

ХИМИЯ

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

ОБОБЩЕННАЯ СХЕМА ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ТРОЙНЫХ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМ СОЛЬ – БИНАРНЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ С ВЫСАЛИВАНИЕМ

К.К. Ильин

Саратовский государственный университет,
кафедра общей и неорганической химии
E-mail: ilinkk@info.sgu.ru

Разработана обобщенная схема топологической трансформации фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем *соль – бинарный растворитель с высаливанием* при изменении температуры и постоянном давлении для случаев, когда составляющая *двойная жидкостная система* расслаивается с ВКТР, НКТР или не расслаивается во всем температурном интервале своего жидкого состояния. Схема подтверждена на основании анализа литературных данных и результатов политермического исследования фазовых диаграмм ряда тройных систем.

Ключевые слова: тройные системы, фазовые диаграммы, топологическая трансформация.

A Generalized Scheme of Topological Transformation of Phase Diagrams of Ternary Delaminating Salt-Binary Solvent Systems with Salting-out

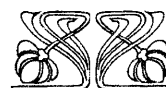
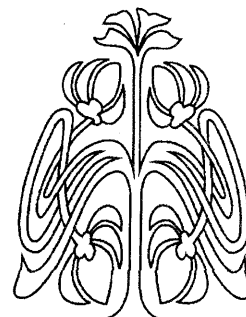
К.К. Ilin

A generalized scheme of topological transformation of the phase diagrams of ternary delaminating *salt – binary solvent systems* with salting-out at changing temperature and under constant pressure has been developed for the cases of the binary liquid constituent system being delaminating with an UCST, LCST, or not delaminating over the whole temperature range of its liquid state. The scheme was confirmed on the basis of literature data and the results of our studies of the phase diagrams of a few ternary systems.

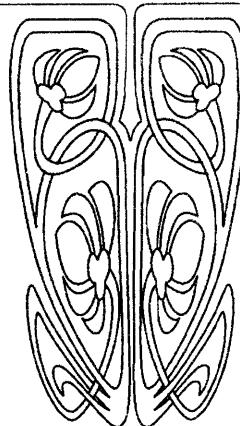
Key words: ternary systems, phase diagrams, topological transformation.

Известные типы изотермических фазовых диаграмм тройных систем *соль – бинарный растворитель с высаливанием*, полученные путем обобщения экспериментальных данных, в большинстве своем не рассматривались в определенной последовательности и взаимосвязи [1–5]. Авторы изучали в основном способы образования и топологию интересующих их фазовых равновесий и в меньшей степени топологическую трансформацию всей фазовой диаграммы системы в зависимости от природы компонентов, характера их взаимодействия в составляющих двойных системах и температуры. Кроме того, мало внимания уделялось исследованию изменения расположения и формы геометрических образов критических равновесий (критические точки, линии) с изменением температуры.

Р.В. Мерцлин и сотрудники [6, 7] представили картину фазовых равновесий, образующихся при высаливании двойных гомогенных и гетерогенных (с верхней критической температурой растворения – ВКТР) систем. Однако авторы не дали четкую



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ

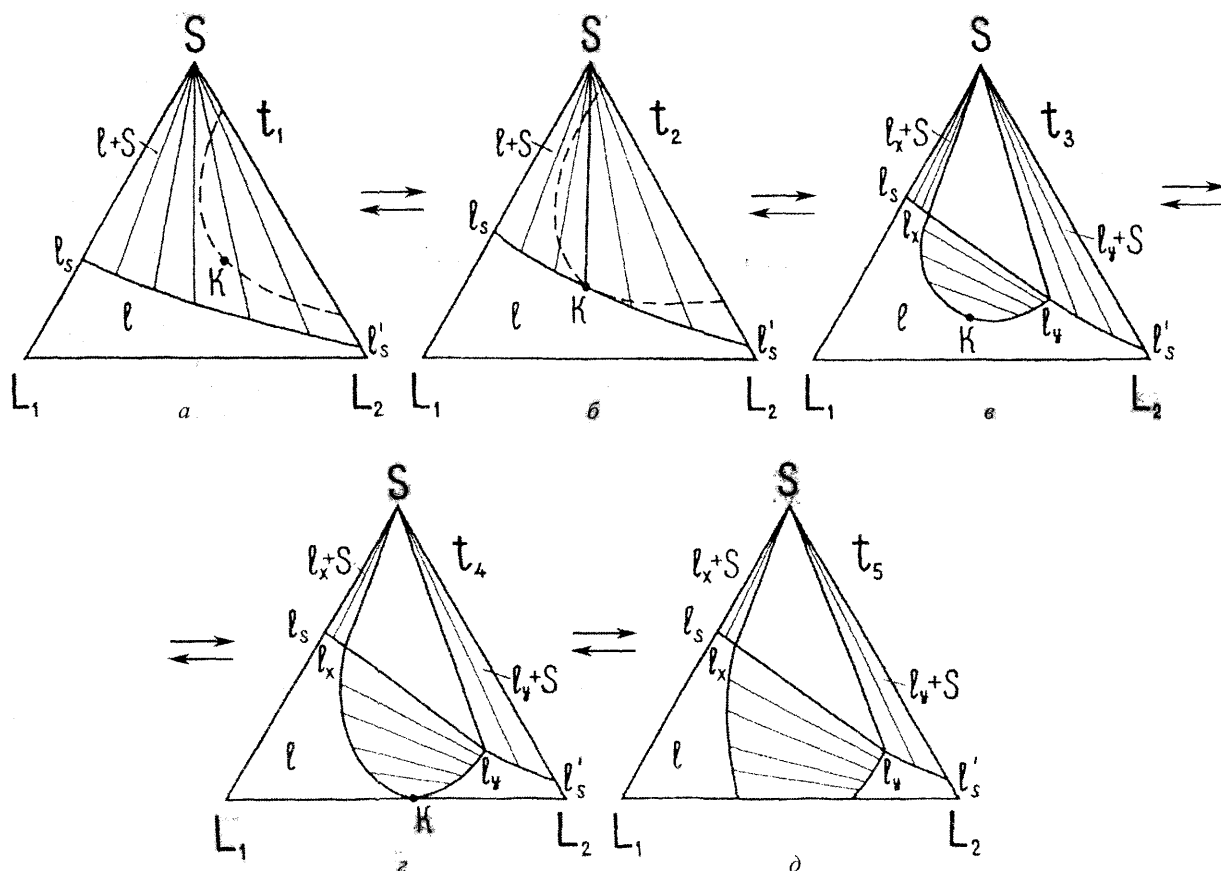




классификацию тройных систем с высаливанием и не представили схему последовательной топологической трансформации их фазовых диаграмм с изменением температуры.

Методом топологической трансформации [8] нами разработана общая схема топологической трансформации фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем *соль – бинарный растворитель* с высаливанием при изменении температуры [9]. Тройные системы этого типа разделены на три

группы в зависимости от характера растворимости компонентов в составляющей двойной жидкостной системе при постоянном давлении, а именно 1) двойная жидкостная система характеризуется ВКТР, 2) имеет нижнюю критическую температуру растворения (НКТР), 3) не расслаивается во всем температурном интервале своего жидкого состояния. Топологическая трансформация фазовых диаграмм тройных систем каждой группы описывается предложенной нами обобщенной схемой (рисунок).



Обобщенная схема топологической трансформации фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем *соль – бинарный растворитель* SL_1L_2 с высаливанием при изменении температуры

Рассмотрим эту схему. В тройной системе *соль – бинарный растворитель* SL_1L_2 соль S в широком температурном интервале хорошо растворима в растворителе L_1 и незначительно в растворителе L_2 ; при этом она не образует кристаллосольватов и имеет положительный температурный коэффициент растворимости в растворителях. Если двойная жидкостная система L_1L_2 характеризуется расслаиванием с ВКТР, то при температу-

ре выше ВКТР в тройной системе SL_1L_2 наблюдается простая растворимость соли в смешанном растворителе (рисунок, а). Линия растворимости $l_s l'_s$ отделяет поле однородных растворов l от поля насыщенных растворов $l + S$, которое на рисунке покрыто нодами. Согласно [1] под полем насыщенных растворов находится метастабильная область расслоения с критической точкой K (на рисунке, а ограничена пунктирной кривой).



С понижением температуры на линии растворимости появляется критическая точка К (рисунок, б), что объясняется [1] касанием критической точки метастабильной области расслоения с некритической точкой этой линии. Возникает критическая нода KS монотектического состояния, отвечающая равновесию двух идентичных по составу и свойствам жидких фаз I_x и I_y с твердой фазой S. Согласно правилу фаз Гиббса это трехфазное равновесие при постоянном давлении является нонвариантным, поскольку условие идентичности составов двух жидких фаз в критическом состоянии снимает одну степень свободы: $F = 3 + 1 - 3 - 1 = 0$. Значит, температура образования (исчезновения) критической ноды монотектики является для каждой системы вполне определенной и соответствует началу (концу) расслаивания.

С дальнейшим понижением температуры происходит распад критического раствора и нода KS трансформируется в монотектический треугольник I_xSI_y с примыкающим к нему полем расслоения I_xKI_y с критической точкой К (рисунок, в). Согласно [1] метастабильное поле расслоения выходит из-под области насыщенных растворов и становится стабильным. Возникшее поле монотектического состояния как бы разрывает единое поле насыщенных растворов на два: $I_x + S$ и $I_y + S$. Ниже линии растворимости располагается поле дивариантного гомогенно-жидкого состояния I.

При понижении температуры увеличиваются размеры монотектического треугольника и поля расслоения. Наконец, критическая точка К области расслоения касается линии двойной системы L_1L_2 при температуре, равной ВКТР, в точке, отвечающей критическому составу этой двойной системы (рисунок, г). При дальнейшем понижении температуры двойная система L_1L_2 расслаивается, и изотермическая диаграмма тройной системы SL_1L_2 будет отвечать высаливанию двойной гетерогенной системы (рисунок, д). Схема изотермической фазовой диаграммы с высаливанием двойной гетерогенной системы впервые предложена Скрейнемакером [10].

Вторая группа тройных систем с высаливанием включает системы, в состав которых входит двойная жидкостная система с

НКТР. Топологическая трансформация фазовых диаграмм этих систем аналогична рассмотренному случаю для тройных систем, включающих двойную жидкостную систему с ВКТР (рисунок), но осуществляется с повышением температуры. На рисунке, г критическая точка К области расслоения касается линии двойной системы L_1L_2 при температуре, равной НКТР, в точке, отвечающей критическому составу этой двойной системы. При более высокой температуре изотерма растворимости отвечает высаливанию гетерогенной системы (рисунок, д).

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

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

Схема топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем *соль – бинарный растворитель с высаливанием* нашла частичное подтверждение при анализе



литературных данных по политермическому исследованию фазовых равновесий в ряде систем. Топологическая трансформация фазовых диаграмм тройных систем, включающих жидкостную подсистему с ВКТР, наблюдалась в системах: *хлорид натрия–вода–фенол* (подтверждены в [11], рисунок в, г, д), *сульфат аммония – этиленгликоль – акрилонитрил* или *бутиронитрил* (подтверждены в [12], рисунок а, б, в). В результате исследования тройных систем *нитрат натрия (калия, рубидия) – вода – ацетонитрил*, где жидкостная подсистема *вода – ацетонитрил* характеризуется ВКТР, нами детально подтвержден фрагмент обобщенной схемы (рисунок, в, г, д) при понижении температуры [13–15]. Изотермы фазовых состояний тройных систем *карбонат калия – метиловый спирт – н. гексан* [16] и *нитрат цезия–вода–ацетонитрил* [17], построенные по результатам политермического изучения, полностью подтвердили представленную схему (рисунок).

Обзор литературы показал, что для тройных систем *соль – бинарный растворитель* с наличием в жидкостной подсистеме НКТР приведенная схема экспериментально не подтверждена даже частично. Сравнительный анализ результатов политермического исследования фазовых равновесий и критических явлений в тройных системах *нитрат калия–вода–метилдиэтиламин* [18] и *нитрат калия (цезия) – вода – диэтиламин* [19, 20], где составляющая двойная жидкостная система расслаивается с НКТР, выявил аналогию в топологической трансформации их диаграмм растворимости с изменением температуры и полностью подтвердил обобщенную схему (рисунок).

Фрагмент обобщенной схемы (рисунок, а, б, в) подтвержден при политермическом изучении фазовых диаграмм нескольких тройных систем *соль – бинарный растворитель*, в которых жидкостная подсистема не расслаивается во всем температурном интервале своего жидкого состояния: *сульфат аммония–вода–диметилформамид* [21], *хлорид калия – вода – н. пропиловый спирт* [22], *хлорид калия – вода – пиридин* [23], *хлорид (бромид) калия–вода–изопрпиловый спирт* [24], *нитрат калия – вода – н. пропиловый (изопрпиловый) спирт* [25, 26].

Таким образом, предложенная обобщенная схема топологической трансформации фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем *соль – бинарный растворитель* с *высаливанием* при изменении температуры для случаев, когда составляющая двойная жидкостная система характеризуется расслаиванием с ВКТР, НКТР или не расслаивается во всем температурном интервале своего жидкого состояния, получила полное экспериментальное подтверждение. Установлено, если жидкостная подсистема имеет ВКТР, то топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы будет осуществляться согласно схеме (рисунок) с понижением температуры, а если она характеризуется НКТР, то – с повышением температуры. Если же двойная жидкостная система остается гомогенной во всем температурном интервале своего жидкого состояния, но имеет тенденцию к расслаиванию с НКТР, то топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы *соль – бинарный растворитель* описывается фрагментом схемы (рисунок, а, б, в) с повышением температуры. Схема позволяет: 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.

Библиографический список

1. 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. Т.2, h.3: Die Ternären Gleichgewichte. 348 s.
2. Аносов В.Я., Погодин С.А. О сновные начала физико-химического анализа. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947. 876 с.
3. Фрэнсис А. Равновесие жидкость – жидкость / Пер. с англ.; Под ред. Д.С. Циклиса. М.: Химия, 1969. 239 с.
4. Петров Д.А. Двойные и тройные системы. М.: Металлургия, 1986. 256 с.
5. Сазонов В.П. Термодинамика и топология равновесий двух, трех и четырех фаз в тройных и четверных системах: Дис. ... д-ра хим. наук. Самара: Изд-во Самар. гос. техн. ун-та, 1997. 306 с.
6. Мерцлин Р.В. Равновесия в системах с высаливанием // Журн. общ. химии. 1939. Т.9, №14. С.1303–1309.
7. Мерцлин Р.В., Никурашина Н.И., Остапенко Г.М. Приложение метода сечений к изучению высаливания в многокомпонентных системах. I: Теоретическое рассмотрение метода в приложении к тройным системам // Журн. физ. химии. 1969. Т.43, №2. С.316–320.



8. Валяшко В.М. Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем. М.: Наука, 1990. 270 с.
9. Ильин К.К. Топология фазовых диаграмм трех- и четырехкомпонентных систем с равновесиями конденсированных фаз: Дис. ... д-ра хим. наук / Сарат. ун-т. Саратов, 2000. 383 с.
10. Schreinemaker F.A.H. Gleichgewichte bei Systemen von drei Komponenten, wobei zwei flüssige Phasen auftreten können. II // Z. Phys. Chem. 1897. B.22. S.515–535.
11. Остапенко Г.М. Изучение явления высаливания в трех- и четырехкомпонентных системах: Дис. ... канд. хим. наук / Сарат. ун-т. Саратов, 1970. 129 с.
12. Гей А.И., Никурашина Н.И., Харитоновна Г.И. Применение метода сечений к изучению высаливания в многокомпонентных системах. XI: Политермическое исследование взаимной растворимости акрилонитрила, этиленгликоля и сульфата аммония // Журн. физ. химии. 1974. Т.48, №9. С.2362–2363.
13. Курский В.Ф., Черкасов Д.Г., Ильин К.К. Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы нитрат натрия – вода – ацетонитрил // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2006. Т.6, вып.1/2. С.9–13.
14. Ilin K.K., Cherkasov D.G. Solubility diagram of the ternary H_2O (l, cr) + KNO_3 (cr, II) + CH_3CN (l) system in the temperature range from 268 K to 353 K // ELDATA: Intern. Electron. J. Phys.-Chem. Data. 1996. Vol.2, №4. P.193–202.
15. Черкасов Д.Г., Ильин К.К. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат рубидия – вода – ацетонитрил // Журн. неорганической химии. 2008. Т.53, №4. С.695–700.
16. Ильин К.К., Черкасов Д.Г., Синегубова С.И. Фазовые равновесия в тройной системе карбонат калия – метиловый спирт – н. гексан // Химические науки-2004: Сб. науч. тр. Саратов: Изд-во «Научная книга», 2004. Вып.2. С.49–52.
17. 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.
18. Курский В.Ф., Ильин К.К., Черкасов Д.Г. Политермическое исследование высаливания в тройной системе нитрат калия – вода – метилдиэтиламин // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2008. Т.8, вып.1. С.25–31.
19. Ильин К.К., Курский В.Ф., Черкасов Д.Г., Синегубова С.И. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат калия – вода – диэтиламин // Журн. физ. химии. 2008. Т.82, №3. С.421–425.
20. Ильин К.К., Курский В.Ф., Черкасов Д.Г. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат цезия – вода – диэтиламин // Журн. физ. химии. 2008. Т.82, №12. С.2260–2264.
21. Гей А.И., Иванова Г.П., Никурашина Н.И. Изучение взаимной растворимости в системе диметилформамид – вода – сульфат аммония // Журн. физ. химии. 1976. Т.50, №10. С.2680–2682.
22. Никурашина Н.И., Синегубова С.И. Изучение высаливания в трехкомпонентной системе вода – н. пропиловый спирт – хлорид калия политермическим методом // Журн. общ. химии. 1977. Т.47, №3. С.525–528.
23. Ильин К.К., Никурашина Н.И. Изучение фазовых равновесий тройной системы вода – пиридин – хлорид калия в интервале температур 0–160° // Журн. прикл. химии. 1980. Т.53, №10. С.2211–2215.
24. Ильин К.К., Черкасов Д.Г., Якушев С.А. Политермическое исследование высаливания изопропилового спирта из водных растворов хлоридом и бромидом калия // Журн. общ. химии. 1998. Т.68, №2. С.250–256.
25. Синегубова С.И., Черкасов Д.Г., Ильин К.К. Высаливание н. пропилового спирта из водных растворов нитратом калия // Журн. прикл. химии. 2005. Т.78, №3. С.398–402.
26. Синегубова С.И., Ильин К.К., Черкасов Д.Г. и др. Высаливание изопропилового спирта из водных растворов нитратом калия // Журн. прикл. химии. 2004. Т.77, №12. С.1945–1949.