

На правах рукописи



СМОТРОВ МАКСИМ ПАВЛОВИЧ

**ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ
ТРОЙНЫХ СИСТЕМ СОЛЬ-БИНАРНЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ
С ВСАЛИВАНИЕМ-ВЫСАЛИВАНИЕМ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Саратов – 2012

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского»

Научный руководитель кандидат химических наук, доцент
Черкасов Дмитрий Геннадьевич

Официальные оппоненты: **Демахин Анатолий Григорьевич**,
доктор химических наук, профессор,
ФБУ ГосНИИ ЭНП (г.Саратов),
главный научный сотрудник
Федусенко Ирина Валентиновна,
кандидат химических наук, доцент,
ФГБОУ ВПО «Саратовский
государственный университет имени
Н.Г.Чернышевского» (г.Саратов),
доцент кафедры полимеров

Ведущая организация: **ФГБОУ ВПО «Самарский
государственный технический
университет»**

Защита состоится 25 октября 2012 г. в 14 часов на заседании совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д 212.243.07 по химическим наукам на базе ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» по адресу: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, корпус 1, Институт химии.

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

Автореферат разослан сентября 2012 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета



Т.Ю. Русанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Выбор оптимальных условий для проведения процессов экстрактивной кристаллизации, жидкостной экстракции и синтеза неорганических соединений, поиск электролитных композиций для химических источников тока, нахождение составов смесей с наилучшими теплофизическими и 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, топологический подход здесь оказывается особенно полезным и перспективным. Метод топологической трансформации применяется для вывода новых типов фазовых диаграмм многокомпонентных систем, а также разработки схем их топологической трансформации. Такие схемы на основе минимальной информации о свойствах входящих систем позволяют прогнозировать фазовое поведение смесей и эффективно планировать эксперимент для исследования реальных многокомпонентных систем, значительно уменьшая его объем. Кроме того, анализ таких схем, на наш взгляд, будет полезен для совершенствования компьютерных программ расчета и моделирования фазовых диаграмм.

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 система характеризуется расслаиванием с верхней критической температурой растворения (ВКТР), нижней критической температурой растворения (НКТР) или не расслаивается во всем температурном интервале своего жидкого состояния.

Настоящая работа посвящена изучению топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель с всаливанием-высаливанием, включающих двойную жидкостную систему с замкнутой бинодальной кривой при изменении температуры и постоянном давлении. По мнению многих исследователей именно замкнутая форма бинодальной кривой является типичной для двойных расслаивающихся систем. Однако тройные системы соль–бинарный растворитель, включающие такие жидкостные системы, практически не исследованы. Соли-всаливатели увеличивают растворимость компонентов двойных расслаивающихся систем и находят применение в различных химико-технологических процессах. Фазовые диаграммы систем с участием таких солей почти не изучены. Поэтому представляет интерес разработать и экспериментально подтвердить схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель с всаливанием-высаливанием, включающих двойную жидкостную систему с замкнутой бинодальной кривой при наличии или отсутствии у соли кристаллосольватов.

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).*

Цель работы. Выявление закономерностей и разработка схем топологической трансформации фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем соль–бинарный растворитель с всаливанием-высаливанием, включающих двойную жидкостную систему с замкнутой бинодальной кривой, при изменении температуры и природы компонентов (давление постоянно).

Задачи исследования:

1) разработать схему топологической трансформации фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем соль–бинарный растворитель с всаливанием-высаливанием при изменении температуры для случая, когда диаграмма растворимости составляющей двойной жидкостной системы характеризуется замкнутой бинодальной кривой;

2) проанализировать топологическую структуру исследованных политерм и построенных изотерм фазовых состояний модельных тройных систем нитрат (формиат, перхлорат) калия–вода–*n*-бутоксигэтанол и перхлорат калия–вода–тетрагидрофуран с целью подтверждения разработанной схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем соль–бинарный растворитель с всаливанием-высаливанием;

3) выявить зависимость изменения критических температур растворения и эффекта высаливания от природы аниона соли, высаливающего эффекта соли от температуры, а также оценить возможность перехода всаливающего действия соли в высаливающее при повышении температуры в тройных системах соль–бинарный растворитель;

4) разработать схему топологической трансформации фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем соль–бинарный растворитель при изменении температуры для случая, когда соль образует конгруэнтно плавящийся кристаллосольват;

5) проанализировать топологическую структуру исследованных политерм и построенных изотерм фазовых состояний тройной системы нитрат лития–вода–ацетонитрил с целью подтверждения схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем соль–бинарный растворитель с конгруэнтно плавящимся кристаллогидратом соли;

6) разработать методологию исследования визуально-политермическим методом фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель с всаливанием-высаливанием, в которых диаграмма растворимости двойной жидкостной системы характеризуется замкнутой бинодальной кривой.

Научная новизна. Разработаны схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем соль–бинарный растворитель с всаливанием-высаливанием при изменении температуры для случаев, когда составляющая жидкостная система характеризуется замкнутой бинодальной кривой, а также, когда в системе соль образует конгруэнтно плавящийся кристаллосольват.

Выявлены закономерности топологической трансформации фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем соль–бинарный растворитель с всаливанием-высаливанием при изменении температуры и постоянном давлении для случая, когда составляющая жидкостная система характеризуется замкнутой бинодальной кривой.

Найдена зависимость состава раствора, соответствующего критической точке растворимости области расслоения, от температуры в каждой из изученных тройных систем: нитрат (формиат, перхлорат) калия–вода–*n*-бутоксигэтанол и перхлорат калия–вода–тетрагидрофуран. Установлено, что нитрат и формиат калия обладают высаливающим действием при всех температурах интервала исследования. Перхлорат калия оказывает всаливающее действие при относительно низких температурах. С повышением температуры происходит потеря его всаливающих свойств и переход к

высаливанию. Выявлено, что всаливающее-высаливающее действие этой соли зависит не только от температуры, но и от ее концентрации и состава смешанного растворителя. Показано, что с увеличением радиуса аниона соли при одинаковых заряде и катионе температура образования критической ноды монотектического равновесия повышается.

Рассчитаны коэффициенты распределения органического растворителя между водной и органической фазами монотектического состояния при различных температурах в тройных системах нитрат (формиат, перхлорат) калия–вода–н-бутоксиэтанол и перхлорат калия–вода–тетрагидрофуран. Обнаружено, что эффект высаливания органического растворителя из водных растворов увеличивается с повышением температуры и уменьшением радиуса аниона соли.

Впервые доказан экспериментально, предложенный Скрейнемакерсом способ образования монотектического состояния, который на диаграмме отражается пересечением бинодальной кривой и линии растворимости соли на стороне треугольника состава системы соль–бинарный растворитель (система формиат калия–вода–н-бутоксиэтанол).

Выявлены закономерности топологической трансформации фазовой диаграммы тройной системы нитрат лития–вода–ацетонитрил с конгруэнтно плавящимся кристаллосольватом, обладающим всаливающим-высаливающим действием, при изменении температуры и постоянном давлении.

Разработана методология исследования визуально-политермическим методом фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель, включающих жидкостную систему с замкнутой бинодальной кривой.

Получены данные по растворимости, фазовым равновесиям и критическим явлениям в пяти ранее не исследованных тройных системах соль–бинарный растворитель.

Практическая значимость. Выявленные закономерности и экспериментально подтвержденные схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем соль–бинарный растворитель с всаливанием-высаливанием позволяют: прогнозировать фазовое поведение используемых на практике систем при изменении температуры; моделировать из изученных двойных систем новые тройные системы с заранее заданными набором и последовательностью осуществления фазовых равновесий; проводить планирование эксперимента и оптимизировать процесс исследования.

Полученные результаты исследования фазовых равновесий и критических явлений в тройных системах нитрат (формиат, перхлорат) калия–вода–н-бутоксиэтанол, перхлорат калия–вода–тетрагидрофуран и нитрат лития–вода–ацетонитрил 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 жидкостных систем). Рекомендовано использовать формиат калия для извлечения н-бутоксиэтанола из разбавленных водных растворов. На основе анализа полученной диаграммы формиат калия–вода предложены составы смесей, которые обладают наилучшими противогололедными свойствами.

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. 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 схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель с всаливанием-высаливанием, когда диаграмма растворимости составляющей двойной жидкостной системы характеризуется замкнутой бинодальной кривой, тройных систем соль–бинарный растворитель с всаливанием-высаливанием с образованием конгруэнтно плавящегося кристаллосольвата соли при изменении температуры и постоянном давлении.
2. Результаты изо- и политермического исследования растворимости, фазовых равновесий и критических явлений в пяти тройных системах соль–бинарный растворитель.
3. Анализ результатов исследования зависимости эффектов всаливания и высаливания органического растворителя из водных растворов от температуры и природы аниона соли в тройных системах нитрат (формиат, перхлорат) калия–вода–*n*-бутоксигэтанол и перхлорат калия–вода–тетрагидрофуран.
4. Анализ результатов исследования фазовых равновесий и критических явлений в тройной системе нитрат лития–вода–ацетонитрил с образованием конгруэнтно плавящегося кристаллогидрата соли, обладающего всаливающим-высаливающим действием.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на: XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2009) (Kazan, Russia, 2009); XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, Россия, 2009); IX Международном Курнаковском совещании по физико-химическому анализу (Пермь, 2010), VIII Всероссийской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 2011), XI Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Иваново, 2011), VI Конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Иваново, 2011).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 работ, в том числе 7 статей (из них 5 в рекомендованных ВАК изданиях), 5 тезисов докладов в сборниках международных и российских научных конференций.

Личный вклад соискателя. Автор участвовал в постановке задач исследования, планировании, подготовке и проведении экспериментальной работы, обсуждении, анализе и интерпретации полученных результатов, формулировке основных выводов. Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю – кандидату химических наук, доценту кафедры общей и неорганической химии Саратовского госуниверситета Д.Г. Черкасову, а также доктору химических наук, профессору К.К. Ильину за помощь в работе, полезные дискуссии, советы и замечания на различных стадиях исследования.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов, списка литературы из 247 наименований и приложения. Работа изложена на 216 страницах машинописного текста, содержит 65 рисунков, 7 таблиц в тексте и 43 таблицы в приложении.

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 частей. В первой части рассмотрены типы двойных жидкостных расслаивающихся систем, причины возникновения расслаивания в них. Наибольшее внимание обращено на диаграммы растворимости систем с замкнутой бинодальной кривой. Во второй части приведен обзор по теоретическим аспектам явлений всаливания-высаливания в тройных системах соль–бинарный растворитель.

Во **второй главе** описаны основные методы расчета фазовых диаграмм, обозначены границы их применимости. Рассмотрены основные положения метода топологической трансформации и показана актуальность его использования для вывода новых типов фазовых диаграмм. Проведен обзор схем топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель с всаливанием и высаливанием. Используя метод топологической трансформации на основе обобщения и анализа известных типов фазовых диаграмм указанных тройных систем, разработаны две новые схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель.

Первая схема описывает топологическую трансформацию фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель с всаливанием-высаливанием, включающих жидкостную систему с замкнутой бинодальной кривой, с изменением температуры (рис. 1). Эта схема выведена на основе обобщения и анализа рассмотренных типов фазовых диаграмм соль–бинарный растворитель. Она состоит из девятнадцати изотермических фазовых диаграмм и описывает фазовое поведение указанных тройных систем при отсутствии кристаллосольватов в составляющих системах соль–растворитель. 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 при повышении температуры. Схема включает четыре варианта. Если соль обладает только высаливающим действием, то возможен один вариант топологической трансформации фазовой диаграммы: 5–6–7–6'–5''–6'–7–8–9–10 (вариант №1, рис. 1). Для случаев, когда соли обладают различной всаливающей-высаливающей способностью, предусмотрено три варианта топологической трансформации диаграммы: 1–2–3–3'–3''–4''–5''–5'''–6'–7–8–9–10 (вариант №2), 1–2–3–4'–5'–5''–5'''–6'–7–8–9–10 (вариант №3), 1–2–3–4–5–6–7–8–9–10 (вариант №4).

Вторая схема описывает топологическую трансформацию фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем соль–бинарный растворитель с всаливанием–высаливанием при изменении температуры, когда в одной из двойных систем соль–растворитель образуется конгруэнтно плавящейся кристаллосольват (рис. 2). Она состоит из семнадцати изотермических фазовых диаграмм и включает два варианта. Первый вариант представляет собой следующую последовательность изотерм: 1–2–3–4–5–6–7–8–9–10–11–12 (рис.2). Он реализуется при условии, что температура образования монотектического состояния в двойной системе L_1L_2 выше температуры образования монотектического состояния в тройной системе SL_1L_2 ($T_9 > T_{11}$). Во втором варианте фазовое поведение тройной системы описывается другой последовательностью изотерм: 1–2–3–4–5–6–7'–8'–9'–10'–11'–12 и осуществляется при обратном соотношении указанных температур ($T_{11}' > T_9'$). В обоих вариантах схемы предполагается, что кристаллосольват соли обладает всаливающим-высаливающим действием.

Предложенные схемы открывают возможность обобщить и систематизировать информацию по фазовым равновесиям указанных тройных систем. С другой стороны, эти схемы облегчают труд экспериментатора, которому становится заранее известны возможные комбинации фазовых состояний в исследуемой системе с изменением температуры.

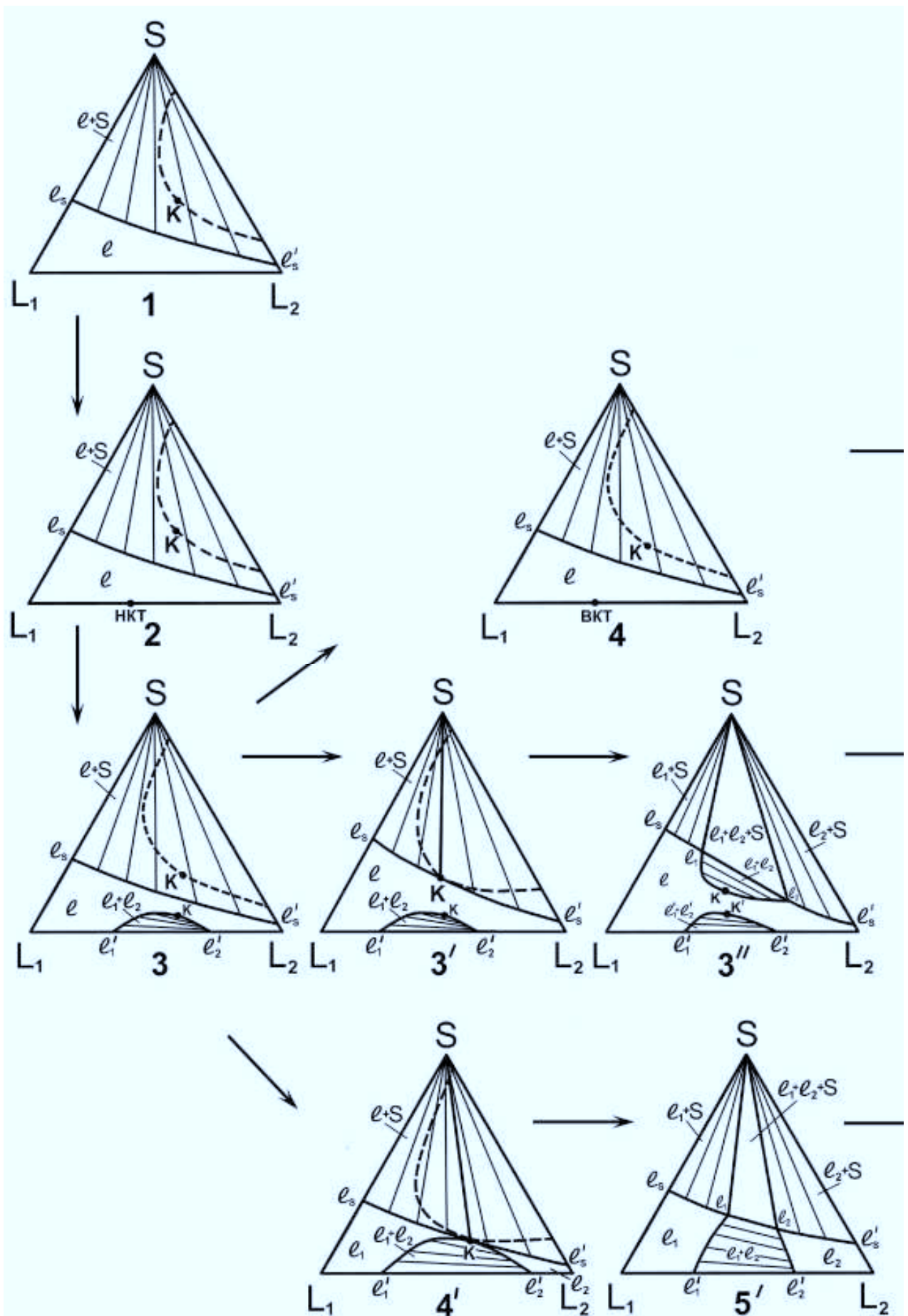
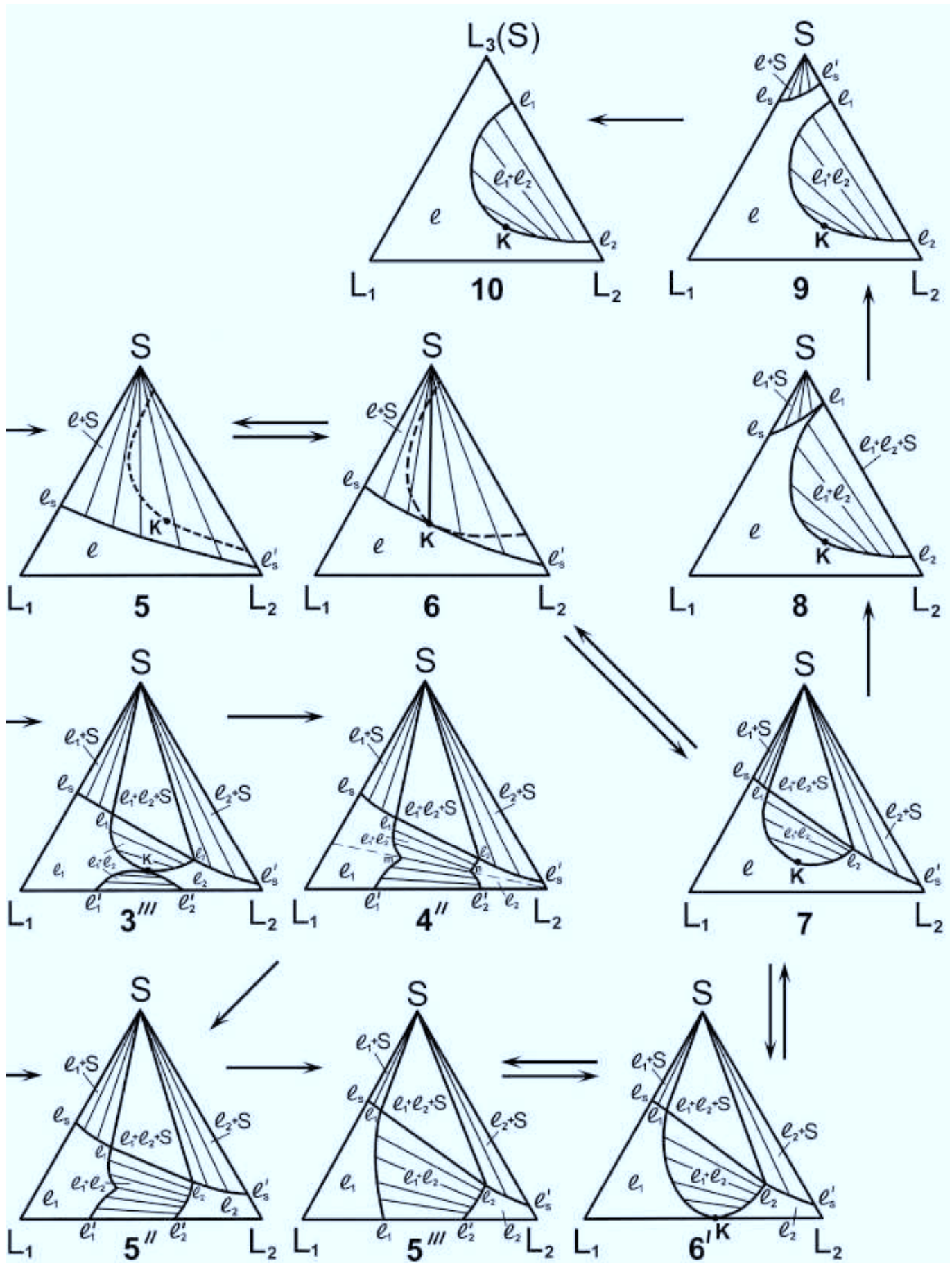


Рис. 1. Схема топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль–
 (Варианты: №1 - 5-6-7-6'-5'''-6'-7-8-9-10, №2 - 1-2-3-3'-3'''-3'''-4''-5''-5'''-6'-7-8-9-10,



бинарный растворитель L_1L_2S с всаливанием-высаливанием при изменении температуры. №3 – 1-2-3-4'-5'-5''-5'''-6'-7-8-9-10, №4 – 1-2-3-4-5-6-7-8-9-10).

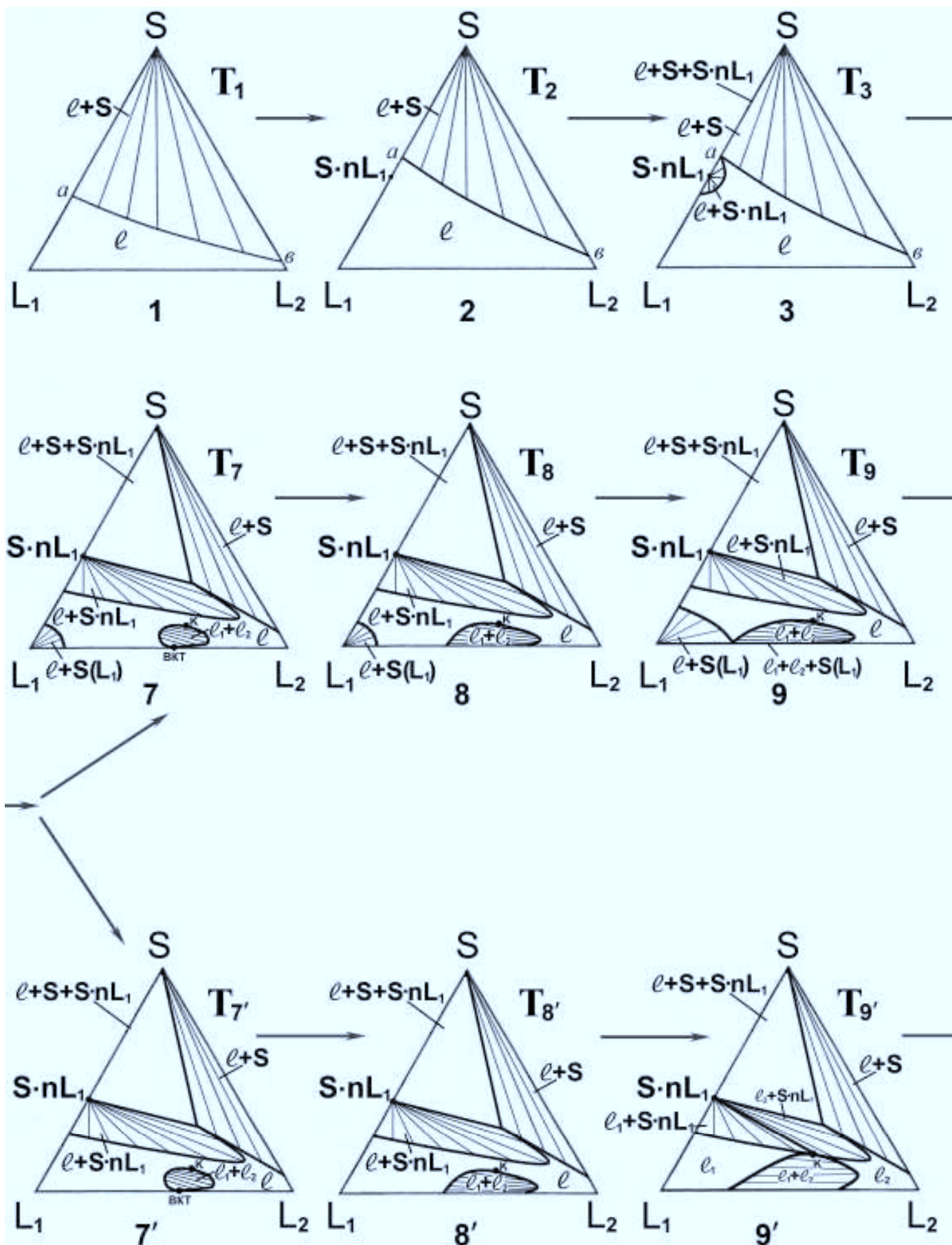
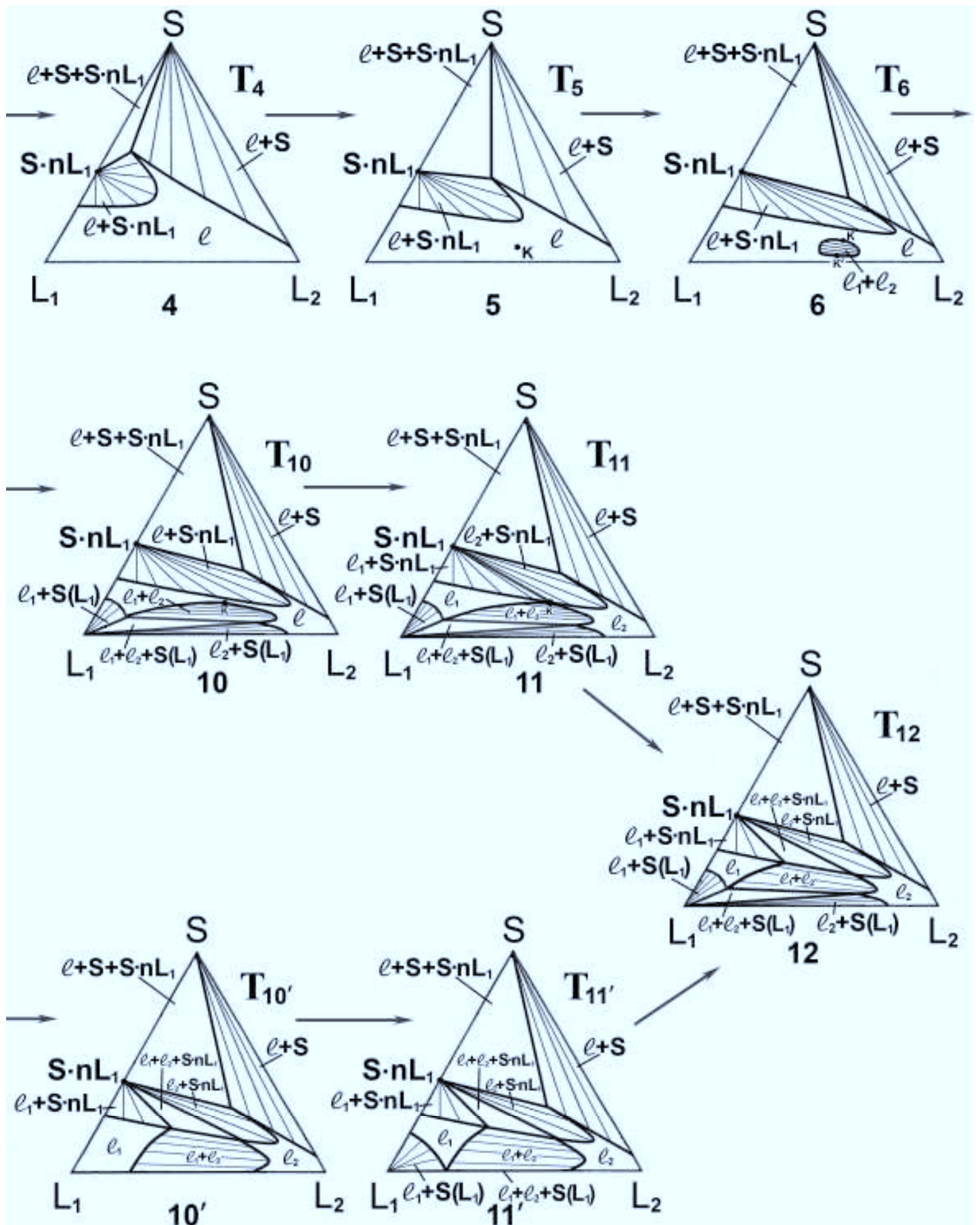


Рис. 2. Схема топологической трансформации фазовых диаграмм тройных расслаивающихся конгруэнтно плавящегося кристаллосольвата при изменении температуры. (Варианты: №1 –



систем соль–бинарный растворитель L_1L_2S с всаливанием–высаливанием с образованием 1–2–3–4–5–6–7–8–9–10–11–12, №2 – 1–2–3–4–5–6–7–8–9–10–11–12).

Проведен подбор двойных и тройных систем для экспериментального подтверждения разработанных схем (рис. 1, 2) и решения поставленных задач. Были смоделированы пять тройных систем: нитрат (формиат, перхлорат) калия–вода–н-бутоксигэтанол, перхлорат калия–вода–тетрагидрофуран и нитрат лития–вода–ацетонитрил. Эти системы включают в свой состав двойные системы с замкнутой областью расслаивания вода–н-бутоксигэтанол (тетрагидрофуран) и систему с ВКТР, имеющей тенденцию к образованию замкнутой бинадальной кривой (вода–ацетонитрил).

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

Препараты растворителей и солей тщательно очищали, осушали по известным методикам и идентифицировали по ряду физико-химических свойств. Изучение фазовых равновесий проводили визуально-политермическим методом, определение составов равновесных фаз – изотермическим методом сечений Мерцлина. Впервые разработана и описана методология исследования визуально-политермическим методом фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель с всаливанием-высаливанием, в которых жидкостная система характеризуется замкнутой бинадальной кривой. Обоснован выбор оптимальных сечений треугольника состава и рассмотрены схемы политерм фазовых состояний системы по этим сечениям. Смеси компонентов готовили взвешиванием на аналитических весах АДВ-200 с погрешностью $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ г в ампулах из термостойкого стекла таким образом, чтобы их составы изменялись по выбранным сечениям концентрационного треугольника. Ампулы запаивали и поочередно помещали в термостатируемый химический стакан объемом 1 л. Вблизи температуры фазового перехода нагревание и охлаждение теплоносителя проводили с малой скоростью. Каждое значение температуры фазового перехода являлось средним результатом 3-5 повторных измерений. Твердые фазы идентифицировали методами термического и рентгенофазового анализов. Составы смесей, отвечающие критическим точкам равновесия жидкость–жидкость и точкам критической ноды монотектического равновесия, определяли методом отношения объемов жидких фаз с относительной погрешностью $\pm 5\%$. Критерием установления равновесия в системах служила воспроизводимость результатов измерения температур фазовых переходов. Необходимую температуру поддерживали при помощи термостатов Mechanik Medingen U-10, Lauda A-100 и жидкостного низкотемпературного термостата «Крио-вист-Т-05» с погрешностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$ и измеряли с той же самой погрешностью калиброванными ртутными термометрами.

По результатам исследования для каждого сечения строили графические зависимости температур фазовых переходов от содержания одного из компонентов в смесях всех компонентов тройной системы (политермы). Используя полученные политермы и критические кривые, методом графической интерполяции с относительной погрешностью $\pm 0.5\text{--}1.0\%$ 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 с изменением температуры.

Изучение ассоциации в смесях компонентов тройной системы нитрат лития–вода–ацетонитрил проводили на основе анализа спектров, которые получали на спектрофотометре Shimadzu–1800 в кюветах с толщиной оптического слоя 1 см в диапазоне 190–1100 нм с разрешением 1 нм. Для декомпозиции полученных спектров использовали универсальный метод MILCA (Mutual Information Least Dependent Component Analysis). Время декомпозиции во всех случаях не превышало 2 мин.

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; l – символ жидкой фазы (l_1 – органическая фаза, l_2 –

водная); S – символ твердой фазы (S – соль, S₁ – кристаллогидрат соли, S₂ – лед); К – символ критической фазы.

В четвертой главе приводятся результаты экспериментального исследования фазовых диаграмм четырех тройных систем: нитрат (формиат, перхлорат) калия–вода–н-бутоксиэтанол и перхлорат калия–вода–тетрагидрофуран. Они позволили выявить ряд закономерностей топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель с всаливанием-высаливанием и подтвердить предложенную схему (рис.1).

Изучены фазовые равновесия и критические явления в составляющих двойных жидкостных системах с замкнутой бинодальной кривой: вода–н-бутоксиэтанол (НКТР=47.7°C, ВКТР=130.3°C) и вода–тетрагидрофуран (НКТР=70.3°C, ВКТР=137.1°C). Исследована фазовая диаграмма системы формиат калия–вода, в которой впервые обнаружено образование инконгруэнтно плавящегося при –9.2°C кристаллогидрата состава КНСОО·1.5Н₂О. При температуре –64.4°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 высокими антиобледенительными характеристиками.

Тройная система нитрат калия–вода–н-бутоксиэтанол исследована методом сечений Мерцлина при 25°C. Построены ноды на полях моновариантных состояний. Установлено, что двойная система нитрат калия–вода является преобладающей, н-бутоксиэтанол преимущественно распределяется в органическую фазу.

Топологическая трансформация фазовой диаграммы системы нитрат калия–вода–н-бутоксиэтанол исследована в интервале 10-150°C (изотермы не приводятся), а системы формиат калия–вода–н-бутоксиэтанол – 25-170°C. В системе с нитратом калия определена температура образования критической ноды монотектического состояния (18.3°C), в то время как в системе с формиатом калия в исследованном температурном интервале соответствующее нонвариантное состояние не реализуется. Сравнительный анализ результатов политермического 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 с нитратом калия подтвердили фрагмент 5–6–7–6'–5'''–6'–7 варианта № 1 схемы (рис. 1), а системы с формиатом калия – фрагмент 7–6'–5'''–6'–7–8–9–10 этого же варианта предложенной схемы топологической трансформации фазовых диаграмм систем соль–бинарный растворитель (рис. 1).

Изотермы при 150.0, 167.0 и 170.0°C тройной системы с формиатом калия (рис. 3), имеющим низкую температуру плавления (t_{пл}=167.3°C), позволили подтвердить предложенный Скрейнемакерсом способ образования монотектического состояния.

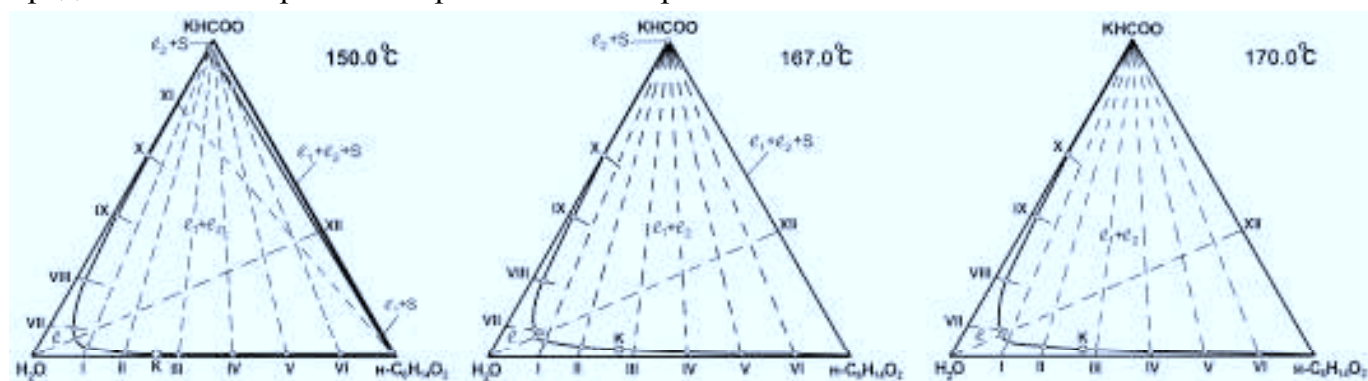


Рис. 3. Изотермы фазовых состояний (мас.%) системы формиат калия–вода–н-бутоксиэтанол при 150.0, 167.0 и 170.0°C

На диаграмме этот способ реализуется при пересечении бинодальной кривой и линии растворимости на стороне треугольника состава (изотермы 7-10 схемы, рис. 1). Указанный способ образования монотектики впервые доказан 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.3).

Топологическая трансформация диаграммы системы перхлорат калия–вода–н-бутоксиэтанол с изменением температуры изображена на рис. 4. В интервале 47.7–130.3°C на диаграмме существует поле расслоения, примыкающее к стороне треугольника состава H_2O –н- $C_6H_{14}O_2$ и вырождающееся в критические точки НКТ и ВКТ при соответствующих температурах. Введение соли в любую гетерогенную смесь H_2O и н- $C_6H_{14}O_2$ приводит к ее гомогенизации, т.е. перхлорат калия оказывает всаливающее действие. При 141.0°C на диаграмме появляется критическая нода монотектического состояния, которая при более высоких температурах трансформируется в треугольник монотектического состояния (изотерма при 150°C, рис.4). Таким образом, выше 141.0°C соль оказывает высаливающее действие. Изотермы фазовых состояний исследованной системы подтвердили фрагмент варианта № 4 (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. 5. В интервале 70.3–107.3°C на диаграмме существует поле расслоения, примыкающее к стороне H_2O – C_4H_8O (при 70.3°C оно вырождается в точку НКТ). При этих температурах введение соли в любую гетерогенную смесь H_2O и C_4H_8O приводит к ее гомогенизации, т.е. перхлорат калия оказывает всаливающее действие. При 107.3°C бинодальная кривая своей критической точкой К касается не критической точки линии растворимости соли; на поле насыщенных растворов возникает критическая нода KS монотектического состояния. При повышении температуры она трансформируется в монотектический треугольник. На изотермах при 120.0, 137.1 и 140.0°C на ветви бинодальной кривой, отвечающей водной фазе, существует экстремум, свидетельствующий о том, что при этих температурах соль проявляет различное всаливающее-высаливающее действие в зависимости от 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.5) в целом подтвердили фрагмент варианта № 3 (изотермы 1–2–3–4'–5'–5''–5'''–6'–7) схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель (рис. 1).

Установлено, что перхлорат калия по-разному влияет на фазовое поведение двойных систем вода–н-бутоксиэтанол и вода–тетрагидрофуран, диаграммы которых характеризуются замкнутой бинодальной кривой. В изученных тройных системах подтверждены фрагменты разных вариантов (№ 3 и № 4) схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель с всаливанием-высаливанием (рис. 1). 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 расслаивающейся системы, но и межчастичные взаимодействия компонентов в ней.

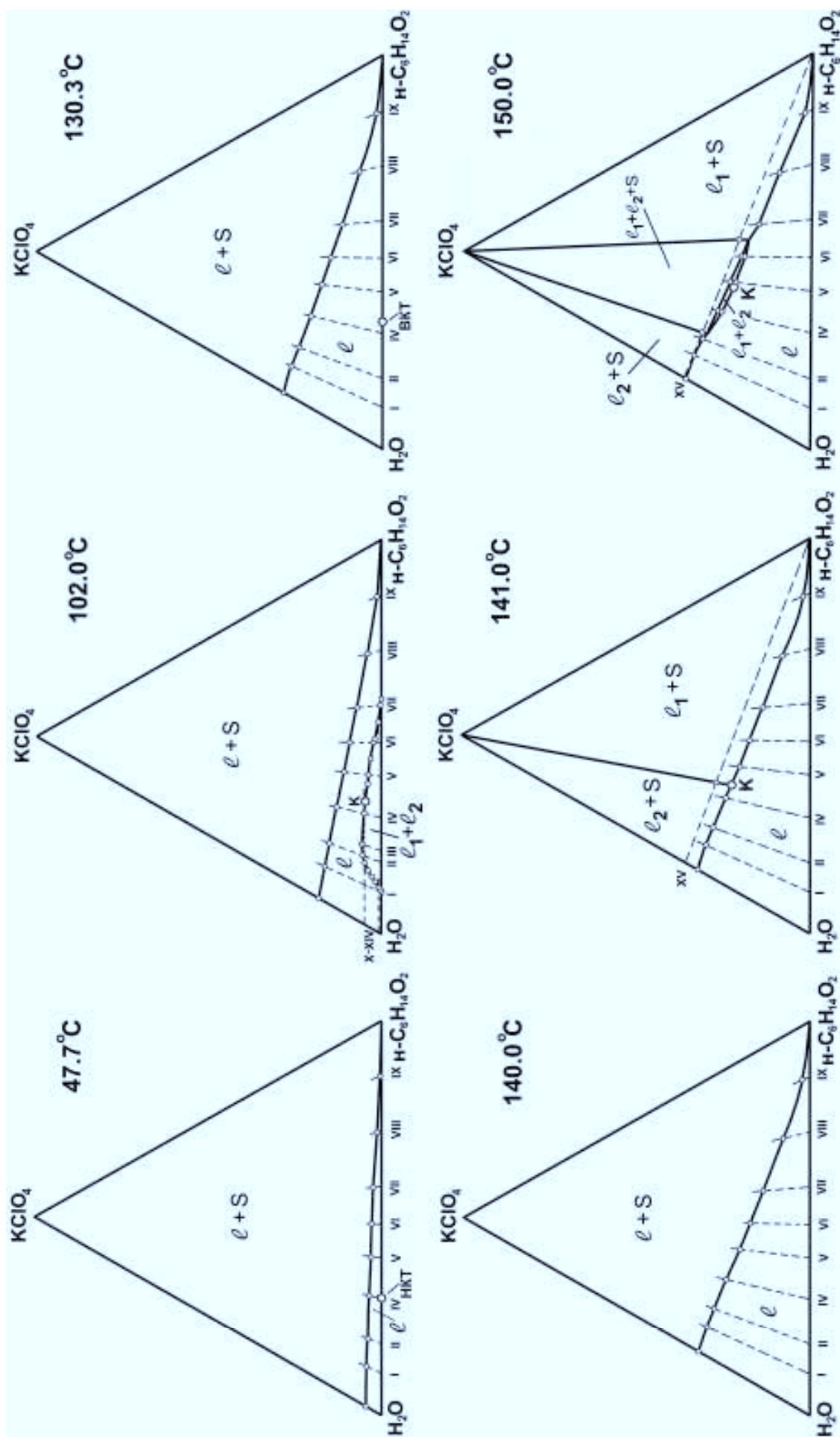


Рис. 4. Изотермы фазовых состояний (мас.%) системы перхлорат калия–вода–*n*-бутоксиэтанол при 47.7 , 102.0 , 130.3 , 140.0 , 141.0 и 150.0°C .

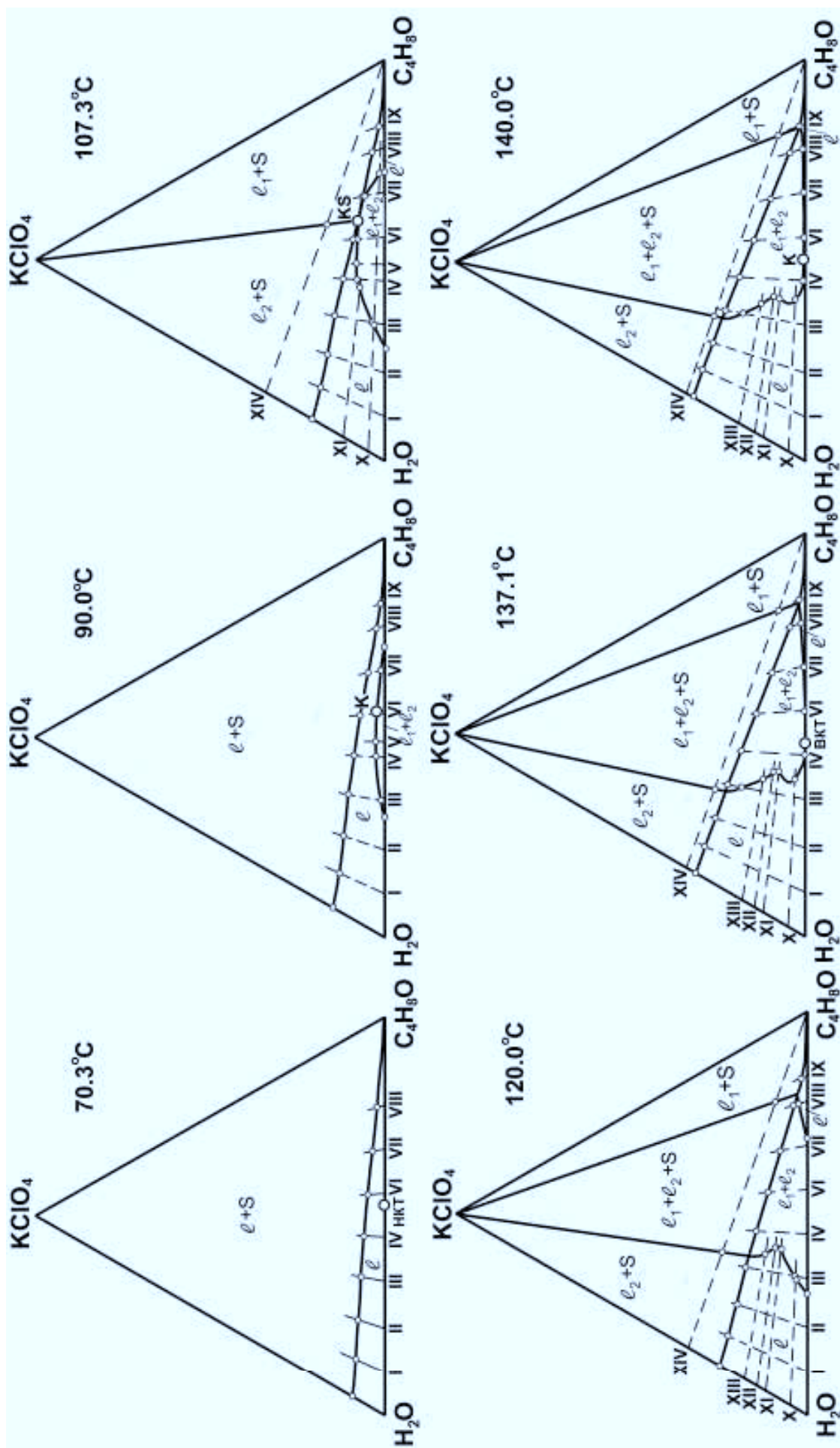


Рис. 5. Изотермы фазовых состояний (мас.%) системы перхлорат калия-вода-тетрагидрофуран 70.3, 90.0, 107.3, 120.0, 137.1 и 140.0°C.

Результаты влияния указанных солей на критические температуры растворения изученных двойных жидкостных систем представлены на рис.6. Если в состав соли входит анион с маленьким радиусом, который гидратирован положительно (как формиат-ион в KHCOO), то соль будет значительно понижать НКТР и повышать ВКТР жидкостной системы (рис.6,а). Для солей со слабо гидратированными ионами (например, нитрат-ион и ион калия в KNO_3) наблюдается некоторое понижение НКТР и значительное повышение ВКТР (рис.6,б). Очевидно, с повышением температуры происходит увеличение растворимости и усиление высаливающего эффекта соли.

Для солей, в состав которых входит отрицательно гидратированный ион с большим радиусом (например, перхлорат-ион в KClO_4), при относительно низких температурах будет наблюдаться всаливающее действие. Введение перхлората калия приводит к повышению НКТР и понижению ВКТР системы вода–н-бутоксиэтанол (рис.6,в). Добавление перхлората калия в смеси критического состава системы вода–тетрагидрофуран приводит к повышению как НКТР, так и ВКТР (рис.6,г). В зависимости от температуры перхлорат калия проявляет как всаливающее, так и высаливающее действие.

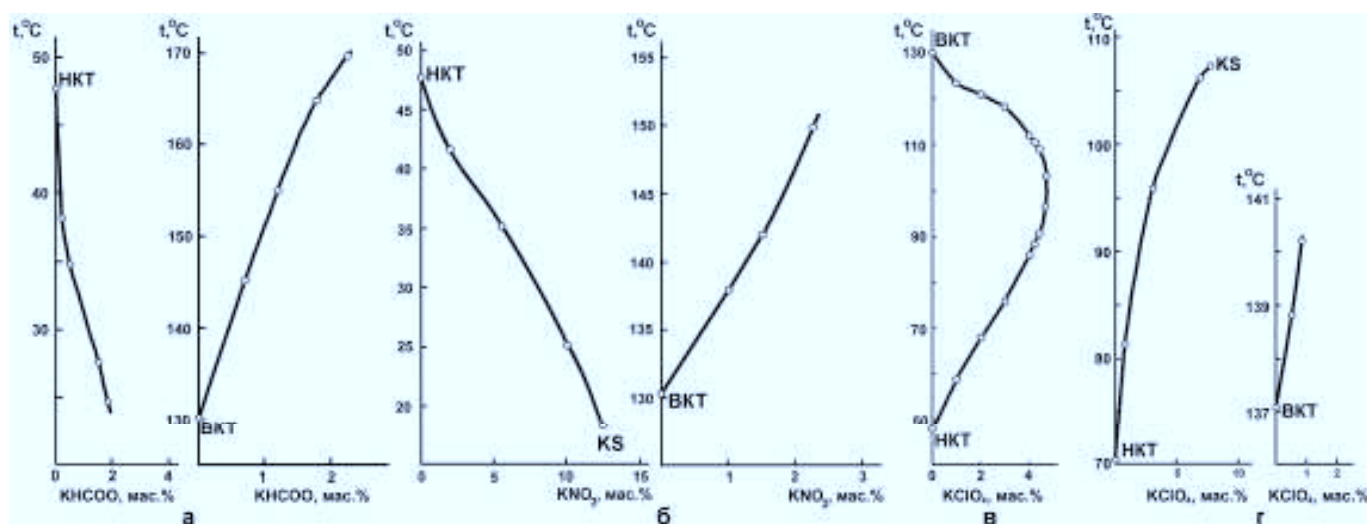


Рис 6. Зависимость критической температуры растворения от содержания соли в критических растворах тройных систем формиат (а), нитрат (б), перхлорат (в) калия–вода–н-бутоксиэтанол и перхлорат калия–вода–тетрагидрофуран (г).

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°C (рис.4) и 107.3°C (рис.5). Потеря всаливающих свойств этой соли, судя по изотермам (рис.4 и 5), достигается при температурах выше $100-140^\circ\text{C}$. 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.

Количественной характеристикой высаливающего действия соли на водно-органические смеси является коэффициент распределения K_p , рассчитанный как отношение концентраций н-бутоксиэтанола в органической и водной фазах монотектического состояния при данной температуре. В тройных системах с KHCOO ($25.0-150.0^\circ\text{C}$, кривая 1), KNO_3 (18.3

-150.0°C , кривая 2) и KClO_4 ($141.0\text{--}150.0^{\circ}\text{C}$, кривая 3) K_p увеличивается с повышением температуры (рис. 7). 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.7) указывают на его слабые высаливающие свойства. В системе с KNO_3 K_p (кривая 2) значительно увеличивается с температурой, 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. это соль является сильным высаливателем. Предложено использовать KHCOO для извлечения н-бутоксиэтанола из разбавленных растворов и его концентрирования при относительно невысоких температурах без применения перегонки. Рассчитанный в интервале $107.3\text{--}140.0^{\circ}\text{C}$ K_p для системы $\text{KClO}_4\text{--H}_2\text{O--C}_4\text{H}_8\text{O}$ (рис. не приводится), имеет 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 $\text{KHCOO--KNO}_3\text{--KClO}_4$ закономерно уменьшается с возрастанием радиуса аниона: 1.58 (HCOO^-), 1.89 (NO_3^-), 2.36 \AA (ClO_4^-).

В пятой главе представлены результаты экспериментального изучения фазовых равновесий и критических явлений в тройной системе нитрат лития–вода–ацетонитрил в интервале $-20\div 50^{\circ}\text{C}$. В системе образуется конгруэнтно плавящийся при 30.4°C кристаллогидрат состава $\text{LiNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что введение нитрата лития в смесь критического состава жидкостной системы вначале повышает ее ВКТР от -1.1 до 0.7°C , а затем понижает до -18.7°C (рис. 8). Таким образом, при небольших концентрациях соли наблюдается высаливающее действие, а при больших – всаливающее.

В системе обнаружено возникновение двух монотектических состояний. Твердой фазой одного из них, образующегося при -9.8°C на стороне треугольника состава $\text{H}_2\text{O--CH}_3\text{CN}$, является лед, а другого, образующегося при -18.7°C через критическую ноду KS_1 , на поле $1+\text{S}_1$ кристаллизации кристаллогидрата соли, является $\text{LiNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (рис. 10).

Введение нитрата лития в некоторые гомогенные смеси воды и ацетонитрила (сечения VII–XI на изотермах при 0.0 и -1.1°C , рис. 9, 10) приводит сначала к их расслоению, а затем к гомогенизации. На этих изотермах существует замкнутая бинодальная кривая (рис. 9, 10). Проведен хемометрический анализ спектров в ближней УФ области для 1%-ного (по массе) раствора LiNO_3 в смесях H_2O и CH_3CN . Их декомпозиция показала существование при концентрациях ниже 50 мас.% CH_3CN только одного ассоциата (видимо, $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$), а при более высоких – появление и увеличение концентрации второго ассоциата (видимо, $[\text{Li}(\text{CH}_3\text{CN})_m(\text{H}_2\text{O})_k]^+$). Сделано предположение об ограниченной растворимости второго ассоциата в ацетонитриле, что и приводит, очевидно, к появлению на изотермических диаграммах в интервале $-1.1\div 0.7^{\circ}\text{C}$ замкнутой бинодальной кривой (рис. 9, 10).

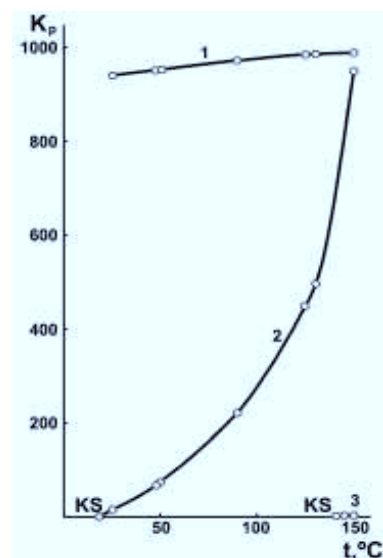


Рис. 7. Зависимость коэффициента распределения K_p н-бутоксиэтанола от температуры в системах формиат калия (1), нитрат калия (2), перхлорат калия (3)–вода–н-бутоксиэтанол.

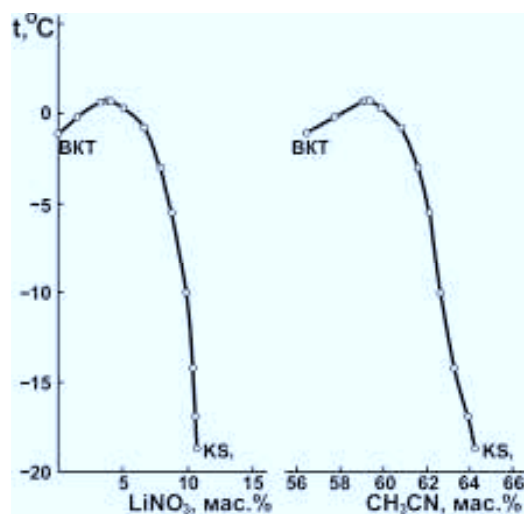


Рис. 8. Зависимости содержания нитрата лития и ацетонитрила в критических растворах от температуры в системе нитрат лития–вода–ацетонитрил.

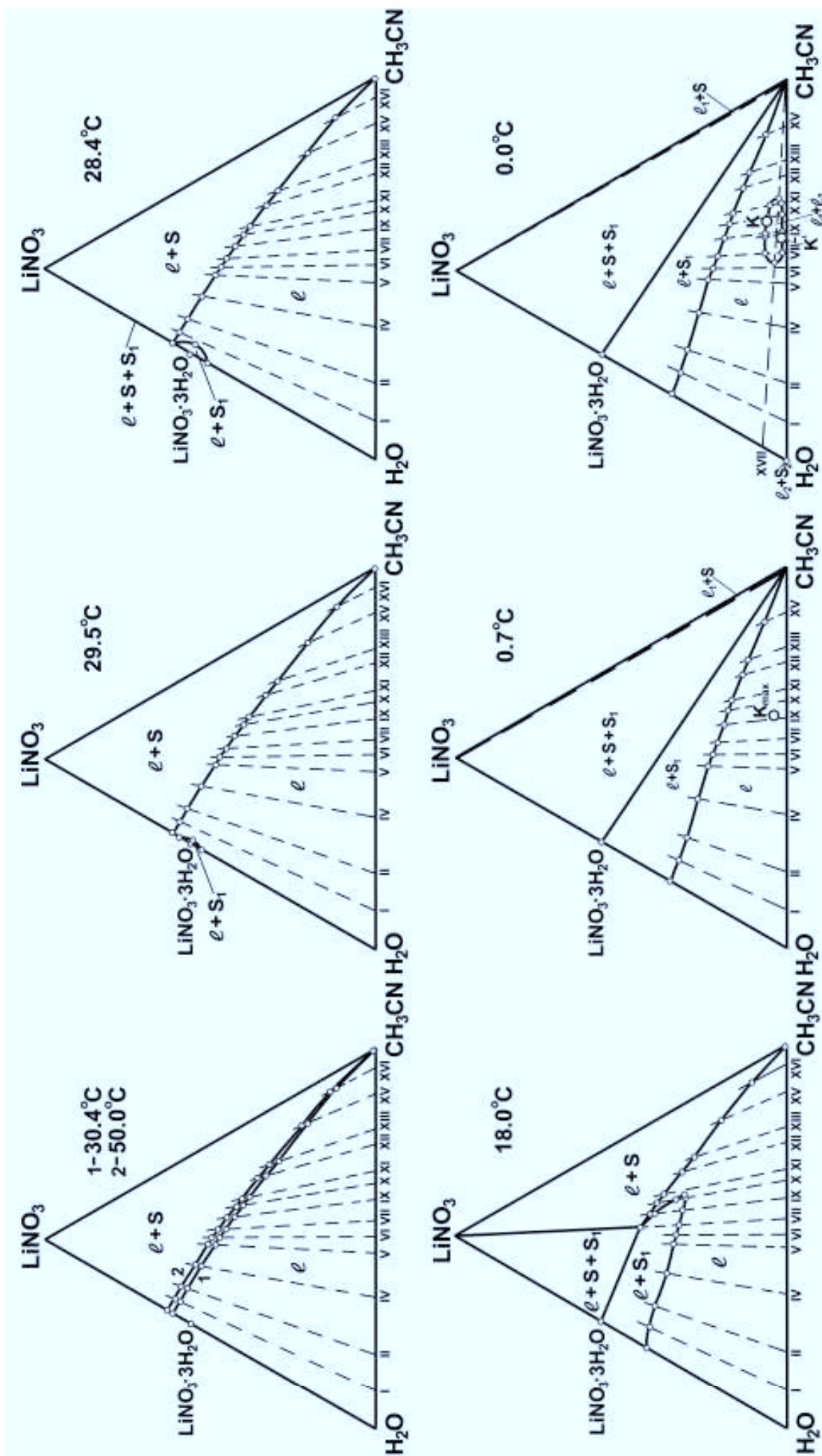


Рис. 9. Изотермы фазовых состояний (мас.%) системы нитрат лития-вода-ацетонитрил при 50.0, 30.4, 29.5, 28.4, 18.0, 0.7 и 0.0°C.

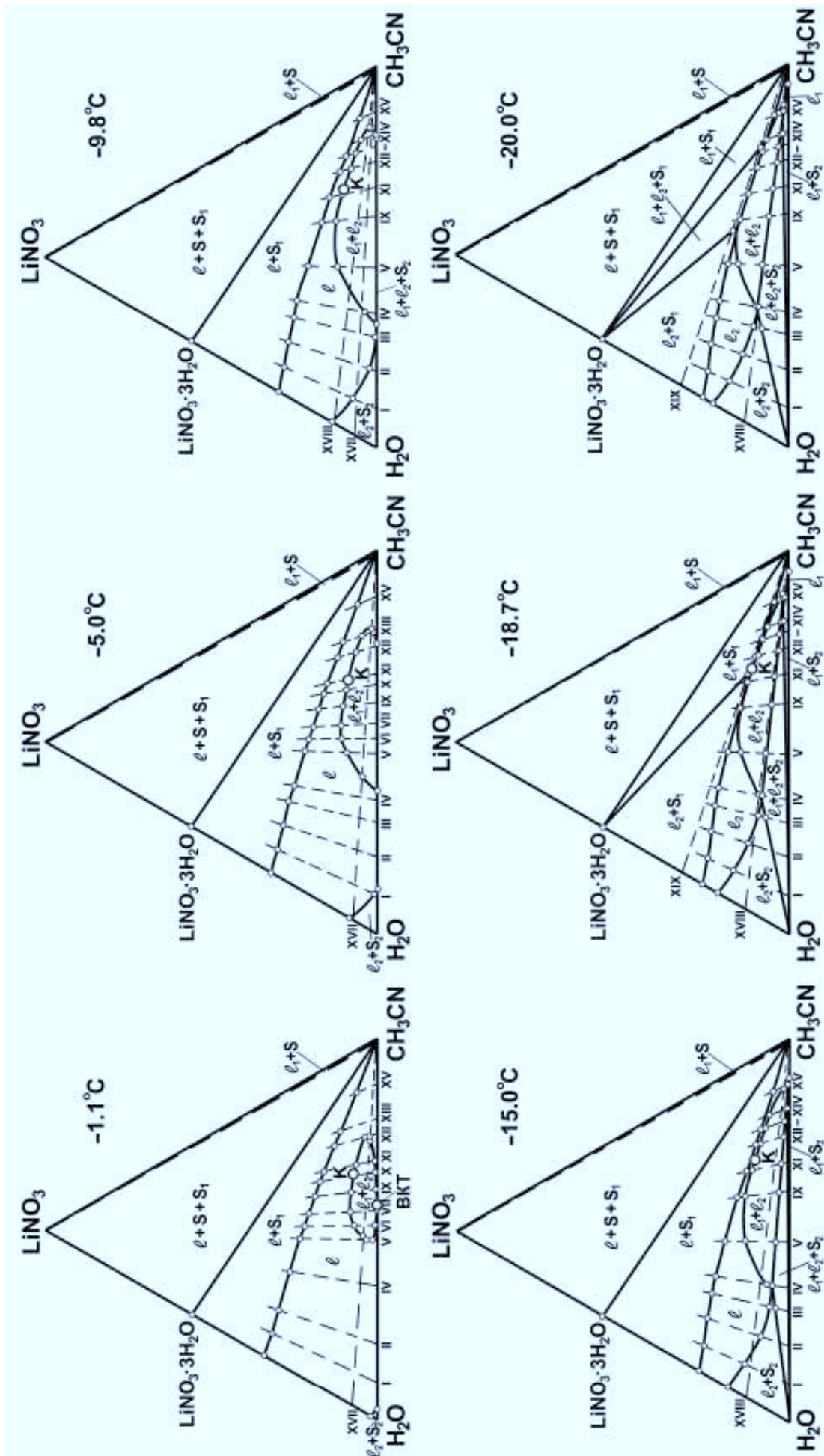


Рис. 10. Изотермы фазовых состояний (мас.%) системы нитрат лития-вода-ацетонитрил -1.1 , -5.0 , -9.8 , -15.0 , -18.7 и -20.0°C .

Отметим, что изотермическая диаграмма при -5.0°C (рис. 10) для этой системы по своей топологической структуре схожа с изотермами при 102.0°C для тройной системы $\text{KClO}_4\text{-H}_2\text{O-n-C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$ (рис. 4) и при 90.0°C для системы $\text{KClO}_4\text{-H}_2\text{O-C}_4\text{H}_8\text{O}$ (рис. 5). Это указывает на сходное влияние указанных солей на двойные жидкостные системы.

Изотермы тройной системы нитрат лития–вода–ацетонитрил (рис. 9, 10) подтвердили вариант 1 схемы топологической трансформации тройных систем соль–бинарный растворитель при образовании конгруэнтно плавящегося кристаллогидрата соли с всаливанием-высаливанием (изотермы 1–2–3–4–5–6–7–8–9–10–11–12, рис. 2).

В **заключении** подводятся итоги изо- и политермического исследования фазовых равновесий и критических явлений в модельных тройных системах нитрат (формиат, перхлорат) калия–вода–n-бутоксиэтанол и перхлорат калия–вода–тетрагидрофуран для случая, когда составляющая жидкостная система имеет замкнутую бинодальную кривую, а соль обладает высаливающим или всаливающим-высаливающим действием. Установлено, если соль обладает высаливающим действием, то топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы будет осуществляться согласно варианту № 1 предложенной схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем соль–бинарный растворитель с всаливанием-высаливанием (рис.1) с повышением температуры. Этот вариант подтвержден при изучении двух тройных систем нитрат (формиат) калия–вода–n-бутоксиэтанол. Найдено, что такие соли значительно расширяют температурно-концентрационную область существования двух жидких фаз, повышая ВКТР и понижая НКТР двойной жидкостной системы.

Фрагменты вариантов № 3 и № 4 (рис. 1) схемы с всаливанием-высаливание подтверждены при изучении фазовых равновесий и критических явлений в двух тройных системах: перхлорат калия–вода–n-бутоксиэтанол(тетрагидрофуран). Выявлен ряд закономерностей, касающихся влияния перхлората калия на фазовое поведение двойных жидкостных систем с замкнутой бинодальной кривой, вода–бутоксиэтанол (тетрагидрофуран). Найдено, что при любых температурах соль не может обладать только всаливающим действием. Всаливающие свойства соли переходят в высаливающие при изменении состава смешанного растворителя и повышении температуры. Для этих тройных систем осуществляются разные варианты топологической трансформации фазовой диаграммы с температурой. Очевидно, особенности межчастичных взаимодействий компонентов в двойной жидкостной системе находят отражение на топологической трансформации фазовой диаграммы тройной системы. Исследование систем с перхлоратом калия подтвердило, что соли с большими анионами могут повышать НКТР двойных систем, а ВКТР – как понижать, так и повышать. При этом температурно-концентрационный интервал существования области двух жидких фаз изменяется.

В результате политермического исследования фазовых равновесий и критических явлений в тройной системе нитрат лития–вода–ацетонитрил подтвержден один из вариантов схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем соль–бинарный растворитель, когда соль образует конгруэнтно плавящийся кристаллосольват и обладает всаливающим-высаливающим действием (рис. 2). На диаграмме изученной системы в интервале температур $-1.1\div 0.7^{\circ}\text{C}$ обнаружена замкнутая бинодальная кривая. Установлено, что всаливающее-высаливающее действие нитрата лития зависит от его концентрации, состава смешанного растворителя и температуры.

Схемы топологической трансформации фазовых диаграмм позволяют моделировать тройные системы соль–бинарный растворитель с заранее заданными набором и последовательностью осуществления фазовых равновесий из двойных систем, осуществлять планирование эксперимента, оптимизировать процесс исследования. Можно управлять явлением расслаивания, изменяя температурно-концентрационные границы области

расслоения при введении в двойную жидкостную систему подходящих солей – всаливателей или высаливателей.

Безусловно, предложенные схемы (рис. 1, 2) не исчерпывают все возможные типы изотермических фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем соль–бинарный растворитель с всаливанием-высаливанием, которые могут встретиться при изучении реальных систем. Поскольку предложенные схемы разработаны для тройных систем соль–бинарный растворитель, отвечающих определенным ограничениям, возможно, будут найдены новые типы изотермических фазовых диаграмм указанных систем. Фазовые диаграммы тройных систем с всаливанием-высаливанием все еще недостаточно изучены в широком интервале температур и их исследование может служить предметом дальнейшей работы.

ВЫВОДЫ

1. Разработана схема топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель с всаливанием-высаливанием при изменении температуры и постоянном давлении для случая, когда фазовая диаграмма составляющей двойной жидкостной системы характеризуется замкнутой бинодальной кривой. Фрагменты вариантов схемы подтверждены результатами политермического исследования фазовых равновесий и критических явлений в четырех тройных модельных системах: нитрат (формиат, перхлорат) калия–вода–*n*-бутоксиэтанол и перхлорат калия–вода–тетрагидрофуран. Схема позволяет прогнозировать фазовое поведение используемых на практике трехкомпонентных систем этого типа при изменении температуры, проводить планирование эксперимента и оптимизировать процесс исследования.

2. Выявлены закономерности влияния температуры и размера аниона соли в ряду $\text{KHSO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{KClO}_4$ на ее всаливающее-высаливающее действие в тройных системах формиат (нитрат, перхлорат) калия–вода–*n*-бутоксиэтанол. При увеличении размера аниона высаливающие свойства соли уменьшаются, а всаливающие увеличиваются. Нитрат и формиат калия при любых температурах только высаливают органический растворитель, понижая НКТР и повышая ВКТР двойной жидкостной системы. Установлено, что всаливающее действие перхлората калия при увеличении концентрации соли и повышении температуры переходит в высаливающее; его введение повышает НКТР и понижает ВКТР системы вода–*n*-бутоксиэтанол. Эта соль оказывает всаливающее-высаливающее действие также и на систему вода–тетрагидрофуран, но при этом повышается НКТР и ВКТР этой двойной системы.

3. Разработана схема топологической трансформации фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем соль–бинарный растворитель с образованием конгруэнтно плавящегося кристаллосольвата соли, обладающего всаливающим-высаливающим действием при изменении температуры. Один из вариантов схемы подтвержден при политермическом исследовании фазовых равновесий и критических явлений в тройной системе нитрат лития–вода–ацетонитрил. Установлено, что кристаллогидрат нитрата лития $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от температуры и концентрации оказывает как всаливающее, так и высаливающее действие. На диаграмме растворимости этой тройной системы обнаружена замкнутая бинодальная кривая в интервале $-1.1 \div -0.7^\circ\text{C}$.

4. Разработана методология исследования визуально-политермическим методом фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель с всаливанием-высаливанием для случая, когда диаграмма растворимости двойной жидкостной системы характеризуется замкнутой бинодальной кривой.

5. Подтвержден предложенный Скрейнемакерсом способ образования монотектического состояния в тройной системе, который на диаграмме отражается

пересечением бинодальной кривой и линии растворимости соли на стороне треугольника состава при исследовании системы формиат калия–вода–*n*-бутоксизтанол, включающей легкоплавкую соль.

6. Получены данные по растворимости, фазовым равновесиям и критическим явлениям в широком интервале температур для пяти тройных систем, исследованных впервые. Они могут быть использованы в качестве справочного материала при проведении различных химико-технологических процессов (экстракция, высаливание органических растворителей из водных растворов, получение чистых солей методом экстрактивной кристаллизации).

Список публикаций по теме диссертации

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК

1. Черкасов Д.Г., Смотров М.П., Ильин К.К. Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы нитрат калия–вода–*n*-бутоксизтанол // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84, № 6. С. 1030-1035.
2. 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, вып. 1. С.15-18.
3. Смотров М.П., Черкасов Д.Г., Ильин К.К. Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы формиат калия – вода – *n*-бутоксизтанол // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2010. Т.10, вып. 2. С.7-14.
4. Черкасов Д.Г., Смотров М.П., Ильин К.К. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе перхлорат калия–вода–*n*-бутоксизтанол // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85, № 4. С. 667-674.
5. Смотров М.П., Жаркова И.С., Черкасов Д.Г. Диаграмма растворимости тройной системы нитрат калия–вода–*n*-бутоксизтанол при 25°C // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2012. Т.12, вып. 2. С.

Статьи в сборниках, тезисы докладов

6. Черкасов Д.Г., Смотров М.П. Взаимная растворимость компонентов двойной системы вода–*n*-бутоксизтанол // Химические науки – 2006: Сб. науч. тр. Вып.3. Саратов: Изд-во «Научная книга», 2006. С.135-138.
7. Смотров М.П., Черкасов Д.Г. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе перхлорат калия–вода–*n*-бутоксизтанол. // Ломоносов-2009 «Химия» [Электронный ресурс]: тез. докл. XVI междуна. 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.
8. 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. Kazan, Russia, June 29 – July 3, 2009. Kazan: Innov. Pub. House «Butlerov Heritage», 2009. V. II. P. 325.
9. 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 Международ. Курнаковское совещ. по физико-химическому анализу: тез. докл. (Пермь, 5-9 июля 2010 г.). Пермь: Изд-во ПГУ, 2010. С. 113.
10. Смотров М.П. Взаимная растворимость компонентов двойной системы вода–тетрагидрофуран // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: межвуз. сборник науч. трудов VIII всеросс. конф. молодых ученых с международ. участием (Саратов, июнь 2011 г.). Саратов: Изд-во «КУБиК», 2011. С. 18–20.

11. Смотров М.П., Черкасов Д.Г., Ильин К.К. Всаливание–высаливание в тройной системе перхлорат калия–вода–тетрагидрофуран // Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах: тез. докл. XI междунар. конф. (Иваново, 10-11 октяб. 2011 г.). Иваново: Изд-во Ин-та химии растворов РАН, 2011. С.132-133.
12. Смотров М.П., Жаркова И.С. Диаграмма растворимости тройной системы нитрат калия–вода–н-бутоксигэтанол при 25°C // Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем: тез. докл. VI конф. молодых ученых (Иваново, 8-12 нояб. 2011 г.). Иваново: Изд-во ОАО «Издательство «Иваново», 2011. С.128-129.

Подписано к печати 21.09.2012 года. Формат 60x48 1/16.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 1,5 Тираж 120 экз. Заказ № 232-Г

Отпечатано в типографии СГУ
Саратов, Большая Казачья 112-а
Тел. (8452) 27-33-85