жидкого состояния, были изотермически и поли-термически изучены фазовые равновесия и критические явления в восемнадцати тройных системах (табл. 6.1).

Таблица 6.1

Исследованные тройные системы соль – два растворителя, включающие жидкостную нерасслаивающуюся подсистему

Система	Температур- ный интервал ис- следования, °C	Температура образования критической ноды монотектического состояния, °C	Подтвержденный вариант (изотермы) общей схемы топологической трансформации	Ссылка на пуб- лика- цию
Карбонат калия – вода – метиловый спирт	25	-	–	[285]
Карбонат калия – вода – этиловый спирт	25	–	–	[286]
Карбонат калия – вода – изопропиловый спирт	25	–	–	[287]
Карбонат калия – вода – <i>n</i> -пропиловый спирт	25	–	–	[285]
Нитрат натрия – вода – изопропиловый спирт	25 5–90	6.1	4 (7) 4 (5–6–7)	[288] [213]

Нитрат калия – вода – изопропиловый спирт	25–90	47.2	4 (5–6–7)	[214]
Нитрат цезия – вода – изопропиловый спирт	70–120	79.0	4 (5–6–7)	[215]
Хлорид калия – вода – изопропиловый спирт	10–120	24.4	4 (5–6–7)	[196]
Бромид калия – вода – изопропиловый спирт	10–120	32.9	4 (5–6–7)	[196]
Иодид калия – вода – изопропиловый спирт	10–120	97.0	4 (5–6–7)	[289]
Нитрат калия – вода – <i>n</i> -пропиловый спирт	25–80	32.1	4 (5–6–7)	[216]
Хлорид калия – вода – пиридин	0–160	18.4	4 (5–6–7)	[212]
Бромид калия – вода – пиридин	10–90	50.6	4 (5–6–7)	[290]
Иодид калия – вода – пиридин	5–145	132.8	4 (5–6–7)	[291]
Нитрат цезия – вода – пиридин	5–100	79.9	4 (5–6–7)	[292]
Хлорид натрия – вода – масляная кислота	10–60	–	4 (7)	[293]
Хлорид калия – вода – масляная кислота	5–80	–	4 (7)	[294]
Нитрат цезия – вода – масляная кислота	5–100	96.2	4 (5–6–7)	[295]

6.1. Характеристика двойных систем

Системы **вода – алифатический спирт (метиловый, этиловый, изопропиловый, *n*-пропиловый)** являются гомогенными во всем температурном интервале своего жидкого состояния [135]. Водные растворы этих спиртов характеризуются большими отрицательными значениям TS^E и положительными значениями G^E [20, 27, 131, 296, 297]. В широком интервале температур для данных растворов концентрационная зависимость H^E имеет *S*-образную форму, причем область экзотермических эффектов смешения отвечает растворам с большим содержанием воды. При относительно низких температурах избыточная энтальпия смешения имеет отрицательные значения для растворов метилового и этилового спиртов во всей области составов, а для растворов изопропилового и *n*-пропилового спиртов – почти во всем интервале концентраций. Это указывает на наличие достаточно сильных взаимодействий (водородных связей) в данных системах, но увеличение длины углеводородного радикала от метилового к *n*-пропиловому спирту

приводит к ослаблению водородных связей между молекулами воды и спирта [131]. С повышением температуры в каждой системе вода – спирт сужается область концентраций, где $H^E < 0$, с одновременным уменьшением величины экзотермического эффекта смешения, что свидетельствует об ослаблении взаимодействий между компонентами.

Характерной особенностью этих систем является то, что избыточная энтропия не только отрицательна, но и $T|S^E| > |H^E|$, т. е. именно избыточная энтропия определяет знак отклонения от идеальности. Указанные условия, как отмечалось в разделе 2.1, являются необходимыми для появления в системе НКТР. Интересно отметить, что общее расположение кривых избыточных термодинамических функций смешения в каждой системе напоминает общий ход кривых вблизи НКТР бинарной системы (см. рис. 2.2, б). Аналогию в расположении кривых X^E ($X = G^E, H^E, TS^E$) – x для системы вода – этиловый спирт и для двойных систем в области НКТР отметили И. Пригожин и Р. Дефэй [20]. На тенденцию водно-спиртовых систем к расслаиванию с НКТР указывали авторы работы [174].

Наличие водородных связей между водой и спиртами подтверждено кондуктометрическим, калориметрическим и спектральными методами [142, 298, 299]. Исследования показали существование трех зон структурного состояния бинарного растворителя в зависимости от соотношения содержания компонентов в смеси [142]. Найдена концентрация каждого спирта, при которой он оказывает значительное стабилизирующее действие на структуру воды [142, 298]. При увеличении температуры вследствие теплового движения молекул бинарного растворителя наблюдается ослабление, а затем и полное разрушение водородных связей.

Растворимость **карбоната калия в воде** при 25 °С, определенная методом изотермического насыщения, равнялась 52.95 мас.%, что хорошо согласуется со справочными данными [247]. Эта соль образует с водой кристаллогидрат $K_2CO_3 \cdot 3/2H_2O$, существующий в интервале $-6.2 \div 152$ °С [135]; состав кристаллогидрата был подтвержден нами термогравиметрическим анализом и графически путем построения нод по методу сечений на полях насыщенных растворов фазовых диаграмм тройных систем при 25 °С. Соль практически нерастворима в этиловом, изо- и *n*-пропиловом спиртах, но немного растворяется в метиловым спирте (см. 5.1.1).

Системы **нитрат щелочного металла (Na, K, Cs) – вода** были охарактеризованы в 5.1.1. Данные по растворимости этих нитратов в изо-пропиловом спирте в литературе не обнаружены. Проведенные нами

исследования показали, что соли практически не растворимы в спирте в широком температурном интервале.

В двойной системе **хлорид калия – вода** осуществляются два трехфазных невариантных состояния – перитектического и эвтектического типа [300]. Образующийся кристаллогидрат состава $\text{KCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [301] плавится инконгруэнтно при -6.6°C . При -10.8°C в системе осуществляется эвтектическое равновесие, твердыми фазами которого являются лед и кристаллогидрат $\text{KCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. При температурах выше -6.6°C твердой фазой насыщенных растворов является хлорид калия, растворимость которого увеличивается с повышением температуры [228, 247]. Диаграммы растворимости двойных систем **бромид (иодид) калия – вода** характеризуются эвтектическим равновесием при -13.0 и -23.1°C соответственно [228], твердыми фазами которого являются лед и индивидуальная соль. Указанные соли хорошо растворимы в воде и имеют положительные температурные коэффициенты растворимости [228, 247].

Значения растворимости **хлорида, бромид и иодида калия в изопропиловом спирте** при 25°C (0.0023, 0.0110 и 0.1770 г/100 г спирта соответственно) приведены в работе [302]. Видно, что растворимость галогенидов калия в изопропиловом спирте очень мала и увеличивается в ряду $\text{KCl} - \text{KBr} - \text{KI}$.

6.2. Анализ топологической структуры и трансформации изотермической фазовой диаграммы тройной системы карбонат калия – вода – алифатический спирт

Фазовые диаграммы тройных систем карбонат калия – вода – алифатический спирт (метиловый, этиловый, изопропиловый, *n*-пропиловый) были исследованы методами сечений и изотермического титрования при 25°C [285–287]. Прежде чем проводить сравнительный анализ топологической структуры фазовых диаграмм этих систем, рассмотрим результаты изотермического исследования на примере одной системы – с метиловым спиртом. В данной системе были изучены фазовые равновесия в смесях компонентов по четырнадцатью сечениями треугольника состава. Состав критического раствора равновесия жидкость – жидкость определили экспериментально по методу отношения объемов фаз и подтвердили графически построением диаметра В. Ф. Алексева.

Изотермическая фазовая диаграмма тройной системы карбонат калия – вода – метиловый спирт представлена на рис. 6.1, *а*. Твердой фазой монотектического равновесия является кристаллогидрат состава $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$. К двум сторонам треугольника монотектическо-

го состояния примыкают поля кристаллизации кристаллогидрата $\ell_1 + S_{K_2CO_3 \cdot 3/2H_2O}$ (ℓ_1 – органическая фаза) и $\ell_2 + S_{K_2CO_3 \cdot 3/2H_2O}$ (ℓ_2 – водная фаза). Все ноды полей кристаллизации пересекаются на стороне $K_2CO_3 - H_2O$ концентрационного треугольника в одной точке, отвечающие составу этого кристаллогидрата. К третьей стороне монотектического треугольника примыкает поле расслоения $\ell_1 + \ell_2$ с критической точкой К. Наличие в системе двух твердых фаз привело к образованию перитонического равновесия $\ell'_1 + S_{K_2CO_3} + S_{K_2CO_3 \cdot 3/2H_2O}$. К сторонам перитонического треугольника примыкают два поля кристаллизации – индивидуальной соли $\ell'_1 + S_{K_2CO_3}$ и ее кристаллогидрата $\ell_1 + S_{K_2CO_3 \cdot 3/2H_2O}$. Таким образом, фазовая диаграмма тройной системы карбонат калия – вода – метиловый спирт полностью соответствует схематической диаграмме тройной системы соль – два растворителя с высаливанием при образовании кристаллогидрата (см. рис. 3.7).

Фазовые диаграммы тройных систем карбонат калия – вода – спирт (этиловый, изопропиловый, *n*-пропиловый) при 25 °С (см. рис. 6.1, б, в, г) аналогичны рассмотренной диаграмме системы с метиловым спиртом (см. рис. 6.1, а). Отличие заключается в том, что на диаграммах этих систем отсутствует поле кристаллизации безводной соли; это объясняется нерастворимостью карбоната калия в данных спиртах. Поэтому жидкая фаза трехфазного перитонического равновесия $\ell_1 + S_{K_2CO_3} + S_{K_2CO_3 \cdot 3/2H_2O}$ по составу отвечает спирту (см. рис. 6.1, б, в, г). При переходе от системы с метиловым к системе с *n*-пропиловым спиртом уменьшаются размеры полей кристаллизации кристаллогидрата, причем в системах с изо- и *n*-пропиловыми спиртами (см. рис. 6.1, в, г) поле $\ell_2 + S_{K_2CO_3 \cdot 3/2H_2O}$ фактически вырождается в линию, сливающуюся со стороной концентрационного треугольника.

Взаимодействия компонентов в каждой системе нашли свое отражение на размерах поля расслоения и расположении на нем нод, а также положении критической точки на бинадальной кривой. На диаграммах систем с метиловым и этиловым спиртами (см. рис. 6.1, а, б) критическая точка К располагается вблизи экстремума бинадальной кривой. Следовательно, согласно концепции Р. В. Мерцлина и Н. И. Никурашиной [56], данные системы при 25 °С находятся в состоянии перехода преобладающего взаимодействия компонентов. Однако в системе с метиловым спиртом ноды поля расслоения незначительно расходятся по направлению к стороне вода – спирт концентрационного треугольника, указывая тем самым на относительное преобладание во взаимодействии этих компонентов, а в системе с этиловым спиртом ноды поля расслоения располагаются почти параллельно предельной стороне $\ell_1\ell_2$

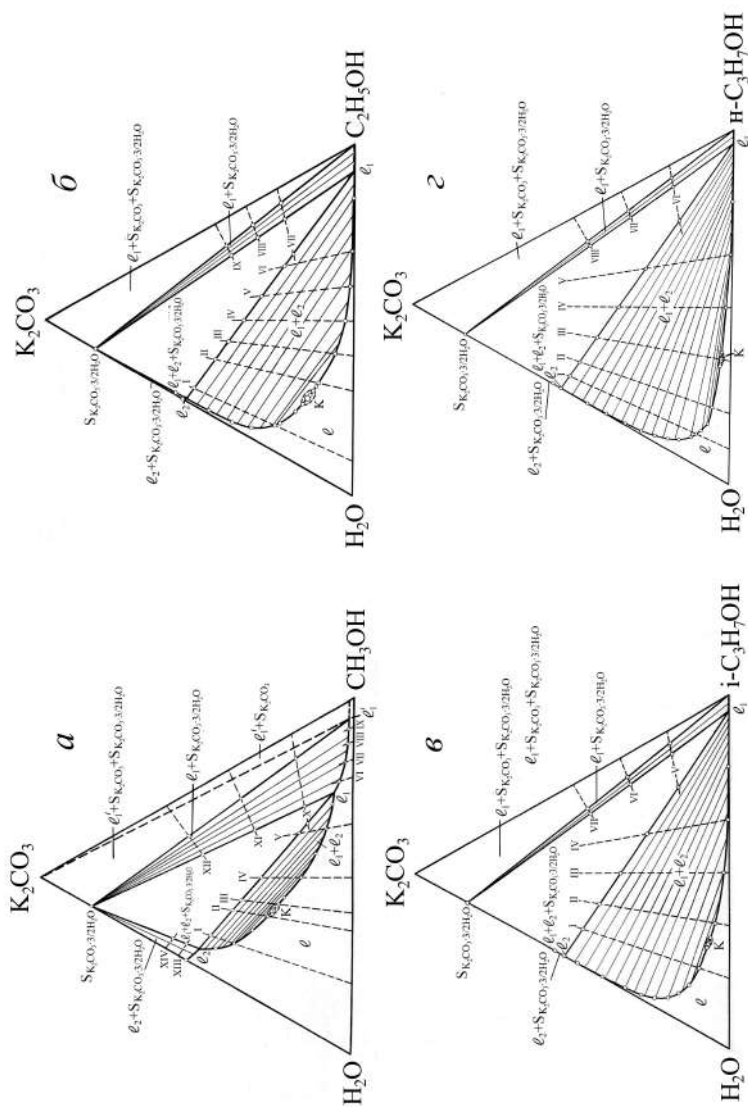


Рис. 6.1. Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы карбонат калия – вода – спирт при 25 °C в зависимости от природы спирта: а – метиловый, б – этиловый, в – изопропиловый, г – n-пропиловый

монотектического треугольника. В тройной системе с изопропиловым спиртом (см. рис. 6.1, *в*) критическая точка К обращена уже к стороне вода – спирт, а ноды поля расслоения незначительно расходятся по направлению к стороне карбонат калия – вода. Наконец, в системе с *n*-пропиловым спиртом (см. рис. 6.1, *г*) критическая точка К наиболее смещена от экстремума бинодальной кривой, а ноды поля расслоения идут резко расходящимся пучком в направлении стороны треугольника состава карбонат калия – вода, указывая на преобладающее взаимодействие компонентов соответствующей двойной системы.

Таким образом, в тройной системе карбонат калия – вода – спирт по ряду $\text{CH}_3\text{OH} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} - n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ происходит переход преобладающего взаимодействия компонентов от системы вода – спирт к системе карбонат калия – вода. Очевидно, этот переход и топологическая трансформация фазовой диаграммы системы (см. рис. 6.1) обусловлены ослаблением взаимодействия спирта с водой, которое обсуждалось в разделе 6.1. В соответствии с этим в указанном ряду увеличивается площадь поля расслоения на диаграммах систем (см. рис. 6.1), уменьшается содержание карбоната калия в критической точке (табл. 6.2) и усиливается эффект высаливания спирта из водных растворов. Коэффициент распределения спирта K_p , рассчитанный как отношение концентраций спирта в спиртовой ℓ_1 и водной ℓ_2 фазах монотектического состояния, значительно увеличивается по ряду при переходе от системы с метиловым к системе с *n*-пропиловым спиртом (см. табл. 6.2).

Таблица 6.2

Составы критических растворов равновесия жидкость – жидкость и коэффициенты распределения спирта (K_p) в тройных системах карбонат калия – вода – спирт при 25 °С

Система	Состав критической точки, масс.%			K_p
	Карбонат калия	Вода	Спирт	
$\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{OH} - \text{K}_2\text{CO}_3$	25.93	46.31	27.76	14.5
$\text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{K}_2\text{CO}_3$	14.83	64.47	20.70	152
$\text{H}_2\text{O} - i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} - \text{K}_2\text{CO}_3$	6.81	66.51	26.68	948
$\text{H}_2\text{O} - n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} - \text{K}_2\text{CO}_3$	3.00	63.05	33.95	960

Из табл. 6.2 видно, что карбонат калия является весьма эффективным высаливателем спиртов из их водных растворов, особенно в случаях изо- и *n*-пропилового спиртов. Впервые полученные нами полные фазовые диаграммы тройных систем карбонат калия – вода – спирт при

25 °С позволяют количественно определить оптимальную концентрацию соли для разделения водно-спиртовых смесей различных составов.

Топологическая трансформация изотермической фазовой диаграммы системы карбонат калия – вода – спирт (рис. 6.1) происходит в результате последовательной замены одного из компонентов (спирта) компонентом-аналогом, являющимся членом гомологического ряда веществ. Естественно предположить, что подобное влияние на структуру области расслоения тройной системы соль – два растворителя может оказать изменение температуры. Заслуживает внимания работа К. Н. Баранова [303], в которой обнаружено изменение положения нод и критической точки бинадальной кривой на диаграмме системы тиосульфат натрия – вода – этиловый спирт в зависимости от температуры; при 25 °С преобладающей является двойная система вода – спирт, а при 50 °С – система соль – вода. По мнению автора, смена преобладающей системы обусловлена тем, что с повышением температуры ослабевает взаимодействие воды и спирта и усиливается взаимодействие соли с водой.

6.3. Сравнительный анализ результатов политермического исследования тройных систем нитрат натрия (калия, цезия) – вода – изопропиловый спирт

Фазовые равновесия и критические явления исследованы в тройных системах нитрат натрия – вода – изопропиловый спирт в интервале 5–90 °С [213], нитрат калия – вода – изопропиловый спирт в интервале 25–90 °С [214], нитрат цезия – вода – изопропиловый спирт в интервале 70–120 °С [215]. Поскольку типы сечений треугольника состава и вид полученных политерм фазовых состояний аналогичны для этих тройных систем, мы рассмотрим типичные политермы только для одной системы – с нитратом натрия.

В данной системе изучены смеси компонентов по одиннадцати сечениям треугольника состава. Политермы по сечениям I–VIII аналогичны и подтверждают фрагмент схематической политермы фазовых состояний для тройных систем соль – два растворителя с высаливанием (см. рис. 4.2, сечение V). В качестве примера на рис. 6.2 представлена политерма сечения IV, в некоторых смесях по которому наблюдались критические явления (К) между двумя жидкими фазами при фазовом переходе $\ell \rightleftharpoons \ell_1 + \ell_2$.

Политерма фазовых состояний по сечению XI (см. рис. 6.2) подобна политерме по аналогичному сечению треугольника состава системы

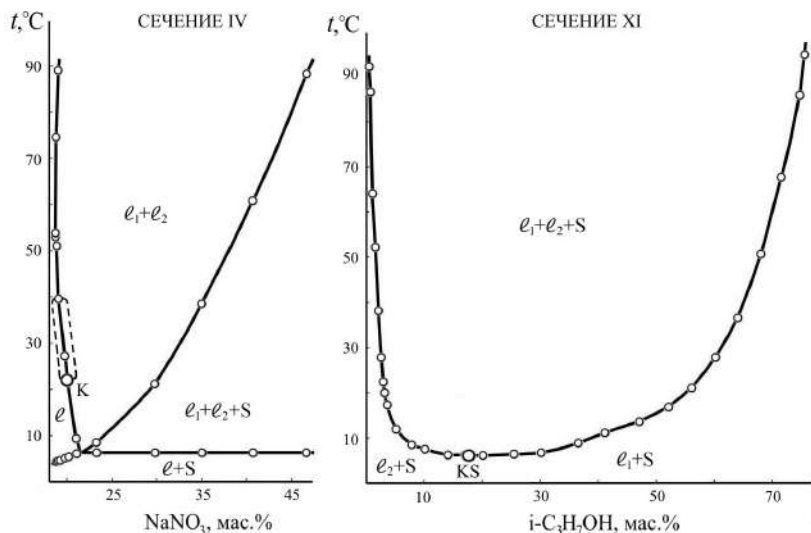


Рис. 6.2. Политермы фазовых состояний тройной системы нитрат натрия – вода – изопропиловый спирт по сечениям IV и XI треугольника состава

нитрат калия – вода – метилдиэтиламин (сечение XI, см. рис. 5.18). Точка KS на политерме сечения XI системы NaNO_3 – H_2O – $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (см. рис. 6.2) также отвечает смеси с равными объемами двух жидких фаз, находящихся в равновесии с кристаллами нитрата натрия (S) при 6.1°C . Очевидно, это сечение пересекает критическую ноду монотектического состояния и указанная температура является температурой начала расслаивания в тройной системе.

В каждой тройной системе определены температура образования критической ноды монотектического состояния (6.1 для системы с NaNO_3 , 47.2 для системы с KNO_3 и 79.0°C для системы с CsNO_3) и зависимость состава критического раствора равновесия жидкость – жидкость от температуры (рис. 6.3). Во всех системах состав критического раствора немного изменяется с температурой.

На рис. 6.4 показана зависимость температуры образования критической ноды монотектики t_{KS} в тройных системах MeNO_3 (Me – Na, K, Cs) – вода – изопропиловый спирт от кристаллографического радиуса иона щелочного металла по Полингу [249]. С увеличением радиуса катиона соли температура образования критической ноды монотектического состояния (температура начала расслаивания) повышается, как

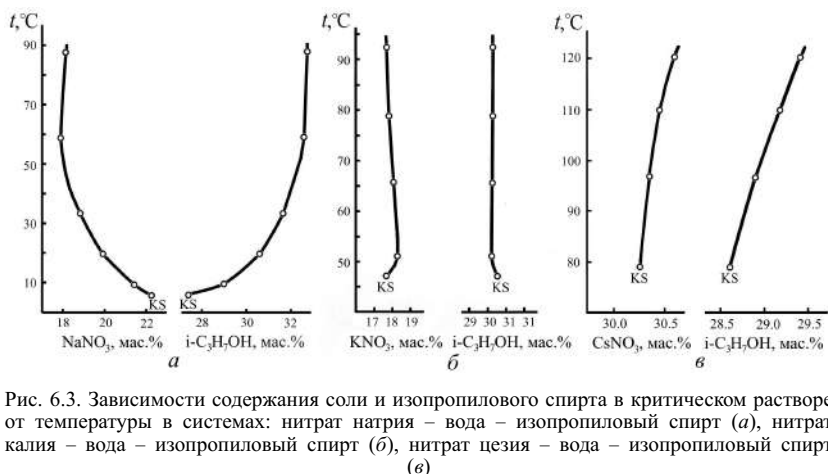


Рис. 6.3. Зависимости содержания соли и изопропилового спирта в критическом растворе от температуры в системах: нитрат натрия – вода – изопропиловый спирт (а), нитрат калия – вода – изопропиловый спирт (б), нитрат цезия – вода – изопропиловый спирт (в)

и в системах нитрат щелочного металла (Na, K, Cs) – вода – диэтиламин (см. рис. 5.23), где жидкостная подсистема имеет НКТР.

Известно, что нитраты щелочных металлов в водно-органических смесях подвергаются гомоселективной сольватации, т. е. катион и анион соли преимущественно гидратируются [145, 156]. Очевидно, понижение температуры начала расслаивания тройных систем в ряду солей $\text{CsNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$ обусловлено увеличением степени гидратации катиона по мере уменьшения его радиуса. Таким образом, можно сделать вывод, что соли, подвергающиеся в бинарном растворителе гомоселективной сольватации, обладают высаливающим действием.

Изотермы фазовых состояний тройных систем нитрат натрия (калия, цезия) – вода – изопропиловый спирт представлены на рис. 6.5–6.7. Сравнительный анализ результатов политермического исследования этих систем выявил аналогию в топологической трансформации их фазовых диаграмм. Поэтому мы ограни-

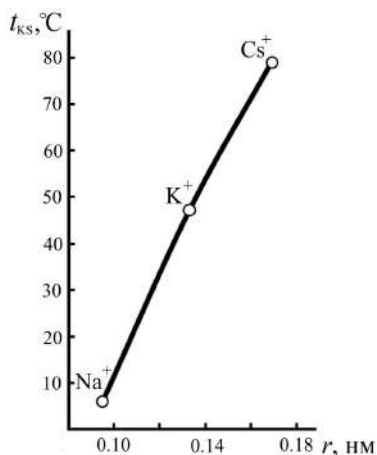


Рис. 6.4. Зависимость температуры образования критической ноды монотектического состояния от радиуса катиона соли в системах нитрат щелочного металла (Na, K, Cs) – вода – изопропиловый спирт

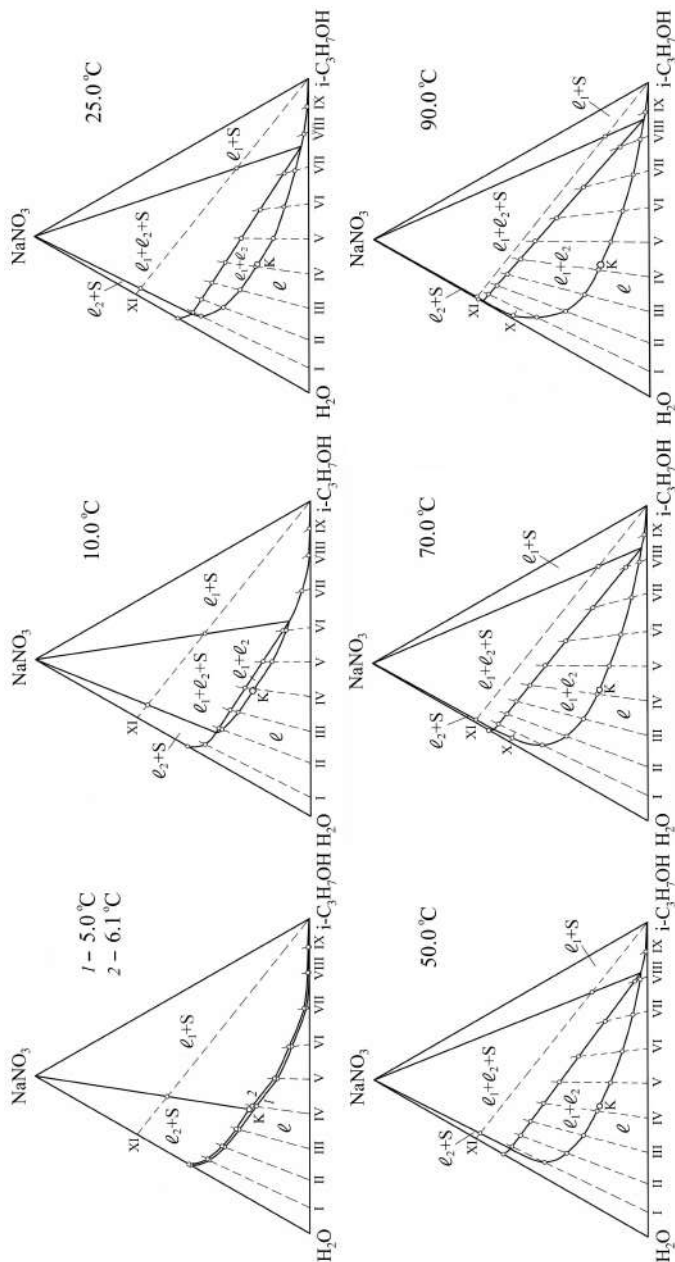


Рис. 6.5. Изотермы фазовых состояний (мас.%) тройной системы нитрат натрия – вода – изопропиловый спирт при 5,0, 6,1, 10,0, 25,0, 50,0, 70,0 и 90,0 °С

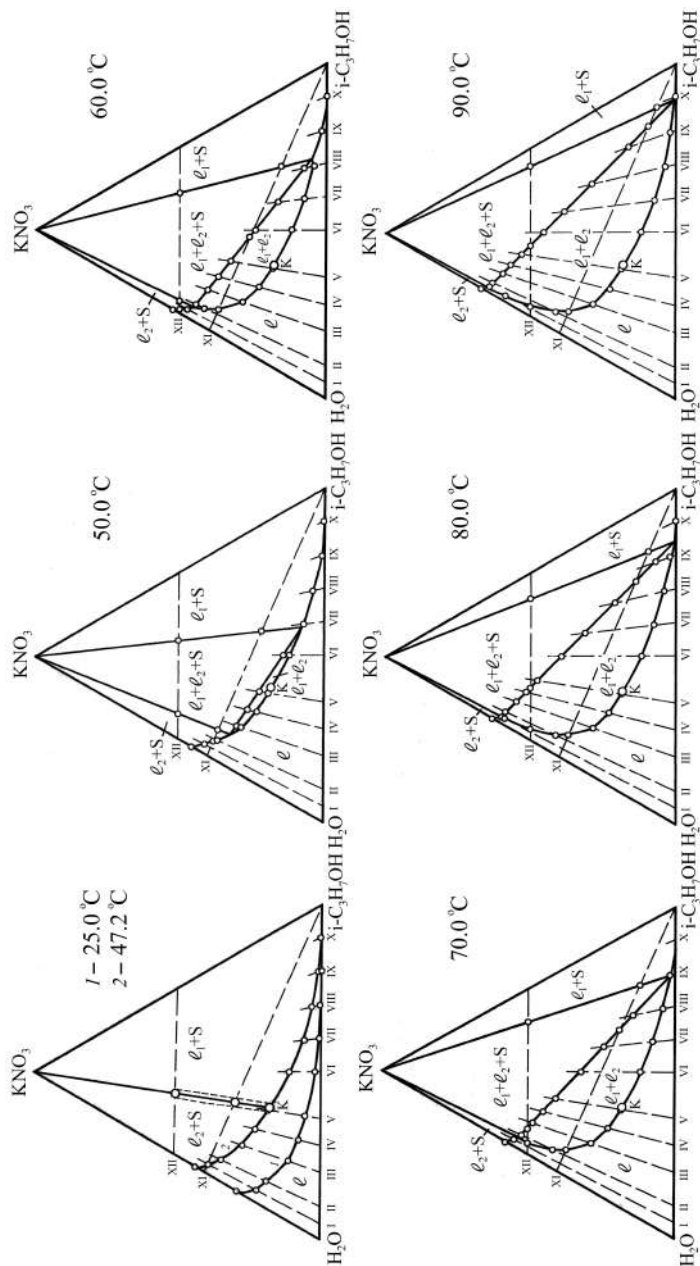


Рис. 6.6. Изотермы фазовых состояний (мас.%) тройной системы нитрат калия – вода – изопропиловый спирт при 25.0, 47.2, 50.0, 60.0, 70.0, 80.0 и 90.0 °C

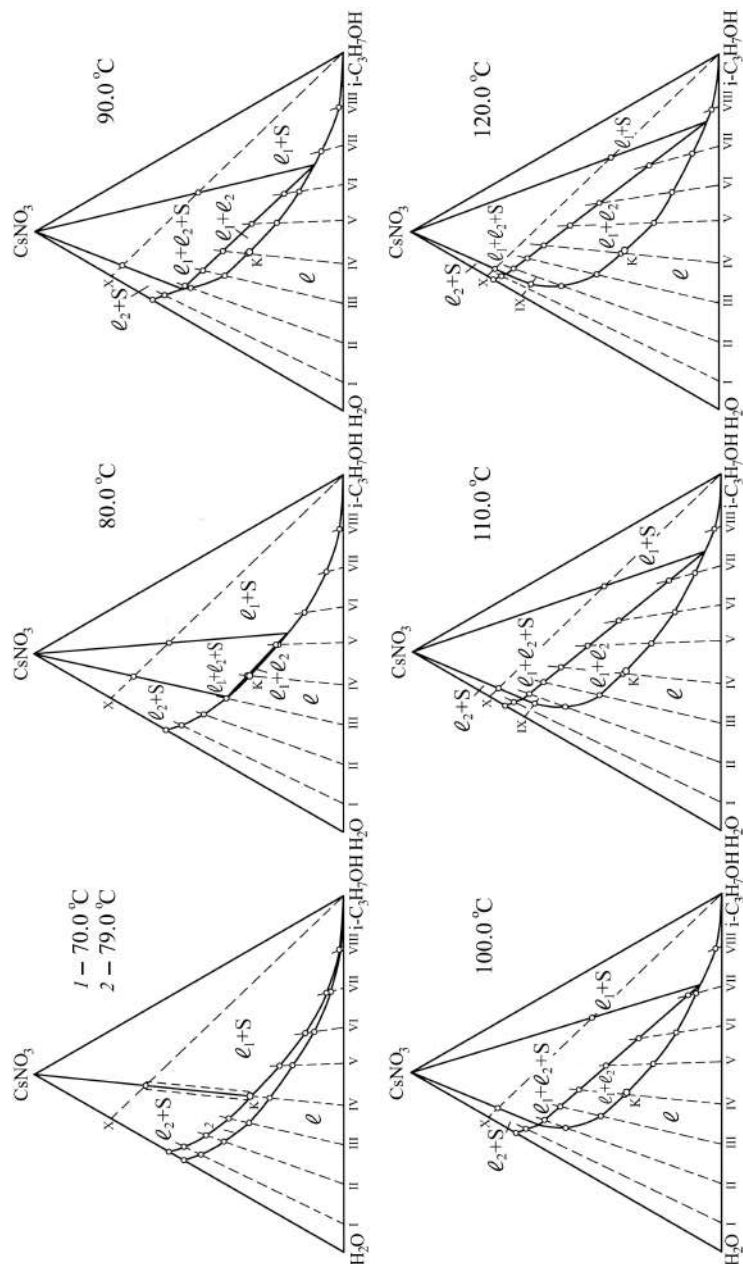


Рис. 6.7. Изотермы фазовых состояний (мас.%) тройной системы нитрат цезия – вода – изопропиловый спирт при 70.0, 79.0, 80.0, 90.0, 100.0, 110.0 и 120.0°C

чимся рассмотрением трансформации диаграммы только одной тройной системы – с нитратом натрия.

Изотермы фазовых состояний системы нитрат натрия – вода – изопропиловый спирт при 5.0, 6.1, 10.0, 25.0, 50.0, 70.0 и 90.0 °C представлены на рис. 6.5. При температурах от 5.0 до 6.1 °C в системе наблюдается простая растворимость нитрата натрия в смесях воды и изопропилового спирта. Например, на изотерме при 5.0 °C существует поле гомогенных растворов ℓ , отделенное линией растворимости (1) от поля насыщенных растворов $\ell + S$. При 6.1 °C на линии растворимости (2) появляется критическая точка К. Критическая жидкая фаза К находится в равновесии с твердой фазой S (NaNO_3), возникает критическая нода KS монотектического состояния.

С повышением температуры, как видно из изотермы при 10.0 °C (рис. 6.5), критическая нода трансформируется в треугольник монотектического состояния $\ell_1 + \ell_2 + S$ с примыкающими к нему полями насыщенных растворов $\ell_1 + S$, $\ell_2 + S$ и небольшим полем расслоения $\ell_1 + \ell_2$ с критической точкой К. С дальнейшим повышением температуры качественных изменений на изотермах фазовых состояний системы не происходит (изотермы при 25.0, 50.0, 70.0 и 90.0 °C), но размеры поля расслоения увеличиваются, а полей насыщенных растворов уменьшаются.

Известно, что степень высаливающего эффекта обратно пропорциональна размеру кристаллографического радиуса катиона соли при одинаковом анионе [137–139]. Поэтому коэффициент распределения изопропилового спирта в системах нитрат щелочного металла – вода – изопропиловый спирт должен уменьшаться в ряду $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{CsNO}_3$ с возрастанием радиуса катиона соли при всех температурах. Коэффициенты распределения изопропилового спирта в каждой тройной системе рассчитывали как отношение его концентраций в органической и водной фазах монотектики при разных температурах. Во всех системах коэффициент распределения K_p возрастает с повышением температуры (рис. 6.8), что свидетельствует об усилении эффекта его высаливания из водных растворов нитратом щелочного металла. Очевидно, это связано с разрушением гидратов изопропилового спирта [131, 142, 299] и значительным увеличением концентрации соли в водной фазе монотектического состояния [213–215]. Возрастание коэффициента распределения с температурой в наибольшей степени проявляется в системе с нитратом натрия, в меньшей степени – в системе

с нитратом калия и менее всего – с нитратом цезия. Из рис. 6.8 видно, что K_p изопропилового спирта и, следовательно, эффект его высаливания из водных растворов при всех соответствующих температурах уменьшается в ряду солей $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{CsNO}_3$. Данный факт, по-видимому, связан с возрастанием радиуса катиона соли и уменьшением степени его гидратации.

На рис. 6.9 представлена зависимость коэффициента распределения изопропилового спирта между жидкими фазами монотектического равновесия от кристаллографического радиуса иона щелочного металла в обсуждаемых тройных системах при 80.0 и 90.0 °C. С возрастанием радиуса катиона соли коэффициент распределения изопропилового спирта уменьшается в ряду $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{CsNO}_3$. Таким образом, полученные результаты подтвердили известную закономерность, что степень высаливающего эффекта обратно пропорциональна размеру радиуса катиона соли при одинаковом анионе. Среди изученных солей наибольшим высаливающим эффектом по отношению к водным растворам изопропилового спирта в интервале 6.1–90.0 °C обладает нитрат натрия.

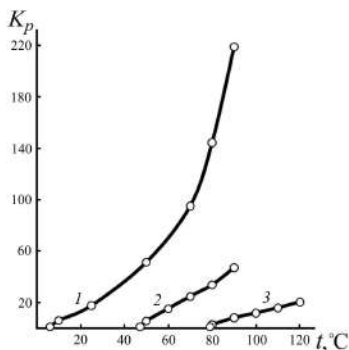


Рис. 6.8. Зависимость коэффициента распределения изопропилового спирта от температуры в тройных системах нитрат натрия (1), нитрат калия (2), нитрат цезия (3) – вода – изопропиловый спирт

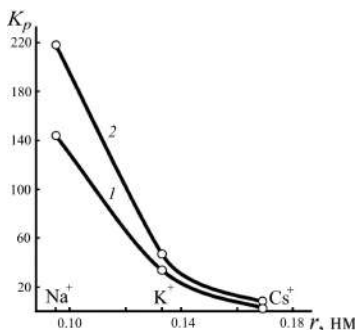


Рис. 6.9. Зависимость коэффициента распределения изопропилового спирта от радиуса катиона соли в системах нитрат щелочного металла (Na , K , Cs) – вода – изопропиловый спирт при 80.0 (1) и 90.0 °C (2)

6.4. Сравнительный анализ результатов политермического исследования тройных систем хлорид (бромид, иодид) калия – вода – изопропиловый спирт

Визуально-политермическим методом исследованы фазовые равновесия и критические явления в тройных системах хлорид (бромид, иодид) калия – вода – изопропиловый спирт в интервале температур 10 – 120 °C [196, 289]. Политермы фазовых состояний указанных систем

аналогичны рассмотренным в разделе 6.3 (см. рис. 6.2). Они также подтвердили схематические политермы фазовых состояний для тройных систем соль – два растворителя с высаливанием (см. рис. 4.2).

В каждой тройной системе найдены температура образования критической ноды монотектического состояния (24.4 для системы с KCl, 32.9 для системы с KBr и 97.0 °C для системы с KI) и зависимость состава критического раствора двухжидкофазного равновесия от температуры (рис. 6.10). Во всех системах состав критического раствора незначительно изменяется с температурой.

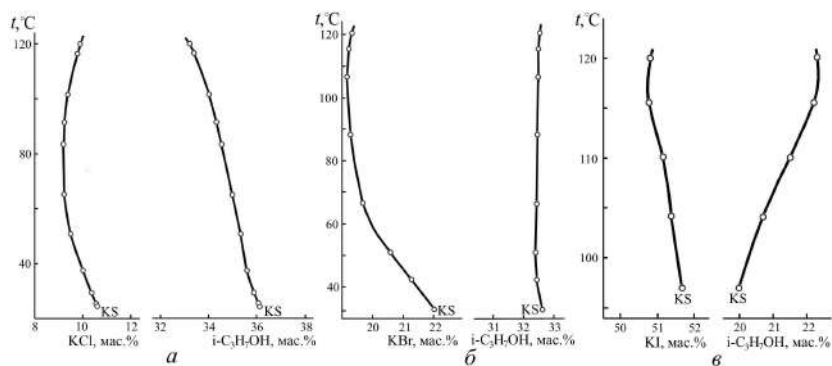


Рис. 6.10. Зависимости содержания соли и изопропилового спирта в критическом растворе от температуры в системах: хлорид калия – вода – изопропиловый спирт (а), бромид калия – вода – изопропиловый спирт (б), иодид калия – вода – изопропиловый спирт (в)

На рис. 6.11 представлена зависимость температуры образования критической ноды монотектики t_{KS} в тройных системах KHal (Hal – Cl, Br, I) – вода – изопропиловый спирт от кристаллографического радиуса галогенид-иона по Л. Полингу [249]. С увеличением радиуса аниона соли температура образования критической ноды монотектического состояния (температура начала расслаивания) повышается, как и в системах нитрат щелочного металла (Na, K, Cs) – вода – диэтиламин (изопропиловый спирт) (см. рис. 5.23, 6.4).

Для тройных систем нитрат щелочного металла (Na, K, Cs) – вода – изопропиловый спирт зависимость температуры образования критической ноды монотектического состояния от размера радиуса катиона соли является практически прямолинейной (см. рис. 6.4). Отсутствие прямолинейности в аналогичной зависимости для тройных систем KHal (Hal – Cl, Br, I) – вода – изопропиловый спирт (рис. 6.11) объясняется

тем, что иодид-ион характеризуется отрицательной гидратацией [142] при относительно невысоких температурах (примерно до 60 °C). Поэтому иодиды щелочных металлов при невысоких температурах и концентрациях проявляют всаливающее действие в водно-органических смесях [155, 162]. Видимо, с повышением температуры происходит потеря всаливающих свойств иодида калия и нарастание высаливающих. Увеличение высаливающих свойств этой соли и ее растворимости в водно-изопропанольных растворах с повышением температуры приводит к их расслаиванию при относительно высокой температуре (97.0 °C).

Политермы фазовых состояний тройных систем и критические кривые (см. рис. 6.10) использовали для графического определения составов смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при выбранных температурах. На рис. 6.12–6.14 представлены изотермы фазовых состояний при разных температурах, позволившие выявить топологическую трансформацию фазовых диаграмм изученных тройных систем. Сравнительный анализ результатов политермического исследования систем хлорид (бромид, иодид) калия – вода – изопропиловый спирт и систем нитрат натрия (калия, цезия) – вода – изопропиловый спирт (см. рис. 6.5–6.7) выявил полную аналогию в топологической трансформации их фазовых диаграмм.

Во всех системах коэффициент распределения изопропилового спирта K_r возрастает с повышением температуры (рис. 6.15), что является свидетельством усиления эффекта его высаливания из водных растворов галогенидом калия. Очевидно, это связано с разрушением гидратов изопропилового спирта и значительным увеличением концентрации соли в водной фазе монотектики [196, 289]. Возрастание коэффициента распределения с температурой в наибольшей степени проявляется в системе с хлоридом калия, в несколько меньшей в системе с бромидом калия и менее всего – в системе с иодидом калия.

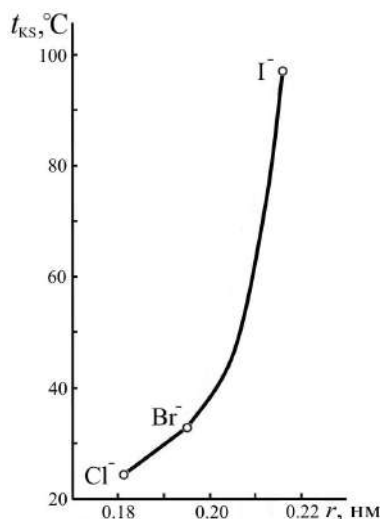


Рис. 6.11. Зависимость температуры образования критической ноды монотектического состояния от радиуса аниона соли в системах хлорид (бромид, иодид) калия – вода – изопропиловый спирт

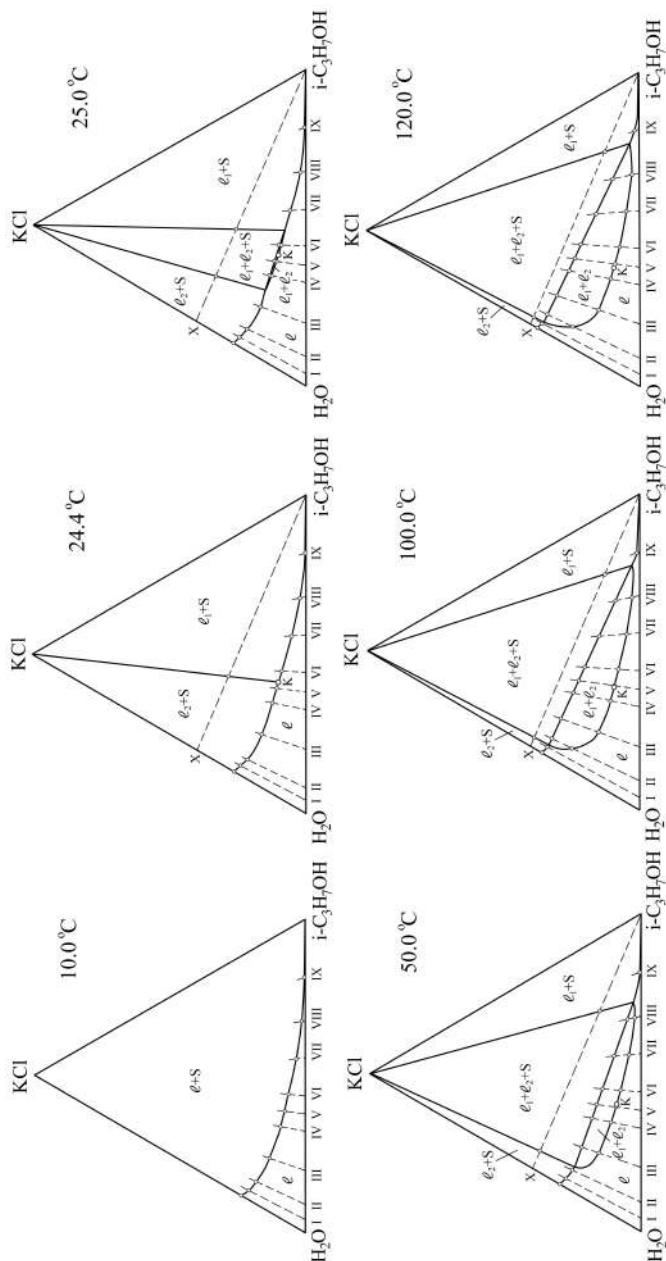


Рис. 6.12. Изотермы фазовых состояний (мас. %) тройной системы хлорид калия – вода – изопропиловый спирт при 10.0, 24.4, 25.0, 50.0, 100.0 и 120.0 °C

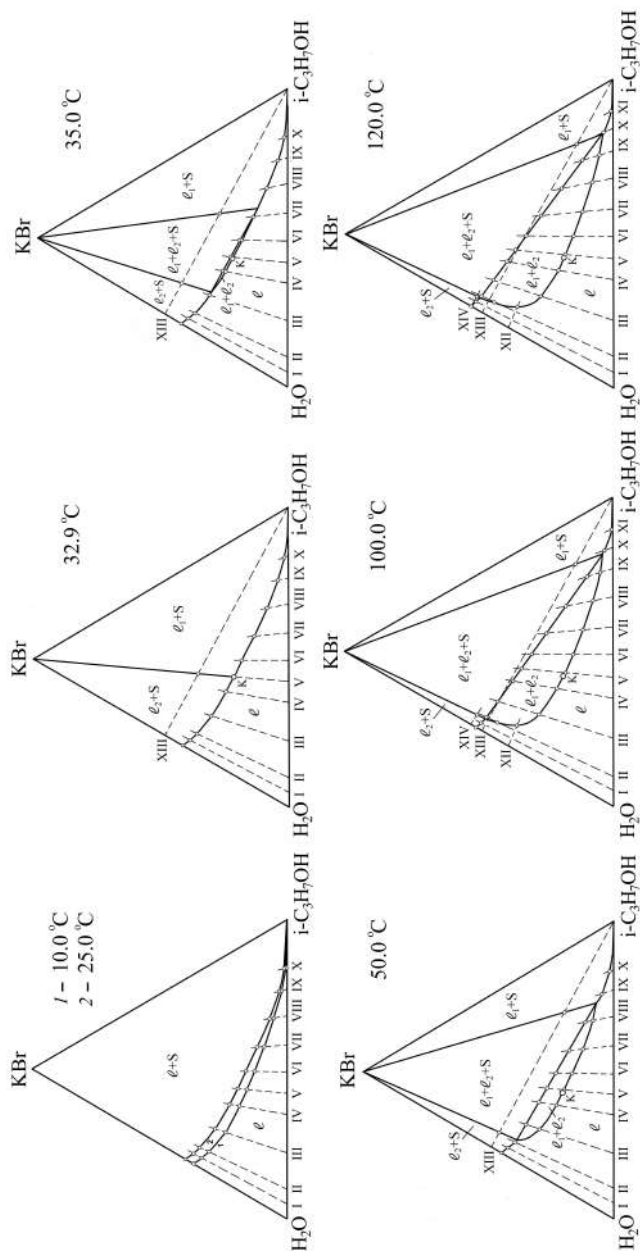


Рис. 6.13. Изотермы фазовых состояний (мас. %) тройной системы бромид калия – вода – изопропиловый спирт при 10,0, 25,0, 32,9, 35,0, 50,0, 100,0 и 120,0°C

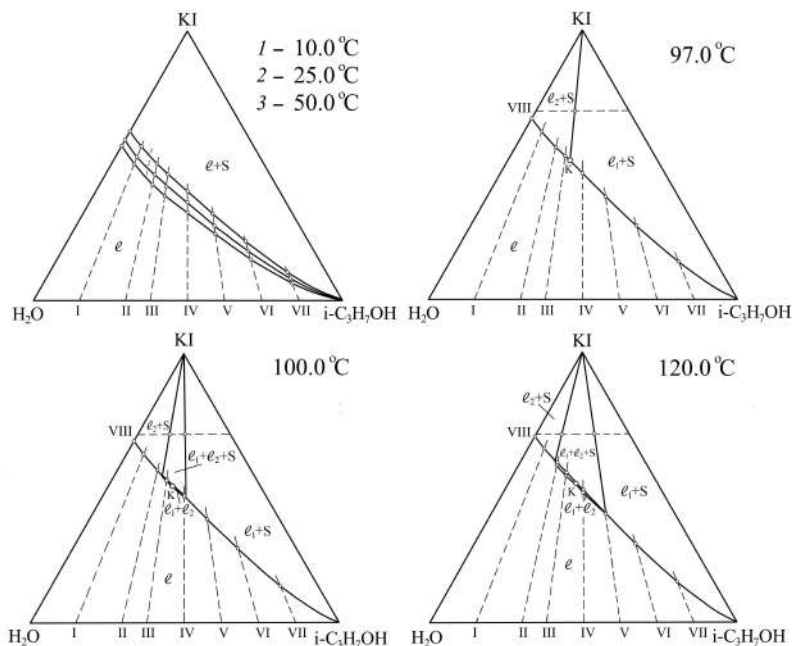


Рис. 6.14. Изотермы фазовых состояний (мас. %) тройной системы иодид калия – вода – изопропиловый спирт при 10,0, 25,0, 50,0, 97,0, 100,0 и 120,0 °C

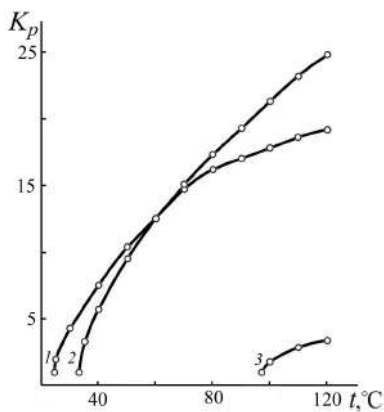


Рис. 6.15. Зависимость коэффициента распределения изопропилового спирта от температуры в тройных системах хлорид калия (1), бромид калия (2), иодид калия (3) – вода – изопропиловый спирт

Из рис. 6.15 видно, что K_p изопропилового спирта и, следовательно, эффект его высаливания из водных растворов практически при всех температурах уменьшается в ряду солей $KCl - KBr - KI$. По-видимому, это связано с возрастанием радиуса аниона соли и уменьшением степени его гидратации. Единственным исключением является температура 60,0 °C, для которой коэффициент распределения изопропилового спирта в системах с хлоридом и бромидом калия одинаков. Этот факт можно объяснить компенсированием более слабых высаливающих свойств бромид (по сравне-

нию с хлоридом) его большей растворимостью при этой температуре в водно-изопропанольных растворах. Небольшие значения коэффициента распределения в системе с иодидом калия свидетельствуют о слабых высаливающих свойствах этой соли даже при высоких температурах.

На рис. 6.16 показана зависимость коэффициента распределения изопропилового спирта между жидкими фазами монотектического состояния от кристаллографического радиуса галогенид-иона в обсуждаемых тройных системах при 100.0 (1) и 120.0 °C (2). С возрастанием радиуса аниона соли коэффициент распределения изопропилового спирта уменьшается в ряду $\text{KCl} - \text{KBr} - \text{KI}$, причем особенно сильно при переходе от KBr к KI . Таким образом, полученные результаты подтвердили известную закономерность о том, что степень высаливающего эффекта обратно пропорциональна размеру радиуса аниона соли при одинаковом катионе.

Среди изученных солей наибольшим высаливающим эффектом по отношению к водным растворам изопропилового спирта в интервале 24.4–120.0 °C обладает хлорид калия. Поэтому для выделения и концентрирования изопропилового спирта из его разбавленных водных растворов под действием галогенидов калия необходимо использовать именно хлорид калия.

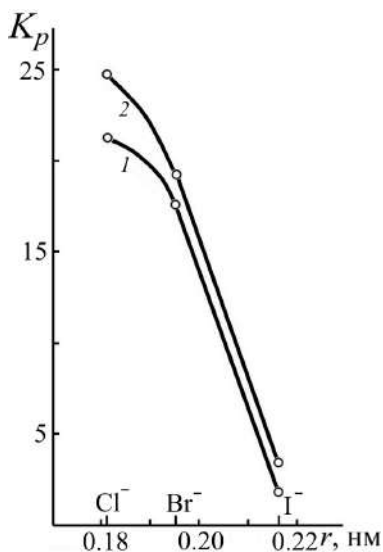


Рис. 6.16. Зависимость коэффициента распределения изопропилового спирта от радиуса аниона соли в тройных системах хлорид (бромид, иодид) калия – вода – изопропиловый спирт при 100.0 (1) и 120.0 °C (2)

6.5. Некоторые закономерности топологической трансформации фазовых диаграмм исследованных тройных систем и высаливающего действия солей

Политермическое изучение фазовых равновесий и критических явлений в четырнадцати тройных системах соль – два растворителя, включающих двойную жидкостную нерасслаивающуюся систему (см.

табл. 6.1), построение и анализ изотерм фазовых состояний этих систем при разных температурах позволили выявить ряд закономерностей в топологической трансформации их фазовых диаграмм. Установлено, что если жидкостная подсистема гомогенна, топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы соль – два растворителя будет осуществляться с повышением температуры согласно варианту 4 (последовательность изотерм 5–6–7) общей схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем с всаливанием – высаливанием (см. рис. 3.8), когда соль обладает высаливающим действием. К сожалению, подтвердить изотермы 8, 9, 10 этого варианта схемы (см. 3.2.1) не удалось из-за высоких температур плавления нитратов и галогенидов щелочных металлов [135].

В тройных системах хлорид натрия (калия) – вода – масляная кислота в указанных температурных интервалах (см. табл. 6.1) критическая нода монотектического состояния не обнаружена. Построенные при различных температурах изотермы фазовых состояний этих систем соответствуют схематической изотерме 7 общей схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя (см. рис. 3.8).

Проведенные исследования позволили сделать вывод, что соли, подвергающиеся в бинарном растворителе гомоселективной сольватации, обладают высаливающим действием. Уменьшение радиуса катиона соли при одинаковом анионе или радиуса аниона при одинаковом катионе приводит не только к усилению эффекта высаливания органического растворителя из водных растворов при данной температуре, но и к понижению температуры начала расслаивания тройных систем соль – два растворителя, в которых составляющая двойная жидкостная система гомогенна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании анализа литературных данных и результатов собственных исследований фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя с всаливанием – высаливанием можно сделать следующее заключение. Топологическая структура изотермических фазовых диаграмм этих систем зависит от природы компонентов и энергии межчастичных взаимодействий в составляющих двойных системах. Как и в тройных жидкостных системах, взаимодействия компонентов двойной преобладающей системы оказывают здесь преимущественное влияние на структуру поля расслоения – форму бинодальной кривой, положение нод и критической точки [108, 192]. Очевидно, топологическая трансформация фазовых диаграмм тройных систем указанного типа обусловлена изменениями в энергиях взаимодействия компонентов составляющих двойных систем, которые могут быть вызваны или заменой одного из компонентов системы, или изменением температуры. В последнем случае, несмотря на более трудоемкий эксперимент, удастся выявить все закономерности топологической трансформации фазовых диаграмм систем.

Методом топологической трансформации нами разработаны двенадцать вариантов общей схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя с изменением температуры для случаев, когда составляющая двойная жидкостная система характеризуется ВКТР, НКТР, замкнутой бинодальной кривой или не расслаивается во всем температурном интервале своего жидкого состояния, а соль обладает как всаливающим, так и высаливающим действием.

Разработанная методология политермического исследования тройных систем соль – два растворителя с всаливанием – высаливанием позволяет сократить эксперимент, точно определить температуру образования критической ноды монотектического состояния (температуру начала расслаивания в системе), построить изотермы фазовых состояний систем при выбранных температурах и выявить закономерности топологической трансформации фазовых диаграмм. Впервые выведены

схематические политермы фазовых состояний смесей компонентов для разных видов сечений треугольника состава тройных систем соль – два растворителя, включающих основные типы двойных жидкостных систем, в широком интервале температур (вплоть до температуры плавления соли). Подтверждено экспериментально, что наиболее общий вид имеют политермы фазовых состояний по сечениям тройных систем, включающих двойную жидкостную систему с замкнутой бинодальной кривой.

В результате политермического исследования фазовых равновесий и критических явлений в тридцати пяти модельных тройных системах (см. гл. 5, 6) подтверждены фрагменты семи вариантов (1–4, 6, 7, 12) общей схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя с всаливанием – высаливанием (см. рис. 3.8). Хотя варианты 5, 8, 9, 10 и 11 представленной схемы экспериментально пока не доказаны, они являются вполне возможными, поскольку включают в себя как подтвержденные нами изотермы фазовых состояний системы из других вариантов схемы, так и встречающиеся в литературе.

Выявлен ряд закономерностей, касающихся влияния солей-всаливателей на фазовое поведение двойных жидкостных систем. Как отмечалось в главе 2, явление отрицательной гидратации при стандартной температуре наблюдается для таких ионов, как K^+ , Cs^+ , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- . Отрицательная гидратация характеризуется преимущественным действием эффекта разупорядочения над эффектом упорядочения в структуре раствора, что подтверждается непосредственным расчетом изменения термодинамических свойств воды под действием этих ионов [142]. Нам удалось подтвердить всаливающие свойства перхлората калия при относительно низких температурах в результате политермического изучения фазовых равновесий в тройных системах перхлорат калия – вода – *n*-бутокситанол (тетрагидрофуран). Важным результатом проведенных исследований стал вывод, что соль при любых температурах не может обладать только всаливающим действием. Всаливающие свойства соли переходят в высаливающие при изменении состава смешанного растворителя и повышении температуры. Интересно отметить, что в указанных тройных системах с перхлоратом калия, несмотря на одну и ту же соль, осуществляются разные варианты топологической трансформации фазовой диаграммы при изменении температуры. Очевидно, на топологическую трансформацию фазовой диаграммы тройной системы оказывают влияние особенности межчастичных взаимодействий в составляющей двойной жидкостной системе.

Подтверждено, что соли с большими анионами повышают НКТР и могут как повышать, так и понижать ВКТР двойных систем.

В то же время кажется парадоксальным, что потенциальные всаливающие свойства таких солей, как KNO_3 и особенно CsNO_3 , никак не проявляются даже при относительно низких температурах (ниже 25°C) на фазовых диаграммах изученных тройных систем нитрат калия (цезия) – вода – триэтиламин (ацетонитрил). Указанные соли, хотя и состоят из отрицательно гидратированных ионов [142], проявляют очень слабое высаливающее действие на гетерогенные смеси воды и триэтиламина (или ацетонитрила) при относительно низких температурах. Следует отметить, что всаливающие свойства в водно-органических растворах проявляют именно те соли, которые включают отрицательно гидратированные анионы с наибольшими радиусами (в нашем случае перхлорат-ионы).

Привлеченное нами понятие об отрицательной гидратации ионов в целом удачно описывает всаливающее действие ряда солей в гетерогенных жидких смесях, поскольку оно проявляется при небольших концентрациях соли. Использование этого понятия является необходимым, но все же недостаточным условием для предсказания всаливающих свойств конкретной соли в определенной водно-органической смеси. Отмеченные факты еще раз показывают необходимость более детального политермического исследования фазовых диаграмм систем с разными солями-всаливателями. Кроме того, привлечение понятия об отрицательной и положительной гидратации ионов для объяснения фазового поведения трехкомпонентных систем соль – два растворителя требует, в свою очередь, подробного изучения сольватации ионов в водно-органических растворах в широких интервалах концентраций и температур.

Проведенные нами исследования подтвердили вывод, что соли, подвергающиеся гомоселективной сольватации в двойной жидкостной системе, обладают высаливающим действием и повышают ее ВКТР [156], а также впервые показали, что такие соли понижают НКТР двойной системы. Увеличение радиуса катиона (или аниона) соли при одинаковых заряде и анионе (или катионе) приводит не только к ослаблению эффекта высаливания органического растворителя из водных растворов при данной температуре, но и к повышению температуры образования критической ноды монотектического состояния тройных систем соль – два растворителя, в которых двойная жидкостная система расслаивается с НКТР или остается гомогенной во всем температурном интер-

вале своего жидкого состояния, проявляя тенденцию к расслаиванию с НКТР.

Таким образом, можно управлять явлением расслаивания, изменяя температурно-концентрационные границы области расслоения при введении в двойную жидкостную систему подходящих солей – всаливателей или высаливателей.

Выявленные закономерности и разработанная общая схема топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя с всаливанием – высаливанием позволяют решать следующие задачи:

- 1) прогнозировать фазовое поведение используемых на практике трехкомпонентных систем указанного типа при изменении температуры исходя из характера растворимости компонентов в составляющих двойных системах;
- 2) моделировать из исследованных двойных систем новые тройные системы с заранее заданными набором и последовательностью осуществления фазовых состояний;
- 3) по ограниченному числу экспериментальных данных судить о строении всей фазовой диаграммы тройной системы и обоснованно проводить экстраполяцию и интерполяцию границ фазовых состояний;
- 4) осуществлять планирование эксперимента, направляя его на изучение узловых элементов диаграммы и тем самым оптимизировать процесс исследования;
- 5) грамотно интерпретировать результаты экспериментального исследования фазовых равновесий реальных тройных систем;
- 6) обобщать и систематизировать материал по исследованию фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя с всаливанием – высаливанием;
- 7) разрабатывать практические рекомендации для подбора реальных трехкомпонентных систем с наилучшими свойствами при проведении процессов жидкостной экстракции, высаливания органических растворителей из водных растворов, экстрактивной кристаллизации солей.

Предложенная схема топологической трансформации (см. рис. 3.8) описывает фазовое поведение весьма большого круга систем, но она не исчерпывает всех возможных типов изотермических фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя с всаливанием – высаливанием, которые могут встретиться при изучении реальных химических

систем. Этот вывод вытекает из того, что данная схема разработана для систем, отвечающих определенным условиям и ограничениям.

Однако пользуясь методом топологической трансформации, можно вывести новые типы изотермических фазовых диаграмм и составить новые схемы топологической трансформации с изменением температуры для тройных расслаивающихся систем соль – два растворителя, в которых двойная жидкостная система при постоянном давлении характеризуется максимумом растворимости двух жидких фаз или двумя областями расслаивания. Представляет теоретический и практический интерес политермическое исследование фазовых равновесий и критических явлений в тройных системах соль – два растворителя с расслаиванием, где образуется конгруэнтно или инконгруэнтно плавящийся кристаллосольват (кристаллогидрат). Как уже отмечалось, топологическая трансформация фазовых диаграмм таких тройных систем с изменением температуры не исследована. Единственным исключением является изученная в нашей лаборатории политермически в интервале $-20 \div 50^\circ\text{C}$ тройная система нитрат лития – вода – ацетонитрил, в которой образуется конгруэнтно плавящийся кристаллогидрат $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [304].

Важным практическим результатом настоящей работы является вывод, что предложенная общая схема топологической трансформации позволяет предсказывать фазовое поведение реальных тройных систем соль – два растворителя с всаливанием – высаливанием, основываясь лишь на оценке растворимости и взаимодействий компонентов в составляющих двойных системах. Правильно спланированный минимальный эксперимент с использованием предложенной методологии политермического исследования фазовых диаграмм тройных систем дает возможность перейти к количественной оценке значений невариантных температур (в частности, температуры начала расслаивания) и других практически важных характеристик, например зависимости коэффициента распределения органического растворителя от температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Van Ness H. C., Abbott M. M.* Classical thermodynamics of nonelectrolyte solutions : with applications to phase equilibria. McGraw-Hill, 1982. 482 p.
2. *Malanowski S., Anderko A.* Modelling phase equilibria: thermodynamic background and practical tools. Wiley, 1992. 311 p.
3. *Луцык В. И., Воробьева В. П., Сумкина О. Г.* Моделирование фазовых диаграмм четверных систем. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1992. 198 с.
4. *Pitzer K. S.* Thermodynamics. McGraw-Hill, 1995. 626 p.
5. *Raal J. D., Mühlbauer A. L.* Phase equilibria: measurement and computation. Taylor & Francis, 1998. 461 p.
6. CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams): a comprehensive guide by N. Saunders and A. P. Miodownik. (Pergamon Materials Series / ser. ed. R. W. Cahn). 1998. Vol. 1. 473 p.
7. *Prausnitz J. M., Lichtenthaler R. N., De Azevedo E. G.* Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria. 3rd ed. Prentice Hall PTR. 1999. 864 p.
8. *Simon J. D., McQuarrie D. A.* Molecular thermodynamics. University Science Books, 1999. 672 p.
9. *Poling B. E., Prausnitz J. M., O'Connell J. P.* Properties of gases and liquids (5th edition). McGraw-Hill, 2001. 747 p.
10. Methods for phase diagram determination / ed. J.-C. Zhao. Elsevier, 2007. 505 p.
11. *Lukas H. L., Fries S. G., Sundman B.* Computational thermodynamics, the Calphad Method. Cambridge: Cambridge University Press, 2007. 324 p.
12. *Яковлева Т. П., Леснов А. Е., Петров Б. И., Денисова С. А.* Жидкофазные и экстракционные равновесия в нетрадиционных экстракционных системах, содержащих производные пиразолона // Избранные главы физико-химического анализа: в 2 ч. Пермь: Из-во Перм. гос. ун-та, 2003. Ч. 1. С. 135–171.
13. Ionic liquids in chemical analysis / ed. Mihkel Koel. Boca Raton: CRC Press, 2009. 456 p.
14. Aqueous two-phase systems. Methods and protocols. (Methods in biotechnology) / ed. Rajni Hatti-Kaul. Totowa, New Jersey: Humana Press Totowa, 2000. 468 p.
15. *Гиббс Дж. В.* Термодинамические работы: пер. с англ. / под ред. В. К. Семенченко. М.; Л.: Гос. изд-во техн.-теорет. лит., 1950. 492 с.

16. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М. : Наука, 1982. 584 с.
17. Ван-дер-Ваальс И. Д., Констант Ф. Курс термостатики : пер. с нем. / под ред. А. В. Раковского. М. : ОНТИ, 1936. Ч. 1, 2. 891 с.
18. Скрейнemakerс Ф. А. Нонвариантные, моновариантные и дивариантные равновесия : пер. с англ. / под ред. А. Н. Заварицкого. М. : Изд-во иностр. лит., 1948. 215 с.
19. Prigogine I. The molecular theory of solutions. N. Y.; Amsterdam : Wiley, 1957. 373 p.
20. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1966. 510 с.
21. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. 2-е изд. М. : Наука, 1964. 568 с.
22. Prausnitz J. M. Computer calculations for multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria. Prentice-Hall : Englewood Cliffs, NJ, 1980. 353 p.
23. Sandler S. I., Orbey H., Lee B. I. Equations of state // Models for thermodynamic and phase equilibria calculations / ed. S. I. Sandler. Marcel-Dekker ; Boca Raton : CRC Press, 1993. 704 p.
24. Orbey H., Sandler S. I. Modeling vapor-liquid equilibria : cubic equations of state and their mixing rules. Cambridge : Cambridge University Press, 1998. 225 p.
25. Сторонкин А. В. Термодинамика гетерогенных систем. Л. : Изд-во Ленингр. ун-та, 1967. Ч. 1, 2. 447 с.
26. Сторонкин А. В. Термодинамика гетерогенных систем. Л. : Изд-во Ленингр. ун-та, 1969. Ч. 3. 189 с.
27. Смирнова Н. А. Молекулярные теории растворов. Л. : Химия, 1987. 336 с.
28. Морачевский А. Г. Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем. М. : Metallurgy, 1987. 240 с.
29. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии : пер. с англ. / под ред. В. С. Бескова. М. : Мир, 1989. Ч. 1, 2. 664 с.
30. Fredenslund A., Jones R. L., Prausnitz J. M. Group contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures // AIChE J. 1975. Vol. 27. P. 1086–1099.
31. Gmehling J., Rasmussen P., Fredenslund A. Vapor-liquid equilibria by unifac group contribution. Revision and extension // Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 1983. Vol. 22, № 10. P. 676–678.
32. Prausnitz J. M., Tavares F. W. Thermodynamics of fluid-phase equilibria for standard chemical engineering operations // AIChE J. 2004. Vol. 50, № 4. P. 739–761.
33. Skjold-Jørgensen S., Kolbe B., Groehling J., Rasmussen P. Vaporliquid equilibria by unifac group contribution. revision and extension // Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 1979. Vol. 18, № 4. P. 714–722.
34. Викторов А. И., Куранов Г. Л., Морачевский А. Г., Смирнова Н. А. Уравнение состояния для моделирования равновесий флюидных фаз в широком диапазоне условий // Журн. прикл. химии. 1991. Т. 64, № 5. С. 961–978.

35. *Pitzer K. S.* Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations // *J. Phys. Chem.* 1973. Vol. 77, № 2. P. 268–277.
36. *Pitzer K. S., Mayorga G.* Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients with one or both ions univalent // *J. Phys. Chem.* 1973. Vol. 77, № 19. P. 2300–2308.
37. *Pitzer K. S., Mayorga G.* Thermodynamics of electrolytes. III. Activity and osmotic coefficients for 2–2 electrolytes // *J. Solution Chem.* 1974. Vol. 3, № 7. P. 539–546.
38. *Pitzer K. S., Kim J. J.* Thermodynamics of electrolytes. IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes // *J. Am. Chem. Soc.* 1974. Vol. 96, № 18. P. 5701–5707.
39. *Peres A. M., Macedo E. A.* Thermodynamic properties of sugars in aqueous solutions: correlation and prediction using a modified UNIQUAC model // *Fluid Phase Equil.* 1996. Vol. 123, № 1–2. P. 71–95.
40. *Larsen B. L., Rasmussen P., Fredenslund A.* A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987. Vol. 26, № 11. P. 2274–2286.
41. *Менделеев Д. И.* Растворы. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 1168 с.
42. *Курнаков Н. С.* Введение в физико-химический анализ. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1940. 563 с.
43. *Курнаков Н. С.* Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 1. 596 с.
44. *Курнаков Н. С.* Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1961. Т. 2. 611 с.
45. *Курнаков Н. С.* Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1963. Т. 3. 567 с.
46. *Валяшко В. М.* Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем. М.: Наука, 1990. 270 с.
47. *Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я.* Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 504 с.
48. *Александров П. С.* Введение в теорию множеств и общую топологию. М.: Наука, 1977. 370 с.
49. *Прасолов В. В.* Наглядная топология. М.: МЦНМО, 1995. 111 с.
50. *Косяков В. И.* Топологические образы фазовых диаграмм. 1. Определение топологии фазовых диаграмм // *Журн. неорг. химии.* 2010. Т. 55, № 11. С. 1886–1893.
51. *Косяков В. И.* Топологические образы фазовых диаграмм. 2. Определение топологии фазовых диаграмм // *Журн. неорг. химии.* 2010. Т. 55, № 11. С. 1894–1902.
52. *Горощенко Я. Г.* Физико-химический анализ гомогенных и гетерогенных систем. Киев: Наук. думка, 1978. 490 с.
53. *Фрээнсис А.* Равновесие жидкость – жидкость: пер. с англ. / под ред. Д. С. Циклиса. М.: Химия, 1969. 239 с.
54. *Мочалов К. И.* К вопросу высаливания тройных гетерогенных систем: дис. ... канд. хим. наук. Пермь, 1950. 119 с.
55. *Мерцлин Р. В.* О кристаллизации тройных систем с двумя двойными расслаиваниями. Сообщ. I // *Изв. сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР.* 1949. № 18. С. 33–59.

56. Никурашина Н. И., Мерцлин Р. В. Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 1969. 122 с.
57. Мерцлин Р. В., Никурашина Н. И. Гетерогенные равновесия. Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 1971. Ч. 1. 197 с.
58. Никурашина Н. И. Применение геометрического метода к исследованию конденсированных состояний многокомпонентных систем. Ч. I. Трехкомпонентные системы : дис. ... д-ра хим. наук. Саратов, 1971. 183 с.
59. Никурашина Н. И. Применение геометрического метода к исследованию конденсированных состояний многокомпонентных систем. Ч. II. Четырехкомпонентные системы : дис. ... д-ра хим. наук. Саратов, 1971. 175 с.
60. Крупаткин И. Л. О правиле обратного подобия // Журн. общ. химии. 1955. Т. 25, № 13. С. 2420–2426.
61. Палатник Л. С., Ландау А. И. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах. Харьков : Изд-во Харьк. ун-та, 1961. 405 с.
62. Журавлев Е. Ф., Мельникова И. К. О диаграммах состояния тройных жидких систем, содержащих три бинарных расслоения с верхними критическими температурами растворения. Равновесие жидких фаз в системе вода – нитрил янтарной кислоты – *n*-бутиловый спирт // Журн. общ. химии. 1964. Т. 34, № 6. С. 1716–1722.
63. Михеева В. И. Метод физико-химического анализа в неорганическом синтезе. М. : Наука, 1975. 272 с.
64. Николаев А. В., Яковлев И. И. Клатратообразование и физико-химический анализ экстракционных систем. Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1975. 191 с.
65. Халдожаниди К. А. Физико-химический анализ систем на основе галогенидов молибдена, хлорида и гидрида алюминия и вопросы трансформации диаграмм состояния : дис. ... д-ра хим. наук. Новосибирск, 1993. 50 с.
66. Трунин А. С. Комплексная методология исследования многокомпонентных систем. Самара : Изд-во Самар. гос. техн. ун-та, 1997. 308 с.
67. Сазонов В. П. Термодинамика и топология равновесий двух, трех и четырех фаз в тройных и четверных системах : дис. ... д-ра хим. наук. Самара, 1997. 306 с.
68. Ильин К. К. Топология фазовых диаграмм трех- и четырехкомпонентных систем с равновесиями конденсированных фаз : дис. ... д-ра хим. наук. Саратов, 2000. 383 с.
69. Ильин К. К., Черкасов Д. Г. Топология фазовых диаграмм четверных расслаивающихся систем соль – три растворителя // Избранные главы физико-химического анализа : в 2 ч. Пермь : Изд-во Перм. гос. ун-та, 2003. Ч. 1. С. 17–36.
70. Ильин К. К. Применение метода топологической трансформации для вывода схем фазовых диаграмм четверных систем с равновесиями конденсированных фаз // Химические науки – 2004 : сб. науч. тр. Саратов : Изд-во «Научная книга», 2004. Вып. 2. С. 38–41.
71. Ильин К. К. Обобщенная схема топологической трансформации фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем соль – бинарный раствори-

- тель с высаливанием // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2009. Т. 9, вып. 1. С. 3–7.
72. Черкасов Д. Г. Топология фазовых диаграмм трех- и четырехкомпонентных конденсированных систем с всаливанием – высаливанием: дис. ... д-ра хим. наук. Саратов, 2013. 413 с.
73. Черкасов Д. Г., Ильин К. К. Топологическая трансформация фазовых диаграмм тройных жидкостных систем с замкнутой областью расслоения // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН–2008) : материалы IV Всерос. конф. Воронеж : Изд-во «Научная книга», 2008. Т. II. С. 655–657.
74. Черкасов Д. Г., Ильин К. К. Топология фазовых диаграмм тройных конденсированных систем соль – бинарный растворитель с всаливанием – высаливанием // X Междунар. Курнаковское совещ. по физико-химическому анализу: сб. тр.: в 2 т. Т. 1. Самара : Самар. гос. техн. ун-т, 2013. С. 57–61.
75. Черкасов Д. Г., Ильин К. К. Топология фазовых диаграмм четверных расслаивающихся систем соль – три растворителя с всаливанием – высаливанием // XI Междунар. Курнаковское совещ. по физико-химическому анализу в рамках XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: сб. тр. Воронеж : ИД ВГУ, 2016. С. 49–51.
76. Фролова Е. А., Орлова В. Т., Данилов В. П. Растворимость и твердые фазы в системах нитрат цинка – диметилкарбамид – вода и нитрат кадмия – диметилкарбамид – вода при 25°C // Журн. неорг. химии. 2007. Т. 52, № 4. С. 659–664.
77. Данилов В. П. Исследования курнаковской научной школы в области химии и технологии природных солей // Журн. неорг. химии. 2010. Т. 55, № 11. С. 1793–1802.
78. Фролова Е. А., Орлова В. Т., Данилов В. П. Система нитрат меди – формамид – вода при 25°C // Журн. неорг. химии. 2011. Т. 56, № 11. С. 1895–1898.
79. Гаркушин И. К., Чугунова М. В., Милов С. Н. Образование непрерывных рядов твердых растворов в тройных и многокомпонентных солевых системах. Екатеринбург : УрО РАН, 2011. 140 с.
80. Гаркушин И. К., Дворянова Е. М., Фролов Е. И., Губанова Т. В., Бурчаков А. В., Данилушкина Е. Г., Кондратюк И. М., Игнатьева Е. И., Гаркушин А. И., Подлеснова Е. В. Моделирование фазовых систем и фазовых равновесий: учеб. пособие : в 2 ч. Самара : Самар. гос. техн. ун-т, 2015. Ч. 1, 2. 544 с.
81. Кондратюк И. М. Фазовые равновесия в системах из галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов: дис. ... д-ра хим. наук. Самара, 2008. 306 с.
82. Кудряшова О. С., Васянин А. Н. Изогидрические процессы в водно-солевых системах // Избранные главы физико-химического анализа: в 2 ч. Пермь : Изд-во Перм. гос. ун-та, 2003. Ч. 2. С. 91–138.
83. Мазунин С. А. Растворимость в системе Na^+ , NH_4^+ , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$ // HCO_3^- , Cl^- – H_2O : дис. ... д-ра хим. наук. Пермь, 2000. 201 с.

84. Мазунин С. А. Физико-химический анализ в химии и химической технологии : учеб. пособие / Перм. гос. нац. исслед. ун-т. Пермь, 2014. 492 с.
85. Лепешков И. Н., Буйневич Д. В., Буйневич Н. А., Седельников Г. С. Перспективы использования солевых богатств Кара-Богаз-Гола. М.: Наука, 1981. 276 с.
86. Равич М. И. Водно-солевые системы при повышенных температурах и давлениях. М.: Наука, 1974. 150 с.
87. Здановский А. Б. Галургия. Л.: Химия, 1972. 528 с.
88. Кудряшов С. Ф., Васянин А. Н., Кудряшова О. С., Шеина М. В. Кристаллизация многоатомных спиртов неостроения из водно-органических реакционных смесей // Избранные главы физико-химического анализа : в 2 ч. Пермь : Изд-во Перм. гос. ун-та, 2003. Ч. 1. С. 79–134.
89. Никурашина Н. И. Исследование равновесия двух жидких фаз в трехкомпонентных системах : дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 1964. 140 с.
90. Камаевская Л. А. Определение составов двух жидких фаз в четырехкомпонентных системах методом сечений : дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 1967. 110 с.
91. Ильин К. К. Моделирование диаграмм состояния некоторых четырехкомпонентных экстракционных систем с равновесиями двух и трех жидких фаз : дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 1972. 161 с.
92. Остапенко Г. М. Изучение явления высаливания в трех- и четырехкомпонентных системах : дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 1970. 129 с.
93. Черкасов Д. Г. Равновесия конденсированных фаз и критические явления в трех- и четырехкомпонентных системах : дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 1999. 216 с.
94. Курский В. Ф. Топология фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем соль – бинарный растворитель : дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 2008. 276 с.
95. Смотров М. П. Топологическая трансформация фазовых диаграмм тройных систем соль – бинарный растворитель с всаливанием – высаливанием : дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 2012. 281 с.
96. Чепурина З. В. Влияние солей на фазовое поведение тройных жидкостных систем с замкнутой областью расслоения : дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 2015. 235 с.
97. Варламова Т. М. Растворимость и термодинамические функции растворения иодидов щелочных металлов в диметилформамиде, ацетонитриле, пропиленкарбонате и их смесях : дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 1988. 146 с.
98. Харитоновна Г. И. Изучение равновесия трех жидких фаз в трех- и четырехкомпонентных системах : дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 1971. 143 с.
99. Синегубова С. И. Изучение критических явлений и равновесия трех жидких фаз в четырехкомпонентных (экстракционных) системах : дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 1978. 188 с.

100. Гей А. И. Изучение взаимной растворимости компонентов некоторых тройных и четверных систем, включающих нитрилы различных кислот : дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 1975. 173 с.
101. Горощенко Я. Г. Вывод диаграмм состояния некоторых систем методом трансляции // Журн. неорг. химии. 1971. Т. 16, № 2. С. 477–482.
102. Журкина А. И., Карапетьянц М. Х. О взаимной растворимости в тройных системах, содержащих воду, алифатический спирт и углеводород // Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1968. № 58. С. 86–91.
103. Гаркушин И. К., Агафонов И. А., Копнина А. Ю., Калинина И. П. Фазовые равновесия в системах с участием *n*-алканов, циклоалканов и аренов. Екатеринбург : УрО РАН, 2006. 127 с.
104. Белоусова Е. С. Изучение растворимости в системах $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} - \text{H}_2\text{O} - \text{MeCl}_2$ (Me = Mg, Ca, Sr, Ba), $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} - n\text{-C}_7\text{H}_{16} - \text{MeCl}_2$ (Me = Mg, Ca) и $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} - \text{H}_2\text{O} - n\text{-C}_7\text{H}_{16} - \text{MeCl}_2$ (Me = Mg, Ca, Sr, Ba) при 25°C : автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1975. 25 с.
105. Трейбал Р. Жидкостная экстракция : пер. с англ. / под ред. С. З. Кагана. М. : Химия, 1966. 724 с.
106. Экстракция неорганических веществ (Диаграммы расслоения, распределения, высаливания и разделения) / под общ. ред. А. В. Николаева. Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1970. 338 с.
107. Демахин А. Г., Овсянников В. М., Пономаренко С. М. Электролитные системы литиевых ХИТ. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1993. 220 с.
108. Ильин К. К., Никурашина Н. И. Моделирование диаграмм состояния тройных систем с высаливанием и экстрагированием // Труды молодых ученых. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1971. Вып. хим. 2. С. 3–7.
109. Тамман Г. Руководство по гетерогенным равновесиям : пер. с нем. / под ред. А. Г. Бергмана. Л. : ОНТИ – Химтеорет, 1935. 328 с.
110. Алексеев В. Ф. О взаимной растворимости фенола и воды и амилового спирта и воды // Журн. Рус. физ.-хим. о-ва. 1877. Т. 9, отд. 1. С. 208–213.
111. Francis A. W. Critical solution temperatures. In series «Advances in chemistry series», № 31. Washington : Am. Chem. Soc., 1961. 246 p.
112. Guthrie F. On salt solutions and attached water. LVII. On some thermal and volume changes attending admixture // Philos. Mag. Series 5. 1884. Vol. 18, iss. 115. P. 495–517.
113. Timmermans J. Die kritische loesungstemperatur von ternaeren gemengen // Z. Phys. Chem. 1907. Bd. 58. S. 129–213.
114. Долголенко В. И. О нижней критической температуре растворения двух жидкостей // Журн. Рус. физ.-хим. о-ва. 1907. Т. 39, отд. 1. С. 841–854.
115. Алексеев В. Ф. О взаимной растворимости жидкостей // Горн. журн. 1879. Т. 4, № 10. С. 83–114.
116. Hudson C. S. Die gegenseitige loeslichkeit von nikotin in wasser // Z. Phys. Chem. 1904. Bd. 47. S. 113–115.
117. Журавлев Е. Ф. О диаграммах состояния тройных жидких систем, содержащих два бинарных расслоения с нижней критической температурой // Журн. общ. химии. 1960. Т. 30, № 1. С. 7–10.

118. Журавлев Е. Ф. Плотность, вязкость и показатель преломления некоторых расслаивающихся бинарных жидких систем // Журн. общ. химии. 1961. Т. 31, № 2. С. 363–367.
119. Мерцлин Р. В. О физико-химической природе двойных жидких систем с нижней критической температурой // Журн. общ. химии. 1935. Т. 5, № 2. С. 163–168.
120. Hirschfelder J., Stevenson D., Eyring H. Theory of liquid structures // J. Chem. Phys. 1937. Vol. 5, № 11. P. 896–912.
121. Рабинович И. Б. Изотопные эффекты в физико-химических свойствах жидкостей с водородными связями // Водородная связь. М.: Наука, 1964. С. 50–72.
122. Freeman P. J., Rowlinson J. S. Lower critical points in polymer solutions // Polymer. 1960. Vol. 1, № 1. P. 20–26.
123. Яковлев И. И., Бондарюк И. В., Дядин Ю. А. Исследование взаимной растворимости в бинарных системах вода – ди-*n*-бутилсульфоксид, вода – ди-изо-бутилсульфоксид // Изв. СО АН СССР. Сер. Хим. науки. 1972. № 3. С. 23–28.
124. Rothmund V. Die gegenseitige loeslichkeit von fluessigkeiten und der kritische loesungspunkt // Z. Phys. Chem. (Leipzig). 1898. Bd. 26. S. 433–492.
125. Аносов В. Я., Погодин С. А. Основные начала физико-химического анализа. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947. 876 с.
126. Казаков С. В., Чернова Н. И. Замкнутые кривые сосуществования двойных расслаивающихся систем: симметризация и скейлинговое описание // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72, № 9. С. 1574–1579.
127. Wang J., Anisimov M. A., Sengers J. V. Closed solubility loops in liquid mixtures // Z. Phys. Chem. 2005. Bd. 219, № 9. S. 1273–1297.
128. Schneider G. M. High-pressure phase diagrams and critical properties of fluid mixtures // Chemical Thermodynamics, Specialist Periodical Report / ed. M. L. McGlashan. London: The Chemical Society, 1978. Vol. 2. P. 105–146.
129. Финдлей А. Правило фаз и его применение: пер. с англ. В. В. Нестеровой / под ред. А. В. Раковского. М.: Гос. науч.-техн. изд-во. 1932. 304 с.
130. Scott R. L., Konynenburg P. H. van. Static properties of solutions. Van der Waals and related models for hydrocarbon mixtures // Discuss. Faraday Soc. 1970. Vol. 49. P. 87–97.
131. Белоусов В. П., Панов М. Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 264 с.
132. Вревский М. С. Работы по теории растворов. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1953. 335 с.
133. Каблуков И. А. Об упругости пара водно-спиртовых растворов солей // Журн. Рус. физ.-хим. о-ва. 1891. Т. 23. С. 388–391.
134. Коновалов Д. П. Об упругости паров растворов. Л.: Изд-во АН СССР, 1928. 67 с.
135. Химическая энциклопедия / гл. ред. И. Л. Кнунянц. М.: Сов. энцикл., 1988–1998. Т. 1–5.
136. Кузнецов Н. Т., Данилов В. П., Зломанов В. П., Федоров П. П., Гаркушин И. К., Ильин К. К., Дробот Д. В., Мазунин С. А. Терминология

- физико-химического анализа / под ред. Н. Т. Кузнецова. М.: ЛЕНАНД, 2017. 48 с.
137. Соловкин А. С. Высаливание и количественное описание экстракционных равновесий. М.: Атомиздат, 1969. 124 с.
 138. Сергеева В. Ф. Высаливание и всаливание неэлектролитов // Успехи химии. 1965. Т. 34, № 4. С. 717–733.
 139. Конник Э. И. Высаливание – всаливание газообразных неэлектролитов в водных растворах электролитов // Успехи химии. 1977. Т. 46, № 6. С. 1097–1121.
 140. Long F. A., McDevit W. F. Activity coefficients of nonelectrolyte solutes in aqueous salt solutions // Chem. Rev. 1952. Vol. 51, № 1. P. 119–169.
 141. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 182 с.
 142. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
 143. Соловкин А. С. Влияние природы анионов на структуру воды // Журн. структ. химии. 1968. Т. 9, № 2. С. 305–306.
 144. Химический энциклопедический словарь / гл. ред. И. Л. Кнунянц. М.: Сов. энцикл., 1983. 792 с.
 145. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов: пер. с англ. М. П. Гольдфельда / под ред. И. П. Белецкой. М.: Мир, 1979. 712 с.
 146. Мищенко К. И., Сухотин А. М. Сольватация ионов в растворах электролитов. II. Вычисление химической энергии сольватации с учетом отдельных составляющих ее эффектов // Журн. физ. химии. 1953. Т. 27, № 1. С. 26–40.
 147. Long F. A., McDevit W. F. The self-interaction of mandelic acid as determined from solubilities in salt solutions // J. Am. Chem. Soc. 1952. Vol. 74, № 4. P. 1090–1091.
 148. Сергеева В. Ф. О высаливании и всаливании веществ кислой и основной природы // Высаливание – всаливание веществ из растворов: материалы Второго Всесоюз. симпози. Каунас: Б. и., 1970. С. 32.
 149. Новые проблемы современной электрохимии / под ред. Дж. Бокрис; пер. с англ. А. Н. Чемоданова, под ред. Я. М. Колотыркина. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 462 с.
 150. McDevit W. F., Long F. A. The activity coefficients of benzene in aqueous salt solutions // J. Am. Chem. Soc. 1952. Vol. 74, № 7. P. 1773–1777.
 151. Михайлов В. А. О коэффициентах активности неэлектролитов в растворах электролитов // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36, № 2. С. 306–313.
 152. Сергеева В. Ф., Калужникова Г. П. Влияние некоторых веществ на растворимость бензойной кислоты в этиловом спирте и 50% смеси этилового спирта и воды // Журн. общ. химии. 1961. Т. 31, № 8. С. 2445–2448.
 153. Сергеева В. Ф., Ескараева Л. А. Влияние иодидов алкилпиридиния и перхлората лития на растворимость бензойной кислоты в воде, этиловом спирте и их смесях // Журн. общ. химии. 1962. Т. 32, № 9. С. 2958–2960.
 154. Bancroft W. D. On ternary mixtures // Phys. Rev. 1895. Vol. 3, № 1. P. 21–33.

155. *Thangavel S., Moollel M. J.* Studies in triethylamine – water. III. Effect of potassium iodide on phase separation of triethylamine – water mixtures // *Z. Phys. Chem. (BRD)*. 1984. Bd. 139. S. 217–224.
156. *Moollel M., Schneider H.* Phase separation phenomena in ternary systems and selective solvation // *Z. Phys. Chem. (Frankfurt / Main)*. 1971. Bd. 74, № 3–6. S. 237–247.
157. *Erol M., Kocak M., Richter P., Steiger A., Becker F.* The influence of dissolved electrolytes on the miscibility of binary liquid systems with closed miscibility gaps // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1987. Vol. 91, № 7. P. 731–737.
158. *Воробьева Л. Д., Крупаткин И. Л.* Изучение действия роданидов натрия, калия и аммония на систему вода – триэтиламин // *Фазовые равновесия: сб. статей*. Калинин: Изд-во Калинин. ун-та, 1974. С. 18–24.
159. *Воробьева Л. Д., Крупаткин И. Л.* Исследование равновесия жидких и твердых фаз в системах вода – анилин – роданид натрия, калия и аммония // *Фазовые равновесия: сб. статей*. Калинин: Изд-во Калинин. ун-та, 1974. С. 26–31.
160. *Воробьева Л. Д., Крупаткин И. Л.* Исследование влияния роданидов натрия и калия на водно-фенольную систему при 45°C // *Фазовые равновесия: сб. статей*. Калинин: Изд-во Калинин. ун-та, 1974. С. 32–36.
161. *Масхулия В. П., Крупаткин И. Л.* Исследование высаливания – всаливания водных растворов фурфурола сульфатами и нитратами // *Фазовые равновесия: сб. статей*. Калинин: Изд-во Калинин. ун-та, 1975. Вып. 2. С. 29–34.
162. *Масхулия В. П., Крупаткин И. Л.* Исследование высаливания – всаливания растворов фурфурола иодидами и бромидами // *Фазовые равновесия: сб. статей*. Калинин: Изд-во Калинин. ун-та, 1975. Вып. 2. С. 35–40.
163. *Bruyn B. R.* Beitrag zur kenntnis der gleichgewichte mit zwei flüssigen phasen in systemen von einem alkalisalz, wasser und alkohol // *Z. Phys. Chem.* 1900. Bd. 32, H. 1. S. 63–115.
164. *Frankforter G. B., Frary F. C.* Equilibria in systems containing alcohol, salts and water, including a new method of alcohol analysis // *J. Phys. Chem.* 1913. Vol. 17, № 5. P. 402–473.
165. *Frankforter G. B., Temple S.* Equilibria in the systems of the higher alcohols, water and salts // *J. Am. Chem. Soc.* 1915. Vol. 37, № 12. P. 2697–2716.
166. *Ginnings P. M., Chen Z. T.* Ternary systems: water, isopropanol and salts at 25° // *J. Am. Chem. Soc.* 1931. Vol. 53, № 10. P. 3765–3769.
167. *Ferner S. W., Mellon M. G.* Analytical uses of 2-propanol // *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 1934. Vol. 6, № 5. P. 345–348.
168. *Thompson A. R., Molstad M. C.* Solubility and density isotherms – potassium and ammonium nitrates in isopropanol solutions // *Ind. Eng. Chem.* 1945. Vol. 37, № 12. P. 1244–1248.
169. *Gomis V., Ruiz F., Vera G. De , Lopez E., Saquete M. D.* Liquid-liquid-solid equilibria for the ternary systems water – sodium chloride or potassium chloride – 1-propanol or 2-propanol // *Fluid Phase Equilib.* 1994. Vol. 98, № 1-2. P. 141–147.

170. *Gomis V., Ruiz F., Boluda N., Saqueto M. D.* The influence of temperature on the liquid – liquid – solid equilibrium of the ternary system water – potassium chloride – 2-propanol // *Fluid Phase Equilib.* 1997. Vol. 130, № 1-2. P. 223–229.
171. *Nemati-Kande E., Shekaari H., Jafari S. A.* Liquid – liquid equilibrium of 1-propanol, 2-propanol, 2-methyl-2-propanol or 2-butanol + sodium sulfite + water aqueous two phase systems // *Fluid Phase Equilib.* 2012. Vol. 329. P. 42–54.
172. *Garcia-Cano J., Gomis A., Font A., Gomis V.* Effect of temperature on the phase-separation ability of KCl in aqueous two-phase systems composed of propanols: Determination of the critical temperature and extension of the results to other salts // *J. Chem. Thermodyn.* 2019. Vol. 136. P. 88–99.
173. *Deshmukh G. S., Rao A. L. J.* Studies in the two phases system sodium format – pyridine. Extraction of nickel and separation from chromium // *Bulletin of the Chem. Soc. of Japan.* 1963. Vol. 36, № 8. P. 941–943.
174. Мерцлин Р. В., Усть-Качкинцев В. Ф. К вопросу расслаиваемости двойных жидких систем // *Журн. общ. химии.* 1935. Т. 5, № 6. С. 771–778.
175. Мерцлин Р. В., Дудкин А. С., Никурашина Н. И., Иванова Г. Я. Высаливание в трехкомпонентных системах. Сообщ. II // Физико-химические исследования свойств простых и комплексных соединений РЗЭ и тройных систем с различным взаимодействием компонентов: сб. науч. тр. / под ред. Р. В. Мерцлина. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1968. С. 15–21.
176. Остапенко Г. М., Никурашина Н. И. Приложение метода сечений к изучению высаливания в многокомпонентных системах. IX. Политермическое исследование высаливания водно-пиридиновых растворов хлоридами натрия, калия и аммония // *Журн. физ. химии.* 1975. Т. 49, № 11. С. 3001.
177. *Frankforter G. B., Cohen L.* Equilibria in the systems water, acetone and inorganic salts // *J. Am. Chem. Soc.* 1914. Vol. 36, № 6. P. 1103–1134.
178. Никурашина Н. И., Остапенко Г. М., Калюжная Т. Г. Приложение метода сечений к изучению высаливания в многокомпонентных системах. II. Система вода – шестиводный хлорид никеля – ацетон // *Журн. физ. химии.* 1969. Т. 43, № 2. С. 420–425.
179. *Renard J., Oberg A.* Ternary systems: water – acetonitrile – salts // *J. Chem. Eng. Data.* 1965. Vol. 10, № 2. P. 152–155.
180. *Renard J., Heichelhein H.* Ternary systems: water – acetonitrile – salts // *J. Chem. Eng. Data.* 1966. Vol. 11, № 2. P. 169–171.
181. *Renard J., Heichelhein H.* Ternary systems: water – acetonitrile – salts // *J. Chem. Eng. Data.* 1967. Vol. 12, № 1. P. 33–36.
182. *Renard J., Heichelhein H.* Ternary systems: water – acetonitrile – salts // *J. Chem. Eng. Data.* 1968. Vol. 13, № 4. P. 485–488.
183. *Васонг Т. М., Шокин И. Н.* Исследование равновесия в системах $(C_2H_5)_2NH - NaCl - H_2O$ и $(C_2H_5)_2NH \cdot HCl - NaHCO_3 - H_2O$ // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 1970. Т. 13, № 3. С. 326–328.
184. *White Stephen D., O'Neill Brian K.* Phase equilibria for dimethylethylamine + water and trimethylamine + water mixtures // *J. Chem. Eng. Data.* 1993. Vol. 38, № 2. P. 234–237.

185. Князькова Т. В., Кульский Л. А. Исследование фазового равновесия при экстракции водных растворов NaCl триэтиламином // Укр. хим. журн. 1969. Т. 35, № 4. С. 422–425.
186. Hales B. J., Bertrand G. L., Hepler L. G. Effects of third components on critical mixing in the water-triethylamine system // J. Phys. Chem. 1966. Vol. 70, № 12. P. 3970–3975.
187. De Santis R. Phase equilibria of the water – sodium chloride – triethylamine system // J. Chem. Eng. Data. 1976. Vol. 21, № 3. P. 328–330.
188. Остапенко Г. М., Шелудько Л. И., Никурашина Н. И. Политермическое исследование высаливания в двойной системе вода – триэтиламин хлоридами натрия и калия // Журн. прикл. химии. 1977. Т. 50, № 6. С. 1398–1403.
189. Рогачева Л. В., Остапенко Г. М., Никурашина Н. И. Изотермическое исследование высаливания водно-триэтиламиновых смесей // Журн. прикл. химии. 1979. Т. 52, № 3. С. 697–700.
190. Carton A., Bolado S., Marcos M. Liquid-liquid equilibria for aqueous solutions of lithium sulfate or lithium formate and triethylamine or diisopropylamine // J. Chem. Eng. Data. 2000. Vol. 45, № 2. P. 260–264.
191. Mendonça A. F. S. S., Pereira S. N. R., Lampreia I. M. S. Solubility of triethylamine in calcium chloride aqueous solutions from 20 to 35°C // J. Solution Chem. 2003. Vol. 32. P. 1033–1044.
192. Мерцлин Р. В. Равновесия в системах с высаливанием // Журн. общ. химии. 1939. Т. 9, № 14. С. 1303–1309.
193. Мерцлин Р. В., Никурашина Н. И. Высаливание в трехкомпонентных системах. Сообщ. I // Физико-химические исследования свойств простых и комплексных соединений РЗЭ и тройных систем с различным взаимодействием компонентов : сб. науч. тр. / под ред. Р. В. Мерцлина. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1968. С. 3–14.
194. Мерцлин Р. В., Никурашина Н. И., Остапенко Г. М. Приложение метода сечений к изучению высаливания в многокомпонентных системах. I. Теоретическое рассмотрение метода в приложении к тройным системам // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43, № 2. С. 316–320.
195. Roozeboom H. W. B., Schreinemakers F. A. H. Die heterogenen gleichgewichte vom standpunkte der phasenlehre. Braunschweig : Druck und Verlag von Friedr. Vieweg und Sohn, 1913. Teil 2. Heft 3 : Die Ternären Gleichgewichte. 348 S.
196. Ильин К. К., Черкасов Д. Г., Якушев С. А. Политермическое исследование высаливания изопропилового спирта из водных растворов хлоридом и бромидом калия // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68, № 2. С. 250–256.
197. Schreinemakers F. A. H. Gleichgewichte bei systemen von drei komponenten, wobei zwei fluessige phasen auftreten koennen. II // Z. Phys. Chem. 1897. Bd. 22. S. 515–535.
198. Петров Д. А. Двойные и тройные системы. М. : Металлургия, 1986. 256 с.
199. Гей А. И., Никурашина Н. И., Харитонова Г. И. Применение метода сечений к изучению высаливания в многокомпонентных системах. XI. Политермическое исследование взаимной растворимости акрилонитрила,

- этиленгликоля и сульфата аммония // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48, № 9. С. 2362–2363.
200. Курский В. Ф., Черкасов Д. Г., Ильин К. К. Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы нитрат натрия – вода – ацетонитрил // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2006. Т. 6, № 1 / 2. С. 9–13.
201. Pin K. K., Cherkasov D. G. Solubility diagram of the ternary $\text{H}_2\text{O}(\text{l,cr}) + \text{KNO}_3(\text{cr,II}) + \text{CH}_3\text{CN}(\text{l})$ system in the temperature range from 268 K to 353 K // ELDATA: Int. Electron. J. Phys.-Chem. Data. 1996. Vol. 2, № 4. P. 193–202.
202. Черкасов Д. Г., Ильин К. К. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат рубидия – вода – ацетонитрил // Журн. неорг. химии. 2008. Т. 53, № 4. С. 695–700.
203. Ильин К. К., Черкасов Д. Г., Синегубова С. И. Фазовые равновесия в тройной системе карбонат калия – метиловый спирт – н.гексан // Химические науки-2004: сб. науч. тр. Саратов: Изд-во «Научная книга», 2004. Вып. 2. С. 49–52.
204. Черкасов Д. Г., Курский В. Ф., Ильин К. К. Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы нитрат цезия – вода – ацетонитрил // Журн. неорг. химии. 2008. Т. 53, № 1. С. 146–152.
205. Курский В. Ф., Ильин К. К., Черкасов Д. Г. Политермическое исследование высаливания в тройной системе нитрат калия – вода – метилдиэтиламин // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2008. Т. 8, вып. 1. С. 25–31.
206. Ильин К. К., Черкасов Д. Г., Курский В. Ф. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат натрия – вода – диэтиламин // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84, № 3. С. 434–438.
207. Ильин К. К., Курский В. Ф., Черкасов Д. Г., Синегубова С. И. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат калия – вода – диэтиламин // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82, № 3. С. 421–425.
208. Ильин К. К., Курский В. Ф., Черкасов Д. Г. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат цезия – вода – диэтиламин // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82, № 12. С. 2260–2264.
209. Ильин К. К., Черкасов Д. Г., Курский В. Ф. Высаливающее действие нитратов щелочных металлов на двойную систему вода – диэтиламин // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85, № 1. С. 74–77.
210. Гей А. И., Иванова Г. П., Никурашина Н. И. Изучение взаимной растворимости в системе диметилформамид – вода – сульфат аммония // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50, № 10. С. 2680–2682.
211. Никурашина Н. И., Синегубова С. И. Изучение высаливания в трехкомпонентной системе вода – н.пропиловый спирт – хлорид калия политермическим методом // Журн. общ. химии. 1977. Т. 47, № 3. С. 525–528.
212. Ильин К. К., Никурашина Н. И. Изучение фазовых равновесий тройной системы вода – пиридин – хлорид калия в интервале температур 0–160° // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53, № 10. С. 2211–2215.

213. Черкасов Д. Г., Ильин К. К., Курский В. Ф. Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы нитрат натрия – вода – изопропиловый спирт // Журн. неорг. химии. 2011. Т. 56, № 5. С. 838–842.
214. Синегубова С. И., Ильин К. К., Черкасов Д. Г., Курский В. Ф., Ткаченко Н. В. Высаливание изопропилового спирта из водных растворов нитратом калия // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77, № 12. С. 1945–1949.
215. Черкасов Д. Г., Курский В. Ф., Синегубова С. И., Ильин К. К. Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы нитрат цезия – вода – изопропиловый спирт // Журн. неорг. химии. 2009. Т. 54, № 6. С. 1032–1036.
216. Синегубова С. И., Черкасов Д. Г., Ильин К. К. Высаливание н.пропилового спирта из водных растворов нитратом калия // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78, № 3. С. 398–402.
217. Волков А. А. О связи максимальной растворимости твердых веществ в смесях двух растворителей с явлением ограниченной растворимости жидких фаз // Учен. зап. Перм. ун-та. 1953. Т. 8, № 1. С. 125–134.
218. Mannhard O. W., Right R. E., Martin W. H., Burmaster C. F., Wadt W. F. The solubility of naphthalene in aqueous solutions of methanol, ethanol, 1-propanol and 1-butanol at several temperatures // J. Phys. Chem. 1943. Vol. 47, № 3. P. 685–702.
219. Мерцлин Р. В. О тройных системах с высаливанием, заключающих двойные иррациональные превалирующие системы // Журн. общ. химии. 1940. Т. 10, № 21. С. 1865–1872.
220. Мерцлин Р. В., Петелина В. С., Никурашина Н. И., Былинкина Л. Г. Высаливание в трехкомпонентной системе с одной двойной расслаивающейся системой вода – фенол // Журн. неорг. химии. 1971. Т. 16, № 1. С. 227–232.
221. Голик А. З., Орищенко А. В., Артемченко А. И. Эффект «отрицательной» вязкости неводных растворов иодистого калия // Докл. АН УССР. 1954. № 6. С. 453–456.
222. Голик А. З., Орищенко А. В., Артемченко А. И. Эффект «отрицательной» вязкости растворов иодистого калия в двухкомпонентных смесях спиртов // Докл. АН УССР. 1955. № 5. С. 465–468.
223. Marcilla A., Reyes-Labarta J. A., Olaya M. M., Serrano M. D. Simultaneous correlation of liquid – liquid, liquid – solid, and liquid – liquid – solid equilibrium data for water + organic solvent + salt ternary systems: hydrated solid phase formation // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. Vol. 47, № 6. P. 2100–2108.
224. Hu M., Zhu X., Li S., Zhai Q., Jiang Y., Lin X., Tuo C. Liquid – liquid equilibria for methanol / ethanol + rubidium carbonate + water systems at different temperatures // J. Chem. Eng. Data. 2009. Vol. 54, № 10. P. 2866–2870.
225. Zafarani-Moattar M. T., Nikjoo D. Phase diagrams for liquid – liquid and liquid – solid equilibrium of the ternary poly(ethylene glycol) dimethyl ether 2000 + sodium carbonate + water system // J. Chem. Eng. Data. 2009. Vol. 54, № 10. P. 2918–2922.
226. Балабан А. А., Куранов Г. Л. Исследование растворимости в системах вода – изопропанол – хлорид магния и вода – изопропанол – хлорид кальция // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69, № 6. С. 912–915.

227. Черкасов Д. Г., Ильин К. К. Топология фазовых диаграмм тройных конденсированных систем соль – бинарный растворитель с всаливанием – высаливанием // X Междунар. Курнаковское совещ. по физико-химическому анализу: сб. тр.: в 2 т. Т. 1. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013. С. 57–61.
228. Киргинцев А. Н., Трушников Л. Н., Лаврентьева В. Г. Растворимость неорганических веществ в воде: справочник. Л.: Химия, 1972. 248 с.
229. Ильин К. К., Синегубова С. И., Демахин А. Г. Руководство к практическим занятиям по физико-химическому анализу двухкомпонентных систем. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1990. 63 с.
230. Шредер И. Ф. О зависимости между температурами плавления твердых тел и их растворимостью в жидкостях // Горн. журн. 1890. Т. 4, № 11. С. 272–327.
231. Мерцлин Р. В. О методах нахождения конод для равновесий с жидкими фазами // Изв. биол. науч.-исслед. ин-та при Перм. ун-те. 1937. Т. XI, № 1, 2. С. 1–16.
232. Мерцлин Р. В. Приложение метода сечений к определению состава твердых фаз, слагающих равновесия в трехкомпонентных системах // Учен. зап. Перм. ун-та. 1939. Т. 3, № 4. С. 37–46.
233. Новоселова А. В. Методы исследования гетерогенных равновесий. М.: Высш. шк., 1980. 166 с.
234. Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1974. 400 с.
235. Мерцлин Р. В., Никурашина Н. И. О необходимом и достаточном признаке установившегося равновесия жидких фаз в тройных системах // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37, № 8. С. 1841–1845.
236. Гиллер Я. Л. Таблицы межплоскостных расстояний: в 2 т. М.: Недра, 1966. Т. 2. 360 с.
237. Xueqin An, Jiong Yang, Weigong Shem. The liquid – liquid critical phenomena of $\{x(\text{CHCOOC}_2\text{H}_5)_2 + (1-x)\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3\}$ in the critical region // J. Chem. Thermodynamics. 1998. Vol. 30, № 1. P. 13–19.
238. Кленин В. И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1995. 736 с.
239. Ильин К. К., Курский В. Ф., Черкасов Д. Г. Диаграмма растворимости тройной системы нитрат натрия – вода – ацетонитрил при 25°C // Химические науки-2006: сб. науч. тр. Вып. 3. Саратов: Изд-во «Научная книга», 2006. С. 60–68.
240. Il'in K. K., Kapustina D. V., Kurskiy V. F. Salting-out of isobutyric acid from aqueous solutions with sodium chloride // XXII Int. Conf. on Chem. Thermodynamics in Russia (RCCT-2019): Abstracts. St. Petersburg: St. Petersburg State University, 2019. P. 310.
241. Капустина Д. В., Ильин К. К. Высаливание изомасляной кислоты из водных растворов сульфатом аммония // Достижения молодых ученых: химические науки: тез. докл. Уфа: РИЦ БашГУ, 2018. С. 370–372.
242. Schneider G. Druckeinfluss auf die entmischung fluessiger systeme. III. Das 4-phasengleichgewicht fluessig – fluessig – fest – fest im system acetonitril –

- H₂O bei -24.2°C und 1240 bar // Z. Phys. Chem. (Frankfurt / Main). 1964. Bd. 41, № 5-6. S. 327–338.
243. *Che G.-Q., Huang Z.-Q., Yun F.-C.* Liquid – liquid and solid – liquid phase equilibria and excess Gibbs free energies for acetonitrile – water // Huaxue Xuebao. 1996. Vol. 54. P. 859–863.
244. *Миценко К. П., Полторацкий Г. М.* Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л. : Химия, 1976. 328 с.
245. *Куликова Э. П., Вукс М. Ф.* Расслоение в системах ацетонитрил – вода и ацетонитрил – тяжелая вода // Вестн. ЛГУ. Физика и химия. 1978. № 4, вып. 1. С. 140–141.
246. *Голишиникова Л. Я., Карякин А. В.* Изучение межмолекулярных взаимодействий в растворах воды в ацетонитриле в присутствии солей // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44, № 4. С. 997–1003.
247. Справочник по растворимости : Бинарные системы / под ред. В. В. Кафарова. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1961, 1962. Т. 1, кн. 1, 2. 1960 с.
248. *Frankforter G. B., Frary F. C.* Equilibria in systems containing alcohol, salts and water, including a new method of alcohol analysis // J. Phys. Chem. 1913. Vol. 17, № 5. P. 402–473.
249. *Полинг Л.* Общая химия : пер. с англ. / под ред. М. Х. Карапетьянца. М. : Мир, 1974. 848 с.
250. *Черкасов Д. Г., Ильин К. К., Курский В. Ф.* Сравнительная характеристика высаливающего действия нитратов щелочных металлов на двойную систему вода – ацетонитрил // IX Междунар. Курнаковское совещ. по физико-химическому анализу : тез. докл. Пермь : Перм. гос. ун-т, 2010. С. 117.
251. *Marcus Y., Migron Y.* Polarity, hydrogen bonding, and structure of mixtures of water and cyanomethane // J. Phys. Chem. 1991. Vol. 95, № 1. P. 400–406.
252. *Черкасов Д. Г., Ильин К. К.* Политермическое исследование высаливания триэтиламина из водных растворов нитратом натрия // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84, № 3. С. 396–402.
253. *Черкасов Д. Г., Ильин К. К.* Высаливание триэтиламина из водных растворов нитратом калия // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84, № 5. С. 768–772.
254. *Ильин К. К., Черкасов Д. Г., Смотров М. П.* Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат цезия – вода – триэтиламин // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН–2010) : материалы V Всерос. конф. Воронеж : Науч. кнью, 2010 : в 2 т. Т. II. С. 543–546.
255. *Данилина В. В., Черкасов Д. Г.* Фазовые равновесия и критические явления жидкость – жидкость в тройной системе нитрат натрия – вода – диизопропиламин в интервале -17÷90°C // XI Междунар. Курнаковское совещ. по физико-химическому анализу в рамках XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии : сб. тр. Воронеж : ИД ВГУ, 2016. С. 99–101.
256. *Danilina V. V., Cherkasov D. G.* Extractive crystallization of sodium chloride in the ternary system sodium chloride – water – diisopropylamine // XXII Int. Conf. on Chem. Thermodynamics in Russia (RCCT 2019) : Abstracts. St. Petersburg : St. Petersburg State University, 2019. P. 142.

257. Данилина В. В., Уметчиков В. А., Ильин К. К., Черкасов Д. Г. Экстрактивная кристаллизация соли в тройной системе формиат калия – вода – диизопропиламин // Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения : X Междунар. науч. конф. Суздаль, 2018. С. 408–409.
258. Copp J. L. Thermodynamics of binary systems containing amines. Part 2 // Trans. Faraday Soc. 1955. Vol. 51, № 8. P. 1056–1061.
259. Князькова Т. В. Равновесие бинарных систем амин – вода // Укр. хим. журн. 1976. Т. 42, № 8. С. 879–882.
260. Davidson R. R., Smith Jr. W. H., Hood D. W. Structure and amine – water solubility in desalination by solvent extraction // J. Chem. Eng. Data. 1960. Vol. 5, № 4. P. 420–423.
261. Lattey R. T. XLVI. On the mutual solubilities of diethylamine and water // Philos. Mag. Series 5. 1905. Vol. 10, iss. 57. P. 397–399.
262. Copp J. L., Everett D. H. Thermodynamics of binary systems containing amines. Part 3. Correlation of thermodynamic functions and phase diagrams // Trans. Faraday Soc. 1957. Vol. 53, № 1. P. 9–18.
263. Copp J. L., Findlay T. J.V. Thermodynamics of binary systems containing amines. Part 4 // Trans. Faraday Soc. 1960. Vol. 56. P. 13–22.
264. Ильин К. К., Черкасов Д. Г. Сравнительная характеристика высаливающего действия нитратов щелочных металлов на двойную систему вода – триэтиламин // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2011. Т. 11, вып. 2. С. 15–18.
265. Смотров М. П., Жаркова И. С., Черкасов Д. Г. Диаграмма растворимости тройной системы нитрат калия – вода – *n*-бутоксизтанол при 25°C // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2012. Т. 12, вып. 2. С. 26–31.
266. Черкасов Д. Г., Смотров М. П., Ильин К. К. Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы нитрат калия – вода – *n*-бутоксизтанол // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84, № 6. С. 1030–1035.
267. Смотров М. П., Жаркова И. С., Черкасов Д. Г. Диаграмма растворимости тройной системы нитрат натрия – вода – *n*-бутоксизтанол при 25°C // X Междунар. Курнаковское совещ. по физико-химическому анализу : сб. тр. : в 2 т. Т. 2. Самара : Самар. гос. техн. ун-т, 2013. С. 159–163.
268. Смотров М. П., Черкасов Д. Г., Ильин К. К. Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы формиат калия – вода – *n*-бутоксизтанол // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2010. Т. 10, вып. 2. С. 14–19.
269. Черкасов Д. Г., Смотров М. П., Ильин К. К. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе перхлорат калия – вода – *n*-бутоксизтанол // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85, № 4. С. 667–674.
270. Смотров М. П., Черкасов Д. Г., Ильин К. К. Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы перхлорат калия – вода – тетрагидрофуран в интервале температур 40–140°C // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88, № 5. С. 791–797.

271. Cox L. C., Cretcher H. L. The influence of temperature on the reciprocal solubility of the mono-alkyl ethers of ethylene glycol and water // J. Am. Chem. Soc. 1926. Vol. 48. P. 451–453.
272. Poppe G. Recherches piezometriques. II. Nouvelles experimentale sur la solubilité mutuelle des liquids // Bull. Soc. Chim. Belg. 1935. Vol. 44. P. 640–653.
273. Chakhovskoy N. Contribution a letude des ethers monoalcoyles des (poly) ethylene glycols. II. Temperatures critiques de demixtion des systemes ether monoalkoyle de (poly) ethylene glycol-eau of influence d' un troisieme constituant // Bull. Soc. Chim. Belg. 1956. Vol. 65. P. 474–493.
274. Черкасов Д. Г., Смотров М. П. Взаимная растворимость компонентов двойной системы вода – *n*-бутоксиэтанол // Химические науки-2006 : сб. науч. тр. Саратов : Изд-во «Научная книга», 2006. Вып. 3. С. 135–138.
275. Castillo R. C., Dominguez H. C. Determination of mutual diffusion coefficients in water-rich 2-butoxyethanol / water mixtures using the Taylor dispersion technique // J. Phys. Chem. 1990. Vol. 94, № 24. P. 8731–8734.
276. Rao N. P., Verrall R. E. Ultrasonic velocity, excess adiabatic compressibility, apparent molar compressibility properties of binary liquid mixtures containing 2- butoxyethanol // Can. J. Chem. 1987. Vol. 65, № 4. P. 810–816.
277. Matous J., Hrnčirik J., Novak J. P., Sobr J. Liquid – liquid equilibrium in the system water – tetrahydrofuran // Collect. Czech. Chem. Commun. 1970. Vol. 35, № 6. P. 1904–1905.
278. Matous J., Novak J. P., Sobr J., Pick J. Phase equilibria in the system tetrahydrofuran – water // Collect. Czech. Chem. Commun. 1972. Vol. 37, № 8. P. 2653–2663.
279. Oleinikova A., Weingärtner H. Isotope effect on the coexistence curve and crossover behavior of water + tetrahydrofuran // Chem. Phys. Lett. 2000. Vol. 319, № 4. P. 119–124.
280. Смотров М. П. Взаимная растворимость компонентов двойной системы вода – тетрагидрофуран // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии : межвуз. сб. науч. тр. VIII Всерос. конф. молодых ученых с междунар. участием. Саратов : Изд-во «КУБиК», 2011. С. 18–20.
281. Dyadin Yu. A., Bondaryuk I. V., Zhurko F. V. Clathrate hydrates at high pressures // Inclusion compounds / eds. J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol. Oxford : Oxford University Press, 1991. Vol. 5. P. 213–275.
282. Groschuff E. Neutrale und saure alkaliformiate. Studien über die löslichkeit der salze. XI // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. 1903. Vol. 36, № 3. P. 1783–1795.
283. Смотров М. П., Черкасов Д. Г. Фазовая диаграмма двойной системы формиат калия – вода // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2010. Т. 10, вып. 1. С. 15–18.
284. Яцимирский К. Б. Термохимия комплексных соединений. М. : Изд-во АН СССР, 1951. 251 с.
285. Никурашина Н. И., Ильин К. К. Приложение метода сечений к изучению высаливания в многокомпонентных системах. VIII. Высаливание водно-пропанольных и водно-метанольных смесей карбонатом калия // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46, № 3. С. 660–666.

286. Никурашина Н. И., Ильин К. К. Изотермическое исследование тройной системы вода – этанол – карбонат калия при 25°C методом сечений // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1970. Т. 13, № 7. С. 957–959.
287. Ильин К. К. Изучение диаграммы состояния системы вода – изопропиловый спирт – карбонат калия при 25°C // Исследования многокомпонентных систем с различным взаимодействием компонентов: межвуз. науч. сб. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1977. Вып. 2. С. 9–15.
288. Черкасов Д. Г., Ильин К. К. Диаграмма растворимости тройной системы нитрат натрия – вода – изопропиловый спирт при 25°C // XI Междунар. конф. «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах»: тез. докл. Иваново; Б. и., 2011. С. 132.
289. Il'in K. K., Cherkasov D. G. Solid – liquid and solid – liquid – liquid equilibria in the KI + H₂O + *i*-C₃H₇OH ternary system within 10–120°C // Chem. Eng. Commun. 2016. Vol. 203, iss. 5. P. 642–648.
290. Cherkasov D. G., Smotrov M. P., Danilina V. V., Il'in K. K. Salting-out effect and critical phenomena in the ternary system potassium bromide + water + pyridine // XXI Int. Conf. on Chem. Thermodynamics in Russia (RCCT-2017): Abstracts. Novosibirsk: NIIC SB RAS, 2017. P. 265.
291. Ильин К. К., Чепурина З. В., Черкасов Д. Г. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе иодид калия – вода – пиридин // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2014. Т. 14, вып. 2. С. 26–32.
292. Смотров М. П., Черкасов Д. Г., Ильин К. К. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат цезия – вода – пиридин // Журн. неорг. химии. 2017. Т. 62, № 3. С. 375–380.
293. Хрыкина А. В., Атнагулова Д. Р., Черкасов Д. Г. Извлечение масляной кислоты из водных растворов при высаливании хлоридом натрия // Химия биологически активных веществ (ХимБиоАктив-2019): межвуз. сб. науч. тр. II Всерос. конф. Саратов: Изд-во «Саратовский источник», 2019. С. 254–256.
294. Черкасов Д. Г., Ильин К. К. Высаливание масляной кислоты из водных растворов хлоридом калия // Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82, № 5. С. 864–867.
295. Черкасов Д. Г., Чепурина З. В., Ильин К. К. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат цезия – вода – масляная кислота в интервале температур 5–100°C // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89, № 8. С. 1258–1263.
296. Алцыбеева А. И., Белоусов В. П., Морачевский А. Г. Термодинамические свойства водных растворов спиртов // Химия и термодинамика растворов: сб. науч. тр. / под ред. А. В. Сторонкина и Л. С. Лилича. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1964. С. 145–164.
297. Соколова Е. П., Смирнова Н. А., Морачевский А. Г. Термодинамические свойства водных растворов кетонов // Химия и термодинамика растворов: сб. науч. тр. / под ред. А. В. Сторонкина и Л. С. Лилича. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1968. Вып. 2. С. 52–72.
298. Исследование ассоциированных растворов, состоящих из нивелирующих жидкостей, методом кондуктометрических измерений. Молохов А. А.,

- Юсова Ю. И. «Химия и хим. технол.». Л., 1980, 4–7, ил., библиогр. 4 назв. Рук. деп. в ОНИИТЭхим г. Черкассы 10 окт. 1980 г., № 885хп-Д80.
299. Белогородецкая Н. М., Шадский С. В., Полторацкий Г. М. Некоторые термодинамические свойства смешанного растворителя вода – изопропиловый спирт // 5-я Респ. конф. молодых ученых-химиков: тез. докл. Таллин : Б. и., 1983. С. 205.
300. Шульгина М. П., Харчук О. С., Янатьева О. К. О новых твердых фазах в системе хлорид калия – сульфат калия – вода // Изв. сектора физ.-хим. анализа АН СССР. 1955. Т. 26. С. 198–210.
301. Фиалков Я. А., Черногоренко В. Б. О гидрате хлористого калия // Докл. АН СССР. 1955. Т. 102, № 4. С. 759.
302. Larson R. G., Hunt H. Molecular forces and solvent power // J. Phys. Chem. 1939. Vol. 4, № 4. P. 417–423.
303. Баранов К. Н. О равновесии в тройных расслаивающихся системах с высаливанием // Журн. физ. химии. 1961. Т. 35, № 3. С. 548–557.
304. Смотров М. П., Черкасов Д. Г., Курский В. Ф., Ильин К. К. Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы нитрат лития – вода – ацетонитрил в интервале $-20 \dots 50^{\circ}\text{C}$ // Журн. неорг. химии. 2014. Т. 59, № 9. С. 1248–1258.

SUMMARY

Konstantin K. Il'in, Dmitry G. Cherkasov

Topology of the phase diagrams of the ternary systems a salt + two solvents with salting-in – salting-out

Methods for calculating and modeling phase diagrams are mainly used for gas-liquid systems and liquid systems with low-polarity components. Since the use of calculation methods for describing equilibria involving several liquid phases and a solid one in the presence of polar components is fraught with significant difficulties, the topological approach turns out to be especially useful and promising here. The topological transformation method is utilized to derive new types of the phase diagrams of ternary systems, as well as to draw schemes of their topological transformation with changes in the nature of components and state parameters. Such schemes, based on minimal information about the properties of the constituent subsystems, make it possible to predict the phase behavior of mixtures and effectively plan experiments in the study of real ternary systems. Analysis of topological transformation schemes is useful for improving computer programs for calculating and modeling the phase diagrams of systems.

Using the topological transformation method, we have developed twelve variants of the general scheme of topological transformation of the phase diagrams of ternary systems a salt + two solvents with temperature changes for cases when the constituent binary liquid system is characterized by UCST, LCST, a closed binodal curve or does not delaminate in the whole temperature range of its liquid state, and the salt has both the salting-in and salting-out effect.

The developed methodology for polythermal studies of the ternary systems a salt + two solvents with salting-in – salting-out makes it possible to shorten the experiment, to precisely determine the temperature of formation of the critical tie line of monotectic state (the delamination onset temperature in the system), to plot the phase state isotherms of systems at selected temperatures, and to reveal regularities of the topological transformation of phase diagrams. For the first time, schematic polytherms of phase states of component mixtures were plotted for various types of sections of the

composition triangle of the ternary salt + two solvent systems, including main types of binary liquid systems, in a wide temperature range (up to the salt melting point). It has been confirmed experimentally that the most general look are possessed by phase state polytherms over sections of the ternary systems including a binary liquid system with a closed binodal curve.

As a result of our polythermal study of phase equilibria and critical phenomena in thirty-five model ternary systems, fragments of seven variants of the general scheme of topological transformation of the phase diagrams of ternary salt+two solvents systems with salting-in – salting-out were confirmed (Fig. 3.8).

Our conclusion that any salt at any temperature cannot have only a salting-in effect has become an important result of our research. The salting-in properties of any salt turn into its salting-out ones when the composition of the mixed solvent changes and the temperature rises. It is obvious that the topological transformation of the phase diagram of a ternary system is influenced not only by temperature changes, but also by features of the interparticle interactions in the constituent binary liquid system. It has been confirmed that salts with large anions increase the LCST and can both increase and decrease the UCST of binary systems. It should be noted that salting-in properties in water-organic solutions are exhibited by those salts which include negatively hydrated anions with the largest radii.

The concept of negative ion hydration, which we have used, as a whole, successfully describes the salting-in effect of a number of salts in heterogeneous liquid mixtures. The use of this concept is a necessary, but still insufficient condition for predicting the salting-in properties of a particular salt in a particular water-organic mixture. The application of the concept of negative and positive hydration of ions to explain the phase behavior of ternary systems a salt + two solvents requires a detailed study of the solvation of ions in water-organic solutions in wide ranges of concentrations and temperatures.

Our studies have confirmed the conclusion that salts undergoing homoselective solvation in a binary liquid system have a salting-out effect and increase its UCST, and also have shown for the first time that such salts lower the LCST of a binary system. An increase in the radius of the cation (or anion) of a salt with the same charge and the common anion (or cation) leads not only to a weakened salting-out effect of the organic solvent from aqueous solutions at a given temperature, but also to an increase in the temperature of formation of the critical tie line of monotectic state of the ternary salt + two solvents systems, where the binary liquid system delaminates with an LCST or remains homogeneous

in the whole temperature range of its liquid state, showing a tendency to delamination with an LCST. It is thus possible to control the delamination phenomenon by changing the temperature-concentration boundaries of the delamination region when suitable salts (salting-in or salting-out agents) are introduced into a binary liquid system.

An important practical result of our work is the conclusion that the proposed general scheme of topological transformation makes it possible to predict the phase behavior of real ternary salt + two solvents systems with salting-in – salting-out with temperature changes, based only on the estimation of the solubility and component interactions in the constituent binary systems.

All comments and suggestions on the book should be addressed at: ilinkk@sgu.ru

Konstantin K. Il'in, Dmitry G. Cherkasov

Topology of the phase diagrams of the ternary systems a salt + two solvents with salting-in – salting-out. / K. K. Il'in, D. G. Cherkasov. – Saratov : Saratov University Press, 2020. – 212 p.

ISBN 978-5-292-04666-0 (print)

ISBN 978-5-292-04667-7 (online)

The monograph discusses aspects of modern theories of salting-in and salting-out, the analytical and topological approaches to the study and description of phase diagrams. The authors describe their methodology of polythermal studies and their general scheme of topological transformation of the phase diagrams of the ternary systems a salt + two solvents with salting-in – salting-out when changing the nature of the components and temperature. An extensive experimental material is presented, whose analysis has confirmed various variants of the scheme and regularities of topological transformation of the phase diagrams of ternary systems of this type. The results of the work can be used to predict the phase behavior of many systems used in practice, when carrying out various chemical-technological processes, namely: extraction, salting-out of organic solvents from aqueous solutions, and extractive salt crystallization.

The book is intended for a wide range of specialists working in the field of the physical chemistry of solutions, physicochemical analysis, the theory of phase equilibria and critical phenomena, salting-in–salting-out, and liquid extraction, as well as for bachelors, undergraduates, graduate students, doctoral students, university professors.

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Konstantin K. Il'in is Doctor of Chemistry, Professor of the Chair of General and Inorganic Chemistry, Saratov State University. He is Honorary Worker of Higher Professional Education of the Russian Federation, member of the Physicochemical Analysis section of the Scientific Council for Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences. His research interests are the topology of the phase diagrams of ternary and quaternary systems with equilibria of condensed phases in critical and non-critical states, liquid extraction, salting-out. He authored over 210 scientific papers and 10 teaching aids.

Dmitry G. Cherkasov is Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Head of the Chair of General and Inorganic Chemistry, Saratov State University. He is a reviewer of a number of Russian and international scientific journals. His research interests are the topology of the phase diagrams of ternary and quaternary condensed systems, salting-in – salting-out, extractive crystallization of salts. He authored over 140 scientific papers and 3 teaching aids.

Научное издание

**Ильин Константин Кузьмич,
Черкасов Дмитрий Геннадиевич**

**ТОПОЛОГИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ
ТРОЙНЫХ СИСТЕМ
СОЛЬ – ДВА РАСТВОРИТЕЛЯ
С ВСАЛИВАНИЕМ – ВЫСАЛИВАНИЕМ**

Редактор *Е. А. Митенёва*
Технический редактор *Т. А. Трубникова*
Корректор *Т. К. Певная*
Оригинал-макет подготовил *И. А. Каргин*

Подписано к использованию 08.12.2020. Формат $60 \times 84^{1/16}$.
Усл. печ. л. 12.32 (13.25). Объем данных 52 Мб.

Издательство Саратовского университета.
410012, Саратов, Астраханская, 83.



Ильин Константин Кузьмич – доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. Почетный работник высшего профессионального образования РФ, член секции физико-химического анализа научного совета по неорганической химии РАН. Научные интересы: топология фазовых диаграмм трех- и четырехкомпонентных систем с равновесиями конденсированных фаз в критических и некритических состояниях, жидкостная экстракция, высаливание. Автор более чем 210 научных работ, 10 учебно-методических пособий.



Черкасов Дмитрий Геннадиевич – доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой общей и неорганической химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. Рецензент ряда российских и международных научных журналов. Научные интересы: топология фазовых диаграмм трех- и четырехкомпонентных конденсированных систем, всаливание – высаливание, экстрактивная кристаллизация солей. Автор более чем 140 научных работ, 3 учебно-методических пособий.



ИЗДАТЕЛЬСТВО
САРАТОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА