



УДК [544.344.016+536.44]:[544.344.013–14+544.344.4]

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ–ЖИДКОСТЬ–ТВЕРДОЕ И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ЧЕТВЕРНОЙ СИСТЕМЕ НИТРАТ ЦЕЗИЯ–ВОДА–ПИРИДИН–МАСЛЯНАЯ КИСЛОТА В ИНТЕРВАЛЕ 5–60°C



М. П. Смотров, З. В. Чепурина, В. Ф. Курский, Д. Г. Черкасов

Смотров Максим Павлович, доцент кафедры общей и неорганической химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, кандидат химических наук. E-mail: ilinkk@info.sgu.ru

Чепурина Зинаида Валерьевна, старший преподаватель кафедры общей и неорганической химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, кандидат химических наук. E-mail: ilinkk@info.sgu.ru

Курский Виктор Федорович, доцент кафедры уголовного процесса, криминалистики и судебных экспертиз, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, кандидат химических наук. E-mail: ilinkk@info.sgu.ru

Черкасов Дмитрий Геннадиевич, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, доктор химических наук. E-mail: ilinkk@info.sgu.ru

Визуально-политермическим методом исследованы фазовые равновесия и критические явления в смесях компонентов разреза тетраэдра состава четверной системы нитрат цезия–вода–пиридин–масляная кислота в интервале 5–60°C. Фазовые равновесия в смесях компонентов изучены по сечениям одного разреза тетраэдра состава. Положение разреза выбирали таким образом, чтобы пересечь все объемы фазовых состояний с наличием твердой фазы, чтобы установить фазовое поведение объема монотектического состояния с изменением температуры. Построены политермы фазовых состояний и зависимость температуры фазового перехода, отвечающего критическим точкам критической ноды монотектического состояния, от состава раствора. На основе политермических данных построены изотермы фазовых состояний разреза тетраэдра состава четверной системы при четырех температурах: 5.0, 25.0, 40.0 и 60.0°C. На всех изотермах существует замкнутая кривая, отделяющая поле монотектического состояния от полей насыщенных растворов. Изотермы позволили выявить топологию объема монотектического состояния в данной четверной системе нитрат цезия–вода–пиридин–масляная кислота и подтвердить одну из изотерм предложенной ранее схемы топологической трансформации фазовых диаграмм для четырехкомпонентных конденсированных систем соль–три растворителя с всаливанием–высаливанием, включающих тройную жидкостную систему с замкнутой областью расслаивания. Установлено, что с повышением температуры происходит увеличение высаливающего действия нитрата цезия на смеси пиридина, масляной кислотой и воды.

Ключевые слова: четверные системы соль–три растворителя, нитрат цезия, пиридин, масляная кислота, равновесие жидкость–жидкость–твердое, визуально-политермический метод, высаливание, критическая нода монотектики.

DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-3-299-304

Экстракция находит широкое применение в промышленной практике. В смесях компонентов экстракционных систем существуют равновесия двух жидких фаз. Эти системы разделяют в соответствии с причинами образования расслоения [1, 2]. Системы первого типа расслаиваются за счет ограниченной взаимной растворимости жидкостей. В системах второго типа причиной расслоения является высаливание органического компонента. В системах третьего типа между двумя компонентами системы образуется химическое соединение, которое плохо растворимо в третьем компоненте. Изотермы фазовых состояний таких систем характеризуются замкнутой бинадальной кривой. Примерами таких систем являются тройные системы вода–пиридин–масляная кислота [3] и вода–антипирин–моноклоруксусная кислота [4]. Системы третьего типа являются перспективными для экстракции ионов металлов.

Введение соли в системы третьего типа позволяет управлять температурно-концентрационными границами области расслоения. Для предсказания поведения таких систем большое значение имеют схемы топологической трансформации фазовых диаграмм с изменением температуры. В нашей лаборатории была разработана схема топологической трансформации фазовых диаграмм для четырехкомпонентных конденсированных систем соль–три растворителя с всаливанием–высаливанием, включающих тройную жидкостную систему с замкнутой бинадальной кривой [5]. Для подтверждения фрагмента указанной схемы нами визуально-политермическим методом исследованы фазовые равновесия и критические явления в четверной системе нитрат цезия–вода–пиридин–масляная кислота в интервале 5–60°C. Литературных данных по фазовым равновесиям в этой четверной системе нами не найдено.



Экспериментальная часть

Использованные в работе вещества подвергали тщательной очистке. Воду получали на бидистилляторе DEM-20 MERA – POLNA ($n_D^{20} = 1.3330$). Препарат масляной кислоты квалификации «ч.» (Ереванский завод химреактивов) осушали над сульфатом магния в течение недели при периодическом встряхивании, далее отделяли от осадка декантацией, перегоняли на установке с елочным дефлегматором высотой 0.2 м и отбирали фракцию, кипящую в интервале 164–165°C. Показатель преломления, измеренный нами ($n_D^{20} = 1.3979$), хорошо согласуется со справочными данными ($n_D^{20} = 1.3977$) [6].

Препарат пиридина квалификации «ч.д.а.» осушали гидроксидом калия в течение недели, затем отделяли от осадка и фильтрат перегоняли на установке с елочным дефлегматором высотой 0.3 м. Отбирали фракцию, кипящую при 115.0–115.5°C. Температура кипения и показатель преломления очищенного пиридина ($t_{\text{кип}} = 115.0^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1.5098$) хорошо согласуются с литературными данными ($t_{\text{кип}} = 115.4^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1.5095$) [6].

Методика подготовки к работе нитрата цезия квалификации «х.ч.» подробно изложена в [7]. Подготовленные к работе препараты пиридина, масляной кислоты и соли хранили над прокаленным хлоридом кальция в эксикаторах, защищенных от прямого воздействия световых лучей.

Для политермического исследования растворимости и фазовых равновесий в четверной жидкостной системе использовали визуально-политермический метод [8]. Смеси четырех компонентов взвешивали на электронных аналитических весах «Невские весы» ВСЛ–60/0.1 А с абсолютной точностью $\pm 1.0 \cdot 10^{-4}$ в стандартных ампулах ШПВ-6 из термостойкого стекла объемом 6 мл. Необходимую температуру поддерживали при помощи термостата Lauda A-100 с погрешностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$ и измеряли с той же самой погрешностью калиброванными децимальными ртутными термометрами. Признаком установления равновесия являлась воспроизводимость результатов измерений температур фазовых переходов при подходе к ним со стороны как более низких, так и более высоких температур. Состав критических точек критической ноды монотектического равновесия в четверной системе определяли подбором смеси, в которой две жидкие фазы (ℓ_1 и ℓ_2) образовывали критическую фазу К и имели равные объемы вблизи ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) температуры фазового перехода $\ell + \text{SD}\ell_1 + \ell_2 + \text{S}$, находясь в равновесии с твердой фазой S ($\text{S} - \text{CsNO}_3$) [9].

Равновесную твердую фазу идентифицировали методами термического (дериватограф

Paulik-ErdeyOD-102) и рентгенофазового (дифрактометр ДРОН-2) анализов. При всех температурах твердая фаза насыщенных растворов и монотектического состояния отвечала по составу CsNO_3 . Относительная погрешность определения составов смесей, отвечающих точкам фазовых переходов при выбранных температурах, была ± 0.5 –1.0%.

Результаты и их обсуждение

Диаграмма растворимости системы вода–масляная кислота–пиридин в интервале 5–52°C характеризуется наличием замкнутой бинодальной кривой, отделяющей поле двух жидких фаз $\ell_1 + \ell_2$ от поля гомогенно-жидкого состояния ℓ [3]. На бинодальной кривой находятся две критические точки растворимости, которые обращены к сторонам треугольника состава, отвечающим двойным системам вода–масляная кислота и вода–пиридин. При температуре 52.0°C система становится полностью гомогенной. В составляющих тройных системах соль–бинарный растворитель нитрат цезия–вода–масляная кислота [10] и нитрат цезия–вода–пиридин [11] при всех температурах интервала исследования 5.0–60.0°C осуществляется простая растворимость соли в бинарных растворителях.

Фазовые равновесия в смесях компонентов изучены по семи сечениям *одного разреза* тетраэдра состава четырехкомпонентной системы нитрат цезия–вода–пиридин–масляная кислота в интервале от 5 до 60°C. Разрез был проведен через ребро тетраэдра состава пиридин–масляная кислота и точку ребра, соответствующую системе нитрат цезия–вода и отвечающую 60 мас.% нитрата цезия (рис. 1).

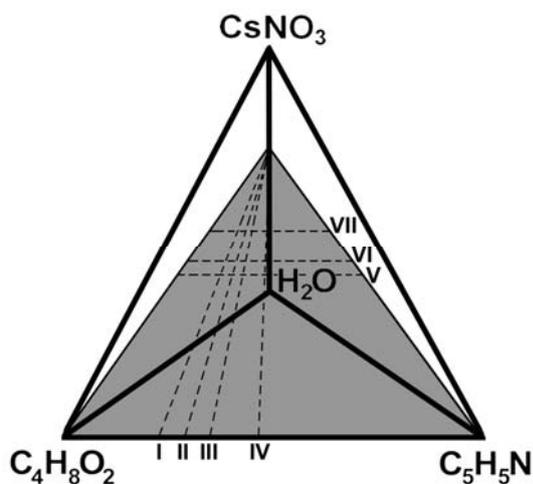


Рис. 1. Положение разреза и сечений на плоскости разреза тетраэдра состава в системе нитрат цезия–вода–пиридин–масляная кислота



Выбор положения разреза определялся тем, чтобы пересечь все объемы фазовых состояний с наличием твердой фазы в тетраэдре состава с целью прояснения фазового поведения объема монотектического состояния с изменением температуры. Смеси компонентов сечений I–IV характеризовались переменным содержанием смеси пиридина с масляной кислотой и постоянным для каждого сечения соотношением масс пиридина и масляной кислоты: 23:77(I), 29:71(II), 35:65(III), 47:53(IV). Смеси компонентов по сечениям V–VII характеризовались переменным соотношением масс пиридина и масляной кислоты и постоянным для каждого сечения содержанием смеси нитрата

цезия с водой (мас. %): 56.00 (V), 60.00 (VI), 72.00 (VII). Положение сечений в разрезе тетраэдра состава показано на рис. 1. Политермы фазовых состояний системы по сечениям разреза представлены на рис. 2 (данные для их построения не приводятся).

Политермы сечений I, III–V и VII аналогичны: поле монотектики l_1+l_2+S отделено двумя плавными линиями от полей насыщенных растворов l_1+S и l_2+S . Смеси компонентов по сечениям II и VI исследованы в узком температурно-концентрационном интервале, поэтому на политермах этого сечения нет второй кривой, отделяющей поле монотектического состояния от поля насыщенных растворов (см. рис. 2).

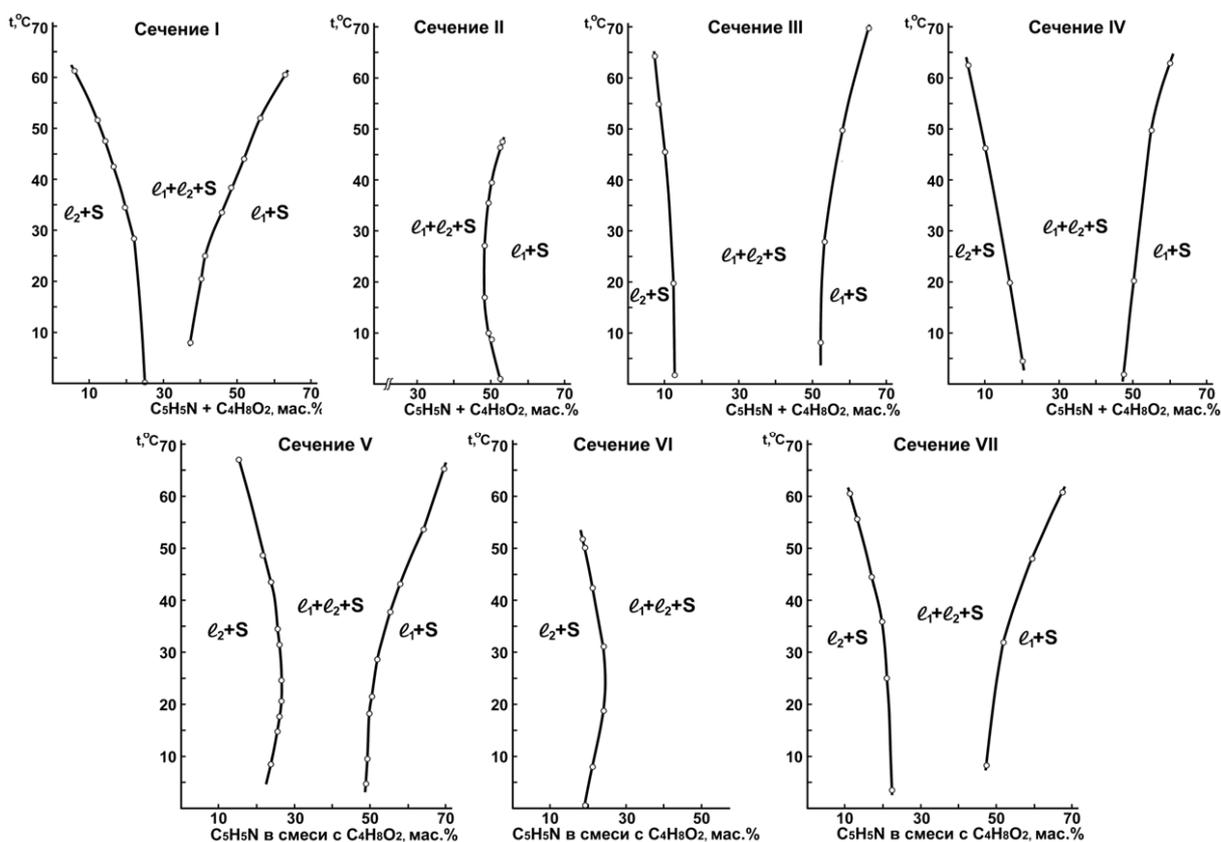


Рис. 2. Политермы фазовых состояний системы нитрат цезия–вода–пиридин–масляная кислота по сечениям I–VII разреза тетраэдра состава

Для определения зависимости критической температуры от состава смеси, отвечающих критическим точкам критических нод K_1S и K_2S монотектического состояния, были исследованы смеси девяти дополнительных сечений, характеризующиеся переменным соотношением масс пиридина и масляной кислоты и постоянным для каждого сечения содержанием смеси

нитрата цезия с водой (таблица). Зависимости критической температуры от содержания пиридина в смеси с масляной кислотой и смеси пиридина с масляной кислотой в критических растворах, соответствующих критическим нодам K_1S и K_2S монотектического состояния, представлены на рис. 3. Они представляют собой плавные кривые.



Составы и температуры, соответствующие критическим точкам растворимости четверной системы нитрат цезия–вода–пиридин–масляная кислота

$T, ^\circ\text{C}$	Мас.% смеси $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ по отношению к смеси $\text{CsNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ в критических точках перехода фазовых состояний	Мас.% $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ по отношению к $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ при постоянном содержании смеси $\text{CsNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ в критических точках перехода фазовых состояний
Критические точки критической ноды K_1S		
8.5	21.00	20.40
15.0	22.50	21.45
38.2	22.90	21.45
53.1	23.00	15.70
63.8	21.00	11.00
Критические точки критической ноды K_2S		
7.0	30.50	50.31
29.6	30.00	53.60
38.4	29.30	57.19
63.5	28.00	73.22

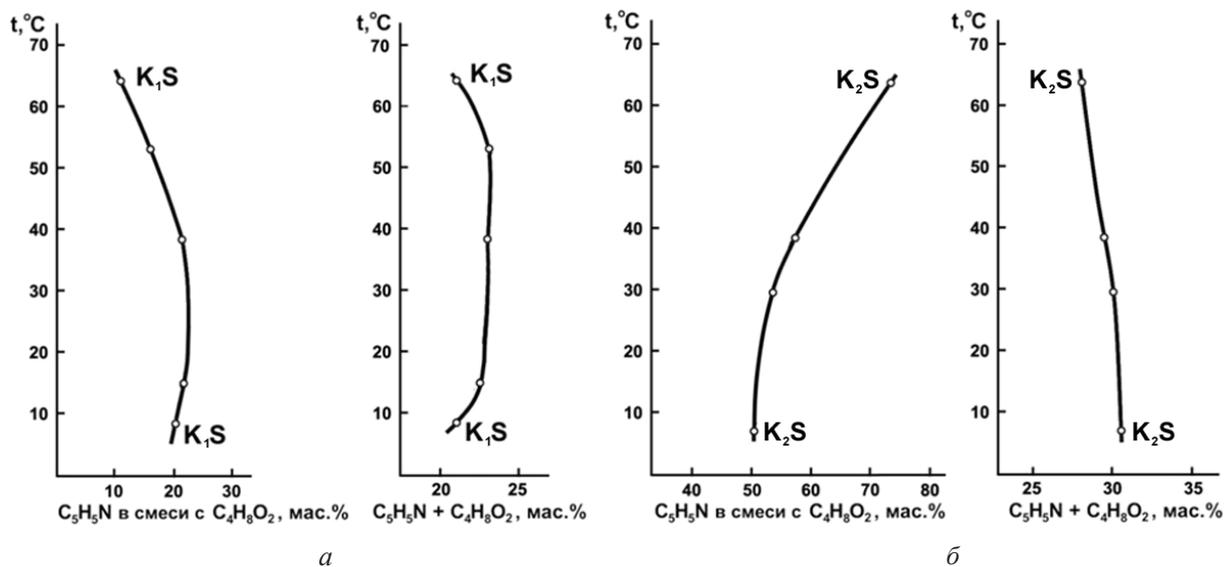


Рис. 3. Зависимости температуры фазовых переходов от содержания пиридина в смеси с масляной кислотой и смеси пиридина с масляной кислотой в смесях, отвечающих критическим точкам критических нод моноэктики K_1S (а) и K_2S (б), разреза тетраэдра состава системы нитрат цезия–вода–пиридин–масляная кислота

Результаты политермических исследований (см. рис. 2 и 3) использовали для построения изотерм фазовых состояний системы на треугольнике разреза тетраэдра при четырех температурах: 5.0, 25.0, 40.0 и 60.0 $^\circ\text{C}$ (рис. 4–6). На всех изотермах существует *замкнутая кривая*, отделяющая поле монотектического состояния $\ell_1 + \ell_2 + \text{S}$ (изолированное от сторон треугольника разреза) от полей насыщенных растворов $\ell_1 + \text{S}$ и $\ell_2 + \text{S}$. На этой кривой находятся критические точки K_1S и K_2S (обозначены большими кружками), принадлежащие критическим нодам. Поле монотектики граничит со всех сторон с

полем насыщенных растворов $\ell + \text{S}$. Граница поля гомогенно-жидкого состояния ℓ (обозначена на диаграммах пунктирной линией) при всех температурах не уточнялась, ввиду его очень малого размера.

Установлено, что с повышением температуры происходит усиление высаливающего действия нитрата цезия на смеси пиридина, масляной кислотой и воды, что выражается увеличением размеров поля монотектики на диаграммах разреза. Однако даже при высоких концентрациях соли нитрат цезия оказывает слабое высаливающее действие.

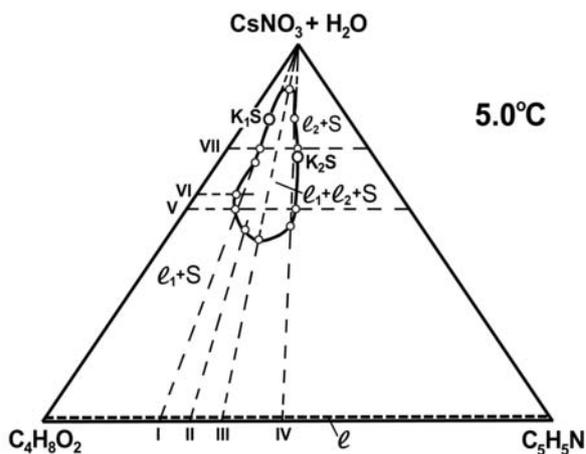


Рис. 4. Изотерма фазовых состояний разреза четверной системы нитрат цезия–вода–пиридин–масляная кислота при 5.0°C

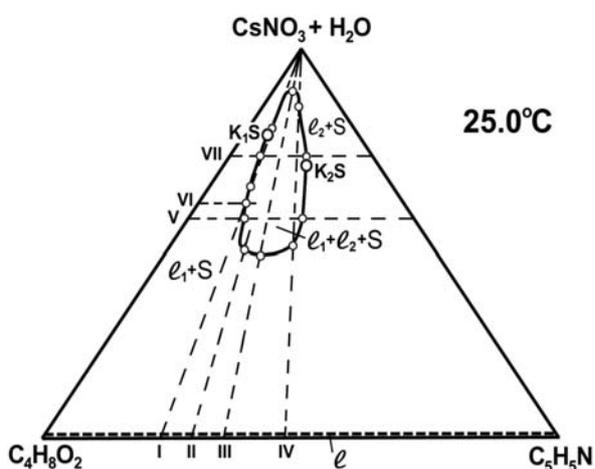


Рис. 5. Изотерма фазовых состояний разреза четверной системы нитрат цезия–вода–пиридин–масляная кислота при 25.0°C

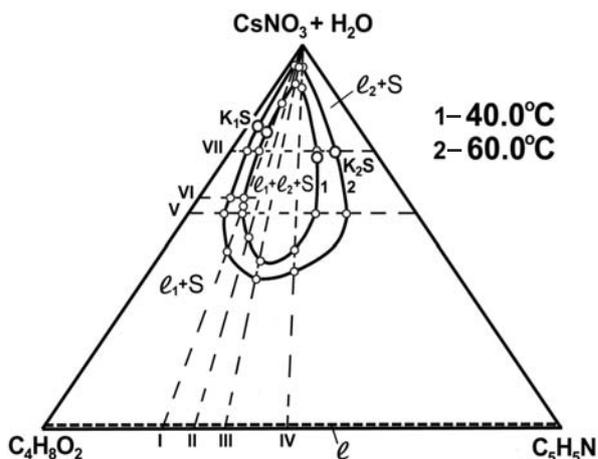


Рис. 6. Изотермы фазовых состояний разреза четверной системы нитрат цезия–вода–пиридин–масляная кислота при 40.0 и 60.0°C

Полученные результаты позволили выявить топологическую трансформацию фазовой диаграммы разреза четверной системы нитрат цезия–вода–пиридин–масляная кислота при изменении температуры, а также подтвердить одну из изотермических диаграмм предложенной схемы [5].

Список литературы

1. Петров Б. И., Афендикова Г. Ю. Об устранении основного недостатка процессов жидкостной экстракции неорганических соединений // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 85, № 10. С. 2194–2199.
2. Петров В. И., Яковлева Т. П., Чукин В. М., Егорова Л. С. Образование новых экстракционных систем при протолитическом взаимодействии и высаливании органических соединений // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66, № 8. С. 1751–1756.
3. Черкасов Д. Г., Смотров М. П., Ильин К. К. Равновесие жидкость–жидкость и критические явления в тройной системе вода–пиридин–масляная кислота в интервале 5–55°C // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81, № 2. С. 229–233.
4. Петров Б. И., Пригожин С. И. Аналитическое использование экстракции элементов в расслаивающейся системе вода–антипирин–моноклоруксусная кислота // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40, № 2. С. 247–251.
5. Чепурина З. В. Влияние солей на фазовое поведение тройных жидкостных систем с замкнутой областью расслоения : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 2015. 23 с.
6. Химическая энциклопедия : в 5 т. / гл. ред. И. Л. Кнунянц. М. : Сов. энциклопедия, 1988–1998.
7. Черкасов Д. Г., Курский В. Ф., Ильин К. К. Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы нитрат цезия–вода–ацетонитрил // Журн. неорганической химии. 2008. Т. 53, № 1. С. 146–152.
8. Аносов В. Л., Озерова М. Н., Фиалков Ю. Я. Основы физико-химического анализа М. : Наука, 1976. 504 с.
9. Ильин К. К., Никурашина Н. И. Изучение фазовых равновесий тройной системы вода–пиридин–хлорид калия в интервале температур 0–160°C // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53, № 10. С. 2211–2215.
10. Черкасов Д. Г., Чепурина З. В., Ильин К. К. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат цезия–вода–масляная кислота в интервале температур 5–100°C // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89, № 8. С. 1258–1263.
11. Смотров М. П., Черкасов Д. Г., Ильин К. К. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат цезия–вода–пиридин // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62, № 3. С. 375–380.



**Equilibrium Liquid–Liquid–Solid
and Critical Phenomena in the Quaternary System
Cesium Nitrate+Water+Pyridine+Butyric Acid
with in the Range of 5 to 60°C**

**M. P. Smotrov, Z. V. Chepurina,
V. F. Kurskii, D. G. Cherkasov**

Maxim P. Smotrov, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str.,
Saratov, 410012, Russia, ilinkk@info.sgu.ru

Zinaida V. Chepurina, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya
Str., Saratov, 410012, Russia, ilinkk@info.sgu.ru

Victor F. Kurskii, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str.,
Saratov, 410012, Russia, ilinkk@info.sgu.ru

Dmitry G. Cherkasov, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya
Str., Saratov, 410012, Russia, ilinkk@info.sgu.ru

Phase equilibria and critical phenomena in the component mixtures
of a cut of the composition tetrahedron of the quaternary system
cesium nitrate + water + pyridine + butyric acid were studied in
the range of 5–60°C by the visual-polythermic method. The phase
equilibria in the component mixtures were studied using sections

of one cut of the composition tetrahedron. The cut position was
chosen in such a way as to cross all figures of the phase states
with the presence of a solid phase in order to observe the phase
behavior of the monotectic state figure as temperature changes.
Phase state polytherms and the dependence of the phase transition
temperature corresponding to the critical points of the critical tie
line of monotectic state on the solution composition were plotted.
Phase state isotherms of the cut of the composition tetrahedron of
the quaternary system were plotted on the basis of our polythermal
data at four temperatures (5.0, 25.0, 40.0, and 60.0°C). There is
a closed curve on all isotherms, separating the monotectic state
field from the saturated solution fields. The isotherms have made
it possible to reveal the topology of the monotectic state figure in
the quaternary system cesium nitrate + water + pyridine + butyric
acid and to confirm one of the isotherms of the previously proposed
scheme for topological transformation of the phase diagrams of
four-component condensed systems “salt–three solvents” with
a salting-in–salting-out effect, involving a ternary liquid system
with a closed delamination range. The salting-out effect of cesium
nitrate on mixtures of pyridine, butyric acid, and water was found
to increase with temperature.

Key words: quaternary system salt + three solvent, cesium nitrate,
pyridine, butyric acid, equilibrium liquid–liquid–solid, visual–poly-
thermal method, salting-out, critical tie line.

Образец для цитирования:

Смотров М. П., Чепурина З. В., Курский В. Ф., Черкасов Д. Г. Равновесие жидкость–жидкость–твердое и критические явления в четверной системе нитрат цезия–вода–пиридин–масляная кислота в интервале 5–60°C // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2017. Т. 17, вып. 3. С. 299–304. DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-3-299-304.

Cite this article as:

Smotrov M. P., Chepurina Z. V., Kurskii V. F., Cherkasov D. G. Equilibrium Liquid – Liquid – Solid and Critical Phenomena in the Quaternary System Cesium Nitrate+Water+Pyridine+Butyric Acid with in the Range of 5 to 60°C. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2017, vol. 17, iss. 3, pp. 299–304 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-3-299-304.