



ΔS , что свидетельствует об образовании более упорядоченных систем. Отрицательные значения энтропии для комплекса неодима также подтверждают существование димера. Особо высокое значение ΔS для некоторых комплексов РЗЭ может свидетельствовать о внутрисферном характере комплекса.

Спектрографическое исследование дало возможность установить механизм комплексообразования. Ряд фактов (инкремент смещения полос поглощения комплексов, величина тангенса угла наклона кривой, отношения логарифма концентраций различных комплексных форм от логарифма концентрации лиганда) позволили сделать заключение о возможном способе координации металла с лигандом. Показано, что при образовании комплексов неодима имеет место координация ионом металла каждый раз двух карбоксильных групп от различных анионов кислоты. Установлено, что неодим образует в зависимости от pH раствора и соотношения компонентов полиядерные комплексы состава $M_2L_2^{2+}$, $M_3L_4^+$, $M_4L_6^0$, $M_2L_4^{2-}$, $M_3L_6^{3-}$.

Методом ЯМР доказана полимерность диэтилмалоната лантана и показано, что в случае диэтилмалоната лютеция полимерность отсутствует [7].

Квантово-механические расчеты электронного строения производных малоновой

кислоты подтверждают установленные нами закономерности протекания процесса комплексообразования [8].

Библиографический список

1. Glover W.J., Madden P.A. Raman spectra of ionic liquids: A simulation study of $LaCl_3$ and its mixtures with alkali chlorides // J. Chem. Phys. 2004. Vol.121, № 15. P.7293–7303.
2. Papatheodorou G.N., Ostvold T. Thermodynamic Studies of Binary Charge Unsymmetrical Fused Salt Systems: Calorimetric and EMF Measurements of Liquid Lanthanum (III) Chloride – Alkali Chloride Mixtures // J. Chem. Phys. 1974. Vol.78, №2. P.181.
3. Hazebrucq S., Picard G.S., Adamo C. A theoretical investigation of gadolinium (III) solvation in molten salts // J. Chem. Phys. 2005. Vol.122. P.224512.
4. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Координационная химия редкоземельных элементов. М., 1974. 273 с.
5. Яцимирский К.Б., Костромина Н.А., Шеек З.А. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев, 1966. 405 с.
6. Бузько В.Ю., Кулихов Х.Б., М.Б. Бузько, Панюшкин В.Т. АВ INITIO изучение структуры и устойчивости комплексов $[LaCl_N]^{(3-N)+}$ ($N = 1-8$) // Журн. неорг. химии. 2008. Т.53, №11. С.1899–1905.
7. Захарова Т.В. Синтез и физико-химическое исследование соединений РЗЭ с некоторыми алкилзамещенными малоновыми кислотами. Саратов, 1977. 25 с.
8. Захарова Т.В., Васина А.А. Квантово-химическое изучение электронного строения производных малоновой кислоты // Химические науки: Сб. науч. тр. Саратов, 2006. Вып.3. С.36–39.

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

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В РАЗРЕЗЕ 2 ЧЕТВЕРНОЙ СИСТЕМЫ ВОДА – ПИРИДИН – МАСЛЯНАЯ КИСЛОТА – ХЛОРИД КАЛИЯ

Д.Г. Черкасов

Институт химии Саратовского государственного университета,
кафедра общей и неорганической химии
E-mail: ilinkk@info.sgu.ru

Визуально-политермическим методом в интервале 5–80°C исследованы фазовые равновесия и критические явления в разрезе 2 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 шести температурах, позволили выявить топологическую трансформацию фазовой диаграммы разреза тетраэдра состава 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 2 of the Quaternary System Water – Pyridine – Butyric Acid – Potassium Chloride D.G. Cherkasov

Phase equilibria and critical phenomena in cut 2 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 5–80°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 six temperatures have allowed topological transformation of the phase diagram for the examined cut of the composition tetrahedron 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 изучению 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 нами ранее [1] были изучены фазовые равновесия и критические явления в смесях компонентов разреза 1 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. Выбор положения разреза определялся тем, чтобы пересечь все объемы фазовых равновесий с наличием твердой фазы в тетраэдре состава с целью выявления топологической трансформации объемов монотектических состояний в интервале 5–80°C. Установлено, что объемы монотектических состояний в объеме тетраэдра состава этой четверной системы при повышении температуры вступают в контакт критическими нодами.

В четверную систему *вода – пиридин – масляная кислота – хлорид калия* входят четыре составляющие тройные системы: *вода – пиридин – масляная кислота*, *хлорид калия – вода – пиридин*, *хлорид калия – вода – масляная кислота*, *хлорид калия – пиридин – масляная кислота*. Растворимость компонентов и фазовые равновесия в этих системах кратко охарактеризованы нами в [1].

Экспериментальная часть

Используемые в работе растворители подвергали тщательной очистке, как описано в [2]. Растворители идентифицировали по

температуре кипения, показателю преломления и плотности; их физические константы хорошо согласуются со справочными данными [3]. Хлорид калия квалификации «ч.д.а.» подготавливали, как описано в [1]. Препараты растворителей и соли хранили над прокаленным хлоридом кальция в эксикаторах, защищенных от прямого воздействия световых лучей.

Политермическое изучение фазовых равновесий в смесях компонентов разреза четверной системы проводили визуально-политермическим методом, а составы растворов, соответствующие критическим точкам растворимости, определяли методом отношения объемов фаз [4]. Методика обработки результатов политермического исследования и построения изотермических фазовых диаграмм разреза четверной системы изложена в [4]. Относительная погрешность определения составов смесей, отвечающих точкам фазовых переходов, была $\pm 0.5\%$.

Фазовые равновесия и критические явления в смесях компонентов изучены по одиннадцати сечениям треугольника разреза 2 тетраэдра состава указанной четырехкомпонентной системы в интервале температур от 5 до 80°C. Разрез 2 был проведен через ребро тетраэдра состава *хлорид калия – вода* и точку ребра *m*, соответствующего системе *пиридин – масляная кислота*, отвечающую 43.00 мас.% пиридина (рис. 1). Выбор положения разреза определялся тем, чтобы он пересекал объемы фазовых состояний в об-

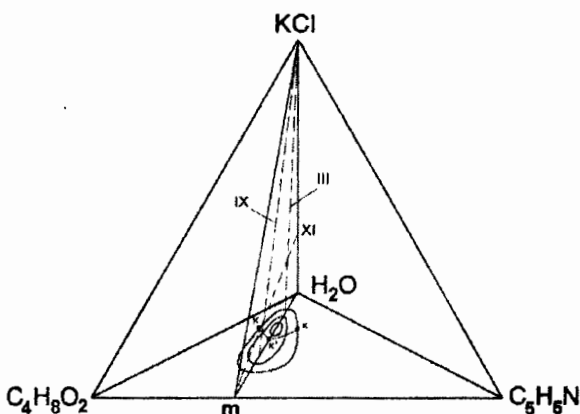


Рис. 1. Схематическое положение разреза 2 ($\text{KCl-H}_2\text{O-m}$) и сечений III, IX и XI на плоскости треугольника разреза 2 тетраэдра состава системы *вода – пиридин – масляная кислота – хлорид калия*



ласти жидкофазных равновесий, а также фазовых состояний с наличием твердой фазы. Кроме того, разрез проходит через точку на треугольнике состава тройной системы *вода – пиридин – масляная кислота*, отвечающую смеси с максимальной температурой существования двухжидкофазного равновесия в этой системе [2], и пересекает линию критических точек $KK'K$ указанной тройной системы (рис. 1). На грани $H_2O - C_5H_5N - C_4H_8O_2$ тетраэдра состава схематически изображены три изотермические замкнутые области расщепления с линией критических точек $K K' K$.

Обсуждение результатов

Четырехкомпонентные смеси по сечениям I–X характеризовались переменным содержанием хлорида калия и постоянным содержанием для каждого сечения соотношением масс воды и смеси пиридина и масляной кислоты: 97.00:3.00 (I), 92.50:7.50 (II), 88.00:12.00 (III), 79.00:21.00 (IV), 70.00:30.00 (V), 60.00:40.00 (VI), 50.00:50.00 (VII), 39.00:61.00 (VIII), 27.00:73.00 (IX), 15.00:85.00 (X). Смеси компонентов по сечению XI характеризовались переменным содержанием смеси масляной кислоты и пиридина и постоянным соотношением масс воды и хлорида калия (65.00:35.00). Схематическое положение сечений двух типов в разрезе тетраэдра состава показано на рис. 1. В смесях компонентов осуществлялись четыре фазовых состояния: монотектическое, двухфазное жидкое, насыщенные растворы соли и гомогенные растворы (политермы не приводятся).

Для определения зависимости состава критической точки растворимости от температуры были исследованы смеси трех дополнительных сечений, характеризующиеся переменным содержанием хлорида калия и постоянным соотношением масс воды и смеси пиридина с масляной кислотой: 53.00:47.00, 54.00:46.00, 55.00:45.00. Зависимости содержания хлорида калия и смеси пиридина с масляной кислотой в критических точках от температуры представлены на рис. 2. С повышением температуры содержание хлорида калия в критических точках растворимости монотонно возрастает, а смеси пиридина с масляной кислотой – уменьшается.

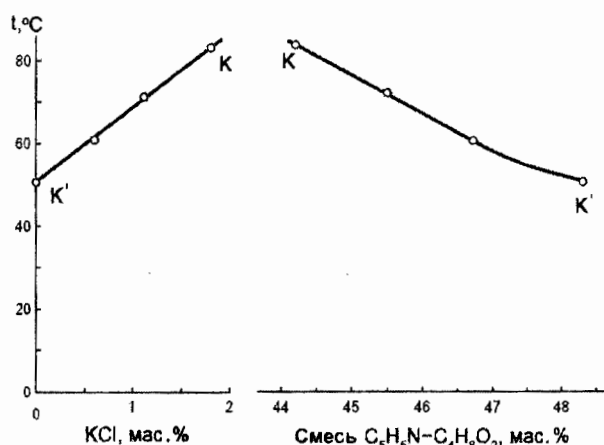


Рис. 2. Зависимости содержания хлорида калия и смеси пиридина с масляной кислотой в критических точках растворимости от температуры в разрезе 2 тетраэдра состава системы *вода – пиридин – масляная кислота – хлорид калия*

Результаты политермических исследований использовали для построения изотерм фазовых состояний системы на треугольнике разреза при шести температурах: 5.0; 50.0; 50.7; 51.5; 52.0; 80.0 (рис 3). При построении изотерм были использованы данные по растворимости хлорида калия в воде [5] и по взаимной растворимости компонентов в тройной системе *вода – пиридин – масляная кислота* [2].

На изотерме при 5.0°C (рис. 3) существует поле монотектического состояния $l_1 + l_2 + S$ с примыкающими к нему полями насыщенных растворов $l_1 + S$, $l_2 + S$ и полем расслоения $l_1 + l_2$. Кривая, отделяющая поле гомогенно-жидкого состояния l_1 от поля насыщенных растворов $l_1 + S$, обозначена пунктиром, поскольку ее положение на диаграмме разреза не уточнялось. При температуре 5.0°C в тройной системе *вода – пиридин – масляная кислота* существует большая область расслоения [2], поэтому диаграмма разреза при этой температуре характеризуется высаливанием псевдодвойной гетерогенной системы *вода – смесь* ($C_5H_5N + C_4H_8O_2$). Бинодальная кривая на изотерме разреза состоит из двух отдельных ветвей. Согласно изотермической диаграмме исследованного ранее разреза 1 [1, рис. 4, изотерма при 5.0°C] разрез 2 в тетраэдре состава пересекает при температуре 5.0°C объем монотектического равновесия, примыкающий к грани *хлорид калия – вода – масляная кислота*, заканчивающийся в объеме критической нодой $K'S$.

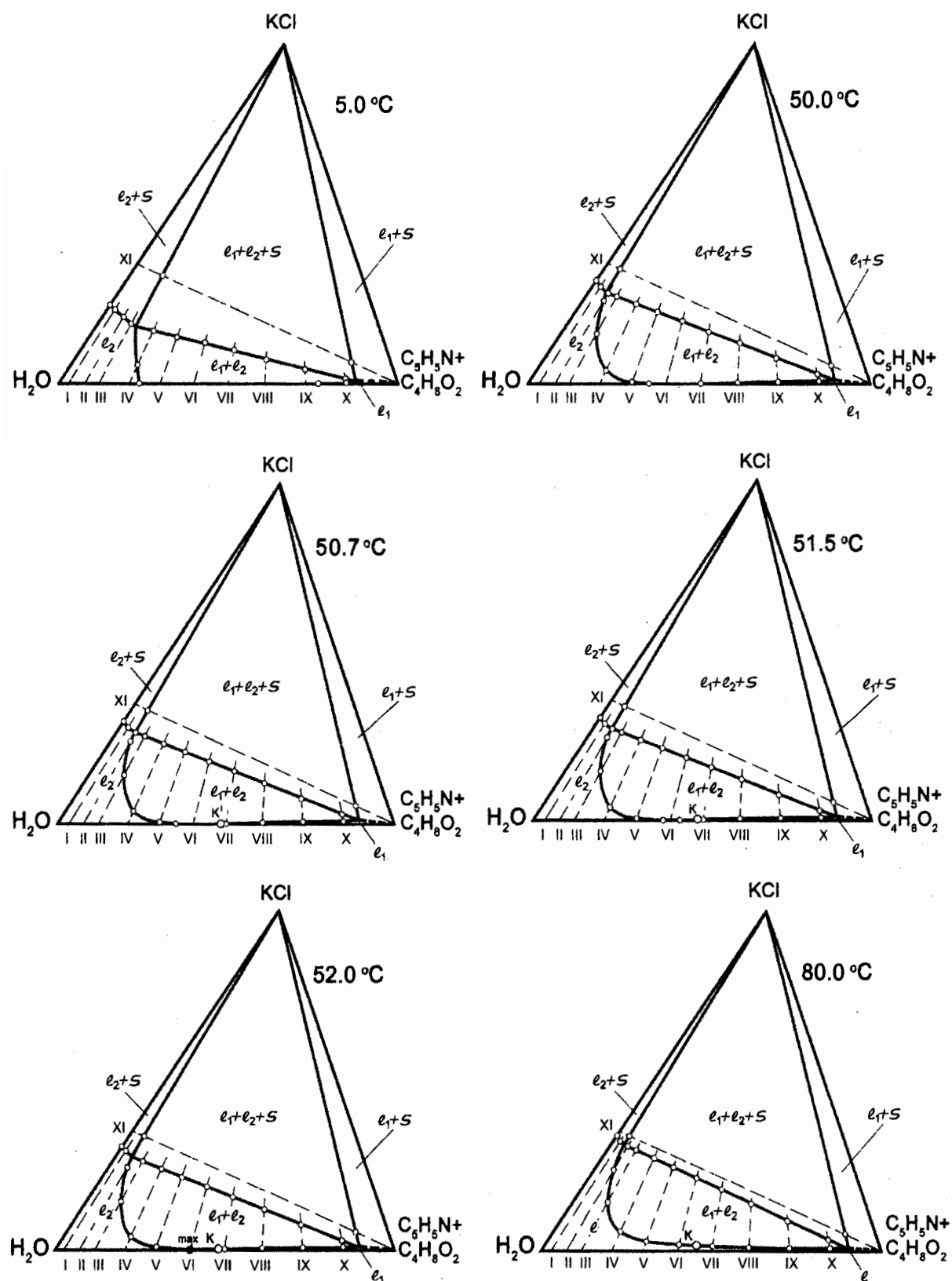


Рис.3. Изотермы фазовых состояний (мас.%) в разрезе 2 тетраэдра состава системы вода – пиридин – масляная кислота – хлорид калия при 5.0 ; 50.0 ; 50.7 ; 51.5 ; 52.0 и 80.0°C



Изотермическая фазовая диаграмма разреза при 50.0°C (см. рис. 3) аналогична уже рассмотренной изотерме при 5.0°C. С повышением температуры размеры поля расслоения увеличиваются, а полей насыщенных растворов – уменьшаются. Изотерма разреза 2 при этой температуре хорошо согласуется с изотермической диаграммой разреза 1 [1, рис. 4, изотерма при 50.0°C].

На стороне треугольника состава, отвечающей псевдодвойной расслаивающейся системе *вода – смесь* ($C_5H_5N + C_4H_8O_2$), появляется критическая точка K' , принадлежащая одной из ветвей бинальной кривой (см. рис. 3, изотерма разреза при 50.7°C). При указанной температуре в тройной системе *вода – пиридин – масляная кислота* [2] происходит объединение двух критических точек на замкнутой бинальной кривой в единственную точку K' . Очевидно, при этой температуре в тетраэдре состава происходит объединение двух линий критических точек растворимости с образованием единой линии, пересечение которой плоскостью разреза дает критическую точку K' (см. рис. 1).

При более высоких температурах линия критических точек отрывается от грани тетраэдра состава и уходит в его объем. На изотерме разреза при температуре 51.5°C (см. рис. 3) это отражается существованием критической точки K на одной из ветвей бинальной кривой внутри треугольника состава.

Дальнейшее повышение температуры ведет к увеличению взаимной растворимости компонентов в тройной системе *вода – пиридин – масляная кислота*, и при температуре 52.0° (см. рис. 3) поле двух жидких фаз сжимается в некритическую точку [2]. Эта температура является максимальной температурой существования двухфазного состояния в данной тройной системе. Поскольку разрез 2 проведен через состав смеси, отвечающий этой точке, на его фазовой диаграмме при этой температуре поле двухжидкофазного состояния касается стороны треугольника со-

става разреза *вода – смесь* ($C_5H_5N + C_4H_8O_2$) одной некритической точкой (на изотерме обозначена max). Критическая точка K на бинальной кривой существует вследствие пересечения плоскостью разреза линии критических точек, проходящей по поверхности объема двух жидких фаз в тетраэдре состава.

При температуре выше 52.0°C тройная система *вода – пиридин – масляная кислота* является гомогенной [2]. При более высоких температурах, например при 80.0°C, на изотерме существует единая бинальная кривая с критической точкой K . Изотерма разреза 2 при этой температуре отвечает высаливанию гомогенной псевдодвойной системы *вода – смесь* ($C_5H_5N + C_4H_8O_2$). Данная изотермическая диаграмма хорошо согласуется с изотермой ранее изученного разреза 1 [1, рис. 4] при той же температуре.

Таким образом, полученные результаты позволили выявить топологическую трансформацию фазовой диаграммы разреза 2 четверной системы *вода – пиридин – масляная кислота – хлорид калия* при изменении температуры.

Библиографический список

1. Черкасов Д.Г. Фазовые равновесия и критические явления в разрезе 1 четверной системы *вода – пиридин – масляная кислота – хлорид калия* // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. 2008. Т.8. Сер. Химия. Биология. Экология, вып.2. С.28–36.
2. Черкасов Д.Г., Смотров М.П., Ильин К.К. Равновесие двух жидких фаз и критические явления в тройной системе *вода – пиридин – масляная кислота* в интервале 5–55°C // Журн. прикл. химии. 2008. Т.81, №2. С.229–233.
3. Химическая энциклопедия: В 5 т. / Под ред. И.Л. Кнунянц. М., 1988–1998. Т.1–5.
4. Ильин К.К., Черкасов Д.Г. Равновесие трех жидких фаз и критические явления высшего порядка в четверных системах. Сообщение 2. Определение координат трикритической точки и топология объема трехжидкофазного состояния в системе *вода – изопропиловый спирт – н-октан – бромид калия* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т.49, №1. С.3–12.
5. Справочник по растворимости: Бинарные системы: В 2 т. / Под ред. В.В. Кафарова. М.; Л., 1961. Т.1, кн.1. 860 с.