

*На правах рукописи*



**ЧЕРКАСОВ Дмитрий Геннадиевич**

**ТОПОЛОГИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ  
ТРЕХ- И ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ  
СИСТЕМ С ВСАЛИВАНИЕМ–ВЫСАЛИВАНИЕМ**

**02.00.04 – физическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
**диссертации на соискание ученой степени**  
**доктора химических наук**

**Саратов – 2013**

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии Института химии  
ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского»

Научный консультант: **Ильин Константин Кузьмич**,  
доктор химических наук, профессор,  
ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный  
университет имени Н.Г.Чернышевского»,  
профессор кафедры общей и неорганической химии

Официальные оппоненты: **Данилов Вячеслав Петрович**,  
доктор химических наук, профессор,  
ФГБУН «Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова РАН» (г.Москва),  
зав. лаборатории химии и технологии  
природных солей

**Гаркушин Иван Кириллович**,  
заслуженный деятель науки РФ,  
доктор химических наук, профессор,  
ФГБОУ ВПО «Самарский государственный  
технический университет»,  
зав. кафедрой общей и неорганической химии

**Демахин Анатолий Григорьевич**,  
доктор химических наук, профессор,  
ФБУ «Государственный научно-исследовательский  
институт промышленной экологии» (г.Саратов),  
главный научный сотрудник

Ведущая организация: **ФГБОУ ВПО «Пермский государственный  
национальный исследовательский университет»  
(г. Пермь)**

Защита диссертации состоится «21» июня 2013 г. в 14.00 часов на заседании  
совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на  
соискание ученой степени доктора наук Д 212.243.07 на базе ФГБОУ ВПО  
«Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» по  
адресу: 410012, Саратов, ул.Астраханская, 83, корпус 1, Институт химии СГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке  
имени В.А. Артисевич Саратовского государственного университета имени  
Н.Г. Чернышевского

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор химических наук, доцент

Т.Ю.Русанова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Фазовая диаграмма системы является не только методом изображения и обобщения экспериментальных данных, но и самостоятельным инструментом исследования фазовых состояний. Выбор оптимальных условий для проведения процессов экстрактивной кристаллизации, жидкостной экстракции и синтеза новых соединений, поиск электролитных композиций для химических источников тока, нахождение смесей с наилучшими растворяющими свойствами осуществляются путем анализа фазовой диаграммы многокомпонентной системы. Однако экспериментальное изучение таких 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, то топологический подход здесь оказывается особенно полезным и перспективным. Метод топологической трансформации применяется для вывода новых типов фазовых диаграмм многокомпонентных систем, а также для разработки схем их топологической трансформации. Такие схемы на основе минимальной информации о свойствах входящих подсистем позволяют прогнозировать фазовое поведение смесей и эффективно планировать эксперимент для исследования реальных многокомпонентных систем. Анализ схем топологической трансформации полезен для совершенствования компьютерных программ расчета и моделирования фазовых диаграмм систем.

Вопросам всаливания–высаливания посвящены работы известных ученых: Скрейнемакера, Тиммерманса, МакДевита, Мерцлина, Никурашиной, Сергеевой, Соловкина. Известные типы изотермических фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель, полученные путем обобщения экспериментальных данных, в большинстве своем касались только высаливающего действия солей. Ильиным (2000г.) разработана обобщенная схема топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель с высаливанием при изменении температуры и постоянном давлении для случаев, когда жидкостная подсистема характеризуется расслаиванием с ВКТР, НКТР или не расслаивается во всем температурном интервале своего жидкого состояния. По мнению многих исследователей наиболее типичной для двойных расслаивающихся систем является замкнутая форма бинодальной кривой. Поэтому топологическая трансформация фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель, включающих двойную жидкостную систему с замкнутой областью расслоения, с изменением температуры должна иметь наиболее общие черты и закономерности. Отметим, что тройные системы соль–бинарный растворитель с всаливанием–высаливанием, включающие такие двойные жидкостные системы, и тем более, топологическая трансформация их фазовых диаграмм с температурой почти не исследованы.

В настоящее время в производственную практику внедряются нетрадиционные тройные экстракционные жидкостные системы с замкнутой областью расслоения. Введение в них солей, оказывающих всаливающее или высаливающее действие, позволяет управлять температурно-концентрационным интервалом существования области расслоения и, тем самым, оптимизировать технологический процесс. Однако исследование фазовых диаграмм образующихся четверных систем соль–три растворителя и их

топологической трансформации с изменением температуры практически не предпринималось.

Кроме того, при изучении тройных и четверных систем указанных типов мало внимания уделялось исследованию изменения расположения и формы геометрических образов критических равновесий (критические точки, линии, поверхности) с температурой.

Таким образом, вопросы топологии и разработки схем топологической трансформации фазовых диаграмм трех- и четырехкомпонентных конденсированных систем с всаливанием–высаливанием при изменении температуры, являющиеся предметом настоящей работы, вызывают большой теоретический и практический интерес. Актуальность таких исследований определяется широкими возможностями указанных схем для систематизации, описания и предсказания фазового поведения большого круга используемых на практике тройных и четверных систем.

Диссертационная работа является составной частью систематических госбюджетных исследований, проводимых на кафедре общей и неорганической химии Саратовского государственного университета по теме: *“Физико-химические исследования молекулярных, супрамолекулярных систем и создание новых материалов с заданными свойствами”* (№ государственной регистрации 0120.0603509). Кроме того, работа была поддержана грантом РФФИ «Топология фазовых диаграмм четырехкомпонентных расслаивающихся систем с равновесиями конденсированных фаз в критических и некритических состояниях» (03-03-33128) (2003-2005 г.г.).

**Цель работы.** Разработка схем топологической трансформации фазовых диаграмм трех- и четырехкомпонентных конденсированных систем с всаливанием–высаливанием и выявление закономерностей их фазового поведения с изменением температуры при постоянном давлении.

**Задачи исследования:**

1) применить положения метода топологической трансформации и теории всаливания–высаливания для вывода общей схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем соль–бинарный растворитель, включающих основные типы двойных жидкостных систем (с ВКТР, НКТР, замкнутой бинодальной кривой, нераслаивающиеся во всем температурном интервале своего жидкого состояния), при изменении температуры;

2) разработать методологию исследования визуально-политермическим методом тройных систем соль–бинарный растворитель и четверных систем соль–три растворителя с всаливанием–высаливанием;

3) провести анализ топологической структуры исследованных политерм фазовых состояний и построенных изотермических фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель с всаливанием–высаливанием в зависимости от природы компонентов и температуры для подтверждения предложенной схемы;

4) выявить зависимость температуры образования критической ноды монотектического состояния и эффекта высаливания от природы катиона и аниона соли, а также высаливающего действия соли от температуры; оценить возможность перехода всаливающего действия любой соли в высаливающее при увеличении ее концентрации и повышении температуры в тройных системах соль–бинарный растворитель;

5) выявить закономерности фазового поведения тройных жидкостных систем с замкнутой бинодальной кривой при изменении температуры, разработать методику точного определения координат экстремальных точек на поверхности объема расслоения, соответствующих смесям с максимальной температурой существования двухжидкофазного состояния и максимальной критической температурой, и определить их в исследуемых тройных системах;

6) применить основные положения метода топологической трансформации и теории всаливания–высаливания для вывода новых типов изотермических фазовых диаграмм четверных систем соль–три растворителя, включающих тройные жидкостные системы с замкнутой областью расслоения или с одним бинарным расслоением; разработать схему их топологической трансформации с изменением температуры;

7) проанализировать топологическую структуру политерм и изотерм фазовых состояний в разрезах тетраэдра состава ряда модельных четверных расслаивающихся систем соль–три растворителя и подтвердить выведенные новые типы изотермических фазовых диаграмм, а также различные варианты (с всаливанием и высаливанием) разработанной схемы их топологической трансформации;

8) установить топологические признаки для прогнозирования фазового поведения расслаивающихся тройных систем соль–бинарный растворитель и четверных систем соль–три растворителя указанных типов в зависимости от природы соли и температуры.

#### **Научная новизна работы.**

Выявлены закономерности и разработана общая схема топологической трансформации фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем соль–бинарный растворитель с всаливанием–высаливанием при изменении температуры и постоянном давлении для случаев, когда составляющая двойная жидкостная система характеризуется ВКТР, НКТР, замкнутой бинодальной кривой или не расслаивается во всем температурном интервале своего жидкого состояния.

Установлено, что соль при любых температурах не может обладать только всаливающим действием. Соли с отрицательно гидратированными ионами оказывают всаливающее действие на двух- и трехкомпонентные водно-органические смеси только при относительно низких температурах. С повышением температуры и концентрации соли происходит потеря ее всаливающих свойств и переход к высаливающим. Выявлено, что при постоянной температуре всаливающее действие соли может перейти в высаливающее при повышении концентрации соли и органического растворителя в водно-органическом растворе.

Найдено, что с увеличением радиуса катиона (или аниона) соли при одинаковых заряде и анионе (или катионе) температура образования критической ноды монотектического равновесия в тройных системах соль–бинарный растворитель повышается. Установлено, что чем выше молярная масса амина, тем в меньшей степени одна и та же соль (нитрат калия) понижает НКТР двойной системы вода–амин (диэтиламин, метилдиэтиламин, триэтиламин).

Рассчитаны коэффициенты распределения органического растворителя между водной и органической фазами монотектического состояния при различных температурах в двадцати трех тройных системах соль–бинарный растворитель. Обнаружено, что эффект высаливания органического растворителя из водных растворов усиливается с повышением температуры и уменьшением радиуса катиона (или аниона) соли при одинаковых заряде и анионе (или катионе).

Экспериментально подтвержден предложенный Скрейнемакерсом способ образования монотектического состояния в тройных системах, который заключается в пересечении бинодальной кривой и линии растворимости соли на стороне треугольника состава.

Предложена методика точного определения составов смесей, отвечающих максимальным температурам существования двух жидких фаз и критических растворов в тройных жидкостных системах с замкнутой бинодальной кривой. Применение этой методики позволило установить, что в температурно-концентрационной призме тройных

систем этого типа объем двух жидких фаз исчезает при повышении температуры через некритическую точку.

С использованием модификации метода топологической трансформации выведены и подтверждены экспериментально 12 новых типов изотермических фазовых диаграмм четверных систем соль–три растворителя, включающих тройную жидкостную систему с замкнутой областью расслаивания.

Выявлены закономерности и разработана схема топологической трансформации фазовых диаграмм четверных систем соль–три растворителя с всаливанием–высаливанием, включающих тройную жидкостную систему с замкнутой областью расслаивания или с одним бинарным расслоением, при изменении температуры и постоянном давлении.

Установлено, что в четверных системах соль–три растворителя объемы двух монотектических состояний могут вступать в контакт по критическим нодам внутри тетраэдра состава при изменении температуры.

Разработана методология исследования визуально-политермическим методом фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель, для случаев, когда составляющая двойная жидкостная система характеризуется ВКТР, НКТР, замкнутой бинодальной кривой или не расслаивается во всем температурном интервале своего жидкого состояния, а также фазовых диаграмм четверных систем соль–три растворителя, включающих тройную расслаивающуюся жидкостную систему.

Построена полная фазовая диаграмма двойной системы формиат калия–вода в интервале температур  $-70-170^{\circ}\text{C}$ . Впервые выделен и идентифицирован кристаллогидрат этой соли состава  $\text{KHCOO}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ .

Получены новые данные по растворимости, фазовым равновесиям и критическим явлениям в 27 тройных и 3 четверных (10 разрезов) системах при  $25^{\circ}\text{C}$  и в широком интервале температур, причем, 20 тройных и все четверные системы исследованы впервые.

#### **Практическая значимость.**

Выявленные закономерности и экспериментально подтвержденные схемы топологической трансформации фазовых диаграмм расслаивающихся тройных систем соль–бинарный растворитель и четверных систем соль–три растворителя с всаливанием–высаливанием позволяют: прогнозировать фазовое поведение используемых на практике систем при изменении температуры; моделировать из изученных двойных и тройных систем, соответственно, новые тройные и четверные системы с заранее заданными набором и последовательностью осуществления фазовых равновесий; проводить планирование эксперимента и оптимизировать процесс исследования. Предложенная методология изучения фазовых равновесий визуально-политермическим методом позволяет значительно сократить временные и материальные затраты для исследования и построения фазовых диаграмм систем.

Полученные результаты изучения фазовых равновесий и критических явлений в тройных и четверных системах в широком интервале температур обладают высокой точностью и достоверностью и могут быть использованы в качестве справочного материала для проведения различных химико-технологических процессов (разделение смесей жидких компонентов, выделение чистых солей из водных растворов, уменьшение и увеличение взаимной растворимости компонентов двойных и тройных жидкостных систем). Рекомендовано использовать формиат калия для извлечения н-бутоксигэтанол из разбавленных водных растворов. На основе анализа фазовой диаграммы двойной системы формиат калия–вода предложены составы смесей, обладающих наилучшими

противогололедными свойствами. Результаты исследования двух тройных систем внесены в базу физико-химических данных CODATA.

Материалы диссертации используются в учебном процессе при чтении специальных курсов лекций «Физико-химический анализ в химической экспертизе», «Физико-химический анализ многокомпонентных систем», «Гетерогенные равновесия в солевых системах» в Институте химии Саратовского госуниверситета, а также в Пермском государственном и Самарском государственном техническом университетах. Результаты диссертационной работы представляют интерес для специалистов, работающих в области физической химии гетерогенных равновесий и растворов, теории фазовых переходов и критических явлений, жидкостной экстракции, всаливания и высаливания.

#### **Основные положения, выносимые на защиту.**

1. Закономерности и схема топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель с всаливанием–высаливанием, включающих основные типы двойных жидкостных систем, при изменении температуры и постоянном давлении.
2. Закономерности и схема топологической трансформации фазовых диаграмм четверных систем соль–три растворителя с всаливанием–высаливанием, включающих тройные жидкостные расслаивающиеся системы.
3. Результаты изучения влияния природы катиона и аниона соли на температуру образования критической ноды монотектического состояния в тройных системах соль–бинарный растворитель.
4. Анализ зависимости эффектов всаливания и высаливания органического растворителя в водных растворах от температуры и природы катиона или аниона соли на основе результатов политермического исследования фазовых диаграмм различных тройных систем соль–бинарный растворитель.
5. Закономерности топологической трансформации объема расслоения и линии критических точек с изменением температуры в тройных жидкостных системах с замкнутой областью расслоения. Методика точного определения координат экстремальных точек на поверхности объема расслоения, соответствующих смесям с максимальной температурой существования двухжидкофазного состояния и максимальной критической температурой, в тройных системах указанного типа.
6. Анализ результатов исследования зависимости эффектов всаливания и высаливания от температуры и природы аниона соли в четверных системах соль–три растворителя.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались, обсуждались или были представлены на: III Российской конференции «Химия и применение неводных растворов» (Иваново, Россия, 1993); VI и XI Международных конференциях «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Иваново, Россия, 1995; 2011); 7th International Symposium on Solubility Phenomena (Leoben, Austria, 1996); Международной конференции «Физико-химический анализ жидкофазных систем» (Саратов, Россия, 2003); XV, XVI, XVII, XVIII International Conferences on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT) (Moscow, Russia, 2005; Suzdal, Russia, 2007; Kazan, Russia, 2009; Samara, Russia, 2011); III Международной конференции «Экстракция органических соединений» (Воронеж, Россия, 2005); IV и V Всероссийских конференциях «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН–2008)» (Воронеж, Россия, 2008; 2010); XVI международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2009» (Москва, Россия, 2009); IX Международном Курнаковском совещании по физико-химическому анализу (Пермь, Россия, 2010); VIII Всероссийской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 2011); VI Конференции

молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Иваново, Россия, 2011).

**Публикации.** Основное содержание диссертации отражено в 62 работах. Список публикаций включает 35 статей, из них 27 в рекомендованных ВАК изданиях, и тезисы 27 докладов.

**Личный вклад соискателя.** Теоретические разработки, представленные в диссертации, получены автором лично. Ему принадлежит также инициатива в постановке большинства экспериментальных исследований, определяющая роль в обработке и интерпретации результатов, что нашло отражение в соответствующих публикациях. Для иллюстрации и аргументации развитых автором положений в диссертации используются результаты, полученные и опубликованные совместно с К.К.Ильиным, С.И.Синегубовой, В.Ф.Курским, С.А.Якушевым, З.В.Чепуриной, а также результаты кандидатской диссертационной работы М.П.Смотрова, выполненной под руководством автора. Автор выражает искреннюю признательность своему учителю – профессору К.К.Ильину и глубокую благодарность коллегам за помощь в работе.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, семи глав, выводов и списка литературы из 451 наименования. Работа изложена на 413 страницах машинописного текста, содержит 165 рисунков и 9 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, отражены научная новизна и практическая значимость работы, приведены положения, выносимые на защиту, сведения по апробации, объему и структуре диссертации.

**Первая глава** диссертационной работы посвящена критическому обзору литературы и состоит из двух разделов. В *первом разделе* рассмотрены аналитический и топологический подходы к изучению и описанию фазовых диаграмм многокомпонентных систем, основы которых заложены работами Гиббса. Его исследования были продолжены Вант-Гоффом и Ван-дер-Ваальсом, которые считаются основоположниками аналитического метода построения и изучения фазовых диаграмм. В XX веке этот метод был выведен на новый качественный уровень благодаря усилиям известных ученых (Пригожина, Ландау, Вильсона, Праузница, Питцера, Сторонкина, Смирновой, Морачевского) и достижениям компьютерных наук. Проведен краткий обзор важнейших методов расчета фазовых диаграмм (CALPHAD, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC, UNIWAALS и др.), обозначены границы их применимости. Наибольших успехов расчетные методы достигли при описании фазовых диаграмм с равновесиями газ–жидкость и жидкость–жидкость, а также в некоторых случаях для равновесий с твердой фазой. Эти методы часто базируются на экспериментальных результатах (базах данных), в том числе, на данных по растворимости. Введение солей в водно-органические смеси приводит к необходимости учета процессов сольватации, всаливания–высаливания, возможности возникновения двухжидкофазного и монотектического состояний, а это, в свою очередь, значительно усложняет математическую модель таких систем. Методы расчета фазовых диаграмм расслаивающихся тройных систем соль–бинарный растворитель и, тем более, четверных систем соль–три растворителя во всей области концентраций компонентов до сих пор не разработаны.

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 многофазных многокомпонентных систем. Серьезное развитие этого метода положено трудами российского ученого Курнакова, а также его предшественников и современников (Ломоносова, Лавуазье, Ловица, Менделеева, Алексеева, Коновалова, Шредера). Рассмотрены основные положения метода



топологической трансформации, описанного Валяшко, и показана актуальность его использования для вывода новых типов фазовых диаграмм. Для решения ряда практических задач (нахождение составов электролитных композиций, оптимальных условий для проведения экстракции, экстрактивной кристаллизации и синтеза новых соединений) необходимо объяснять и прогнозировать фазовое поведение многокомпонентных смесей в широком интервале параметров состояния. Здесь неоценимую помощь оказывают схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных и четверных систем различных типов с изменением температуры (при постоянном давлении). Такие схемы представляют собой последовательный набор диаграмм изотермических разрезов, соответственно, трех- и четырехмерной температурно-концентрационной призмы системы при температурах, отвечающих их различным топологическим типам. Схемы разработаны для некоторых тройных и четверных систем, однако не охватывают всего многообразия их типов. Ильин внес наибольший вклад в развитие метода топологической трансформации для вывода схем фазовых диаграмм четверных расслаивающихся систем с равновесиями конденсированных фаз. Выявленные им закономерности можно использовать для вывода новых схем четверных систем указанного типов, в частности, с солями–всаливателями.

Во *втором разделе* главы рассмотрены типы двойных и тройных жидкостных расслаивающихся систем. Особое внимание уделено фазовым диаграммам тройных систем с замкнутой областью расслоения, причинам ее возникновения. Отмечена недостаточная изученность диаграмм этих систем и отсутствие методики точного определения координат верхней или нижней трехкомпонентной критической точки.

Приведен обзор по теоретическим аспектам явлений всаливания–высаливания в тройных системах соль–бинарный растворитель и четверных системах соль–три растворителя. Эти явления обсуждаются с привлечением концепции о гомо- и гетероселективной сольватации ионов, представлений об их положительной и отрицательной гидратации. С увеличением радиуса катиона или аниона соли происходит переход от положительной к отрицательной его гидратации и нарастание всаливающих свойств соли. Крестов отметил, что температура является мощным фактором воздействия на гидратируемость ионов в водных и водно-органических растворах и ввел понятие о критической температуре сольватации. Хотя явление высаливания изучают более ста лет, влиянию солей–всаливателей на фазовое поведение водно-органических смесей в широком интервале температур и их критические температуры растворения посвящено ограниченное число исследований. Если работы, посвященные обсуждению всаливающих–высаливающих свойств солей в тройных системах соль–бинарный растворитель являются единичными, то для четверных систем соль–три растворителя они не обнаружены вовсе. Поэтому на основе литературных данных не представляется возможным проследить топологическую трансформацию фазовых диаграмм систем указанных типов с всаливанием–высаливанием и выявить закономерности этой трансформации с изменением температуры.

Для исследования нами были выбраны системы следующих типов:

1) тройные системы соль–бинарный растворитель с всаливанием–высаливанием, так как топологическая трансформация их фазовых диаграмм с изменением температуры изучена недостаточно, а эти системы часто используются при проведении различных химико-технологических процессов;

2) тройные жидкостные системы с одним бинарным расслоением, а также с замкнутой бинальной кривой; фазовое поведение последних с изменением температуры мало исследовано, а они находят применение как экстракционные системы и, кроме того, являются составляющими в изучаемых нами четверных системах соль–три растворителя;

3) четверные системы соль–три растворителя с всаливанием–высаливанием, включающие тройные жидкостные системы с одним бинарным расслоением или замкнутой бинальной кривой; топологическая трансформация фазовых диаграмм систем последнего типа с изменением температуры не исследована вообще, а интерес к таким четверным

системам обусловлен возможностью их использования в качестве перспективных экстракционных систем.

В конце главы сформулированы цель и основные задачи диссертационной работы.

**Вторая глава** состоит из двух разделов. В *первом разделе* проведен обзор предложенных ранее схем топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель с всаливанием и высаливанием. На основе метода топологической трансформации путем обобщения и анализа известных типов фазовых диаграмм указанных тройных систем нами разработана общая схема их топологической трансформации. Приведенная схема описывает топологическую трансформацию фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель с всаливанием–высаливанием при изменении температуры для случаев, когда составляющая двойная жидкостная система характеризуется НКТР, ВКТР, замкнутой бинодальной кривой или не расслаивается во всем температурном интервале своего жидкого состояния (рис. 1). Схема включает двадцать две изотермических фазовых диаграммы и характеризует фазовое поведение тройных систем при отсутствии кристаллосольватов в составляющих двойных системах соль–растворитель. При выводе этой схемы учитывалось различие во всаливающей–высаливающей способности разных солей и ее изменение с повышением температуры. На представленной схеме (рис. 1) нами обозначены различные варианты топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем с всаливанием–высаливанием. Стрелки на схеме показывают разрешенные направления топологической трансформации диаграмм таких систем. Схема включает тринадцать вариантов.

**Топологическая трансформация фазовых диаграмм тройных систем с повышением температуры для случая, когда соль обладает только высаливающим действием, описывается следующими последовательностями изотерм:**

вариант 1: 5–6–7–6'–5'''–6'–7–8–9–10, если двойная жидкостная подсистема имеет замкнутую область расслоения;

вариант 2: 5'''–6'–7–8–9–10, если двойная жидкостная подсистема характеризуется наличием ВКТР, соль – сильный высаливатель;

вариант 3: 5'''–6'–7–6–5–6–7–8–9–10, если двойная жидкостная подсистема характеризуется наличием ВКТР, соль–слабый высаливатель;

вариант 4: 5–6–7–6'–5'''–8'–9'–10', если двойная жидкостная подсистема характеризуется наличием НКТР;

вариант 5: 5–6–7–8–9–10, если двойная жидкостная подсистема гомогенна во всем температурном интервале своего жидкого состояния;

**Топологическая трансформация фазовых диаграмм тройных систем с повышением температуры для случая, когда соль обладает всаливающим–высаливающим действием, описывается такими последовательностями изотерм:**

вариант 6: 1–2–3–3'–3'''–4''–5''–5'''–6'–7–8–9–10, если двойная жидкостная подсистема имеет замкнутую область расслоения;

вариант 7: 1–2–3–4'–5'–5'''–6'–7–8–9–10, если двойная жидкостная подсистема имеет замкнутую область расслоения;

вариант 8: 1–2–3–4–5–6–7–8–9–10, если двойная жидкостная подсистема имеет замкнутую область расслоения;

вариант 9: 3–4–5–6–7–8–9–10, если двойная жидкостная подсистема характеризуется наличием ВКТР;

вариант 10: 3–3'–3''–3'''–4''–5''–5'''–6'–7–8–9–10, если двойная жидкостная подсистема характеризуется наличием ВКТР;

вариант 11: 1–2–3–3'–3''–4''–5''–5'''–8'–9'–10', если двойная жидкостная подсистема характеризуется наличием НКТР;

вариант 12: 1–2–3–4'–5'–5''–5'''–8'–9'–10', если двойная жидкостная подсистема характеризуется наличием НКТР;

вариант 13: 5–6–7–8–9–10, если двойная жидкостная подсистема гомогенна во всем температурном интервале своего жидкого состояния.

В случае вариантов 6–12 предложенной схемы (рис.1) соль S обладает всаливающим–высаливающим действием в смесях компонентов  $L_1$  и  $L_2$ . Для тройных систем с солями этого типа в зависимости от их всаливающей способности, растворимости, температурных коэффициентов растворимости, а также силы межмолекулярных взаимодействий в двойной жидкостной системе  $L_1$  и  $L_2$ , на фазовой диаграмме в области жидкофазных равновесий возможно разнообразие вариантов топологической трансформации с изменением температуры. Поэтому в данном случае схема включает большее число вариантов, чем в случае с солями–высаливателями. Когда двойная жидкостная система гомогенна (вариант 13, рис.1), эффект всаливания не отражается появлением или исчезновением каких-либо фазовых полей на диаграмме. С повышением температуры всаливающее действие соли сменяется высаливающим, поэтому топологическая трансформация фазовой диаграммы такой тройной системы описывается той же самой последовательностью изотерм, что и в варианте 5 с солями–высаливателями.

Во *втором разделе* рассматриваются известные типы изотермических фазовых диаграмм четверных расслаивающихся систем соль–три растворителя с образованием монотектического состояния. Отмечается, что изотермические фазовые диаграммы и схемы их топологической трансформации при изменении температуры для четверных систем соль–три растворителя, включающих тройные жидкостные системы с замкнутой областью расслоения, не разработаны и закономерности их трансформации не выявлены. Используя метод топологической трансформации фазовых диаграмм, нами выведена схема топологической трансформации фазовых диаграмм четырехкомпонентных систем соль–три растворителя с всаливанием–высаливанием, включающих тройные жидкостные системы с замкнутой областью расслаивания или с одним бинарным расслоением при изменении температуры (рис.2). Компоненты  $L_1$ ,  $L_2$  и  $L_3$  находятся в жидком, а компонент S (соль) в твердом состоянии и не образует кристаллосольватов во всем температурном интервале. Схема содержит двадцать три изотермических фазовых диаграммы и включает три варианта.

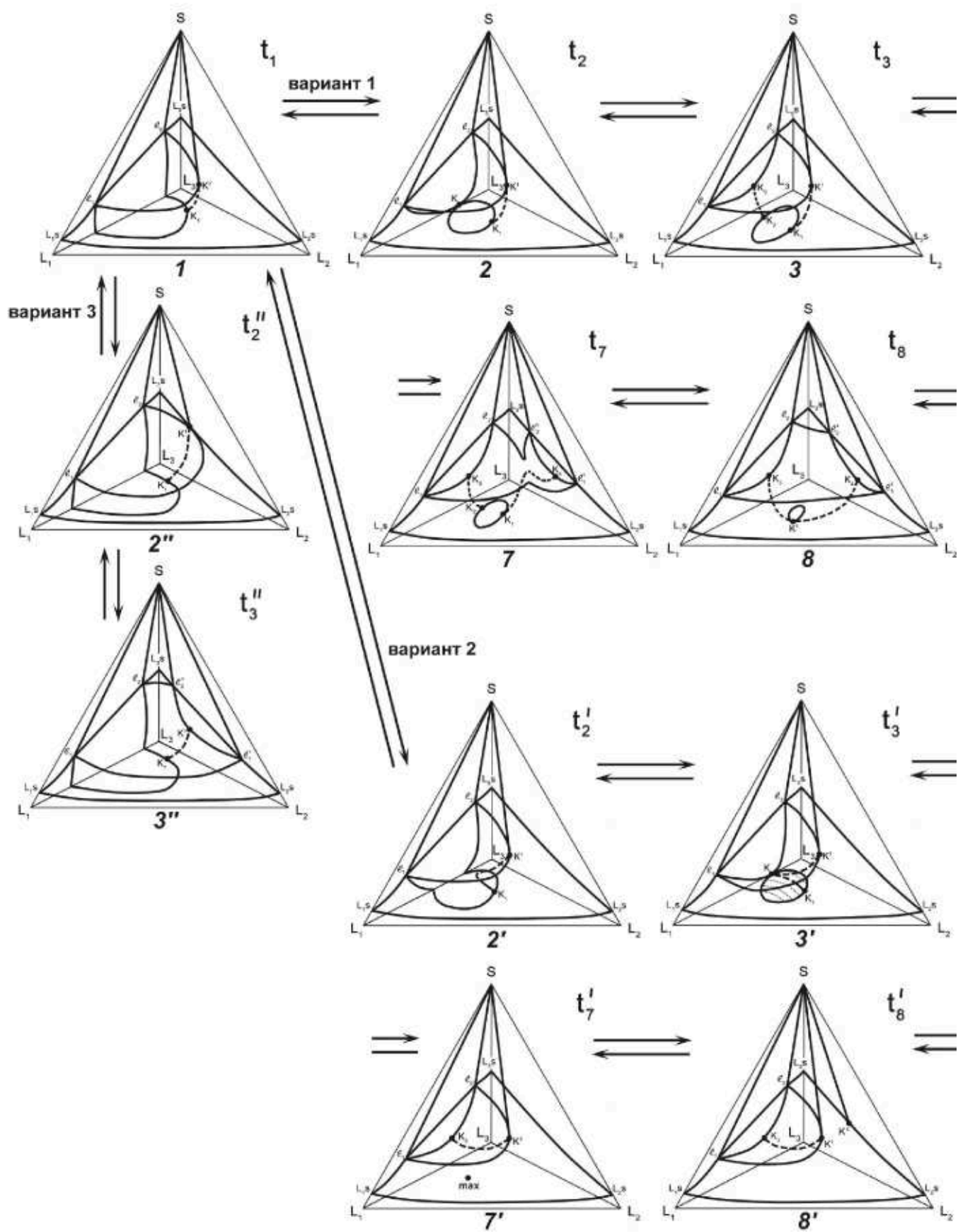
Варианты 1 и 2 содержат, соответственно, последовательности из одиннадцати (1–2–3–4–5–6–7–8–9–10–11) и двенадцати (1–2'–3'–4'–5'–6'–7'–8'–9'–10'–11'–11) изотермических диаграмм и разработаны для случая, когда составляющая тройная жидкостная система  $L_1L_2L_3$  характеризуется замкнутой областью расслоения в некотором интервале температур (по стрелкам «вариант 1» и «вариант 2» на рис. 2). В варианте 1 соль S обладает только высаливающим действием, а в варианте 2 – как всаливающим, так и высаливающим действием на жидкие двух- и трехкомпонентные смеси. Вариант 3 предложенной схемы включает три изотермы фазовых состояний (1–2''–3'') для четверной системы  $SL_1L_2L_3$  с входящей тройной жидкостной системой  $L_1L_2L_3$ , характеризующейся одним бинарным расслоением в широком интервале температур, и солью S, обладающей только высаливающим действием на жидкие двух- и трехкомпонентные смеси (по стрелке «вариант 3» на рис.2).

Предложенные схемы (рис. 1, 2) открывают возможность обобщения и систематизации информации по фазовым равновесиям в системах указанных типов. С другой стороны, эти схемы облегчают труд экспериментатора, которому заранее становятся известны возможные комбинации фазовых состояний в исследуемой системе с изменением температуры.

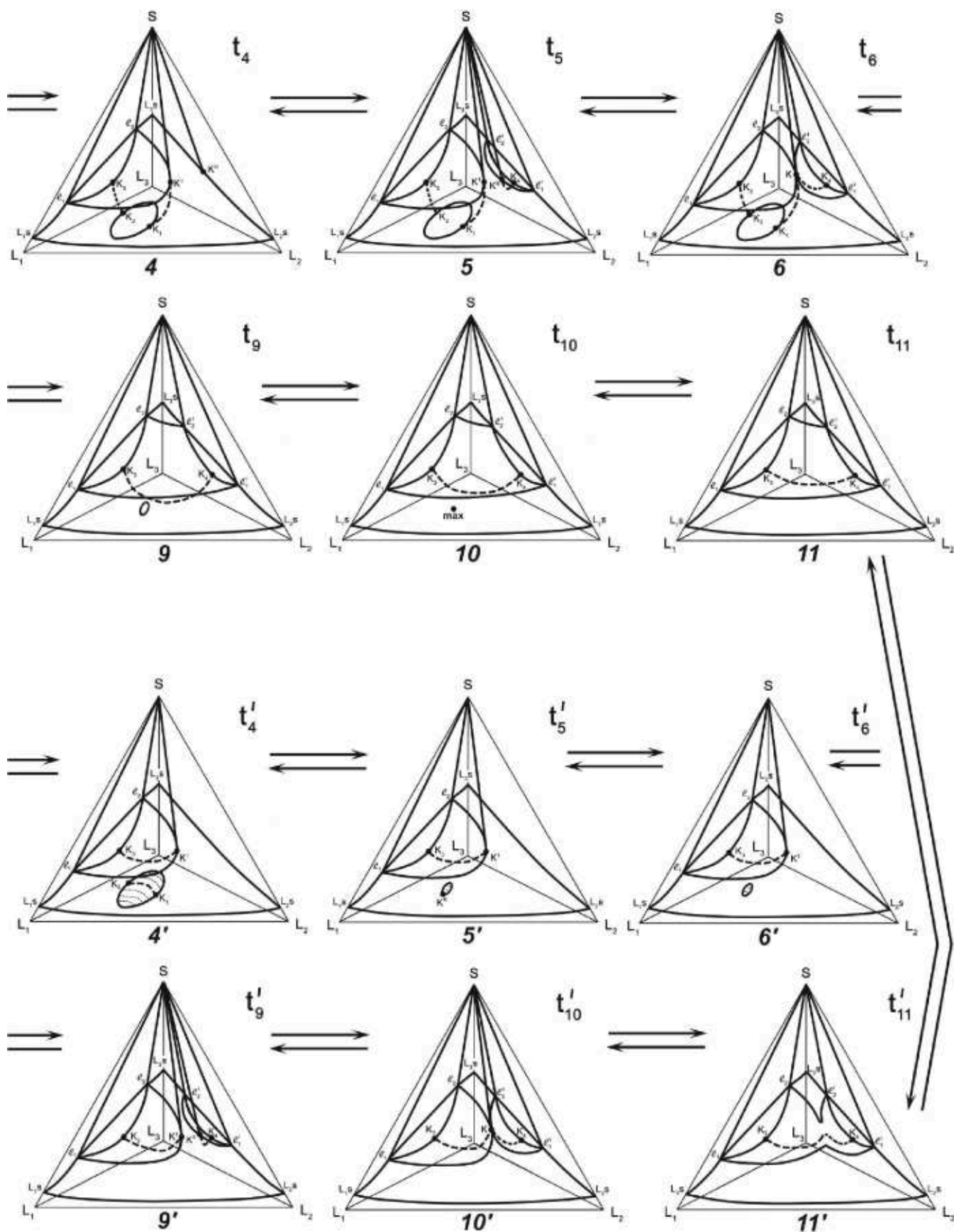
В **третьей главе** описываются объекты и методы исследования, использованные при выполнении экспериментальной части работы.







**Рис.2.** Схема топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль –



три растворителя  $SL_1L_2L_3$  с всаливанием–высаливанием при изменении температуры.

Препараты растворителей и солей тщательно очищали, осушали по известным методикам и идентифицировали по ряду физико-химических свойств. Изучение фазовых равновесий и определение составов равновесных фаз проводили методом изотермического титрования, изотермическим методом сечений и визуально-политермическим методом. Твердые фазы идентифицировали методом рентгенофазового анализа, их составы подтверждали термогравиметрическим анализом. Критерием установления равновесия в системах служила воспроизводимость результатов измерения температур фазовых переходов, а в случае равновесия двух жидких – построение корреляционных кривых (кривых соответствия).

Разработана и описана методология исследования визуально-политермическим методом фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель и четверных систем соль–три растворителя с всаливанием–высаливанием. Обоснован выбор оптимальных сечений на треугольниках состава тройных систем или разрезов тетраэдра состава четверных систем. Выведены схематические политермы фазовых состояний для сечений различных видов тройных систем соль–бинарный растворитель, включающих основные типы двойных жидкостных систем, в широком интервале температур (вплоть до температуры плавления соли). Показано, что наиболее общий вид имеют политермы фазовых состояний тройных систем соль–бинарный растворитель, включающих двойную жидкостную систему с замкнутой бинодальной кривой. Разработанная методология позволила существенно уменьшить временные и материальные затраты при политермическом исследовании фазовых диаграмм указанных тройных и четверных систем путем прогнозирования результатов и оптимизации экспериментальной работы.

Используя экспериментально полученные политермы и критические кривые, методом графической интерполяции определяли составы смесей, отвечающие точкам фазовых переходов при выбранных температурах, и строили изотермы фазовых состояний системы. Последние позволили выявить топологическую трансформацию фазовой диаграммы тройной системы или разреза тетраэдра состава четверной системы с изменением температуры.

Необходимую температуру поддерживали при помощи ультратермостатов и жидкостного низкотемпературного термостата с погрешностью  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  и измеряли с той же самой погрешностью калиброванными ртутными термометрами. Относительная погрешность определения составов смесей, отвечающих точкам фазовых переходов, составила  $\pm 0.5\text{--}1.0\%$ . Составы смесей, соответствующие критическим точкам равновесия жидкость–жидкость и точкам критической ноды монотектического равновесия, определяли методом отношения объемов жидких фаз с относительной погрешностью  $\pm 5\%$ . С целью обработки и визуализации численных данных, обработки полученных графических файлов применяли следующие программы: Mathcad 11 Enterprise Edition, Microsoft Office Excel 2007, Adobe Photoshop CS3, 3D Grapher, Paint.NET, AutoCAD 2008. Результаты исследований представлены в виде рисунков и таблиц. Температура выражена в  $^\circ\text{C}$ , а состав – в мас.%. Приняты следующие условные обозначения: L – символ жидкого состояния компонента;  $\ell$  – символ жидкой фазы ( $\ell_1$  – органическая фаза,  $\ell_2$  – водная); S – символ твердой фазы; K – символ критической фазы. В таблицах 1-5 автореферата указаны температурные интервалы исследования систем ( $t$ ,  $^\circ\text{C}$ ), верхние и нижние критические температуры растворения жидкостных подсистем (соответственно, ВКТР,  $^\circ\text{C}$  и НКТР,  $^\circ\text{C}$ ), температура образования критической монотектического равновесия ( $t_{\text{KS}}$ ,  $^\circ\text{C}$ ) в тройной системе.

**Четвертая глава** состоит из трех разделов и посвящена выявлению закономерностей топологической трансформации тройных систем соль–бинарный растворитель, включающих двойную жидкостную расслаивающуюся систему с ВКТР, НКТР или замкнутой бинодальной кривой.



В первом разделе представлены результаты исследования четырех систем (табл.1).

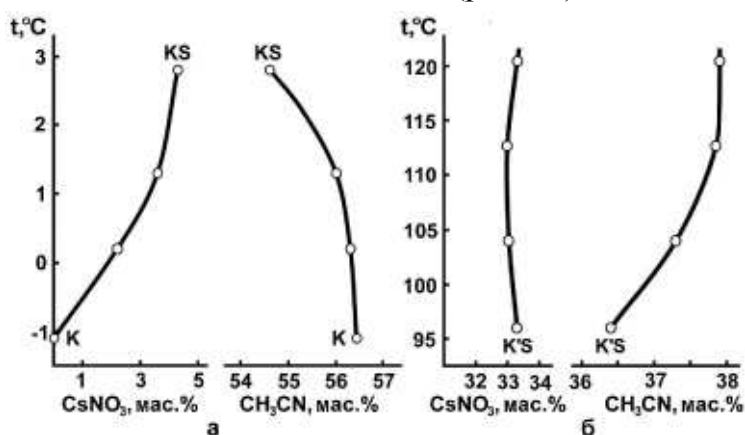
Таблица 1

Тройные системы соль–бинарный растворитель, в которых входящая жидкостная система характеризуется ВКТР

№№	Система	$t, ^\circ\text{C}$	ВКТР, $^\circ\text{C}$	$t_{\text{KS}}, ^\circ\text{C}$
1	Нитрат натрия – вода – ацетонитрил	25; $-5 \div 80$	- 1.1	-
2	Нитрат калия – вода – ацетонитрил	$-5 \div 80$	- 1.1	-
3	Нитрат цезия – вода – ацетонитрил	$-5 \div 120$	- 1.1	2.8; 96.0
4	Карбонат калия – метанол – н-гексан	25–75	36.6	68.0

Система вода–ацетонитрил характеризуется большими положительными отклонениями от идеальности и образованием слабых водородных связей между молекулами воды и ацетонитрила.

Результаты политермического исследования фазовых равновесий и критических явлений показали, что нитраты натрия, калия и цезия обладают высаливающим действием на водно-ацетонитрильные смеси, а карбонат калия – на смеси метанола и н-гексана. Введение нитрата щелочного металла в смесь критического состава двойной системы вода–ацетонитрил приводит к повышению её ВКТР. Причем,  $\text{CsNO}_3$  повышает ВКТР в меньшей степени – от  $-1.1$  до  $2.8^\circ\text{C}$  (рис.2,а), что, очевидно, обусловлено большим значением

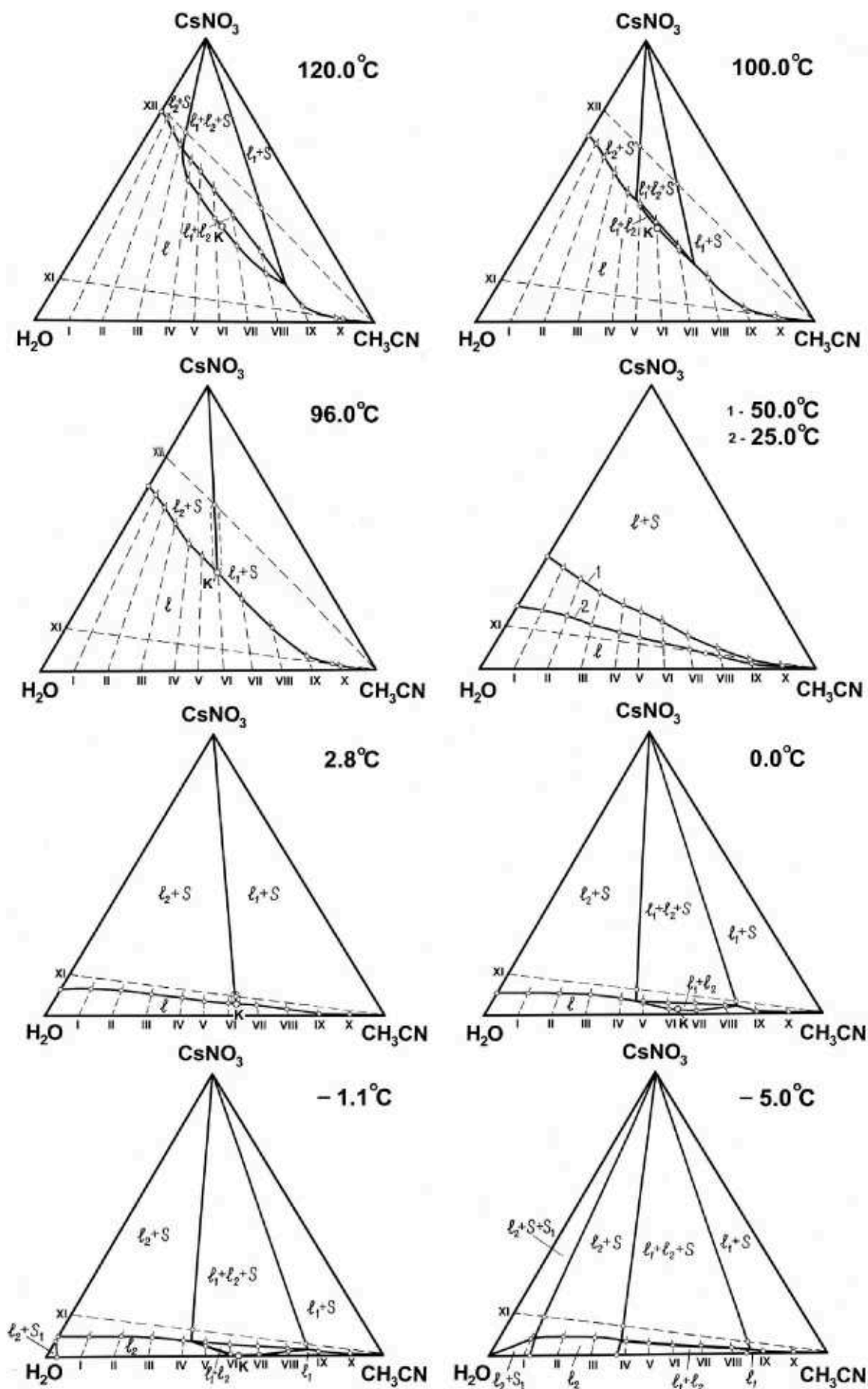


**Рис. 3.** Зависимости содержания нитрата цезия и ацетонитрила в критических растворах от температуры в системе нитрат цезия–вода–ацетонитрил: а – в интервале  $-1.1$ – $2.8^\circ\text{C}$ , б – в интервале  $96.0$ – $120.5^\circ\text{C}$ .

радиуса иона цезия и меньшей степенью его гидратации. Температура  $2.8^\circ\text{C}$  является температурой образования критической ноды KS первого монотектического состояния. В системах №№ 1 и 2 критическое состояние двух жидких фаз в присутствии твердой (критическая нода монотектики) в исследованном интервале температур не реализуется. В системе № 4 карбонат калия также повышает ВКТР жидкостной системы (табл 1). Таким образом, подтвержден вывод о том, что соли, подвергающиеся в бинарном растворителе гомоселективной сольватации, обла-

дают высаливающим действием и повышают ВКТР двойных систем. В системе №3 образуется критическая нода K'S второго монотектического состояния (рис.2,б) при температуре  $96.0^\circ\text{C}$ , выше которой в смесях компонентов наблюдается расслаивание. Топологическая трансформация фазовой диаграммы системы № 3 с изменением температуры (рис.4) позволила подтвердить фрагмент варианта 3 схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель (изотермы 5'''–6'–7–6–5–6–7, рис.1). В результате исследования систем №№ 1 и 2 (табл.1) подтвержден фрагмент варианта 2 (изотермы 5'''–6'–7, рис.1), а системы №4 – фрагмент вариант 3 (изотермы 5'''–6'–7–6–5, рис.1) предложенной схемы.

Количественной характеристикой высаливающего действия соли на водно-органические смеси служил коэффициент распределения органического растворителя  $K_p$ , рассчитанный нами как отношение его концентрации в органической и водной фазах монотектического равновесия при данной температуре.



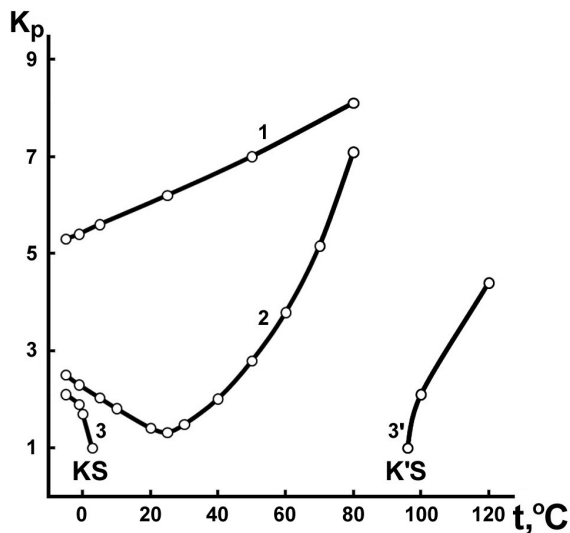
**Рис.4.** Изотермы фазовых состояний (мас.%) системы нитрат цезия–вода–ацетонитрил при 120.0, 100.0, 96.0, 50.0 (1), 25.0 (2), 2.8, 0.0, -1.1 и -5.0°C.

В тройных системах соль–бинарный растворитель эффект высаливания органического растворителя из водных растворов под действием соли (коэффициент распределения) должен усиливаться с понижением температуры, если двойная жидкостная система характеризуется ВКТР, 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.

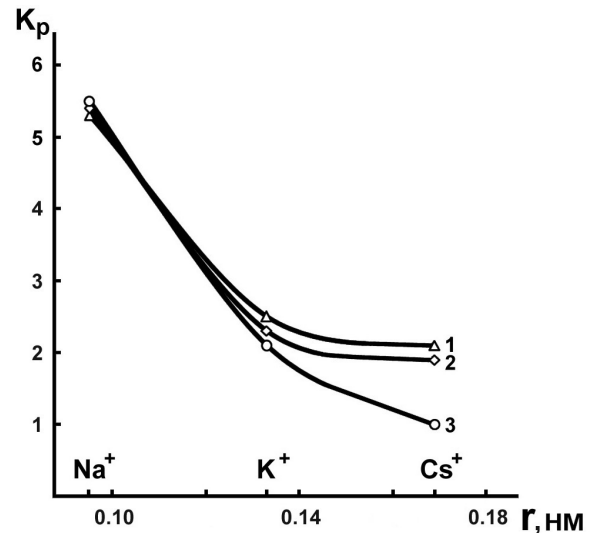
Установлено, что двойная система вода–ацетонитрил под действием нитратов щелочных металлов ведет себя в различных температурных интервалах и как система с ВКТР, и как гомогенная система. В связи с этим зависимость коэффициента распределения ацетонитрила от температуры в системах №№ 1-3 неоднозначна. Из рис.5 видно, что в системах с  $\text{KNO}_3$  в интервале от 25.0 до  $-5.0^\circ\text{C}$  (кривая 2) и  $\text{CsNO}_3$  в интервале от 2.8 до  $-5.0^\circ\text{C}$  (кривая 3) коэффициент распределения закономерно увеличивается, что связано с уменьшением взаимной растворимости компонентов в системе вода–ацетонитрил при понижении температуры.

В тройных системах с  $\text{NaNO}_3$  в интервале  $-5.0\div 80.0^\circ\text{C}$  (рис.5, кривая 1), с  $\text{KNO}_3$  в интервале  $25.0\text{--}80.0^\circ\text{C}$  (кривая 2) и с  $\text{CsNO}_3$  в интервале  $96.0\text{--}120.0^\circ\text{C}$  (кривая 3') коэффициент распределения увеличивается с повышением температуры. Это, очевидно, объясняется разрушением водородных связей между водой и ацетонитрилом и значительным увеличением концентрации соли в водной фазе монотектического состояния. Кривая 2 зависимости  $K_p$  от температуры в системе с  $\text{KNO}_3$  имеет минимум при  $25^\circ\text{C}$ .

Известно, что степень высаливающего эффекта обратно пропорциональна размеру радиуса катиона или аниона соли. Действительно, коэффициент распределения ацетонитрила в рассматриваемых тройных системах при постоянной температуре уменьшается с увеличением радиуса иона щелочного металла в ряду  $\text{Na}^+\text{--K}^+\text{--Cs}^+$  (рис.6). Таким образом, в интервале  $-5.0\div 80.0^\circ\text{C}$  нитрат натрия обладает наибольшим высаливающим действием на водно-ацетонитрильные смеси по сравнению с нитратами калия и цезия.



**Рис. 5.** Зависимость коэффициента распределения ацетонитрила от температуры в системах нитрат натрия (1), нитрат калия (2), нитрат цезия (3,3')–вода–ацетонитрил.



**Рис. 6.** Зависимость коэффициента распределения ацетонитрила от радиуса катиона соли в системах нитрат щелочного металла ( $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Cs}$ )–вода–ацетонитрил при  $-5.0$  (1),  $-1.1$  (2) и  $2.8^\circ\text{C}$  (3).

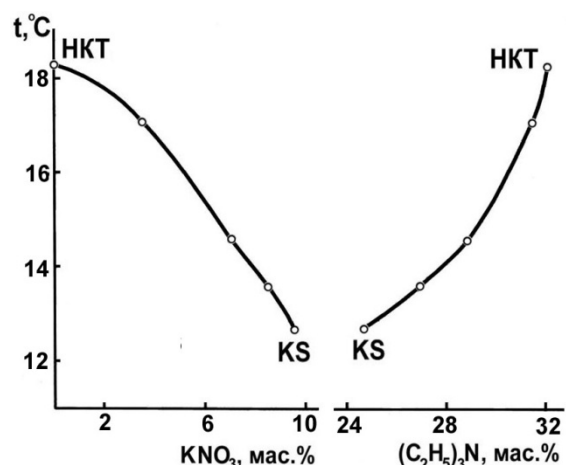
Во втором разделе представлены результаты исследования семи систем (табл.2).

Тройные системы соль–бинарный растворитель, в которых входящая жидкостная система характеризуется НКТР

№№	Система	t, °C	НКТР, °C	t <sub>КС</sub> , °C
1	Нитрат натрия – вода – триэтиламин	-17÷25	18.3	-16.5
2	Нитрат калия – вода – триэтиламин	5–25	18.3	12.7
3	Нитрат цезия – вода – триэтиламин	5–25	18.3	16.3
4	Нитрат калия – вода – метилдиэтиламин	25–55	49.9	29.1
5	Нитрат натрия – вода – диэтиламин	10–150	146.1	22.9
6	Нитрат калия – вода – диэтиламин	40–150	146.1	48.1
7	Нитрат цезия – вода – диэтиламин	60–150	146.1	69.3

Водные растворы указанных аминов характеризуются большими отрицательными значениями  $TS^E$ , отрицательными значениями  $H^E$  и положительными значениями  $G^E$ . В двойных системах вода–амин за счет водородных связей образуются довольно устойчивые гидраты аминов, что и приводит к сильному уменьшению энтропии.

В каждой тройной системе определены температура образования критической ноды монотектического состояния  $t_{KS}$  (табл.2) и зависимость состава смеси, отвечающей критической точке растворимости области расслоения, от температуры. Обнаружено, что введение соли в критический раствор двойной системы вода–амин приводит к понижению её НКТР (табл.2). Например, критические кривые для системы нитрат калия–вода–триэтиламин (рис.7) начинаются при 18.3°C в точке НКТ, отвечающей составу критического раствора двойной системы вода–триэтиламин, и заканчиваются при температуре образования критической ноды монотектического состояния (12.7°C) в критической конечной точке KS.

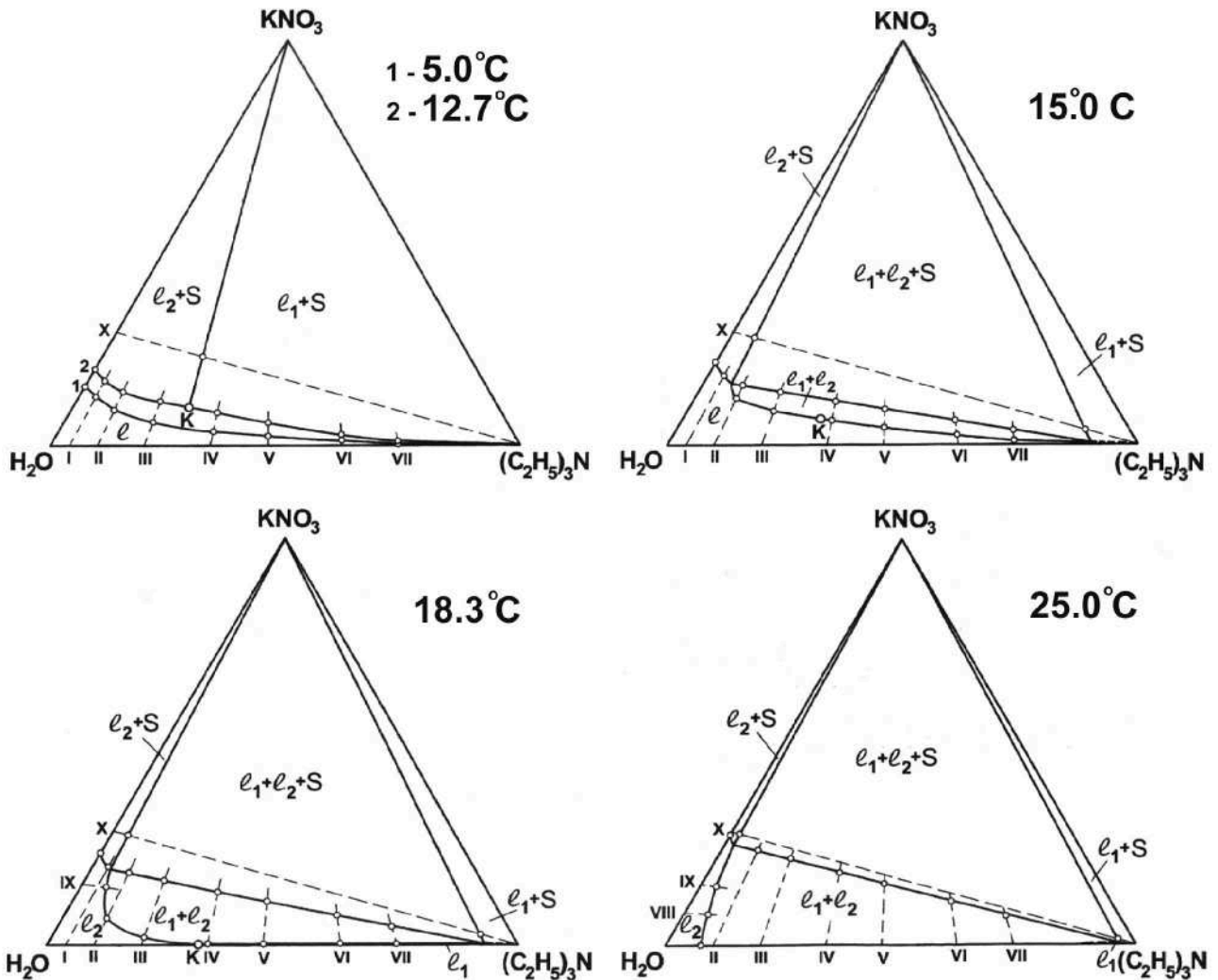


**Рис. 7.** Зависимости содержания нитрата калия и триэтиламина в критических растворах от температуры в системе нитрат калия–вода–триэтиламин.

Сравнительный анализ результатов политермического исследования фазовых равновесий и критических явлений в системах №№ 1-7 (табл. 2) позволил выявить аналогию в топологической трансформации их диаграмм растворимости с изменением температуры и подтвердить фрагмент варианта 4 (изотермы 5–6–7–6'–5''') схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель с всаливанием–высаливанием (рис.1).

В качестве примера на рис.8 представлены изотермы фазовых состояний системы нитрат калия–вода–триэтиламин, отражающие топологическую трансформацию её фазовой диаграммы.

С увеличением радиуса иона щелочного металла температура образования критической ноды монотектики  $t_{KS}$  в тройных системах нитрат щелочного металла (Na, K, Cs)–вода–триэтиламин (диэтиламин) повышается (табл.2). Эта зависимость для систем №№ 1-3 представлена на рис.9. Таким образом, соли, подвергающиеся в бинарном растворителе гомоселективной сольватации, понижают НКТР двойных систем и обладают высаливающим действием. Причем, введение соли с меньшим радиусом катиона при одинаковом анионе в двойную жидкостную систему приводит к большему понижению её НКТР.

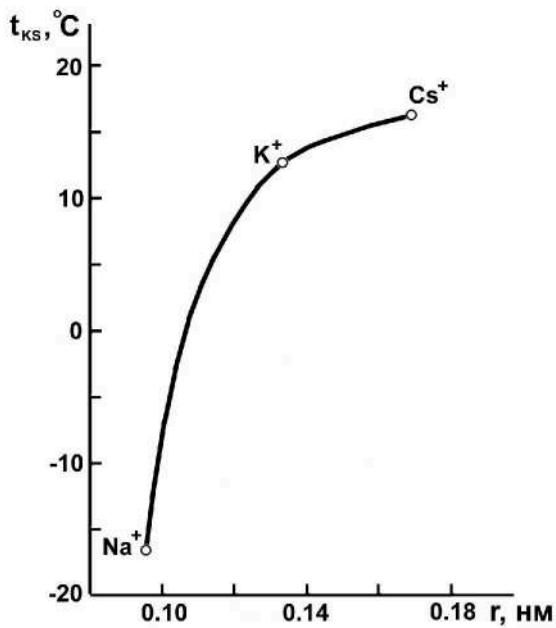


**Рис.8.** Изотермы фазовых состояний (мас.%) системы нитрат калия–вода–триэтиламин при  $5.0$  (кривая 1),  $12.7$  (кривая 2),  $15.0$ ,  $18.3$  и  $25.0^\circ\text{C}$ .

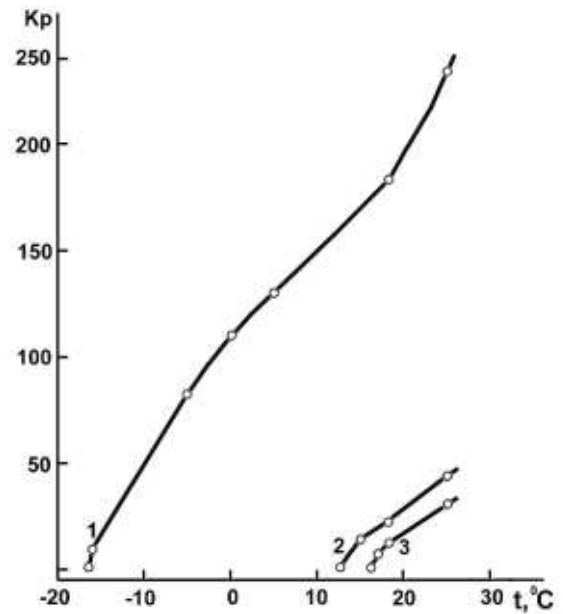
Коэффициент распределения амина  $K_p$  в каждой тройной системе возрастает с повышением температуры, что свидетельствует об усилении эффекта его высаливания из водных растворов нитратом щелочного металла (рис.10). Очевидно, это связано с разрушением гидратов амина и значительным увеличением концентрации соли в водной фазе монотектического состояния.

$K_p$  триэтиламина и, следовательно, эффект его высаливания из водных растворов при всех температурах уменьшается в ряду солей  $\text{NaNO}_3$ - $\text{KNO}_3$ - $\text{CsNO}_3$  (рис.10), что связано с возрастанием радиуса катиона щелочного металла. Приведенные на рис.11 зависимости коэффициента распределения триэтиламина от размера радиуса катиона соли подтверждают данную закономерность. В системах №№ 5-7 (табл.2) наибольшим высаливающим эффектом по отношению к водным растворам диэтиламина в интервале  $22.9$ - $88.4^\circ\text{C}$  обладает нитрат натрия, а в интервале  $88.4$ - $150.0^\circ\text{C}$  – нитрат калия.

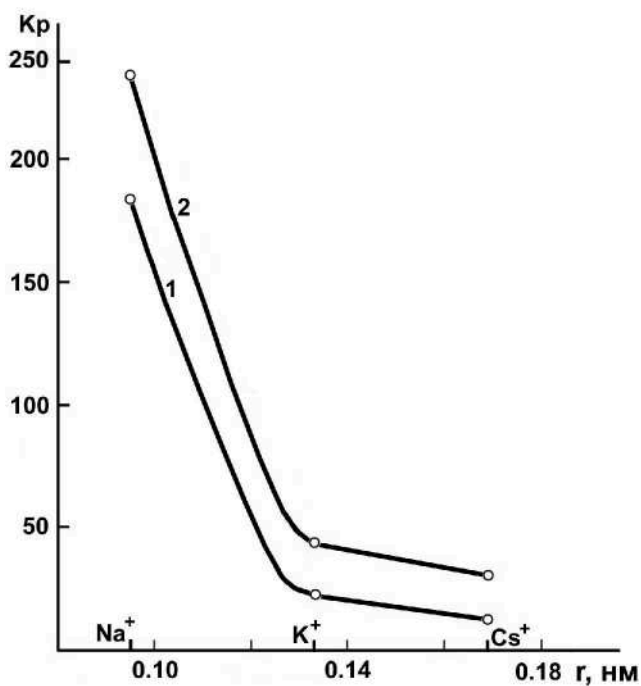
Установлено, что НКТР двойной системы вода–амин (диэтиламин, метилдиэтиламин, триэтиламин) и температура образования критической ноды KS монотектического состояния в тройной системе нитрат калия–вода–амин понижаются с увеличением молярной массы амина  $M$  (рис.12). Очевидно, это связано с ослаблением водородных связей между молекулами воды и амина по мере возрастания молярной массы последнего. Поэтому с ослаблением межмолекулярного взаимодействия воды и амина одна и та же соль (нитрат калия) в меньшей степени понижает НКТР двойной системы (рис.12).



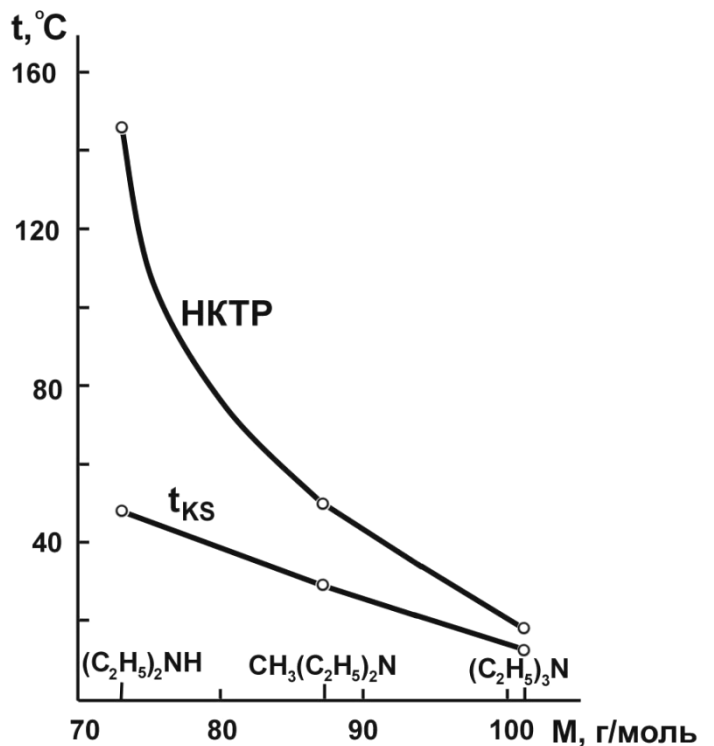
**Рис. 9.** Зависимость температуры образования критической ноды монотектического равновесия от радиуса катиона соли в системах нитрат щелочного металла (Na, K, Cs)–вода–триэтиламин.



**Рис. 10.** Зависимости коэффициента распределения триэтиламина от температуры в системах нитрат натрия (1), нитрат калия (2), нитрат цезия (3)–вода–триэтиламин.



**Рис. 11.** Зависимости коэффициента распределения триэтиламина от радиуса катиона соли в системах нитрат щелочного металла (Na, K, Cs)–вода–триэтиламин при 18.3 (1) и 25.0°C (2).



**Рис. 12.** Зависимости НКТП двойной системы вода–амин (диэтиламин, метилдиэтиламин, триэтиламин) и температуры образования критической ноды монотектического равновесия KS в тройной системе нитрат калия–вода–амин от молярной массы амина.

В третьем разделе представлены результаты исследования четырех систем (табл.3).

Таблица 3

Тройные системы соль–бинарный растворитель, в которых входящая жидкостная система характеризуется замкнутой бинальной кривой с НКТР и ВКТР

№№	Система	t, °C	НКТР, °C	ВКТР, °C	t <sub>КС</sub> , °C
1	Нитрат калия – вода – н-бутоксиэтанол	25; 10–150	47.7	130.3	18.3
2	Формиат калия – вода – н-бутоксиэтанол	25–170	47.7	130.3	-
3	Перхлорат калия – вода – н-бутоксиэтанол	40–150	47.7	130.3	141.0
4	Перхлорат калия – вода – тетрагидрофуран	40–140	70.3	137.1	107.3

Водные растворы н-бутоксиэтанола и тетрагидрофурана, так же как и аминов, характеризуются отрицательными значениями  $TS^E$ , отрицательными значениями  $H^E$  и положительными значениями  $G^E$ . В этих двойных системах за счет водородных связей образуются гидраты, разрушение которых с повышением температуры ведет к расслоению с НКТР. С дальнейшим повышением температуры растворимость увеличивается, что приводит к появлению ВКТР.

Исследована фазовая диаграмма входящей системы формиат калия–вода, в которой впервые обнаружено образование инконгруэнтно плавящегося при  $-9.2^\circ\text{C}$  кристаллогидрата состава  $\text{KHCOO} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ . При  $-64.4^\circ\text{C}$  (54.1 мас.% соли) в системе осуществляется равновесие эвтектического типа, твердыми фазами которого являются лед и кристаллогидрат формиата калия. Анализ полученной диаграммы показывает, что формиат калия и его водные растворы (50-75 мас.% соли) обладают хорошими антиобледенительными свойствами.

В системе № 1 определена температура образования критической ноды монотектического состояния  $t_{\text{КС}}$  (табл.3), а в системе № 2 в исследованном температурном интервале критическая нода не обнаружена. Сравнительный анализ результатов политемпературного исследования фазовых равновесий в этих тройных системах выявил аналогию в топологической трансформации их диаграмм растворимости с изменением температуры. Эти соли оказывают только высаливающее действие на смеси воды и н-бутоксиэтанола при любой температуре интервала исследования. Изотермы фазовых состояний системы №1 подтвердили фрагмент 5–6–7–6'–5'''–6'–7 варианта № 1 схемы топологической трансформации фазовых диаграмм систем соль–бинарный растворитель (рис. 1), а изотермы системы № 2 – фрагмент 7–6'–5'''–6'–7–8–9–10 этого же варианта предложенной схемы.

Изотермы при 150.0, 167.0 и 170.0°C системы № 2 с формиатом калия (рис. 13), имеющим низкую температуру плавления ( $167.3^\circ\text{C}$ ), позволили подтвердить предложенный Скрейнемакерсом способ образования монотектического состояния.

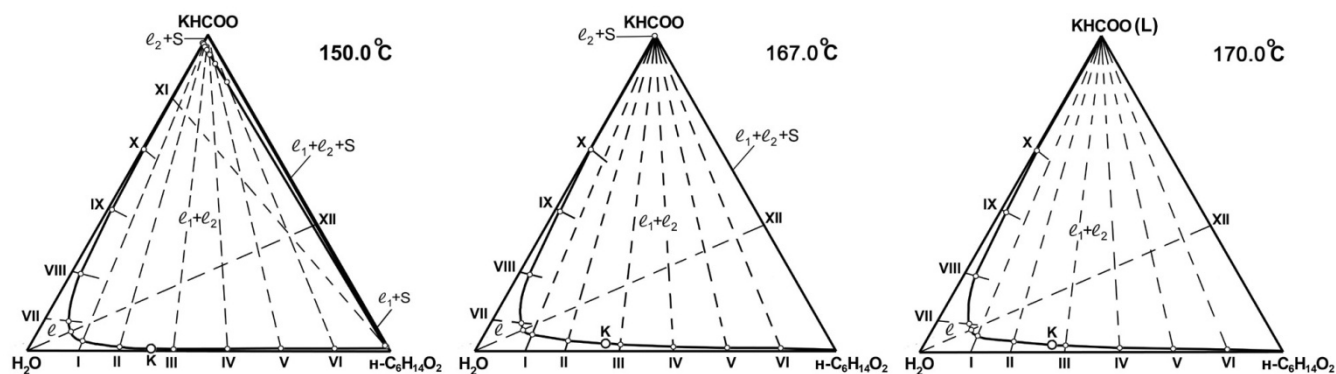


Рис. 13. Изотермы фазовых состояний (мас.%) системы формиат калия–вода–н-бутоксиэтанол при 150.0, 167.0 и 170.0°C.

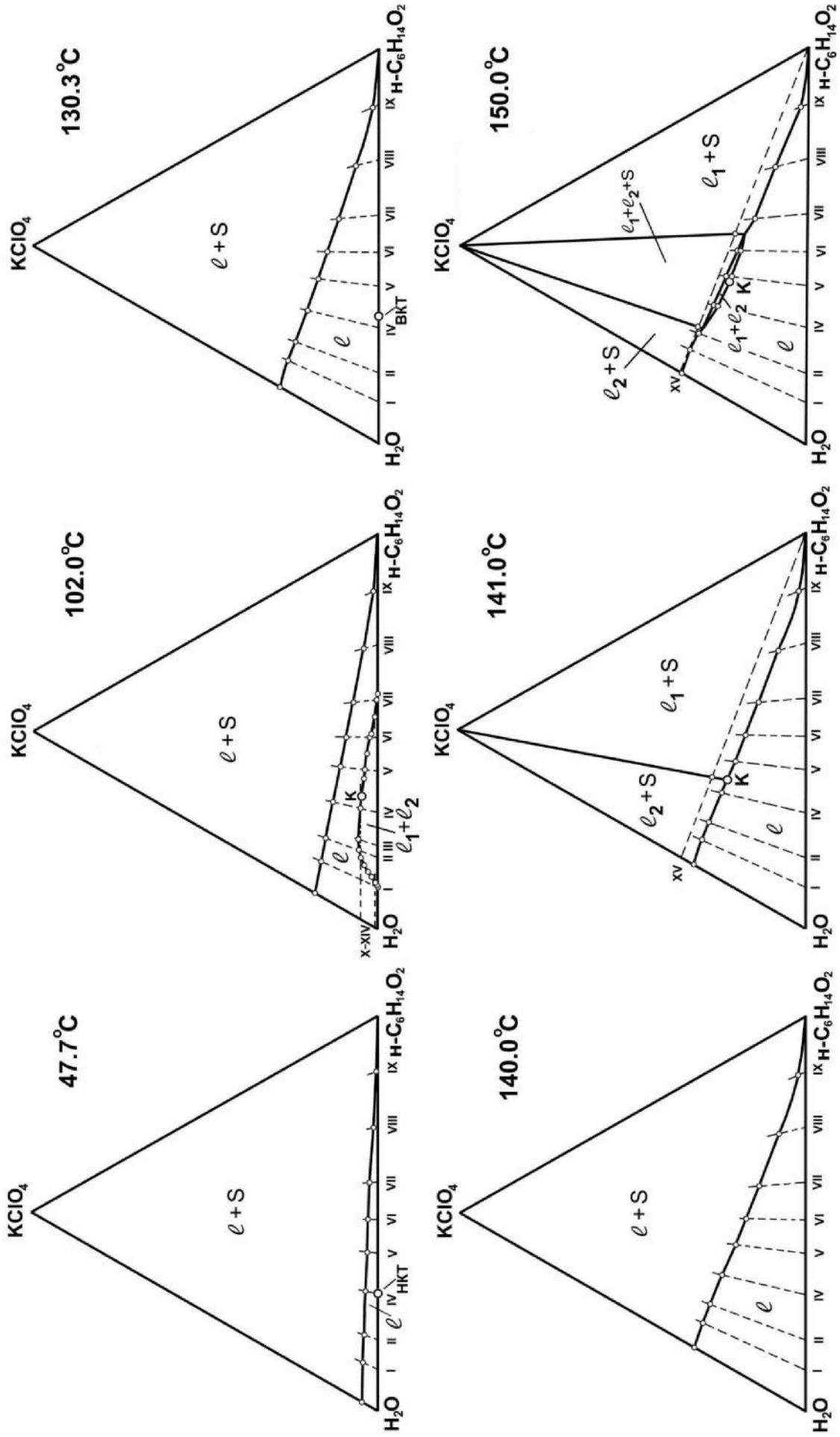
Этот способ заключается в пересечении бинальной кривой и линии растворимости соли на стороне треугольника состава (изотерма системы при 167.0°C на рис. 13, соответствующая схематической изотерме 8 на рис.1). Указанный способ образования монотектики впервые подтвержден нами для тройных систем соль–бинарный растворитель. Кроме того, впервые экспериментально удалось подтвердить предположение о том, что в тройных системах соль–вода–органический растворитель область расслоения, существующая вне двойной жидкостной системы, возникает в двойной системе соль–органический растворитель выше температуры плавления соли (изотерма при 170.0°C, рис.13).

Топологическая трансформация фазовой диаграммы системы перхлорат калия–вода–н-бутоксиганол с изменением температуры изображена на рис. 14. В интервале 47.7–130.3°C на диаграмме существует поле расслоения  $\ell_1+\ell_2$ , примыкающее к стороне треугольника состава  $\text{H}_2\text{O}$ –н- $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$  и вырождающееся в критические точки НКТ и ВКТ при соответствующих температурах. Введение соли в любую гетерогенную смесь  $\text{H}_2\text{O}$  и н- $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$  приводит к ее гомогенизации, т.е. перхлорат калия оказывает всаливающее действие. При 141.0°C на диаграмме появляется критическая нода монотектического состояния KS (S –  $\text{KClO}_4$ ), которая при более высоких температурах трансформируется в треугольник монотектического состояния  $\ell_1+\ell_2+\text{S}$  (изотерма при 150°C, рис.14). Таким образом, выше 141.0°C соль оказывает высаливающее действие. Изотермы фазовых состояний исследованной системы подтвердили фрагмент варианта № 8 (изотермы 1–2–3–4–5–6–7) схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель (рис. 1).

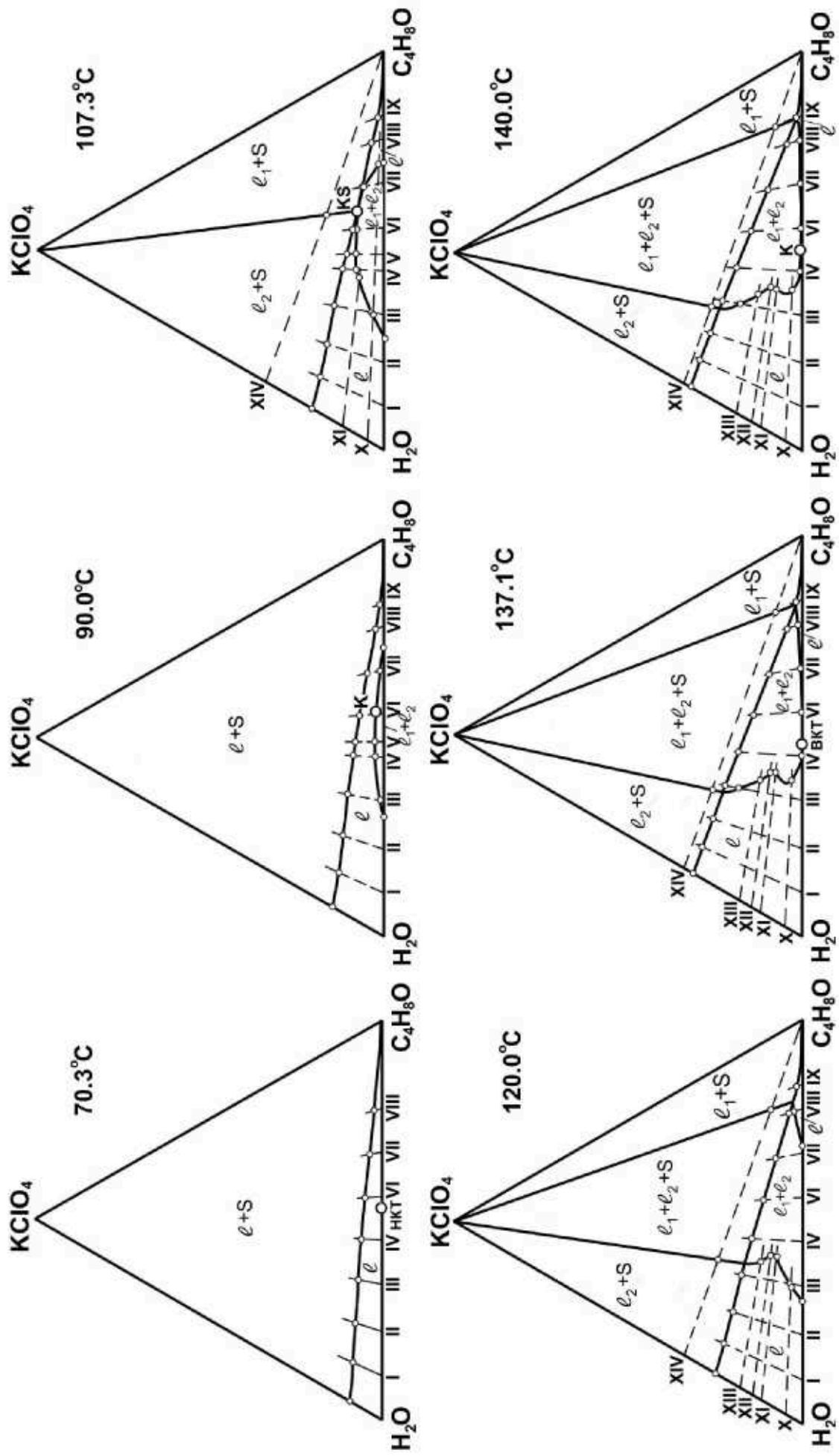
Топологическая трансформация фазовой диаграммы системы перхлорат калия–вода–тетрагидрофуран с изменением температуры изображена на рис. 15. В интервале 70.3–107.3°C на диаграмме существует поле расслоения  $\ell_1+\ell_2$ , примыкающее к стороне  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  (при 70.3°C оно вырождается в точку НКТ). При этих температурах введение соли в любую гетерогенную смесь  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  приводит к ее гомогенизации, т.е. перхлорат калия оказывает всаливающее действие. При 107.3°C бинальная кривая своей критической точкой К касается линии растворимости соли; на поле насыщенных растворов возникает критическая нода KS (S –  $\text{KClO}_4$ ) монотектического состояния. При повышении температуры эта нода трансформируется в монотектический треугольник. На изотермах при 120.0, 137.1 и 140.0°C на ветви бинальной кривой, отвечающей водной фазе, существует экстремум, свидетельствующий о том, что при этих температурах соль проявляет как всаливающее, так и высаливающее действие в зависимости от ее концентрации. Можно предположить, что выше 140.0°C, когда всаливающее действие соли полностью перейдет в высаливающее, данный экстремум исчезнет, и фазовая диаграмма системы будет отвечать схематической изотерме 7 (рис. 1). Изотермы фазовых состояний этой системы (рис.15) в целом подтвердили фрагмент варианта № 7 (изотермы 1–2–3–4'–5'–5''–5'''–6'–7) схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель (рис. 1).

Таким образом, перхлорат калия по-разному влияет на фазовое поведение двойных систем вода–н-бутоксиганол и вода–тетрагидрофуран. Поскольку исследование систем №№ 3 и 4 подтвердило фрагменты разных вариантов (7 и 8, соответственно) предложенной схемы (рис. 1), то, очевидно, на топологическую трансформацию фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель с изменением температуры будут влиять не только всаливающие или высаливающие свойства соли и тип фазовой диаграммы двойной жидкостной системы, но и межчастичные взаимодействия компонентов в ней.





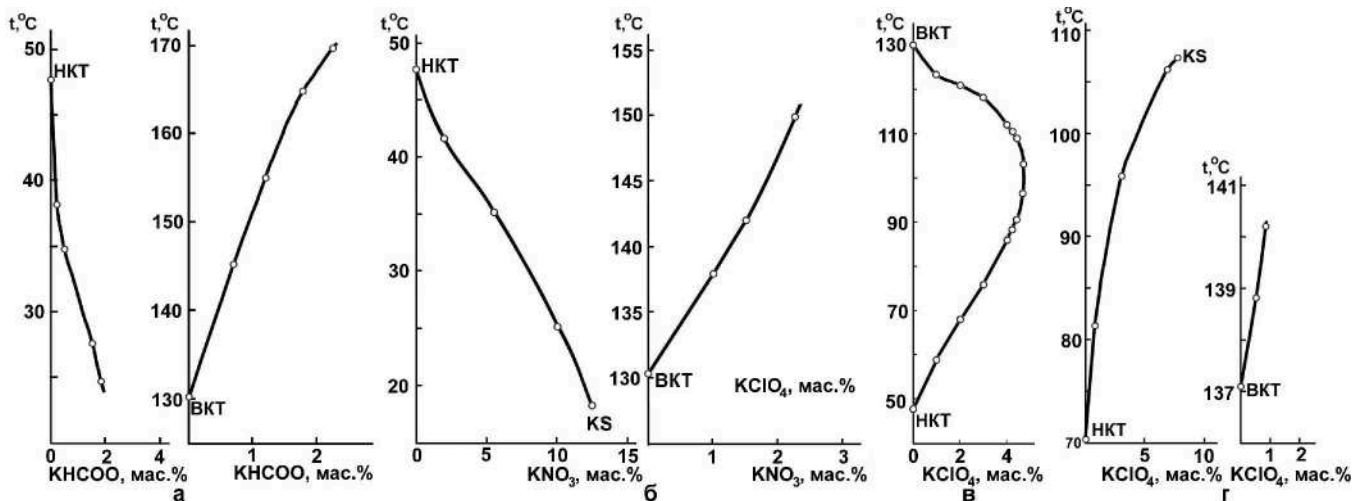
**Рис. 14.** Изотермы фазовых состояний (мас.%) системы перхлорат калия–вода–*n*-бутоксигэтанол при 47.7, 102.0, 130.3, 140.0, 141.0 и 150.0°C.



**Рис. 15.** Изотермы фазовых состояний (мас.%) системы перхлорат калия-вода-тетрагидрофуран при 70.3, 90.0, 107.3, 120.0, 137.1 и 140.0°C.

Результаты влияния указанных солей на критические температуры растворения двойных жидкостных систем представлены на рис.16. Если в состав соли входит анион с маленьким радиусом, который гидратирован положительно (как формиат-ион в  $\text{KHCOO}$ ), то соль будет значительно понижать НКТР и повышать ВКТР двойной жидкостной системы (рис.16,а). Для солей со слабо гидратированными ионами (например, нитрат-ион и ион калия в  $\text{KNO}_3$ ) наблюдается понижение НКТР и значительное повышение ВКТР (рис.16,б). Очевидно, с повышением температуры происходит увеличение растворимости соли и усиление ее высаливающего эффекта.

Для солей, в состав которых входит отрицательно гидратированный ион с большим радиусом (например, перхлорат-ион в  $\text{KClO}_4$ ), при относительно низких температурах будет наблюдаться всаливающее действие. Введение перхлората калия приводит к повышению НКТР и понижению ВКТР системы вода–н-бутоксизтанол (рис.16,в). Добавление перхлората калия в смеси критического состава системы вода–тетрагидрофуран приводит к повышению как НКТР, так и ВКТР (рис.16,г). В зависимости от температуры перхлорат калия проявляет как всаливающее, так и высаливающее действие.



**Рис 16.** Зависимость критической температуры растворения от содержания соли в критических растворах тройных систем формиат (а), нитрат (б), перхлорат (в) калия–вода–н-бутоксизтанол и перхлорат калия–вода–тетрагидрофуран (г).

Таким образом, всаливающее действие перхлората калия сохраняется в некоторых температурно-концентрационных интервалах. Согласно литературным данным повышение температуры ведет к потере отрицательной гидратации перхлорат-иона и ее переходу в положительную. При этом всаливающее действие этой соли переходит в слабое высаливающее. На фазовых диаграммах тройных систем с перхлоратом калия это отражается появлением критических нод монотектического равновесия при  $141.0^\circ\text{C}$  (рис.14) и  $107.3^\circ\text{C}$  (рис.15). Потеря всаливающих свойств этой соли, судя по изотермам (рис.14 и 15), достигается при температурах выше  $100\text{--}140^\circ\text{C}$ . На основе анализа особенностей топологической трансформации области двух жидких фаз в тройной системе перхлорат калия–вода–тетрагидрофуран сделан вывод, что всаливающее действие соли при повышении температуры в большей степени сохраняется в водно-органических смесях, богатых водой.

Зависимости коэффициента распределения  $K_p$  от температуры для систем №№ 1-3 (табл.3) представлены на рис 17. В тройных системах с  $\text{KHCOO}$  ( $25.0\text{--}150.0^\circ\text{C}$ , кривая 1),  $\text{KNO}_3$  ( $18.3\text{--}150.0^\circ\text{C}$ , кривая 2) и  $\text{KClO}_4$  ( $141.0\text{--}150.0^\circ\text{C}$ , кривая 3)  $K_p$  увеличивается с повышением температуры. Очевидно, это объясняется разрушением водородных связей

между водой и н-бутоксиэтанолом и увеличением растворимости соли. Небольшие значения  $K_p$  в системе с  $KClO_4$  (кривая 3, рис.17) указывают на его слабые высаливающие свойства. В системе с  $KNO_3$   $K_p$  (кривая 2) значительно увеличивается с ростом температуры, что объясняется большим температурным коэффициентом растворимости этой соли в воде. В системе с  $KHCOO$   $K_p$  (кривая 1) при любой температуре имеет большое значение, т.е. эта соль является сильным высаливателем. Предложено использовать  $KHCOO$  для извлечения н-бутоксиэтанола из разбавленных растворов и его концентрирования при относительно невысоких температурах без применения перегонки. Рассчитанные в интервале 107.3–140.0°C  $K_p$  для системы  $KClO_4$ – $H_2O$ – $C_4H_8O$  (рис. не приводится), имеют небольшие значения, что характеризует слабые высаливающие свойства соли.

Подтверждено, что степень высаливающего эффекта обратно пропорциональна размеру радиуса аниона соли при его одинаковом заряде и при одном и том же катионе. Поэтому высаливающий эффект в ряду солей  $KHCOO$ – $KNO_3$ – $KClO_4$  закономерно уменьшается с возрастанием радиуса аниона.

**Пятая глава** посвящена выявлению закономерностей топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель, включающих двойную гомогенную жидкостную систему, с изменением температуры. Для этого были исследованы восемь систем (табл.4).

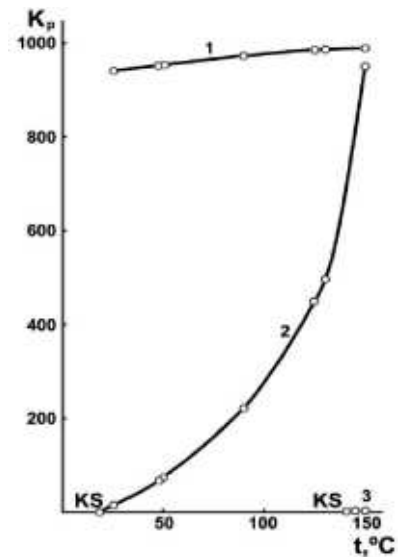
Таблица 4

Тройные системы соль–бинарный растворитель с двойной жидкостной гомогенной системой

№№	Система	$t$ , °C	$t_{KS}$ , °C
1	Нитрат натрия – вода – изопропиловый спирт	25; 5–90	6.1
2	Нитрат калия – вода – изопропиловый спирт	25–90	47.2
3	Нитрат цезия – вода – изопропиловый спирт	70–120	79.0
4	Нитрат калия – вода – н-пропиловый спирт	25–80	32.1
5	Хлорид калия – вода – изопропиловый спирт	10–120	24.4
6	Бромид калия – вода – изопропиловый спирт	10–120	32.9
7	Иодид калия – вода – изопропиловый спирт	10–120	97.0
8	Хлорид калия – вода – масляная кислота	5–80	-

Двойные системы вода–н-пропиловый (изопропиловый) спирт являются гомогенными во всем температурном интервале своего жидкого состояния; в них осуществляются водородные связи между молекулами воды и спирта. Хотя система вода–масляная кислота также является гомогенной, она имеет метастабильную область расслаивания с верхней критической температурой растворения (–3°C), закрытую протяженной областью кристаллизации льда.

Сравнительный анализ результатов исследования тройных систем №№ 1-7 выявил аналогию в топологической трансформации их диаграмм растворимости с изменением температуры. Если соль обладает высаливающим действием (системы №№ 1-6), то трансформация их фазовых диаграмм осуществляется с повышением температуры согласно фрагменту варианта 5 (изотермы 5–6–7, рис.1). Когда двойная жидкостная система гомогенна, выяснить всаливающее действие соли по структуре диаграммы растворимости



**Рис. 17.** Зависимость коэффициента распределения  $K_p$  н-бутоксиэтанола от температуры в системах формиат калия (1), нитрат калия (2), перхлорат калия (3)–вода–н-бутоксиэтанол.

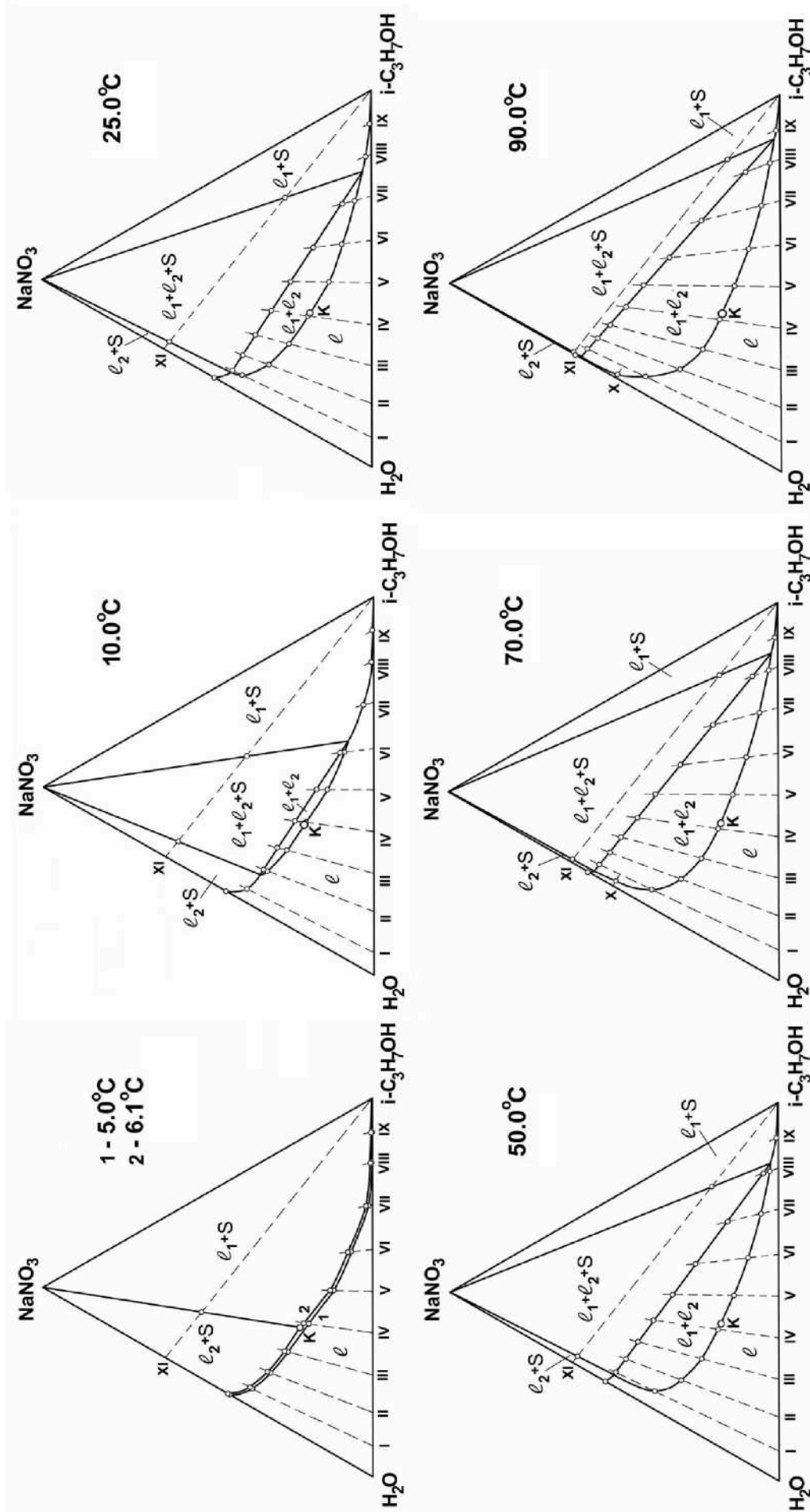
тройной системы невозможно, поскольку это явление не отражается появлением или исчезновением каких-либо полей фазовых состояний. С повышением температуры всаливающее действие иодида калия сменяется высаливающим; поэтому топологическая трансформация фазовой диаграммы системы № 7 описывается той же самой последовательностью изотерм 5–6–7 (вариант 13, рис.1), что и систем для №№ 1-6 с солями-высаливателями (вариант 5). Фазовая диаграмма системы № 8 описывается только одной схематической изотермой (рис. 1,7). В качестве примера на рис.18 представлена топологическая трансформация фазовой диаграммы системы нитрат натрия–вода–изопропиловый спирт.

В каждой системе (№№ 1-7) определены температура образования критической ноды монотектического состояния  $t_{KS}$  (табл.4) и зависимость состава смеси, отвечающей критической точке равновесия жидкость–жидкость, от температуры. В системе № 8 состояние, соответствующее критической ноды монотектического равновесия, в исследованном интервале температур не реализуется. В качестве примера на рис.19 приведены критические кривые для системы № 1; видно, что они заканчиваются при температуре образования критической ноды монотектики ( $6.1^{\circ}\text{C}$ ) в критической конечной точке KS.

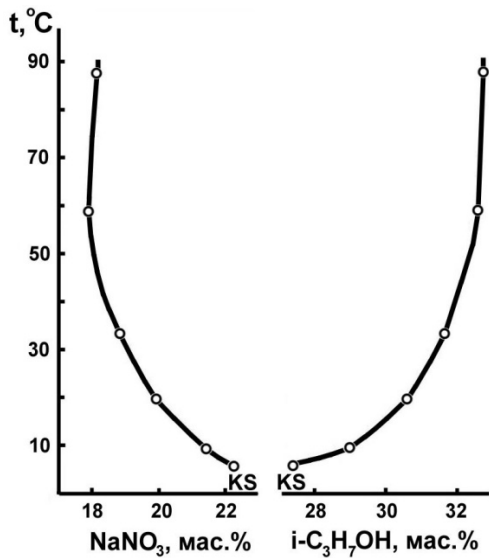
С увеличением радиуса катиона щелочного металла в системах № 1-3 или галогенид-аниона в системах № 5-7 температура образования критической ноды монотектики повышается (рис.20) как и в тройных системах с триэтиламином (рис.9). Это можно объяснить снижением высаливающей способности соли за счет ослабления положительной гидратации ионов и переходу к отрицательной гидратации в рядах  $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Cs}^+$  и  $\text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$ . Для систем № 1-3 указанная зависимость практически прямолинейна (рис.20,а) в отличие от таковой для систем № 5-7 (рис.20,б). Иодид-ион характеризуется отрицательной гидратацией при относительно невысоких температурах, поэтому KI в невысоких концентрациях проявляет всаливающие свойства в водно-органических смесях. С повышением температуры происходит потеря всаливающих свойств и нарастание высаливающих, что приводит к расслаиванию водно-спиртовых растворов выше  $97.0^{\circ}\text{C}$ .

Коэффициент распределения органического растворителя в каждой тройной системе возрастает с повышением температуры. Это можно объяснить разрушением водородных связей между водой и органическим растворителем и существенным возрастанием концентрации соли в водной фазе монотектического состояния. На рис.21 эти зависимости представлены для систем №№ 1-3 (а) и 5-7 (б). Среди систем №№ 1-3 (рис.21,а) возрастание коэффициента распределения с температурой в наибольшей степени проявляется в системе с  $\text{NaNO}_3$  (1), в наименьшей – с  $\text{CsNO}_3$  (3), а среди систем №№ 5-7 (рис.21,б) – в наибольшей степени в системе с KCl (1), в наименьшей – с KI (3).  $K_p$  изопропилового спирта и, следовательно, эффект его высаливания из водных растворов, при всех температурах уменьшается в рядах солей  $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{CsNO}_3$  и  $\text{KCl} - \text{KBr} - \text{KI}$  (рис.21, а,б), что связано с возрастанием радиуса катиона или аниона соли. Приведенные на рис.22 зависимости коэффициента распределения изопропилового спирта от размера радиуса иона соли при постоянных температурах подтверждают данную закономерность. Таким образом, среди изученных солей наибольшим высаливающим эффектом по отношению к водным растворам изопропилового спирта обладают нитрат натрия и хлорид калия.

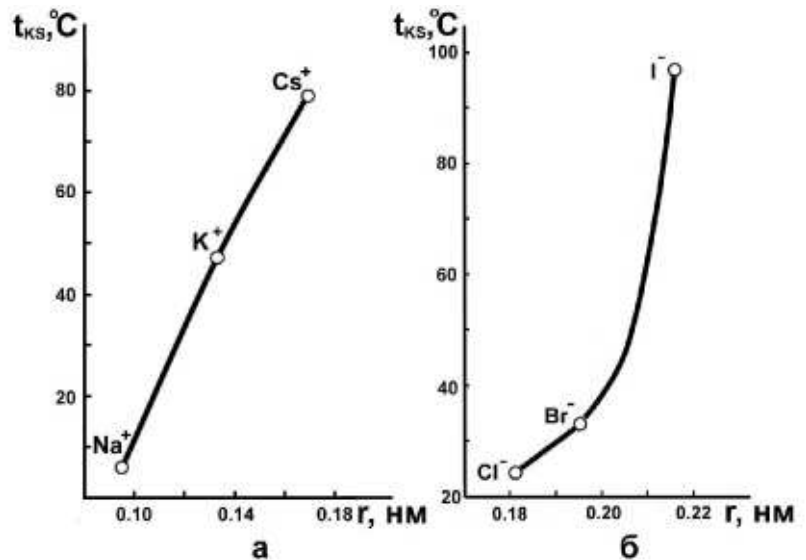
Проведена математическая обработка численных данных, описывающих координаты точек бинодальной кривой в тройных системах №№ 1-6 в широких температурных интервалах. Установлено, что зависимость содержания спирта от содержания соли в смесях компонентов корректно ( $R^2 > 0.98$ ) описывается уравнением вида:  $y = ae^{-bx}$ , где  $x$  – содержание соли (мас. %);  $y$  – содержание спирта (мас. %);  $a$ ,  $b$  – числовые коэффициенты.



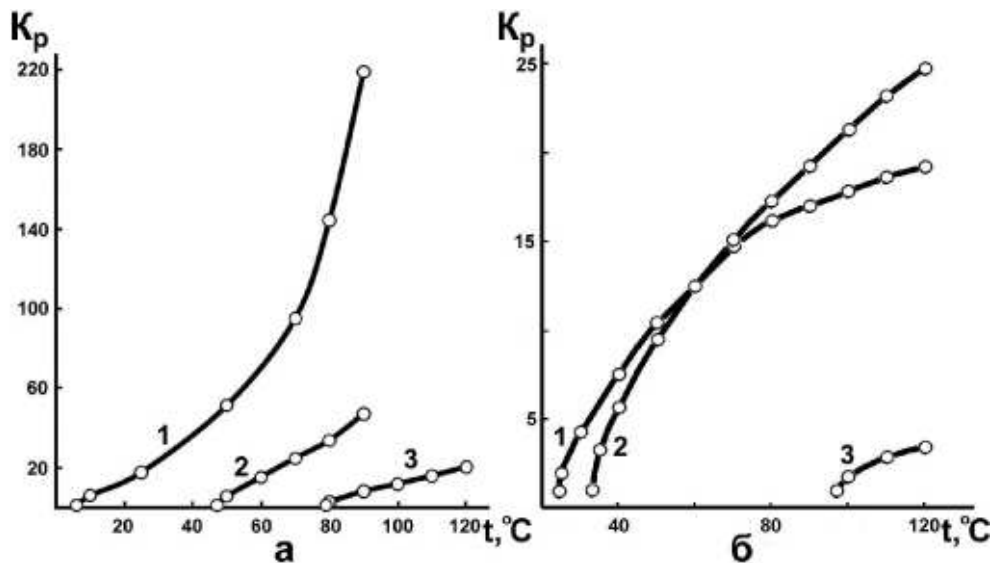
**Рис.18.** Изотермы фазовых состояний (мас.%) системы нитрат натрия–вода–изопропиловый спирт при 5.0, 6.1, 10.0, 25.0, 50.0, 70.0 и 90.0°C.



**Рис. 19.** Зависимости содержания нитрата натрия и изопрпилового спирта в критических растворах от температуры в системе нитрат натрия – вода – изопрпиловый спирт.



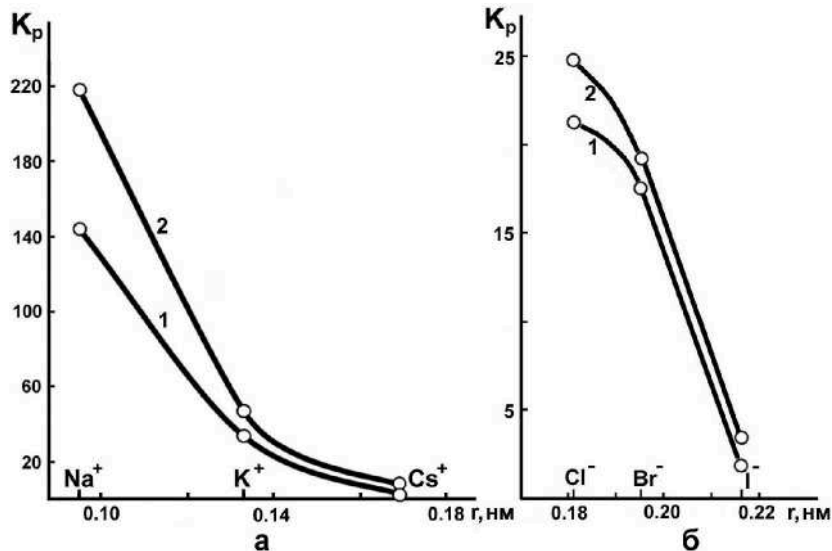
**Рис. 20.** Зависимость температуры образования критической ноды монотектического равновесия от радиуса катиона соли в системах нитрат щелочного металла (Na, K, Cs) – вода – изопрпиловый спирт (а) и радиуса аниона соли в системах галогенид (хлорид, бромид, иодид) калия – вода – изопрпиловый спирт (б).



**Рис. 21.** Зависимость коэффициента распределения изопрпилового спирта от температуры в системах: а – нитрат натрия (1), нитрат калия (2), нитрат цезия (3)–вода–изопрпиловый спирт; б – хлорид калия (1), бромид калия (2), иодид калия (3)–вода–изопрпиловый спирт.

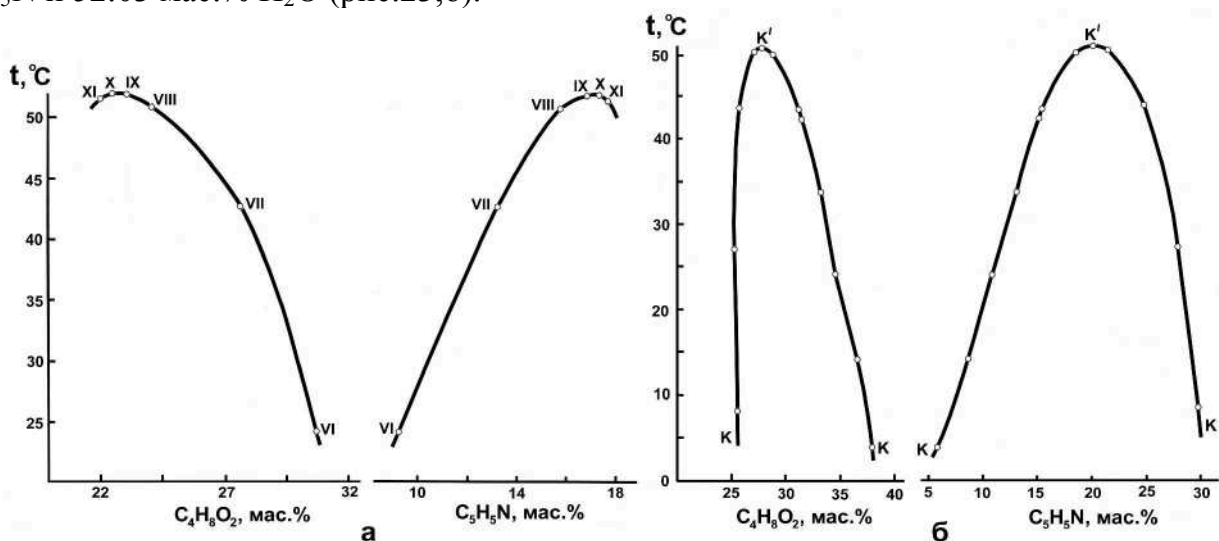
Найдено, что коэффициент  $a$  значительно меняется с температурой, а коэффициент  $b$  остается практически постоянным. Приведенное уравнение может быть полезным для упрощения моделирования бинодальной поверхности и прогнозирования растворимости двух жидких фаз с изменением температуры в тройных системах соль–бинарный растворитель.

**В шестой главе** с целью выявления закономерностей топологической трансформации фазовых диаграмм тройных жидкостных систем с замкнутой бинодальной кривой от температуры приведены результаты исследования двух тройных жидкостных систем: вода–пиридин–масляная кислота (при  $25^{\circ}\text{C}$  и в интервале  $5\text{-}55^{\circ}\text{C}$ ) и *n*-гептан–пиридин–уксусная кислота (в интервале  $15\text{-}80^{\circ}\text{C}$ ).



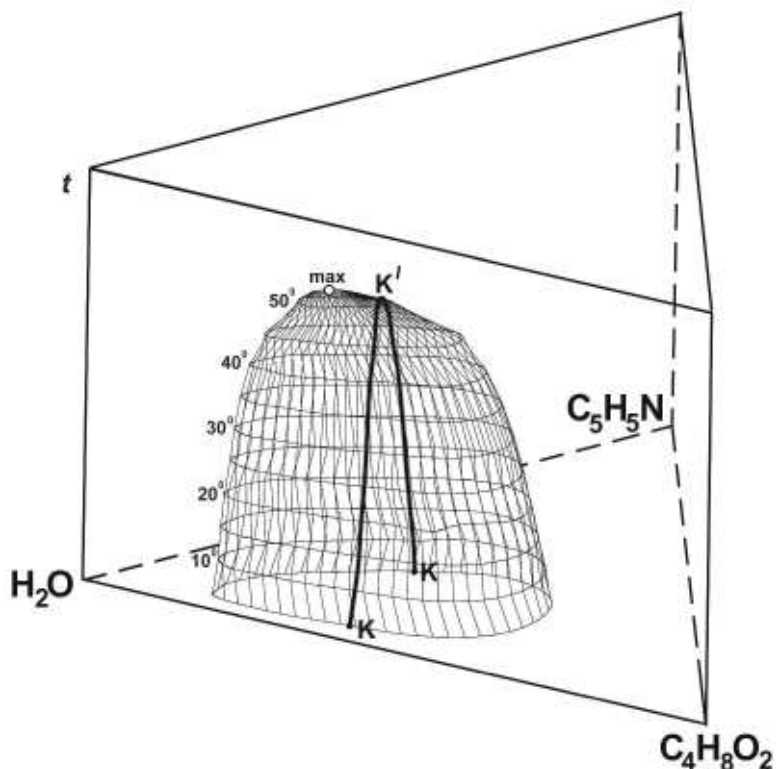
**Рис.22.** Зависимость коэффициента распределения изопропилового спирта от радиуса катиона соли в системах нитрат щелочного металла (Na, K, Cs)–вода–изопропиловый спирт при 80.0 (1) и 90.0°C (2) [а] и радиуса аниона соли в системах галогенид (хлорид, бромид, иодид) калия – вода – изопропиловый спирт при 100.0 (1) и 120.0°C (2) [б].

При политермическом исследовании системы вода–пиридин–масляная кислота была разработана методика точного определения составов смесей, отвечающих максимальным температурам существования двух жидких фаз и критических растворов в тройных системах с замкнутой бинодальной кривой. Суть ее состоит в том, что на политермах фазовых состояний системы по сечениям (они имеют параболический вид, рисунки не приводятся) тщательно определяют координаты их максимумов и строят кривые зависимости максимальных температур существования двухжидкофазного состояния от содержания пиридина и масляной кислоты в смесях компонентов системы. Координаты максимумов этих кривых соответствуют максимальной температуре существования двух жидких фаз в данной системе (52.0°C) и составу: 22.77 мас.% C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, 17.17 мас.% C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N и 60.06 мас.% H<sub>2</sub>O (рис.23,а). Аналогично построили зависимости содержания указанных компонентов в критических растворах от температуры, которые показали температурный максимум в точке K' при 50.7°C, приходящийся на смесь состава: 27.97 мас.% C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, 20.00 мас.% C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N и 52.03 мас.% H<sub>2</sub>O (рис.23,б).

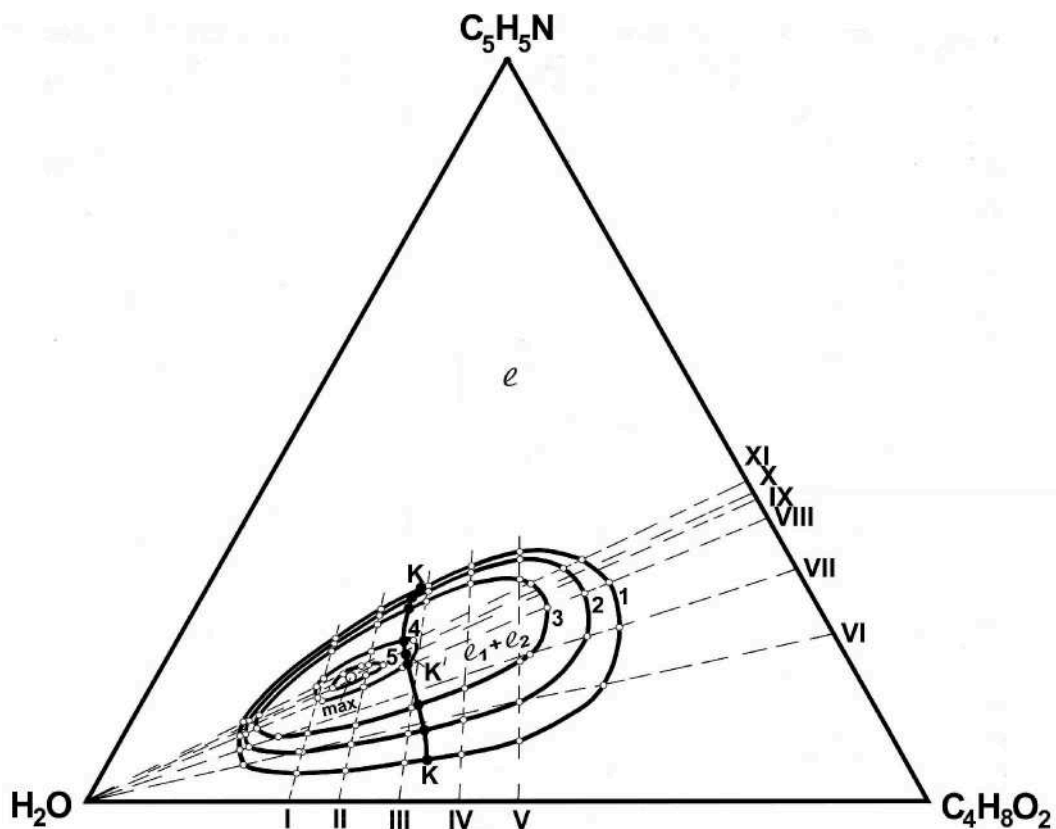


**Рис.23.** Зависимости содержания масляной кислоты и пиридина от температуры в смесях, соответствующих: а) максимальным температурам существования двух жидких фаз по сечениям VI-XI, б) критическим точкам растворимости – системы вода–пиридин–масляная кислота.





**Рис.24.** Поверхность объема двухжидкофазного состояния системы вода–пиридин–масляная кислота в температурно-концентрационной призме (мас.‰);  $t$  – температура ( $^{\circ}\text{C}$ );  $\text{KK}'\text{K}$  – линия критических точек растворимости.



**Рис.25.** Ортогональные проекции изотермических разрезов объема двухжидкофазного состояния системы вода–пиридин–масляная кислота на основание температурно-концентрационной призмы (мас.‰) при температурах ( $^{\circ}\text{C}$ ): 1 – 5.0, 2 – 20.0, 3 – 35.0, 4 – 50.0, 5 – 51.5. Кривая  $\text{KK}'\text{K}$  – ортогональная проекция линии критических точек растворимости бинадальной поверхности.

Для выяснения закономерностей топологической трансформации объема двухжидкофазного состояния в температурно-концентрационной призме системы построили бинодальную поверхность (рис. 24), по которой проходит линия критических точек растворимости КК'К. Эта линия имеет температурный максимум в точке К' при  $50.7^{\circ}\text{C}$ , который соответствует координатам экстремальной точки на рис.23,б. На бинодальной поверхности имеется точка (обозначена max), которая отвечает смеси с максимальной температурой существования двухжидкофазного состояния ( $52.0^{\circ}\text{C}$ ) в системе (рис.23,а).

На рис.25 изображены ортогональные проекции изотермических разрезов объема двухжидкофазного состояния и линии критических точек КК'К изучаемой системы на основании температурно-концентрационной призмы (изотермы растворимости). Каждая изотерма растворимости представляет собой замкнутую бинодальную кривую, которая ограничивает поле расслоения и содержит две критических точки кроме изотермы при  $51.5^{\circ}\text{C}$ . Критические точки располагаются против сторон треугольника состава, отвечающих системам вода–пиридин и вода–масляная кислота, что свидетельствует о более слабом взаимодействии компонентов этих двойных систем по сравнению с химическим взаимодействием компонентов системы пиридин–масляная кислота. С повышением температуры площадь поля расслоения уменьшается и оно стягивается в некритическую точку при  $52.0^{\circ}\text{C}$  (обозначена max, рис.25).

Сравнительный анализ результатов политермического исследования тройных жидкостных систем выявил аналогию в топологической трансформации их диаграмм растворимости с температурой. В системе н-гептан–пиридин–уксусная кислота объем двух жидких фаз с повышением температуры также стягивается в некритическую точку при  $75.2^{\circ}\text{C}$  (максимальная критическая температура равна  $74.4^{\circ}\text{C}$ ). Такая трансформация замкнутой области расслоения обнаружена впервые благодаря предложенной нами методике точного определения координат экстремальных точек в тройных системах с замкнутой бинодальной кривой. Данный вывод не согласуется с результатами других работ, в которых авторы предполагают, что объем двух жидких фаз стягивается в верхнюю трехкомпонентную критическую точку (ВТКТ). Полученные результаты косвенно подтверждают гипотезу Мерцлина о том, что для возникновения замкнутой бинодальной кривой в тройной жидкостной системе необходимо образование в одной из составляющих двойных систем химического соединения (в данном случае, между пиридином и кислотой), обладающего ограниченной растворимостью в третьем компоненте (воде или н-гептане).

**Седьмая глава** посвящена экспериментальному подтверждению предложенных типов изотермических фазовых диаграмм четверных систем соль–три растворителя и вариантов схемы их топологической трансформации (рис.2). На основе анализа характера растворимости и взаимодействий в составляющих двойных и тройных системах были смоделированы, а затем исследованы три четверных системы (табл.5). При исследовании фазовых равновесий в этих системах использовались разрезы тетраэдра состава двух типов, проходящие: 1) через одно его ребро и точку противоположного ребра; 2) параллельно грани, отвечающей тройной жидкостной системе.

Таблица 5

Четверные расслаивающиеся системы соль–три растворителя

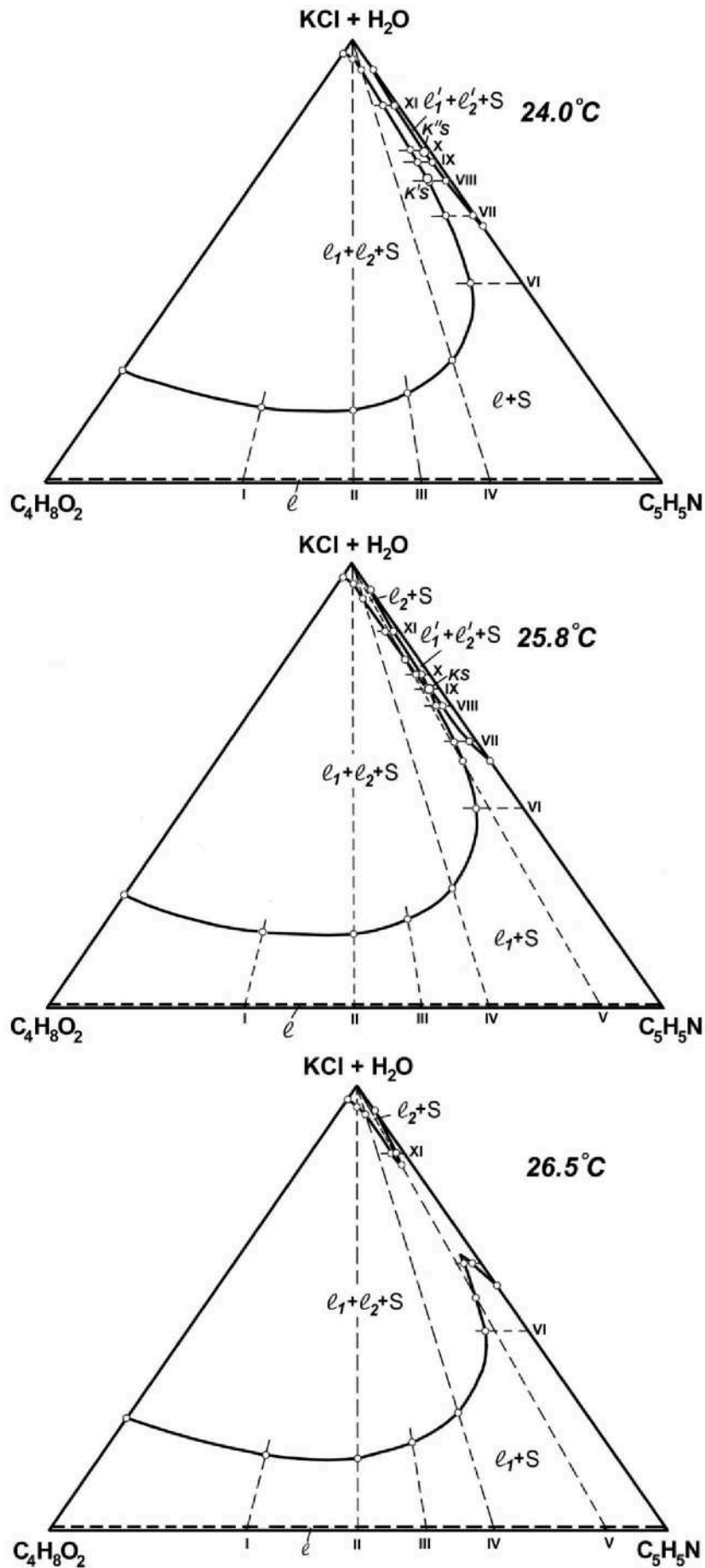
№№	Система	Число разрезов	t, °C
1	Хлорид калия–вода–пиридин–масляная кислота	3	5–90
2	Иодид калия–вода–пиридин–масляная кислота	5	5–60
3	Бромид калия–вода–изопропиловый спирт–толуол	2	5–70

Входящая жидкостная система вода–пиридин–масляная кислота подробно рассмотрена в главе 6: ее фазовая диаграмма характеризуется замкнутой бинодальной кривой в интервале 5-52°C. На диаграмме растворимости жидкостной системы вода–изопропиловый спирт–толуол, исследованной нами ранее, в интервале 5-120°C существует область расслоения, примыкающая к стороне треугольника состава вода–толуол.

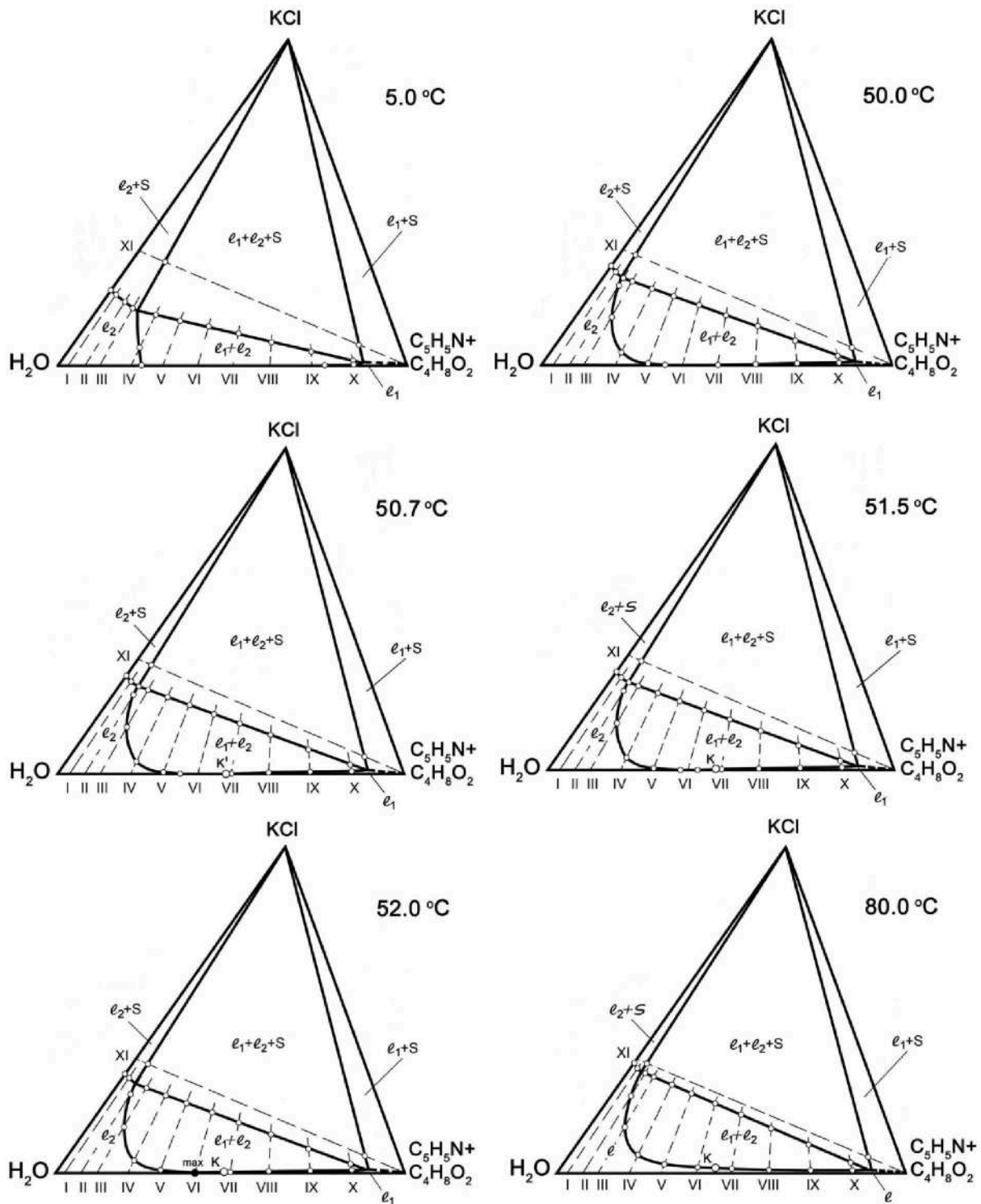
Полученные изотермические диаграммы разрезов 1, 2 и 3 системы № 1 (табл.5) позволили выяснить как топологическую трансформацию отдельных объемов фазовых состояний (монотектических, двухжидкофазных) и линий критических точек, так и в целом фазовой диаграммы указанной четверной системы с изменением температуры. В результате исследования этой системы подтвержден фрагмент варианта 1 (последовательность изотерм 3–4–5–6–7–8–9–10–11, рис.2) схемы топологической трансформации фазовых диаграмм четверных систем соль–три растворителя с всаливанием–высаливанием при изменении температуры, когда тройная жидкостная система характеризуется замкнутой бинодальной кривой, а соль обладает только высаливающим действием. Указанные изотермические диаграммы схемы впервые были выведены и экспериментально подтверждены нами.

Впервые установлен ряд закономерностей топологической трансформации фазовой диаграммы четверной системы указанного типа. При исследовании фазовых равновесий и критических явлений в смесях компонентов разреза 1 установлено, что объемы монотектических состояний в объеме тетраэдра состава четверной системы хлорид калия – вода – пиридин – масляная кислота при повышении температуры вступают в контакт по критическим нодам внутри тетраэдра состава. Эти объемы и критические ноды на диаграмме разреза при 24.0°C отображаются полями монотектик  $\ell_1 + \ell_2 + S$  и  $\ell_1' + \ell_2' + S$  с критическими точками K'S и K"S (рис.26). При 25.8°C наблюдается соприкосновение этих полей точками K'S и K"S с образованием единой критической точки KS, принадлежащей критической ноде монотектического состояния. При более высоких температурах происходит взаимопроникновение объемов монотектик с образованием единого объема указанного состояния  $\ell_1 + \ell_2 + S$ ; на изотерме разреза появляются экстремумы на линиях изменения составов жидких фаз (изотерма при 26.5°C, рис.26).

Задача исследования фазовых равновесий и критических явлений в смесях компонентов разрезов 2 и 3 системы № 1 прежде всего состояла в выявлении закономерностей топологической трансформации двух объемов двухжидкофазных состояний и проходящих по их поверхностям трех линий критических точек  $K_2K_3$ ,  $K'K_1$  и  $K''K_4$  (изотермы 3-11, рис.2). На рис.27 представлена топологическая трансформация фазовой диаграммы разреза 3 тетраэдра состава системы № 1 от температуры. Анализ изотермических диаграмм разрезов 1, 2 и 3 позволил установить, что линии критических точек  $K'K_1$  и  $K''K_4$  в объеме тетраэдра при контакте критических нод K'S и K"S монотектики сливаются в единую критическую линию  $K_1K_4$ , которая характеризуется сложной формой с экстремумом. Контакт критических линий  $K_2K_3$  и  $K_1K_4$  происходит только на грани тетраэдра вода – пиридин – масляная кислота в единственной критической точке K' (изотерма при 50.7°C, рис. 27) при максимальной температуре существования критических растворов в тройной жидкостной системе. Образовавшаяся при этом единая линия критических точек  $K_3K_4$ , проходящая по поверхности объема двух жидких фаз, отрывается от указанной грани (изотерма при 51.5°C, рис. 27). При более высоких температурах она располагается внутри тетраэдра состава и проходит от грани  $SL_1L_3$  до грани  $SL_2L_3$  (изотермы 9-11, рис.2). При этом в интервале температур  $t_9$ - $t_{10}$  (рис.2) объем двух жидких фаз все еще будет касаться грани вода – пиридин – масляная кислота концентрационного тетраэдра некоторой поверхностью (например, изотерма при 51.5°C, рис. 27). Этот объем касается указанной грани в единственной некритической точке при максимальной температуре существования двух жидких фаз в тройной системе вода–пиридин–масляная кислота (обозначена черным кружком и надписью тах, изотерма при 52.0°C, рис.27). Наконец, при более высоких температурах двухжидкофазный объем отрывается от указанной грани и располагается внутри тетраэдра (изотерма при 80.0°C, рис. 27).



**Рис. 26.** Изотермы фазовых состояний (мас.%) в разрезе 1 тетраэдра состава системы вода–пиридин–масляная кислота–хлорид калия при 24.0, 25.8 и 26.5°C.



**Рис.27.** Изотермы фазовых состояний (мас.%) в разрезе 3 тетраэдра состава системы хлорид калия – вода – пиридин – масляная кислота при 5.0, 50.0, 50.7, 51.5, 52.0 и 80.0<sup>0</sup>С.

Установлено, что даже небольшие концентрации хлорида калия, обладающего хорошими высаливающими свойствами, значительно уменьшают растворимость компонентов тройной жидкостной системы вода – пиридин – масляная кислота. При этом наблюдается увеличение температурно-концентрационной области существования двух жидких фаз.

Изученные изотермические диаграммы разрезов 1-5 системы № 2 (табл. 5) позволили выяснить топологическую трансформацию отдельных объемов фазовых состояний (монотектических, двухжидкофазных) и линий критических точек, а также – фазовой диаграммы в целом указанной четверной системы с изменением температуры. В

результате исследования подтвержден фрагмент варианта 2 (изотермы 4'–5'–6'–7', рис.2) схемы топологической трансформации фазовых диаграмм четверных систем соль–три растворителя с всаливанием–высаливанием при изменении температуры, когда тройная жидкостная система характеризуется замкнутой бинодальной кривой, а соль обладает всаливающим–высаливающим действием. При этом указанные изотермические диаграммы впервые выведены и экспериментально подтверждены нами.

Смеси компонентов разрезов 1-4 характеризовались небольшим постоянным содержанием соли (соответственно, 2.50, 4.00, 5.50 и 6.00 мас.%) и исследовались для выявления закономерностей топологической трансформации объема двухжидкофазного состояния и проходящей по его поверхности линии критических точек, а также всаливающего действия иодида калия на трехкомпонентные водно-органические растворы. Для смесей разрезов 1, 2 и 3 были построены кривые зависимости максимальных температур существования критических растворов и двух жидких фаз от содержания масляной кислоты и пиридина, определены координаты их максимумов.

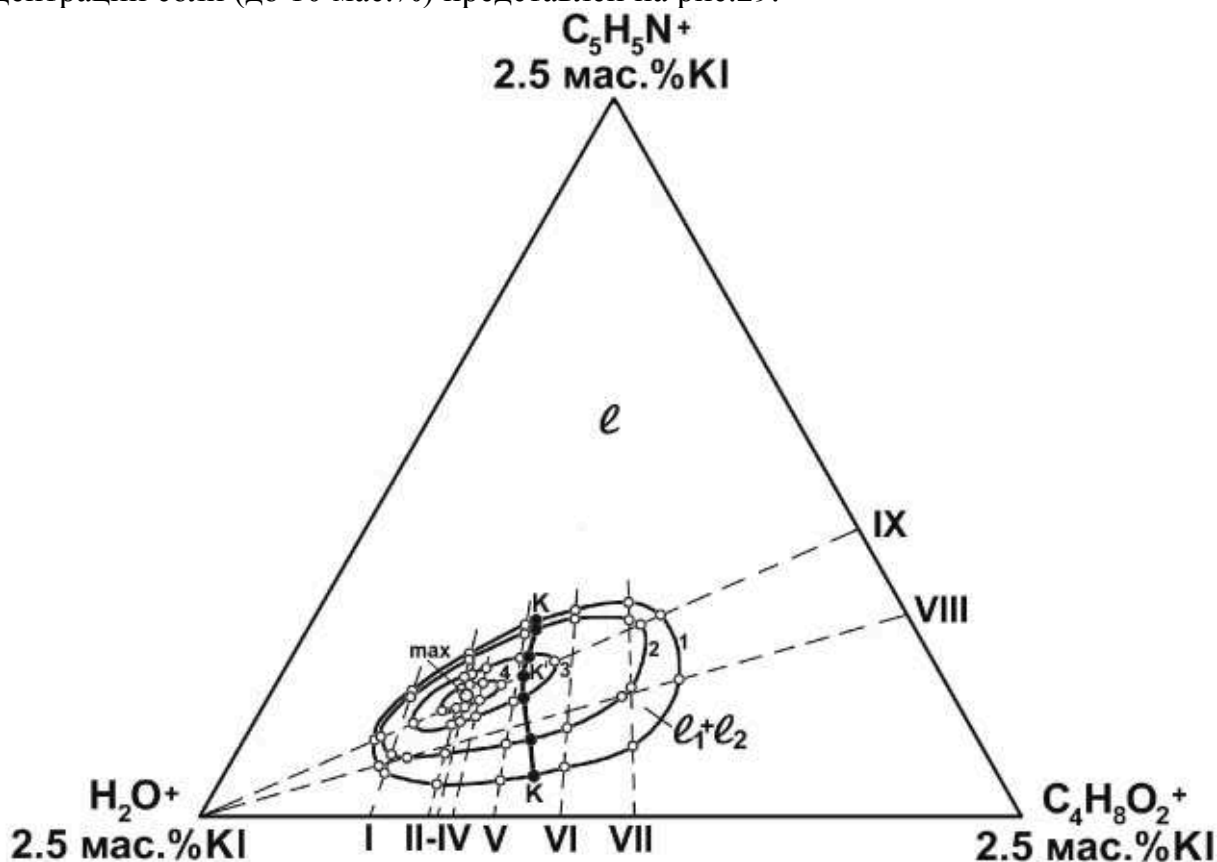
В результате анализа построенных изотерм фазовых состояний системы в разрезах 1, 2 и 4 установлена аналогия в топологической трансформации их диаграмм растворимости с изменением температуры. Например, на диаграмме разреза 1 (рис.28) при каждой температуре существует замкнутая кривая, отделяющая поле двухжидкофазного состояния  $\ell_1 + \ell_2$  от поля гомогенных растворов  $\ell$ . С повышением температуры площадь поля двух жидких фаз уменьшается, т.е. растворимость компонентов возрастает. Поле расслоения при более высокой температуре располагается внутри поля расслоения при более низкой температуре, т.е. кривые на диаграмме разреза не пересекаются. На каждой кривой при 5.0, 20.0 и 40.0<sup>0</sup>С находятся две критических точки растворимости (обозначены зачерненными кружками). Координаты точки К' внутри поля расслоения при 40.0<sup>0</sup>С (ограничено кривой 3) отвечают координатам максимума кривой критических точек растворимости разреза 1 (рис.28). Внутри поля расслоения при 44.0<sup>0</sup>С (ограничено кривой 4) присутствует точка (обозначена большим кружком и надписью max), соответствующая максимальной температуре существования двухжидкофазного состояния в разрезе 1 тетраэдра состава изучаемой четверной системы.

На изотермах разреза 4 отсутствуют критические точки растворимости, поскольку данный разрез ни при каких температурах не пересекает линию критических точек, проходящую по поверхности объема двух жидких фаз в четырехмерной температурно-концентрационной призме четверной системы. Объем двух жидких фаз в температурно-концентрационной призме разрезов 1, 2 и 4 данной четверной системы исчезает при повышении температуры через не критическую точку.

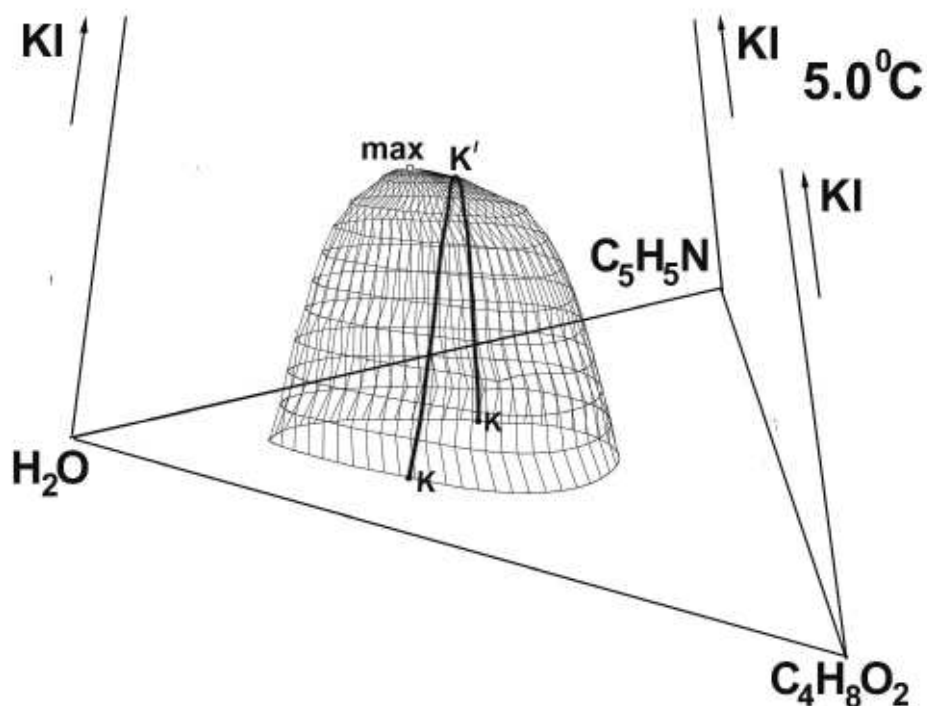
Найдены зависимости максимальных температур существования критических растворов от состава в разрезах 1, 2, 3 концентрационного тетраэдра данной четверной системы. Установлено, что введение иодида калия в критическую смесь компонентов тройной системы вода – пиридин – масляная кислота с максимальной температурой 50.7<sup>0</sup>С приводит к значительному понижению температуры критического раствора: в разрезе 1 – до 43.0<sup>0</sup>С, в разрезе 2 – до 30.3<sup>0</sup>С, в разрезе 3 – до 7.5<sup>0</sup>С. Найдены температурные зависимости составов растворов, характеризующихся максимальной температурой существования двух жидких фаз в разрезах 1, 2 и 4 тетраэдра состава четверной системы № 2. Установлено, что увеличение содержания иодида калия в растворе с максимальной температурой существования двух жидких фаз в тройной жидкостной системе (52.0<sup>0</sup>С) приводит к понижению указанных максимальных температур: в разрезе 1 – до 44.8<sup>0</sup>С, в разрезе 2 – до 36.4<sup>0</sup>С, в разрезе 4 – до 13.7<sup>0</sup>С. Выявленные зависимости позволяют сделать вывод о том, что небольшие концентрации иодида калия (до ~6 мас.%) оказывает всаливающее действие на гетерогенные смеси тройной жидкостной системы.

Используя данные по растворимости компонентов в тройной системе вода – пиридин – масляная кислота и в разрезах 1-4 четверной системы № 2 при 5.0<sup>0</sup>С, нами смоделировано

схематическое изображение бинадальной поверхности с проходящей по ней линией критических точек КК'К в объеме тетраэдра состава четверной системы иодид калия – вода – пиридин – масляная кислота. Увеличенный фрагмент этого тетраэдра в области невысоких концентраций соли (до 10 мас.%) представлен на рис.29.



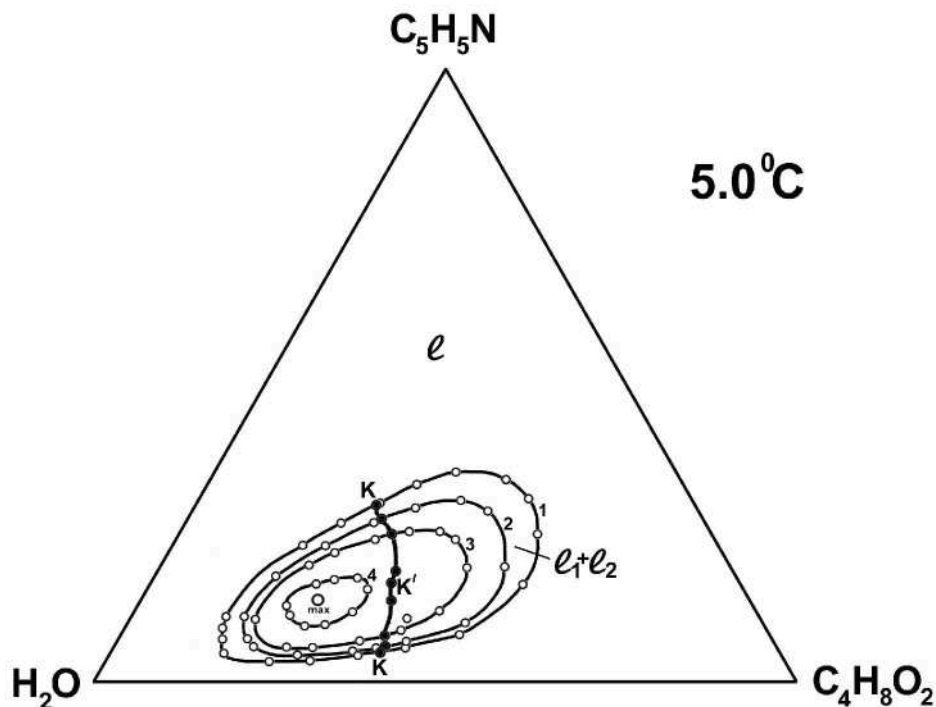
**Рис. 28.** Изотермы фазовых состояний (мас.%) четверной системы иодид калия – вода – пиридин – масляная кислота в разрезе 1 при температурах (°C): 1 – 5.0, 2 – 20.0, 3 – 40.0, 4 – 44.0.



**Рис. 29.** Схематическое изображение бинадальной поверхности и линии критических точек КК'К в объеме тетраэдра состава четверной системы иодид калия – вода – пиридин – масляная кислота при 5.0°С (представлен фрагмент тетраэдра).

Были построены ортогональные проекции изотерм растворимости разрезов 1, 2 и 4 и линий критических точек КК'К на грань тетраэдра вода – пиридин – масляная кислота, а также изотермы растворимости тройной системы вода – пиридин – масляная кислота, при 5.0 и 10.0°C. В качестве примера на рис.30 эти проекции представлены при 5.0°C. Видно, что введение иодида калия в смеси компонентов тройной системы приводит к уменьшению площади поля расслоения. На изотермах 1, 2 и 3 присутствует по две критических точки растворимости. Точка, обозначенная К' отвечает критическому раствору с максимальным содержанием иодида калия (5.80 мас.%). Координаты точки, обозначенной большим кружком и надписью мах, внутри области расслоения в разрезе 4 (ограничена кривой 4) отвечает некритической смеси с максимальным содержанием иодида калия (6.30 мас.%).

Таким образом, любая гетерогенная смесь трех компонентов – воды, пиридина и масляной кислоты, содержащая более 6.30 мас.% KI будет гомогенной в интервале 5-50°C, т.е. иодид калия при относительно небольших его концентрациях оказывает сильное всаливающее действие на указанные трехкомпонентные смеси. Известно, что ионы  $K^+$  и  $I^-$ , имеющие большие размеры, обладают отрицательной гидратацией, разрыхляют структуру воды и способствуют увеличению взаимной растворимости воды и органического растворителя. Можно предположить, что введение небольших количеств иодида калия в трехкомпонентные смеси жидкостной системы разрушает структуру воды, увеличивает подвижность ее молекул и, тем самым, приводит к возрастанию взаимной растворимости воды и ассоциатов пиридина с масляной кислотой. При исследовании смесей компонентов разреза 5, проходящего через ребро KI–H<sub>2</sub>O и точку ребра C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N–C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> тетраэдра состава установлено, что увеличение концентрации KI с одновременным повышением температуры приводит к разрушению структуры гомогенного водно-органического раствора и возникновению на диаграмме разреза полей двухжидкофазного и монотектического состояний. Таким образом, всаливающее действие иодида калия, обнаруженное при его небольших концентрациях, переходит в высаливающее при значительном увеличении содержания соли в четырехкомпонентных водно-органических растворах.

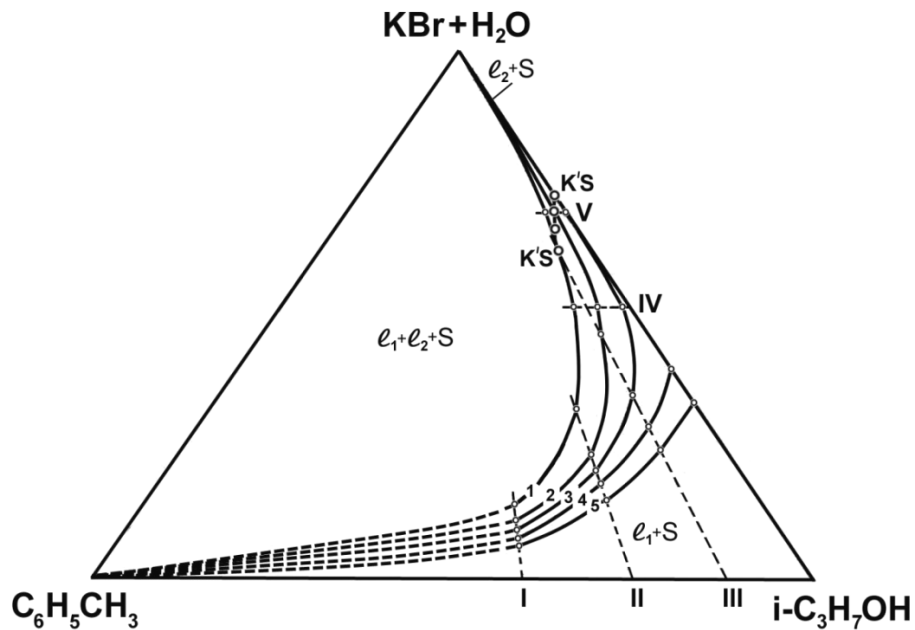


**Рис.30.** Ортогональные проекции изотерм растворимости разрезов 1 (кривая 2), 2 (кривая 3), 4 (кривая 4) тетраэдра состава четверной системы иодид калия – вода – пиридин – масляная кислота, линий критических точек КК'К на грань тетраэдра состава вода – пиридин – масляная кислота и изотерма растворимости тройной системы вода – пиридин – масляная кислота (кривая 1) при 5.0°C.



В системе № 3 (табл. 5) на основании результатов исследования смесей компонентов двух разрезов тетраэдра состава выявлены закономерности топологической трансформации объемов двух жидких фаз и монотектики. Установлено, что бромид калия при любой температуре интервала исследования оказывает только высаливающее действие на водно-органические растворы и уменьшает растворимость двух жидких фаз в тройной системе вода–изопропиловый спирт–толуол.

Положение разреза 1 в тетраэдре состава этой системы аналогично положению разреза 1 в системе № 1. Установлено, что единый объем монотектики, простирающийся от одной грани тетраэдра до другой в системе № 3 (в отличие от системы № 1) образуется в результате слияния критической ноды K'S объема монотектики с критической нодой монотектического состояния тройной системы бромид калия–вода–изопропиловый спирт при 32.9°C на грани тетраэдра состава (изотерма 3, рис. 31).



**Рис.31.** Изотермы фазовых состояний системы бромид калия–вода–изопропиловый спирт–толуол в разрезе 1 при температурах, °C: 1 – 5.0, 2 – 20.0, 3 – 32.9, 4 – 50.0, 5 – 70.0.

Полученные изотермические диаграммы разрезов 1 и 2 системы № 3 позволили выявить топологическую трансформацию фазовой диаграммы системы № 3 (табл. 5) с изменением температуры и полностью подтвердить вариант 3 (изотермы 1–2–3", рис.2) схемы топологической трансформации фазовых диаграмм четверных систем соль–три растворителя с всаливанием–высаливанием при изменении температуры, когда диаграмма растворимости тройной жидкостной системы характеризуется наличием бинодальной кривой кусочного типа, а соль обладает высаливающим действием.

**В заключении** подводятся итоги изо- и политермического исследования фазовых равновесий и критических явлений в модельных тройных системах соль–бинарный растворитель и четверных системах соль–три растворителя с всаливанием–высаливанием. Структура изотермических фазовых диаграмм этих систем зависит от природы компонентов и энергии межчастичных взаимодействий в составляющих двойных системах. Топологическая трансформация фазовых диаграмм систем указанного типа, очевидно, обусловлена изменениями в энергиях взаимодействия компонентов пограничных двойных систем, которые могут быть вызваны или заменой одного из компонентов системы компонентом-аналогом или изменением температуры. В последнем случае, несмотря на более трудоемкий эксперимент, удастся выявить все закономерности топологической трансформации фазовых диаграмм систем.

В результате политермического изучения фазовых равновесий и критических явлений с использованием разработанной методологии исследования в двадцати трех модельных тройных системах (главы 4, 5) подтверждены фрагменты восьми вариантов (1-5, 7, 8 и 13) предложенной схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель с всаливанием–высаливанием (рис. 1). Хотя остальные варианты представленной схемы экспериментально пока не подтверждены, они являются вполне реальными, поскольку включают в себя как подтвержденные нами изотермы фазовых состояний системы из других вариантов схемы, так и встречающиеся в литературе. В результате политермического исследования фазовых равновесий и критических явлений в модельных четверных системах (глава 7) подтверждены фрагменты первого и второго вариантов, а также полностью третий вариант предложенной схемы топологической трансформации фазовых диаграмм четверных систем соль–три растворителя с всаливанием–высаливанием (рис. 2).

Экспериментально подтвержден предложенный Скрейнемакерсом способ образования монотектического состояния в тройных системах, который заключается в пересечении бинадальной кривой и линии растворимости соли на стороне треугольника состава (системы формиат калия–вода–*n*-бутоксиэтанол). Предложено эмпирическое уравнение связи между содержанием различных компонентов в смесях, отвечающих точкам бинадальной кривой тройных систем соль–бинарный растворитель, для случая, когда составляющая двойная жидкостная система не расслаивается во всем температурном интервале своего жидкого состояния.

Выявлен ряд закономерностей, касающихся влияния солей–всаливателей на фазовое поведение двойных и тройных жидкостных систем. В результате политермического исследования фазовых равновесий и критических явлений в тройных системах иодид калия–вода–изопропиловый спирт и перхлорат калия–вода–*n*-бутоксиэтанол (тетрагидрофуран), а также в четверной системе иодид калия–вода–пиридин–масляная кислота подтверждены всаливающие свойства иодида и перхлората калия при относительно низких температурах. Важным результатом настоящей работы стал вывод о том, что соль при любых температурах не может обладать только всаливающим действием. Всаливающие свойства соли переходят в высаливающие при изменении состава смешанного растворителя, повышении ее концентрации и температуры.

Для объяснения фазового поведения указанных многокомпонентных систем со всаливанием–высаливанием впервые привлечены понятия об отрицательной гидратации и критической температуре сольватации ионов. Отмечено, что наличие отрицательной гидратации ионов является необходимым, но все же недостаточным условием для предсказания всаливающих свойств конкретной соли в определенной водно-органической смеси. Применение такого подхода требует подробного изучения гидратации ионов в водно-органических растворах в широком интервале температур.

Подтверждено, что соли с большими анионами повышают НКТР двойных систем, а ВКТР могут как понижать, так и повышать. Таким образом, можно управлять явлением расслаивания, изменяя температурно-концентрационные границы области расслоения при введении в двойную жидкостную систему подходящих солей, обладающих всаливающими или высаливающими свойствами.

Предложена и экспериментально опробована методика точного определения составов смесей, отвечающих максимальным температурам существования двух жидких фаз и критических растворов, в тройных жидкостных системах с замкнутой бинадальной кривой для случая, когда взаимная растворимость компонентов возрастает с повышением температуры. Важным результатом ее применения стал вывод о том, что область двух жидких фаз может стягиваться в некритическую точку при повышении температуры. Предыдущий опыт изучения таких систем другими исследователями допускал возможность исчезновения этой области только через верхнюю или нижнюю трехкомпонентную критическую точку. В задачи

данной работы не входило приложение предложенной методики к исследованию более редких тройных жидкостных систем с замкнутой областью расслоения, в которых растворимость компонентов увеличивается с понижением температуры. Возможно, и в таких системах объем двух жидких фаз в температурно-концентрационной призме будет исчезать через некритическую точку. Кроме того, совершенно неизученным остается вопрос о фазовом поведении этих систем при введении в них солей различного типа (всаливателей или высаливателей) с изменением температуры, не разработаны схемы топологической трансформации фазовых диаграмм образующихся четверных систем. Перечисленные вопросы могут служить предметом дальнейших исследований.

### ВЫВОДЫ

1. Разработана схема топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель с всаливанием–высаливанием при изменении температуры и постоянном давлении для случаев, когда составляющая двойная жидкостная система характеризуется НКТР, ВКТР, замкнутой бинадальной кривой или не расслаивается во всем температурном интервале своего жидкого состояния. Схема включает тринадцать вариантов; фрагменты восьми из них подтверждены при политермическом изучении фазовых равновесий и критических явлений в двадцати трех модельных тройных системах соль–бинарный растворитель. Схема позволяет прогнозировать фазовое поведение используемых на практике трехкомпонентных систем этого типа при изменении температуры, проводить планирование эксперимента и оптимизировать процесс исследования.
2. Обнаружено, что соль при любых температурах не может обладать только всаливающим действием. Установлено, что соли с отрицательно гидратированными ионами оказывают всаливающее действие на двух- и трехкомпонентные водно-органические смеси только при относительно низких температурах. С повышением температуры и концентрации соли происходит потеря ее всаливающих свойств и переход к высаливающим. Выявлено, что при постоянной температуре всаливающее действие соли может перейти в высаливающее при повышении концентрации соли и органического растворителя в водно-органическом растворе.
3. Выявлено, что в тройных системах соль–вода–органический растворитель температура образования критической ноды монотектического состояния зависит от природы соли и молярной массы органического растворителя. С увеличением радиуса катиона (или аниона) соли при одинаковых заряде и анионе соли (или катионе) эта температура повышается. При возрастании молярной массы органического растворителя (диэтиламин, метилдиэтиламин, триэтиламин) температура образования критической ноды монотектического состояния в тройных системах с одной и той же солью (нитрат калия) понижается.
4. Рассчитаны коэффициенты распределения органического растворителя между водной и органической фазами монотектического состояния при различных температурах в двадцати трех тройных системах соль–бинарный растворитель. Обнаружено, что эффект высаливания органического растворителя из водных растворов усиливается с повышением температуры и уменьшением радиуса катиона (или аниона) соли при одинаковых заряде и анионе (или катионе).
5. Разработана схема топологической трансформации фазовых диаграмм четверных расслаивающихся систем соль–три растворителя с всаливанием–высаливанием, включающих тройные жидкостные системы с замкнутой областью расслаивания или с одним бинарным расслоением, при изменении температуры и постоянном давлении. Три варианта схемы подтверждены результатами политермического исследования фазовых равновесий и критических явлений в трех модельных четверных системах: хлорид калия–вода–пиридин–масляная кислота, иодид калия–вода–пиридин–масляная кислота, бромид калия–вода–изопропиловый спирт–толуол. Схема

позволяет прогнозировать фазовое поведение аналогичных четырехкомпонентных систем при изменении температуры, моделировать из тройных систем новые четверные системы с заранее заданными набором и последовательностью осуществления фазовых равновесий, планировать эксперимент и оптимизировать процесс исследования.

6. Выведены и подтверждены экспериментально 12 новых типов изотермических фазовых диаграмм четверных систем соль–три растворителя, включающих тройные жидкостные системы с замкнутой областью расслаивания.
7. Разработана методология исследования визуально-политермическим методом фазовых диаграмм расслаивающихся тройных систем соль–бинарный растворитель и четверных систем соль–три растворителя. Эта методология позволяет определять температуру образования критической ноды монотектического состояния в системах указанных типов, оптимизировать процесс их исследования и значительно сократить временные и материальные затраты.
8. Предложена методика точного определения составов смесей, отвечающих максимальным температурам существования двух жидких фаз и критических растворов, в тройных жидкостных системах с замкнутой бинадальной кривой. Применение этой методики позволило установить, что в температурно-концентрационной призме тройных систем вода–пиридин–масляная кислота и н-гептан–пиридин–уксусная кислота объем двух жидких фаз исчезает при повышении температуры через некритическую точку.
9. Получены новые данные по растворимости, фазовым равновесиям и критическим явлениям в 27 тройных и 3 четверных (10 разрезов) системах при 25°C и в широком интервале температур. Они могут быть использованы в качестве справочного материала при проведении различных химико-технологических процессов: экстракции, выделении органических растворителей из водных растворов путем высаливания, получении чистых солей методом экстрактивной кристаллизации.
10. Результаты проведенных исследований показали, что можно управлять явлением расслаивания, изменяя температурно-концентрационные границы области расслоения путем введения в двойные и тройные жидкостные системы подходящих солей – всаливателей или высаливателей.

#### Цитируемая литература

1. Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ. М.-Л.: АН СССР, 1940. 563 с.
2. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы: Пер. с англ. / Под ред. В.К.Семенченко. М.-Л.: Гос. изд-во техн.-теорет. лит., 1950. 492 с.
3. Сергеева В.Ф. Высаливание и всаливание неэлектролитов // Успехи химии. 1965. Т. 34. № 4. С. 717-733.
4. Соловкин А.С. Высаливание и количественное описание экстракционных равновесий. М.: Атомиздат, 1969. 124 с.
5. Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В. Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1969. 122 с.
6. Николаев А.В., Яковлев И.И. Клатратообразование и физико-химический анализ экстракционных систем. Новосибирск: Наука, 1975. 191 с.
7. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 264 с.
8. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
9. Валяшко В.М. Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем. М.: Наука, 1990. 270 с.
10. Poling B. E., Prausnitz J. M., O'Connell, J. P. Properties of Gases and Liquids (5th Edition). McGraw-Hill. 2001. 747 p.
11. 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.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

**Статьи в периодических изданиях, рекомендованных ВАК РФ:**

1. Ilin 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. V.2, № 4. P. 193-202.
2. Cherkasov D.G., Ilin K.K. Liquid-liquid equilibrium and critical phenomena in the ternary system water + propan-2-ol + toluene in the temperature range from 278 K to 393 K // *ELDATA: Int. Electron. J. Phys.-Chem. Data*. 1998. V.4, № 3. P. 129-134.
3. 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.
4. Черкасов Д.Г., Ильин К.К. Фазовое поведение четверной системы вода–изопропиловый спирт–толуол–бромид калия в интервале 278-343 К // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2000. Т.43, № 2. С. 88-92.
5. Высаливание изопропилового спирта из водных растворов нитратом калия / С.И. Синегубова, К.К. Ильин, Д.Г. Черкасов, В.Ф. Курский, Н.В. Ткаченко // *Журн. прикл. химии*. 2004. Т.77, № 12. С. 1945-1949.
6. 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.
7. Черкасов Д.Г., Курский В.Ф., Ильин К.К. Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы нитрат цезия – вода – ацетонитрил // *Журн. неорган. химии*. 2008. Т. 53, № 1. С. 146-152.
8. 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.
9. Черкасов Д.Г., Смотров М.П., Ильин К.К. Равновесие двух жидких фаз и критические явления в тройной системе вода–пиридин–масляная кислота в интервале 5-55°С// *Журн. прикл. химии*. 2008. Т.81, № 2. С. 229-233.
10. 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.
11. Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы нитрат цезия–вода–изопропиловый спирт / Д.Г. Черкасов, В.Ф.Курский, С.И.Синегубова К.К. Ильин // *Журн. неорган. химии*. 2009. Т. 54, № 6. С. 1032-1036.
12. Черкасов Д.Г., Ильин К.К. Высаливание масляной кислоты из водных растворов хлоридом калия // *Журн. прикл. химии*. 2009. Т.82, № 5. С. 864-867.
13. 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.
14. Черкасов Д.Г., Смотров М.П., Ильин К.К. Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы нитрат калия–вода–н.бутоксизтанол // *Журн. физ. химии*. 2010. Т. 84, № 6. С. 1030-1035.
15. Смотров М.П., Черкасов Д.Г. Фазовая диаграмма двойной системы формиат калия – вода // *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2010. Т.10, № 1. С. 15-18.
16. Черкасов Д.Г. Фазовые равновесия и критические явления в разрезе 3 четверной системы вода – пиридин – масляная кислота – хлорид калия // *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2010. Т.10, № 2. С. 7-14.
17. Смотров М.П., Черкасов Д.Г., Ильин К.К. Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы формиат калия – вода – н.бутоксизтанол // *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2010. Т.10, № 2. С. 14-19.
18. 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.
19. 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.
20. Черкасов Д.Г., Смотров М.П., Ильин К.К. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе перхлорат калия – вода – н.бутоксизтанол // *Журн. физ. химии*. 2011. Т. 85, № 4. С. 667-674.

21. Черкасов Д.Г., Ильин К.К., Курский В.Ф. Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы нитрат натрия – вода – изопропиловый спирт // Журн. неорганической химии. 2011. Т. 56, № 5. С. 838–842.
22. Черкасов Д.Г., Ильин К.К. Высаливание триэтиламина из водных растворов нитратом калия // Журн. прикл. химии. 2011. Т.84, № 5. С. 768-772.
23. Ильин К.К., Черкасов Д.Г., Курский В.Ф. Сравнительная характеристика высаливающего действия нитратов щелочных металлов на двойную систему вода–изопропиловый спирт // Журн. неорганической химии. 2011. Т. 56, № 10. С. 1750-1753.
24. Черкасов Д.Г., Чепурина З.В., Ильин К.К. Всаливание – высаливание в четверной системе вода – пиридин – масляная кислота – иодид калия. Разрез 1 // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2011. Т.11, № 2. С. 3-9.
25. Ильин К.К., Черкасов Д.Г. Сравнительная характеристика высаливающего действия нитратов щелочных металлов на двойную систему вода–триэтиламин // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2011. Т.11, № 2. С. 15-18.
26. Смотров М.П., Жаркова И.С., Черкасов Д.Г. Диаграмма растворимости тройной системы нитрат калия–вода–н-бутоксигидроксиэтанол при 25°C // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2012. Т.12, № 2. С. 26-31.
27. Ильин К.К., Черкасов Д.Г. Фазовые равновесия и эффекты высаливания в системе цезий нитрат–триэтиламин–вода при 5-25°C // Журн. физ. химии. 2013. Т.87, № 4. С. 621-625.

#### **Публикации в других изданиях:**

28. 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. С. 49-52.
29. 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. Саратов: Изд-во «Научная книга», 2006. С. 60-68.
30. Черкасов Д.Г., Смотров М.П. Взаимная растворимость компонентов двойной системы вода–н-бутоксигидроксиэтанол // Химические науки-2006: Сб. науч. тр. Саратов: Изд-во «Научная книга», 2006. С. 135-138.
31. Курский В.Ф., Черкасов Д.Г., Ильин К.К. Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы нитрат натрия – вода – ацетонитрил // Изв. Саратов. ун-та. Сер. Химия. Биология. Экология. 2006. Т.6, № 1/2. С. 9-13.
32. Курский В.Ф., Ильин К.К., Черкасов Д.Г. Политермическое исследование высаливания в тройной системе нитрат калия–вода–метилдиэтиламин // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2008. Т.8, № 1. С. 25-31.
33. Черкасов Д.Г. Фазовые равновесия и критические явления в разрезе 1 четверной системы вода – пиридин – масляная кислота – хлорид калия // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2008. Т.8, № 2. С. 28-36.
34. Черкасов Д.Г. Фазовые равновесия и критические явления в разрезе 2 четверной системы вода – пиридин – масляная кислота – хлорид калия // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2009. Т.9, № 2. С. 36-40.
35. Чепурина З.В., Черкасов Д.Г. Растворимость компонентов тройной системы иодид калия – вода – пиридин // VIII Всерос. конф. молодых ученых с международ. участием «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». Саратов, 2011: Межвуз. сб. науч. тр. Саратов: Изд-во «КУБиК». 2011. С. 451-453.
36. Ильин К.К., Горуневич Е.М., Черкасов Д.Г. Высаливание в тройной системе вода–ацетонитрил–нитрат калия // III Российск. конф. "Химия и применение неводных растворов": Тез. докл. Иваново, 1993. Т.1. С. 112.
37. Черкасов Д.Г., Ильин К.К., Якушев С.А. Политермическое исследование высаливания изопропилового спирта из водных растворов хлоридом и бромидом калия // VI Международн. конф. "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах": Тез. докл. Иваново, Россия, 1995. S-66-67.
38. Il'in K.K., Cherkasov D.G. Component solubility of triple system potassium nitrate–water–acetonitrile // 7th International Symposium on Solubility Phenomena: Abstracts. Montanuniversitat, Leoben, Austria /Europe, 1996. P. 52.

39. Черкасов Д.Г., Ильин К.К. Топология фазовой диаграммы четверной системы вода – изопропиловый спирт – толуол – бромид калия // Физико-химический анализ жидкофазных систем: Тез. докл. междунар. конф. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2003. С. 132.
40. Черкасов Д.Г., Ткаченко Н.В., Ильин К.К., Шилова И.А. Равновесие жидкость-жидкость и критические явления в тройной системе вода-пиридин-масляная кислота в интервале 5-55°C // XV Междунар. конф. по химической термодинамике в России: Тез. докл. Т. II. М.: Изд-во МГУ, 2005. С. 288.
41. Синегубова С.И., Черкасов Д.Г., Ильин К.К., Кондратьева А.А. Высаливание н.пропилового и изопропилового спиртов нитратом калия // XV Междунар. конф. по химической термодинамике в России: Тез. докл. Т. II. М.: Изд-во МГУ, 2005. С. 273.
42. Синегубова С.И., Черкасов Д.Г., Ильин К.К. Высаливание н.пропилового спирта из водных растворов хлоридом и нитратом калия // III Междунар. конф. «Экстракция органических соединений»: Каталог докл. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. технол. акад., 2005. С. 62.
43. Cherkasov D.G. Liquid-liquid equilibrium and critical phenomena in the ternary system cyclohexane+pyridine+acetic acid within 10-55°C// XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2007): Abstracts. Suzdal, Russia, 2007. 4/S-418.
44. Ilin K.K., Sinegubova S.I., Kursky V.F., Cherkasov D.G. Phase equilibria and critical phenomena in the ternary system potassium nitrate+water+diethylamine // XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2007): Abstracts. Suzdal, Russia, 2007. 4/S-425.
45. Kursky V.F., Cherkasov D.G., Ilin K.K. Topological transformation of the phase diagram of the ternary system potassium nitrate+water+methyldiethylamine // XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2007): Abstracts. Suzdal, Russia, 2007. 4/S-431.
46. Ильин К.К., Черкасов Д.Г., Курский В.Ф. Высаливающее действие нитратов щелочных металлов на двойную систему вода–диэтиламин // Материалы IV Всерос. конф. «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН–2008)». Воронеж: Изд-во «Научная книга», 2008. Т. II. С. 585-588.
47. Черкасов Д.Г., Ильин К.К. Топологическая трансформация фазовых диаграмм тройных жидкостных систем с замкнутой областью расслоения // Материалы IV Всерос. конф. «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН–2008)». Воронеж: Изд-во «Научная книга», 2008. Т. II. С. 655-657.
48. Смотров М.П., Черкасов Д.Г. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе перхлорат калия–вода–н.бутоксизтанол. // Ломоносов-2009 «Химия» [Электронный ресурс]: тез. докл. XVI междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам (Москва, 13-18 апр. 2009 г.). М.: МАКС Пресс, 2009. С. 45. 1 электрон. опт. диск (CD-ROM); 12 см. Миним. систем. требования: ПК с процессором 486; Windows 95; дисковод CD-ROM; Adobe Acrobat Reader.
49. Il'in K.K., Cherkasov D.G., Kursky V.F. Comparative characterization of the salting-out effect of alkaline metal nitrates on the water–isopropyl alcohol binary system // XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2009): Abstracts. Vol.I. Kazan, Russia, 2009. P. 196.
50. Cherkasov D.G., Smotrov M.P., Il'in K.K. Topological transformation of the phase diagram of the ternary system potassium nitrate – water – n.butoxyethanol // XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2009): Abstracts. Vol.II. Kazan, Russia, 2009. P. 325.
51. Cherkasov D.G. Solubility diagram of ternary system water - pyridine - butyric acid with a closed delamination region // XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2009): Abstracts. Vol.II. Kazan, Russia, 2009. P. 356.
52. Ильин К.К., Черкасов Д.Г. Топология фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем соль–бинарный растворитель с высаливанием // IX Междунар. Курнаковское совещ. по физико-химическому анализу: Тез. докл. Пермь, 2010. С. 22.
53. Ильин К.К., Черкасов Д.Г., Хомяков Е.И. Высаливание триэтиламина из водных растворов нитратом натрия // IX Междунар. Курнаковское совещ. по физико-химическому анализу: Тез. докл. Пермь, 2010. С. 98.
54. Смотров М.П., Черкасов Д.Г., Ильин К.К. Топологическая трансформация фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель, включающих двойную жидкостную систему с замкнутой областью расслоения // IX Междунар. Курнаковское совещ. по физико-химическому анализу: Тез. докл. Пермь, 2010. С. 113.

55. 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, 2010. С. 117.
56. Черкасов Д.Г., Ильин К.К. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат калия–вода–триэтиламин // IX Междунар. Курнаковское совещ. по физико-химическому анализу: Тез. докл. Пермь, 2010. С. 118.
57. Ильин К.К., Черкасов Д.Г., Смотров М.П. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат цезия–вода–триэтиламин // Материалы V Всерос. конф. «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН–2010)». Воронеж: Изд-во «Научная книга», 2010. Т. II. С. 543-546.
58. 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, 2011. С.132.
59. Смотров М.П., Черкасов Д.Г., Ильин К.К. Всаливание–высаливание в тройной системе перхлорат калия–вода–тетрагидрофуран // XI Междунар. конф. «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах»: Тез. докл. Иваново, 2011. С. 132-133.
60. Cherkasov D.G., Chepurina Z.V., Il'in K.K. Salting-in – salting-out phenomena for the quaternary system water – pyridine – butyric acid – potassium iodide // XVIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2011): Abstracts. Vol.I. Samara, Russia: Samara State Techn. Univ. 2011. P. 61,62.
61. Il'in K.K., Cherkasov D.G. Comparative characterization of the salting out action of alkali metal nitrates on the water–triethylamine binary system // XVIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2011): Abstracts. Vol.I. Samara, Russia: Samara State Techn. Univ. 2011. P. 144,145.
62. Чепурина З.В., Черкасов Д.Г., Ильин К.К. Равновесие жидкость–жидкость в четверной системе иодид калия–вода–пиридин–масляная кислота // VI Конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения): Тез. докл. Иваново, 2011. С. 145,146.