



8. Feuer G., Kellen J.A., Kovacs K. Suppression of 7,12-dimethylbtyzantracens-induced breast carcinoma by coumarin in the rat // *Oncology*. 1976. Vol.33. P.35–39.

9. Riboulleau J., Deschamps-Vallet C., Molho D. Preparation et heterocyclisation reductrice de divers o-hydroxybenzyl-

dene-3 dioxo-2,4 chromannes // *Bull. Soc. Chim. Fran.* 1970. №8. P.3138–3144.

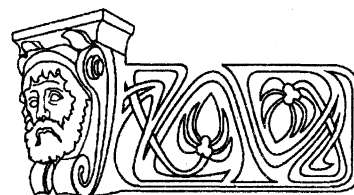
10. Hagiwara H., Fujimoto N., Suzuki T. Synthesis of methylenbis(4-hydroxy-2-pyrone) or methylenbis(4-hydroxycoumarin) derivatives by organic solid state reaction // *Heterocycles*. 2000. Vol.53, №3. P.549–552.

УДК [544.344.016+536.44]:[544.344.013-16-14+544.344.3]

## ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ ФОРМИАТ КАЛИЯ – ВОДА – n.БУТОКСИЭТАНОЛ

М.П. Смотров, Д.Г. Черкасов, К.К. Ильин

Саратовский государственный университет  
E-mail: ilinkk@info.sgu.ru



Визуально-политермическим методом в интервале 25–170°C изучены фазовые равновесия и критические явления в тройной системе *формиат калия – вода – n.бутоксизтанол*, где пограничная двойная жидкостная система характеризуется наличием замкнутой области расслаивания. Определены составы растворов, соответствующие критическим точкам растворимости при различных температурах. Рассчитаны коэффициенты распределения n.бутоксизтанолa между водной и органической фазами монотектического состояния при семи температурах. Показано, что эффект высаливания n.бутоксизтанолa из водных растворов формиатом калия увеличивается с повышением температуры. Установлено, что монотектическое состояние в тройной системе образуется в результате пересечения линии насыщенных растворов соли и бинадальной кривой на стороне треугольника состава *формиат калия – n.бутоксизтанол* при 167.0°C. Построенные изотермы фазовых состояний системы подтвердили обобщенную схему топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем *соль – бинарный растворитель* с высаливанием.

**Ключевые слова:** фазовые равновесия, критические явления, тройная система, фазовая диаграмма, топологическая трансформация, визуально-политермический метод, формиат калия, вода, n.бутоксизтанол, монотектическое состояние.

### Topological Transformation of the Phase Diagram of the Ternary System *Potassium Formate – Water – n.Butoxyethanol*

M.P. Smotrov, D.G. Cherkasov, K.K. Il'in

Phase equilibria and critical phenomena in the ternary system *potassium formate – water – n.butoxyethanol*, where a constituent binary liquid system is characterized by phase separation with a closed delamination region, were studied by means of the visual-polythermal method within 25–170°C. The temperature dependences of the compositions of the mixtures corresponding to the critical solubility points in the delamination region were determined. The distribution coefficients of n.butoxyethanol between the aqueous and organic phases of the monotectic equilibrium were calculated for seven temperatures. It is established that the monotectic state in the ternary system is formed as a result of crossing of the line of saturated salt solutions and the binodal curve on the *potassium formate – n.butoxyethanol* side of the composition triangle at 167.0°C. It is shown that the effect of salting-out of n.butoxyethanol from its aqueous solutions by potassium formate increases with an increase of temperature. The con-

structed isotherms of phase states of the system have confirmed our the generalized scheme of topological transformation of the phase diagrams of ternary systems *salt – binary solvent* with salting-out.

**Key words:** phase equilibria, critical phenomena, ternary system, topological transformation, phase diagrams, potassium formate, water, n.butoxyethanol, visual-polythermal method, monotectic state.

Изучение фазовых равновесий и критических явлений в тройных системах *соль – бинарный растворитель* имеет большое значение как для развития теории высаливания–высаливания, так и для практического применения при проведении процессов экстрактивной кристаллизации солей и жидкостной экстракции. Выявление закономерностей топологической трансформации фазовой диаграммы системы с изменением температуры позволяет получить подробную информацию о ее фазовом поведении.

Формиаты щелочных металлов (в основном калия и натрия), а также водные растворы на их основе широко используются как восстановители в органическом синтезе, промежуточные продукты в производстве муравьиной и щавелевой кислот, дубители в кожевенной промышленности, протравы при крашении тканей, хладоносители, экологически чистые противогололедные реагенты [1, 2]. Кристаллический моногидрат формиата лития высокой степени чистоты проявляет интересные пьезоэлектрические и оптические свойства [3, 4].

В литературе очень мало работ посвящено исследованию фазовых равновесий в тройных системах *формиат металла – вода –*



органический растворитель. Для очистки и получения кристаллического моногидрата формиата лития изучен процесс его экстрактивной кристаллизации из водных растворов под действием этилового спирта [3], триэтиламина и диизопропиламина [4]. В смесях воды с этанолом наблюдалась обычная растворимость этой соли, снижающаяся при увеличении содержания спирта в смеси; приведены данные по растворимости при 10, 20, 25, 30 и 40°C [3]. Введение формиата лития в водные растворы триэтиламина и диизопропиламина вызывает их расслаивание [4], причем температурно-концентрационные границы областей расслоения систем достаточно велики. Эта соль значительно понижает нижнюю критическую температуру растворения (НКТР) двойных систем *вода – триэтиламин* и *вода – диизопропиламин* [4], т.е. является хорошим высаливателем.

Растворимость формиата натрия в водно-этанольных растворах при 15°C уменьшается с увеличением содержания спирта в растворе [5]. Кристаллогидрат формиата натрия ( $\text{NaHCOO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) вызывает расслаивание водно-пиридиновых смесей при 25°C [6]; авторы отмечают, что он является хорошим высаливателем пиридина из водных растворов. В работе [7] исследовано изменение давления пара уксусной кислоты над ее водным раствором под действием добавок формиата калия при 40 и 60°C. Авторы сделали вывод о всаливающем действии этой соли в интервале ее концентраций от 0.01 до 4 моль/кг растворителя.

Обзор литературы по тройным системам *формиат металла – вода – органический растворитель* показал, что диаграммы растворимости исследованы для весьма ограниченного круга таких систем, в основном при одной температуре. Ни в одной из работ не установлены температура начала расслаивания и способ образования монотектического равновесия в изучаемой системе, не исследована топологическая трансформация фазовой диаграммы системы с изменением температуры.

Настоящая работа посвящена исследованию фазового поведения тройной системы *формиат калия – вода – н.бутоксизтанол* в интервале 25–170°C с целью выявления закономерностей топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем *соль*

– *бинарный растворитель* с высаливанием, в которых пограничная двойная жидкостная система имеет замкнутую область расслоения. В литературе нет сведений о растворимости компонентов, фазовых равновесиях и критических явлениях в указанной тройной системе.

#### Материалы и методы

Бидистиллированную воду ( $n_D^{20}=1.3330$ ) получали на аппарате DEM-20 «MERA-POLNA». Препарат технического н.бутоксизтанол осушали и очищали как описано в [8]; физические константы очищенного растворителя совпали в пределах погрешности измерений со справочными данными [1]. Препарат формиата калия синтезирован по разработанной нами методике [2], тщательно высушен в вакууме над оксидом фосфора (V) при 115°C; отсутствие влаги контролировали термогравиметрическим анализом.

Фазовые равновесия в смесях компонентов тройной системы *формиат калия – вода – н.бутоксизтанол* изучали визуальнополитермическим методом в стеклянных ампулах при давлении паров по методике [9]. Составы растворов, отвечающие критическим точкам растворимости, определяли методом отношения объемов жидких фаз [10]. Необходимую температуру поддерживали при помощи термостата Lauda A-100 и ультратермостата U-10 с погрешностью  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  и измеряли с той же самой погрешностью калиброванными десятичными ртутными термометрами.

Равновесную твердую фазу идентифицировали методами термического и рентгенофазового анализов. При всех температурах твердая фаза насыщенных растворов и монотектического состояния отвечала по составу  $\text{KNHCOO}$ . Методика обработки результатов политермического исследования и построения изотермических фазовых диаграмм тройной системы изложена в [9]. Относительная погрешность определения составов смесей, отвечающих точкам фазовых переходов при выбранных температурах, была  $\pm 0.5$ –1.0%.

#### Результаты исследований и их обсуждение

В состав изучаемой тройной системы *формиат калия – вода – н.бутоксизтанол* входят три двойные системы. В системе *вода – н.бутоксизтанол* осуществляется замк-



нутая область расслоения с НКТР и ВКТР (верхняя критическая температура растворения), равными 47.7 и 130.3°C соответственно [11]. В двойной системе *формиат калия – вода* образуется инконгруэнтно плавящийся кристаллогидрат состава  $\text{KHCOO} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  [2]. Фазовая диаграмма этой системы характеризуется наличием двух трехфазных невариантных равновесий. При  $-9.2^\circ\text{C}$  в системе осуществляется трехфазное равновесие перитонического типа, твердыми фазами которого являются индивидуальная соль  $\text{KHCOO}$  и кристаллогидрат  $\text{KHCOO} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ . При  $-64.4^\circ\text{C}$  осуществляется трехфазное равновесие эвтонического типа, твердыми фазами которого являются лед и кристаллогидрат  $\text{KHCOO} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ . Кристаллогидрат и безводная соль имеют положительные температурные коэффициенты растворимости. Количественных данных по растворимости  $\text{KHCOO}$  в н.бутоксизэтанол не обнаружено; проведенное нами исследование показало, что формиат калия практически не растворим в этом растворителе.

В тройной системе  $\text{KHCOO} - \text{H}_2\text{O} - \text{n.C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$  политермически изучены смеси компонентов, составы которых изменялись по двенадцати сечениям концентрационного треугольника. Смеси компонентов I–VI сечений характеризовались переменным содержанием формиата калия и постоянным соотношением масс воды и н.бутоксизэтанол: 86:14 (I), 75:25 (II), 60:40 (III), 45:55 (IV), 30:70 (V), 15:85 (VI). Смеси компонентов по сечениям VII–XI характеризовались переменным содержанием н.бутоксизэтанол и постоянным отношением масс формиата калия и воды: 10:90 (VII), 25:75 (VIII), 45:55 (IX), 64:36 (X), 80:20 (XI). Смеси компонентов по сечению XII характеризовались переменным содержанием воды и постоянным отношением масс формиата калия и н.бутоксизэтанол: 40:60. Для всех сечений построены политермы фазовых состояний системы (рисунки не приводятся).

Найдены зависимости составов растворов, соответствующих критическим точкам растворимости области расслоения, от температуры в интервалах  $24.7\text{--}47.7^\circ\text{C}$  и  $130.3\text{--}169.8^\circ\text{C}$ . С этой целью исследовали смеси компонентов восьми дополнительных сечений, характеризующиеся переменным содер-

жением соли и постоянным соотношением масс воды и н.бутоксизэтанол. Зависимости содержания формиата калия и н.бутоксизэтанол в критических растворах от температуры представлены на рис. 1. На рис. 1, а критические кривые заканчиваются при НКТР двойной системы *вода – н.бутоксизэтанол* ( $47.7^\circ\text{C}$ ) в точке, отвечающей составу ее критического раствора [11]. С повышением температуры содержание соли в критическом растворе уменьшается и при  $47.7^\circ\text{C}$  равно нулю, а н.бутоксизэтанол – сначала немного увеличивается, а затем убывает. На рис. 1, б кривые критических точек начинаются при ВКТР ( $130.3^\circ\text{C}$ ) в точке, отвечающей составу другого критического раствора двойной системы *вода – н.бутоксизэтанол* [11]. С повышением температуры содержание соли и н.бутоксизэтанол в критическом растворе увеличивается.

Таким образом, введение формиата калия в водно-бутоксизэтанольные растворы понижает НКТР (см. рис. 1, а) и повышает ВКТР

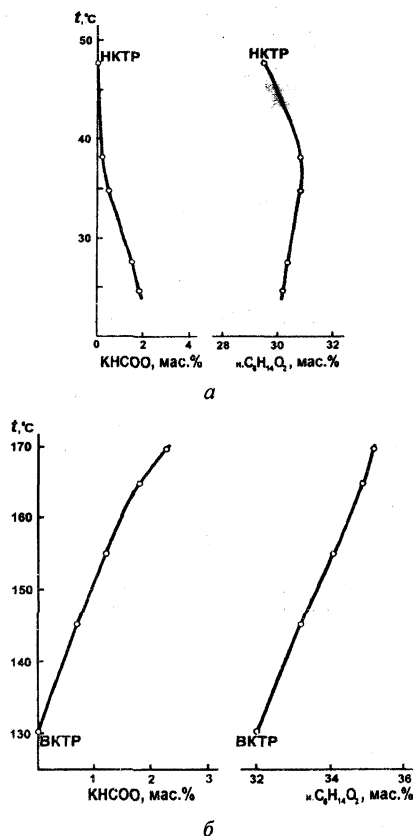


Рис. 1. Зависимости содержания формиата калия и н.бутоксизэтанол в критических растворах от температуры в системе *формиат калия – вода – н.бутоксизэтанол*



двойной системы вода – *n*-бутоксизтанол (см. рис. 1, б), т.е. способствует уменьшению взаимной растворимости компонентов этой двойной системы. Наблюдается высаливание *n*-бутоксизтанола из водных растворов под действием соли. Можно предположить, что формиаты, так же как и нитраты щелочных металлов [12, 13], в водно-органических смесях подвергаются гомоселективной сольватации, т.е. катион и анион соли преимущественно гидратируются.

Политермы фазовых состояний и критические кривые (см. рис. 1) использовали для графического определения составов смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при выбранных температурах. На рис. 2–4 изображены изотермы фазовых состояний, позволившие выяснить топологическую трансформацию фазовой диаграммы тройной системы с изменением температуры. Результаты определения растворимости компонентов приведены в табл. 1.

На изотерме при 170.0°C (выше температуры плавления соли) существует большое поле двух жидких фаз  $l_1+l_2$  ( $l_1$  – органическая

фаза,  $l_2$  – водно-солевая фаза), примыкающее к стороне треугольника состава формиат калия – *n*-бутоксизтанол (см. рис. 2). На бинадальной кривой располагается критическая точка *K*, обращенная к стороне концентрационного треугольника вода – *n*-бутоксизтанол. При понижении температуры от 170.0 до 167.3°C (см. рис. 2) качественных изменений на диаграмме не происходит. Температура 167.3°C является температурой плавления формиата калия. С дальнейшим понижением температуры в системе начинается кристаллизация соли; на диаграмме растворимости появляется поле насыщенных растворов  $l_2+S$  ( $S$ – $KHCOO$ ) настолько малых размеров, что отобразить его количественно невозможно. Поэтому для рассмотрения топологической трансформации диаграммы системы обратимся к схематическим изотермам фазовых состояний, изображенным на рис. 3.

При некоторой температуре, ниже температуры плавления соли, на диаграмме существуют поле расслоения  $l_1+l_2$ , ограниченное бинадальной кривой, и поле насыщенных растворов формиата калия  $l_2+S$ , ограни-

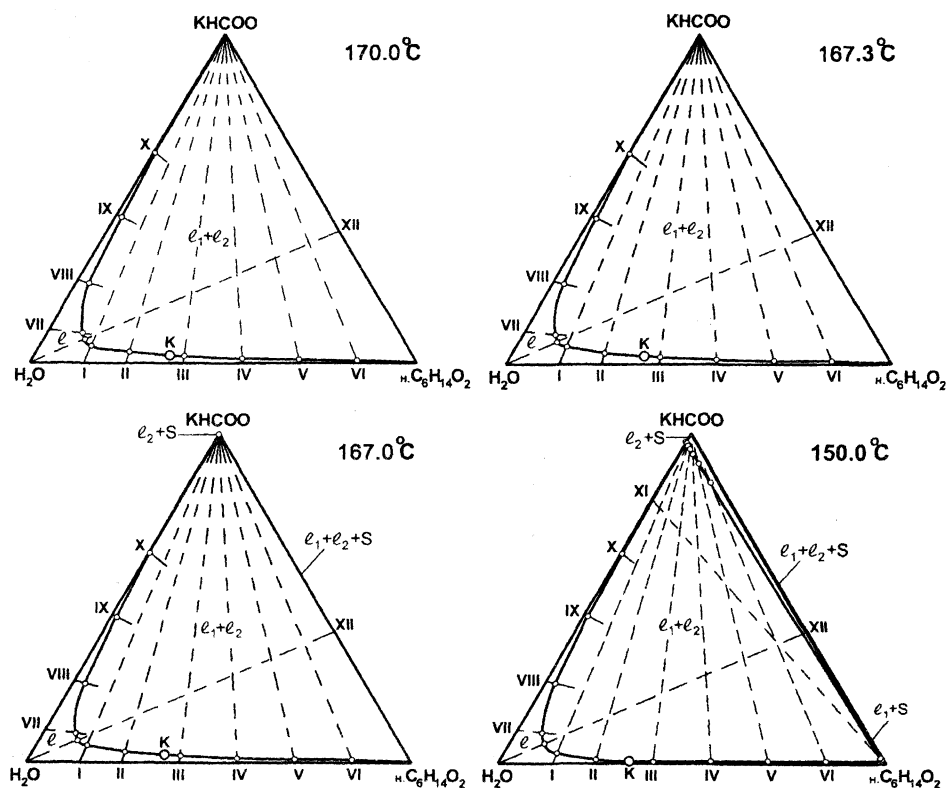


Рис. 2. Изотермы фазовых состояний (мас.%) системы формиат калия – вода – *n*-бутоксизтанол при 170.0, 167.3, 167.0 и 150.0°C

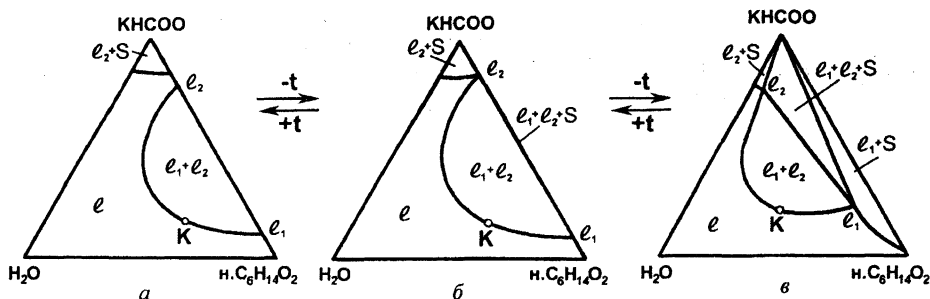


Рис. 3. Схема образования монотектического состояния на стороне формиат калия – н.бутоксиэтанол треугольника состава в системе формиат калия – вода – н.бутоксиэтанол

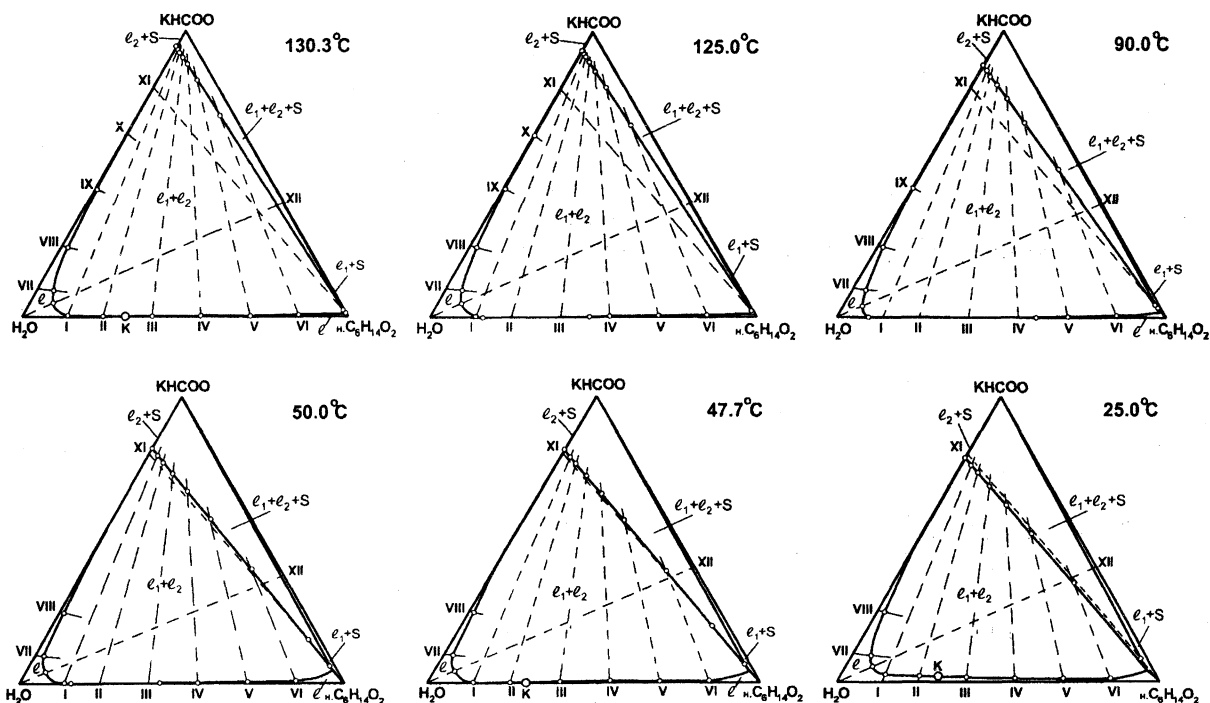


Рис. 4. Изотермы фазовых состояний (мас.%) системы формиат калия – вода – н.бутоксиэтанол при 130.3, 125.0, 90.0, 50.0, 47.7 и 25.0°C

ченное линией растворимости (см. рис. 3, а). Согласно Скрейнемакерсу [14], монотектическое состояние  $l_1+l_2+S$  может возникнуть при понижении температуры в результате пересечения линии насыщенных растворов соли и бинодальной кривой в точке  $l_2$  на стороне треугольника состава  $KHC00-n.C_6H_{14}O_2$  (см. рис. 3, б). Это и происходит при 167°C (см. рис. 2).

В тройных системах при переменной температуре монотектическое состояние, согласно правилу фаз Гиббса, является моновариантным. Поэтому с понижением температуры составы жидких фаз  $l_1$  и  $l_2$  этого состояния изменяются и точки, отвечающие их составам, продвигаются в глубь concentra-

ционного треугольника. На диаграмме растворимости (см. рис. 3, в) образуется треугольник трехфазного монотектического равновесия  $l_1+l_2+S$ , к которому примыкают поля насыщенных растворов  $l_1+S$ ,  $l_2+S$  и поле расслоения  $l_1+l_2$  с критической точкой  $K$ . Этой схематической изотерме (см. рис. 3, в) отвечает изотерма растворимости изучаемой тройной системы при 150.0°C (см. рис. 2), на которой поле монотектического состояния имеет малые размеры, а поля насыщенных растворов практически сливаются со сторонами треугольника состава.

Такой случай образования монотектического состояния ранее не был подтвержден экспериментально для систем с неорганиче-



Таблица 1

Растворимость компонентов тройной системы *формиат калия* (I) – *вода* (II) – *н.бутоксизтанол* (III)  
(состав насыщенного раствора, мас.%)

I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
25.0°C						130.3°C					
78.5	21.5	0.0	1.9*	67.9*	30.2*	94.6	5.4	0.0	0.1	74.9	25.0
78.3	21.6	0.1	1.4	59.2	39.4	94.5	5.4	0.1	0.00 <sup>b</sup>	68.00 <sup>b</sup>	32.00 <sup>b</sup>
24.5	73.6	1.9	1.3	44.4	54.3	63.9	35.9	0.2	0.1	59.9	40.0
9.4	84.8	5.8	1.2	29.6	69.2	44.8	54.6	0.6	0.3	44.9	54.8
5.5	86.2	8.3	1.2	14.8	84.0	24.5	73.5	2.0	0.5	29.9	69.6
2.8	83.6	13.6	4.0	1.9	94.1	9.5	85.2	5.3	0.8	14.9	84.3
2.2	73.3	24.5				5.0	87.6	7.4	0.9	0.5	98.6
47.7°C						150.0°C					
81.4	18.6	0.0	0.00 <sup>a</sup>	70.51 <sup>a</sup>	29.49 <sup>a</sup>	97.5	2.5	0.0	3.2	83.2	13.6
81.3	18.6	0.1	0.1	59.9	40.0	97.4	2.5	0.1	1.4	73.9	24.7
24.6	73.8	1.6	0.4	44.8	54.8	63.9	35.9	0.2	0.9*	65.5*	33.6*
9.6	86.2	4.2	0.6	29.8	69.6	44.6	54.4	1.0	0.9	59.5	39.6
4.2	89.5	6.3	1.0	14.9	84.1	24.4	73.2	2.4	0.9	44.6	54.5
0.3	85.7	14.0	4.0	1.7	94.3	9.3	84.0	6.7	0.9	29.7	69.4
0.1	74.9	25.0				5.9	85.2	8.9	0.9	14.9	84.2
50.0°C						167.0°C					
81.7	18.3	0.0	84.0	0.0	16.0	99.8	0.2	0.0	3.1	72.7	24.2
81.6	18.3	0.1	0.0	56.5	43.5	63.8	35.9	0.3	2.1*	62.9*	35.0*
24.6	73.8	1.6	0.3	44.9	54.8	44.4	54.2	1.4	2.0	58.8	39.2
9.6	86.3	4.1	0.6	29.8	69.6	24.3	72.7	3.0	1.3	44.4	54.3
6.2	89.7	4.1	0.9	14.9	84.2	9.2	82.4	8.4	1.1	29.7	69.2
0.1	85.9	14.0	4.1	1.6	94.3	6.7	83.3	10.0	1.0	14.9	84.1
90.0°C						170.0°C					
88.0	12.0	0.0	0.0	90.4	9.6	5.2	81.5	13.3			
87.9	12.0	0.1	0.0	39.5	60.5	99.9	0.0	0.1	3.4	72.5	24.2
44.9	54.9	0.2	0.3	29.9	69.8	63.8	35.9	0.3	2.3*	62.4*	35.3*
24.6	73.8	1.6	0.7	14.9	84.4	44.3	54.2	1.5	2.3	58.6	39.1
9.6	86.4	4.0	1.8	0.9	97.3	24.2	72.6	3.2	1.4	44.4	54.2
3.8	90.5	5.7				9.1	82.1	8.8	1.2	29.6	69.2
125.0°C											
93.7	6.3	0.0	0.5	85.6	13.9	7.1	82.2	10.7	1.1	14.8	84.1
93.6	6.3	0.1	0.0	83.7	16.3	5.4	81.4	13.2			
63.9	35.9	0.2	0.0	51.2	48.8						
44.8	54.7	0.5	0.1	45.0	54.9						
24.5	73.6	1.9	0.3	29.9	69.8						
9.5	85.5	5.0	0.8	14.9	84.3						
4.8	88.0	7.2	1.0	0.5	98.5						

Примечание. <sup>a</sup> – нижняя критическая точка растворимости двойной системы *вода* – *н.бутоксизтанол*; <sup>b</sup> – верхняя критическая точка растворимости двойной системы *вода* – *н.бутоксизтанол*; \* – критическая точка растворимости области расслоения тройной системы.

скими солями из-за высоких температур их плавления. Трансформация фазовой диаграммы, изображенная на рис. 3, подтверждена при политермическом исследовании тройных систем с органическим легкоплавким соединением: *вода* – *ацетон* – *ацетанилид* [15], *вода* – *алифатический спирт (метиловый, этиловый, н.пропиловый)* – *нафталин* [16].

Из рис. 2, 4 видно, что с понижением температуры размеры поля монотектики немного увеличиваются, а поле расслоения приближается к стороне треугольника состава *вода* – *н.бутоксизтанол*. При 130.3°C (ВКТР жидкостной подсистемы) поле расслоения

касается своей критической точкой стороны H<sub>2</sub>O – н.С<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> концентрационного треугольника в точке, отвечающей критическому составу этой двойной системы (верхняя критическая точка – ВКТ, см. рис. 4). В интервале 130.3–47.7°C диаграмма растворимости тройной системы характеризуется высаливанием двойной гетерогенной системы H<sub>2</sub>O – н.С<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (изотермы при 130.3, 125.0, 90.0, 50.0 и 47.7°C, см. рис. 4). Причем с понижением температуры растворимость компонентов двойной системы H<sub>2</sub>O – н.С<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> в интервале 130.3–90.0°C уменьшается, а в интервале 90.0–47.7°C увеличивается (см. рис. 4)



[11]. При 47.7°C поле расслоения еще касается своей критической точкой стороны концентрационного треугольника  $H_2O$ – $n.C_6H_{14}O_2$  в точке, отвечающей критическому составу двойной системы *вода – н.бутоксизтанол* (нижняя критическая точка – НКТ, см. рис. 4). С понижением температуры поле расслоения отходит от стороны треугольника *вода – н.бутоксизтанол*, и его размеры немного уменьшаются (изотерма при 25.0°C).

Коэффициенты распределения ( $K_p$ ) н.бутоксизтанола, рассчитанные как отношение концентраций н.бутоксизтанола в органиче-

ской и водной фазах монотектического состояния при различных температурах, приведены в табл. 2. Коэффициент распределения при всех температурах имеет большие значения. Это обусловлено высокой концентрацией соли в водной фазе монотектического равновесия при каждой температуре интервала исследования. Органическая фаза значительно обогащена н.бутоксизтанолом, что позволяет концентрировать его из разбавленных водных растворов при относительно невысоких температурах без применения перегонки.

Таблица 2

Составы жидких фаз монотектического состояния и коэффициенты распределения  $K_p$  н.бутоксизтанола в тройной системе *формиат калия – вода – н.бутоксизтанол*

$t, ^\circ C$	Составы жидких фаз, находящихся в равновесии с твердым $KHCOO$ , мас. %						Коэффициент распределения, $K_p$
	Водная фаза			Органическая фаза			
	$KHCOO$	$H_2O$	$n.C_6H_{14}O_2$	$KHCOO$	$H_2O$	$n.C_6H_{14}O_2$	
25.0	78.4	21.5	0.1	4.0	1.9	94.1	941
47.7	81.3	18.6	0.1	4.0	1.7	95.2	952
50.0	81.6	18.3	0.1	4.1	1.6	95.3	953
90.0	87.9	12.0	0.1	1.8	0.9	97.3	973
125.0	93.6	6.3	0.1	1.0	0.5	98.5	985
130.3	94.5	5.4	0.1	0.9	0.5	98.6	986
150.0	97.4	2.5	0.1	0.7	0.4	98.9	989

Формиат калия является более сильным высаливателем н.бутоксизтанола из водных растворов по сравнению с нитратом калия [8] в интервале 25–150°C. Это можно объяснить меньшим размером радиуса формиат-иона (1.58 Å) по сравнению с нитрат-ионом (1.89 Å) и, соответственно, большей энергией его гидратации [17].

Таким образом, результаты исследования топологической трансформации диаграммы растворимости системы *формиат калия – вода – н.бутоксизтанол* с изменением температуры подтвердили обобщенную схему топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем *соль – бинарный растворитель* с высаливанием [18].

#### Список литературы

1. Химическая энциклопедия: В 5 т. / Ред. И.Л. Кнунянц. М., 1988–1998. Т.1–5.
2. Смотров М.П., Черкасов Д.Г. Фазовая диаграмма двойной системы *формиат калия – вода* // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. 2010. Т.10. Сер. Химия. Биология. Экология, вып.1. С.15–18.

3. Cartón A., Sobrón F., de la Fuente M., de Blas E. Composition, Density, Viscosity, Electrical Conductivity and Refractive Index of Saturated Solutions of Lithium Formate + Water + Ethanol // J. Chem. Eng. Data. 1996. Vol.41. P.74–78.
4. Cartón A., Bolado S., Marcos M. Liquid-Liquid Equilibria for Aqueous Solutions of Lithium Sulfate or Lithium Formate and Triethylamine or Diisopropylamine // J. Chem. Eng. Data. 2000. Vol.45. P.260–264.
5. Heubel J., Vandorpe B. Solubilité dans les solvants mixtes. Relation entre propriétés des solutions saturées et corps de fond // C.r. Acad. Sci. 1962. Vol.254, №18. P.3207–3209.
6. Бондаренко Л.Г., Сергеева В.Ф. Растворимость системы  $C_5H_5N - H_2O - HCO_2Na$  ( $CH_2ClCO_2Na$ ) // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1974. №6. С.78–80.
7. Цитарис И., Адомас Р. Исследование всаливания уксусной кислоты в водных растворах под действием муравьино-кислого калия и уксусно-кислого натрия, калия, кальция // Науч. тр. вузов ЛитССР. Химия и хим. технология. 1965. №6. С.133–140.
8. 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.
9. 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.



10. *Трейбал Р.* Жидкостная экстракция: Пер. с англ.; Под ред. С.З. Кагана. М., 1966. 724 с.

11. *Черкасов Д.Г., Смотров М.П.* Взаимная растворимость компонентов двойной системы вода – *n*-бутоксизтанол // Химические науки – 2006: Сб. науч. тр. Вып.3. Саратов, 2006. С.135–138.

12. *Moollel M., Schneider H.* Phase separation phenomena in ternary systems and selective solvation // *Z. Phys. Chem. (Frankfurt / Main)*. 1971. В.74, №3–6. S.237–247.

13. *Гордон Дж.* Органическая химия растворов электролитов: Пер. с англ.; Под ред. И.П. Белецкой. М., 1979. 712 с.

14. *Roozeboom H.W.B., Schreinemakers F.A.H.* Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre. Braunschweig: Druck und Verlag von Frieder. Vieweg und Sohn, 1913. Teil 2, heft 3: Die Ternären Gleichgewichte. 348 s.

15. *Волков А.А.* О связи максимальной растворимости твердых веществ в смесях двух растворителей с явлением ограниченной растворимости жидких фаз // Учен. зап. Перм. ун-та. 1953. Т.8, №1. С.125–134.

16. *Mannhard O.W., Right R.E., Martin W.H. et al.* The solubility of naphthalene in aqueous solutions of methanol, ethanol, 1-propanol and 1-butanol at several temperatures // *J. Phys. Chem.* 1943. Vol.47, №3. P.685–702.

17. *Яцимирский К.Б.* Термохимия комплексных соединений. М., 1951. 251 с.

18. *Ильин К.К.* Обобщенная схема топологической трансформации фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем соль – бинарный растворитель с высаливанием // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. 2009. Т.9. Сер. Химия. Биология. Экология, вып.1. С.3–7.

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

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В РАЗРЕЗЕ 3 ЧЕТВЕРНОЙ СИСТЕМЫ ВОДА – ПИРИДИН – МАСЛЯНАЯ КИСЛОТА – ХЛОРИД КАЛИЯ

Д.Г. Черкасов

Саратовский государственный университет

E-mail: ilinkk@info.sgu.ru



Визуально-политермическим методом в интервале 5–90°C исследованы фазовые равновесия и критические явления в разрезе 3 тетраэдра состава четверной системы вода – пиридин – масляная кислота – хлорид калия, включающей тройную жидкостную систему с замкнутой областью расслаивания. Найдены зависимости состава критических точек растворимости от температуры. Изотермы фазовых состояний системы, построенные на плоскости треугольника разреза при двенадцати температурах, позволили выявить топологическую трансформацию фазовой диаграммы разреза тетраэдра состава системы с изменением температуры.

**Ключевые слова:** фазовые равновесия, критические явления, четверная система, фазовая диаграмма, топологическая трансформация, пиридин, масляная кислота, калия хлорид, визуально-политермический метод, замкнутая область расслаивания, монотектика, критическая точка растворимости.

**Phase Equilibria and Critical Phenomena for Cut 3 of the Quaternary System Water – Pyridine – Butyric Acid – Potassium Chloride**

D.G. Cherkasov

Phase equilibria and critical phenomena in cut 3 of the quaternary system water – pyridine – butyric acid – potassium chloride whose constituent ternary liquid system had a closed binodal curve were studied by means of the visual-polythermal method within 5–90°C. We have determined the temperature dependence of the solution composition corresponding to the critical solution point of the immiscibility region. Phase state isotherms constructed on the triangle of the cut for twelve temperatures have allowed topological transformation of the phase diagram for the examined cut of the composition tetrahedron of the system with temperature changes to be revealed.

**Key words:** phase equilibria, critical phenomena, quaternary system, phase diagram, topological transformation, pyridine, butyric acid, potassium chloride, visual-polythermal method, closed binodal curve, monotectic, solubility critical point.

Ранее [1] нами проведен обзор литературы по влиянию неорганических солей на фазовое поведение тройных систем с замкнутой областью расслоения. Установлено, что вопрос о топологической трансформации фазовой диаграммы возникающей четверной системы с изменением температуры остается практически неизученным.

Настоящая работа посвящена политермическому исследованию фазовых равновесий и критических явлений в четверной системе вода – пиридин – масляная кислота – хлорид калия, включающей тройную систему вода – пиридин – масляная кислота с замкнутой областью расслоения, с целью выявления топологической трансформации фазовой диаграммы разреза системы с изменением температуры.

Визуально-политермическим методом ранее [1, 2] были изучены фазовые равновесия и критические явления в смесях компонентов разрезов 1 и 2 четверной системы вода – пиридин – масляная кислота – хлорид калия. Разрез 1 был проведен через ребро тетраэдра состава пиридин – масляная кислота и точку ребра вода – хлорид калия, отвечающую 35.00 мас.% соли [1]. Выбор положения разреза определялся тем, чтобы пересечь все объемы фазовых равновесий с на-