



Наличие в радикале аминокислоты ароматического кольца (фенилаланин) приводит к трехстадийному разложению, затруднению протекания первой стадии, наличию второй (350–420°C) и медленно текущему окислению ароматического кольца на третьей стадии деструкции.

Наличие гетероциклов в радикалах аминокислот увеличивает температурный интервал их деструкции (5 стадий) и допускает

возможность ряда фазовых переходов в образующихся промежуточных продуктах. Убыль массы на первой стадии разложения составляет лишь 17% при типичном температурном интервале для всех аминокислот.

Библиографический список

- Грандберг И.И. Органическая химия. М.: Дрофа, 2003. 312 с.
- Химическая энциклопедия. М.: Сов. энцикл., 1988. Т.2. 250 с.

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

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В РАЗРЕЗЕ 1 ЧЕТВЕРНОЙ СИСТЕМЫ ВОДА – ПИРИДИН – МАСЛЯНАЯ КИСЛОТА – ХЛОРИД КАЛИЯ

Д.Г. Черкасов

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



Визуально-полиграфическим методом в интервале 5–80°C исследованы фазовые равновесия и критические явления в разрезе 1 тетраэдра состава четверной системы вода – пиридин – масляная кислота – хлорид калия, включающей тройную жидкостную систему с замкнутой областью расслаивания. Установлено, что с повышением температуры в тетраэдре состава осуществляется контакт объемов двух монотектических состояний критическими нодами. Изотермы фазовых состояний системы, построенные на плоскости треугольника разреза при восьми 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, калий хлорид, визуально-полиграфический метод, замкнутая область расслаивания, критическая нода.

Phase Equilibria and Critical Phenomena for Cut 1 of the Quaternary System Water – Pyridine – Butyric Acid – Potassium Chloride

D.G. Cherkasov

Phase equilibria and critical phenomena in cut 1 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. The volumes of two monotectic states in the composition tetrahedron have been found to be in contact via critical tie lines with increasing temperature. Phase state isotherms constructed on the triangle of the

cut for eight 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, critical tie line.

В последнее время в экстракционной практике все большее применение находят нетрадиционные экстракционные тройные системы [1]. Одним из главных достоинств указанных систем является отсутствие среди компонентов легколетучих и горючих растворителей, например углеводородов. В таких системах часто существует замкнутая бинодальная кривая, возникновение которой Мерцлин [2] и его последователи [3–5] связывают с химическим взаимодействием между компонентами одной двойной пограничной системы. В ней образуется новое соединение с ограниченной растворимостью в третьем компоненте. Введение четвертого компонента, например, неорганической соли-высаливателя, в тройные системы этого типа



способствует оптимизации процесса экстракционного разделения. Между тем вопрос о влиянии неорганических солей на фазовое поведение тройных систем с замкнутой областью расслоения и о топологической трансформации фазовой диаграммы возникающей четверной системы с изменением температуры остается практически неизученным.

Единственной работой, в которой изучено влияние неорганической соли на фазовые равновесия в трехкомпонентной системе с замкнутой областью расслоения, является исследование Никурашиной, Мерцлина с сотр. [6]. Авторами этой работы методом сечений при 25°C исследованы фазовые равновесия в четверной системе *вода – пиридин – фенол – хлорид калия*. Смеси компонентов двух разрезов тетраэдра состава с постоянным содержанием хлорида калия (25 и 50 мас.%) были изучены с целью определения границ объема монотектического состояния, распространяющегося в тетраэдре состава от грани *хлорид калия – вода – пиридин* до грани *хлорид калия – вода – фенол*. Авторы построили изотермические диаграммы разрезов и обнаружили, что взаимодействие компонентов системы *фенол – пиридин* отражается на форме поверхности объема монотектики. Они установили, что введение пиридина в тройную систему *хлорид калия – вода – фенол* усиливает высаливающее действие соли вследствие образования диссоциирующего соединения в двойной преобладающей системе *фенол – пиридин*. Такое же влияние оказывает фенол на высаливающее действие хлорида калия по отношению к водным растворам пиридина. К сожалению, авторы работы [6] провели только изотермическое исследование, что не позволило им выяснить влияние температуры на фазовое поведение системы.

Настоящая работа посвящена политеческому изучению фазовых равновесий и критических явлений в четверной системе *вода – пиридин – масляная кислота – хлорид калия*, включающей тройную систему *вода – пиридин – масляная кислота* с замкнутой об-

ластью расслоения, с целью выявления топологической трансформации фазовой диаграммы разреза системы с изменением температуры. Эта четырехкомпонентная система ранее не исследовалась.

В четверную систему *вода – пиридин – масляная кислота – хлорид калия* входят четыре составляющих тройных систем: *вода – пиридин – масляная кислота*, *хлорид калия – вода – масляная кислота*, *хлорид калия – пиридин – масляная кислота*. Кратко охарактеризуем растворимость компонентов и фазовые равновесия в этих системах.

Система вода – пиридин – масляная кислота

Изотермические диаграммы растворимости системы в интервале 5.0–51.5°C характеризуются наличием замкнутой бинодальной кривой [7]. Растворимость компонентов возрастает с увеличением температуры. Объем двухжидкофазного состояния при повышении температуры исчезает через некритическую точку при 52.0°C.

Система хлорид калия – вода – пиридин

Температура возникновения критической ноды монотектического равновесия, соответствующая началу расслаивания в этой системе, равна 18.4°C [8]. Эффект высаливания пиридина из водных растворов хлорида калия увеличивается с повышением температуры и достигает наибольшего значения при 160°C. Для уточнения температуры начала расслаивания в этой системе нами политечески были изучены смеси компонентов, характеризующиеся переменным содержанием пиридина и постоянным соотношением масс хлорида калия и воды (35:65). Установлено, что эта температура равна 17.6°C, что достаточно хорошо согласуется с результатами работы [8].

Система хлорид калия – вода – масляная кислота

Данных по растворимости и фазовым равновесиям в тройной системе *хлорид калия – вода – масляная кислота* в литературе не найдено. Нами были исследованы смеси

компонентов по одному сечению треугольника состава, которые характеризовались переменным содержанием масляной кислоты и постоянным соотношением масс хлорида калия и воды – 35:65. Установлено, что объем монотектики существует в широком концентрационном интервале при всех температурах исследования (5–80°C).

Система хлорид калия – пиридин – масляная кислота

Данных по растворимости в системе *хлорид калия – пиридин – масляная кислота* в литературе не найдено. Поскольку хлорид калия в указанных растворителях, по нашим данным, практически нерастворим, и пиридин с масляной кислотой смешивается неограниченно, то почти весь треугольник состава этой тройной системы будет занимать поле насыщенных растворов. Это поле отделено линией растворимости от поля гомогенно-жидкого состояния, границы которого не уточнялись ввиду его малого размера при всех температурах исследования.

Экспериментальная часть

Используемые в работе растворители подвергали тщательной очистке как описано в [7]. Растворители идентифицировали по температуре кипения, показателю преломления и плотности; их физические константы хорошо согласуются со справочными данными [9]. Хлорид калия квалификации «ч.д.а.» (Реахим, Донецкий завод химреактивов, содержание основного вещества 99.8%) тонко растирали в агатовой ступке и сушили в вакууме над оксидом фосфора (V) при 100°C до постоянной массы. Отсутствие влаги в соли контролировали термогравиметрическим анализом. Подготовленные препараты растворителей и соли хранили над прокаленным хлоридом кальция в эксикаторах, защищенных от прямого воздействия световых лучей.

Изучение фазовых равновесий в смесях компонентов разреза четверной системы проводили визуально-политермическим методом, а составы растворов, соответствующие критическим точкам критических нод,

определяли методом отношения объемов фаз [10]. Методика обработки результатов политермического исследования и построения изотермических фазовых диаграмм разреза четверной системы изложена в [10]. Относительная погрешность определения составов смесей, отвечающих точкам фазовых переходов, была ±0.5%.

Фазовые равновесия и критические явления в смесях компонентов изучены по одиннадцати сечениям треугольника разреза 1 тетраэдра состава указанной четырехкомпонентной системы в интервале температур от 5 до 80°C. Разрез 1 был проведен через ребро тетраэдра состава *пиридин – масляная кислота* и точку ребра *вода – хлорид калия*, отвечающую 35.00 мас.% соли (рис. 1).

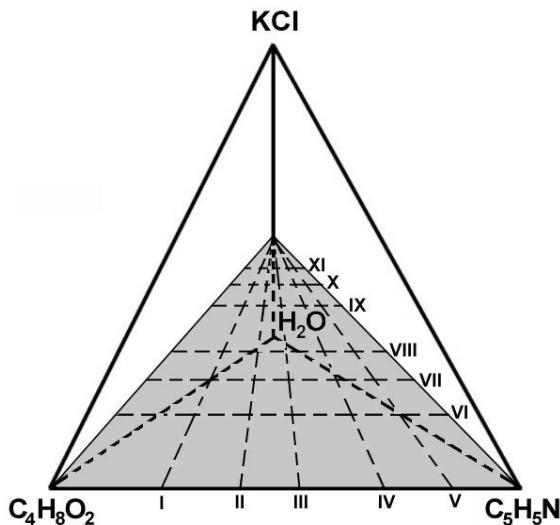


Рис. 1. Схематическое положение разреза 1 и сечений I–XI на плоскости треугольника разреза 1 тетраэдра состава системы *вода – пиридин – масляная кислота – хлорид калия*

Выбор положения разреза определялся тем, чтобы пересечь все объемы фазовых равновесий с наличием твердой фазы в тетраэдре состава.

Обсуждение результатов

Четырехкомпонентные смеси по сечениям I–V характеризовались переменным содержанием смеси пиридина с масляной кислотой постоянного для каждого сечения состава: 32:68 (I), 50:50 (II), 61:39 (III), 72:28 (IV),



90:10 (V). В этих смесях осуществлялись два фазовых состояния: монотектическое равновесие и насыщенные растворы (политермы не приводятся). Наибольший интерес представляют политермы сечений VI–XI (рис. 2), смеси компонентов которых характеризовались переменным соотношением масс пиридина и масляной кислоты и постоянным для каждого сечения содержанием смеси хлорида калия с водой указанного состава: 45.00 (VI), 60.00 (VII), 68.00 (VIII), 72.00 (IX), 76.00(X) и 85.00 (XI). Вид всех политерм аналогичен. Линия фазового перехода для каждого сечения разделяет поля монотектики $\ell_1 + \ell_2 + S$ и насыщенных растворов $\ell + S$; она начинается в точке, отвечающей смеси, не содержащей масляной кислоты, то есть принадлежащей тройной системе хлорид калия – вода – пиридин. На политермах сечений VII и VIII были определены координаты критических точек K'S критической ноды K'S (обозначены большими кружками). На политерме сечения X существует критическая точка K"S критической ноды K"S, пересекающейся этим сечением. На политерме сечения IX критическая точка KS находится в вершине линии фазового перехода и появляется вследствие пересечения плоскостью разреза критической ноды KS.

Нами найдено, что в смесях компонентов тройной системы хлорид калия – вода – масляная кислота объем монотектики существует во всем изученном интервале температур (5–80°C). Очевидно, объем этой монотектики $\ell_1' + \ell_2' + S$ примыкает к грани тетраэдра состава, отвечающей этой тройной системе, и заканчивается критической нодой K'S в объеме тетраэдра состава в указанном интервале температур.

В тройной системе хлорид калия – вода – пиридин поле монотектики $\ell_1'' + \ell_2'' + S$ на треугольнике состава возникает при температурах выше 17.6°C. Очевидно, что объем монотектики с критической нодой K"S, примыкающий к грани хлорид калия – вода – пиридин тетраэдра состава, также будет существовать в объеме тетраэдра выше указанной температуры.

С повышением температуры высаливающий эффект хлорида калия увеличивается в обеих тройных системах [8] и объемы этих монотектик в тетраэдре состава будут увеличиваться в размерах и сближаться. Возможно, при некоторой температуре произойдет слияние этих объемов либо критическими нодами K'S и K"S монотектических состояний $\ell_1' + \ell_2' + S$ и $\ell_1'' + \ell_2'' + S$, либо слияние критической нодой одного объема

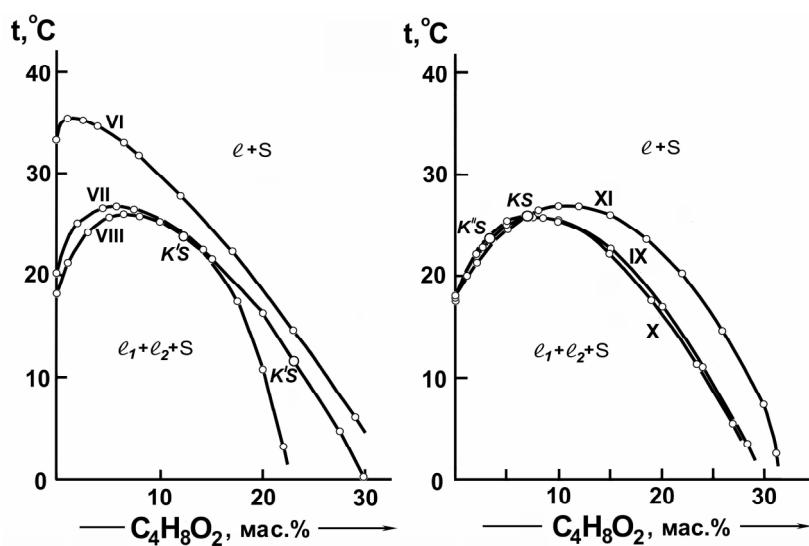


Рис. 2. Политермы фазовых состояний по сечениям VI–XI разреза 1 тетраэдра состава системы вода – пиридин – масляная кислота – хлорид калия

монотектики и нодальной стороной монотектического треугольника другого объема монотектики, либо нодальными сторонами монотектических треугольников двух объемов монотектических состояний.

Для определения температуры и способа слияния объемов монотектических равновесий $\ell_1' + \ell_2' + S$ и $\ell_1'' + \ell_2'' + S$ были построены зависимости составов критических точек K'S и K"S критических нод этих состояний (рис. 3, кривая 1) и максимумов полимера растворимости по сечениям VI–XI от температуры (рис. 3, кривая 2). У этих кривых есть общий экстремум при 25.8°C, приходящийся на точку, принадлежащую сечению IX. Действительно, это сечение характеризуется минимальной температурой максимумов полимера растворимости и максимальной температурой, соответствующей критической точке K'S, то есть критическая точка лежит в экстремуме этих кривых. Таким образом, слияние кривых 1 и 2 (рис. 3) доказывает, что в тетраэдре состава объемы монотектических состояний $\ell_1' + \ell_2' + S$ и $\ell_1'' + \ell_2'' + S$ вступают в контакт критически-

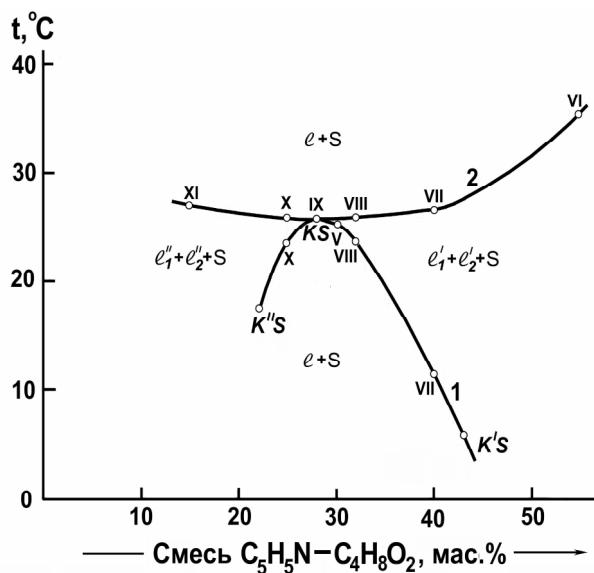


Рис. 3. Зависимости содержания смеси пиридина и масляной кислоты в четырехкомпонентных смесях, отвечающих критическим точкам K'S и K"S критических нод объемов монотектических равновесий $\ell_1' + \ell_2' + S$ и $\ell_1'' + \ell_2'' + S$ (кривая 1), и максимумов полимера растворимости по сечениям VI–XI (кривая 2) от температуры

ми нодами K'S и K"S, образуя единую критическую ноду KS, принадлежащую обоим объемам указанных монотектик.

Результаты полигермических исследований использовали для построения изотерм фазовых состояний системы на треугольнике разреза при восьми температурах: 5.0, 17.6, 24.0, 25.8, 26.5, 30.0, 50.0 и 80.0°C (рис. 4).

На изотерме при 5.0°C (рис. 4, a) существует поле первого монотектического равновесия $\ell_1' + \ell_2' + S$ с критической точкой K'S (обозначена большим кружком), принадлежащей критической ноде; это поле граничит с полем насыщенных растворов $\ell + S$. Граница поля гомогенно-жидкого состояния ℓ (обозначена пунктирной линией) не уточнялась ввиду его очень малого размера.

С повышением температуры происходит увеличение поля монотектики вследствие усиления высаливающего действия хлорида калия на водные растворы пиридина с масляной кислотой. Например, площадь этого поля при 17.6°C будет больше, чем на изотерме при 5.0°C (рис. 4, a, б). При этой температуре на стороне треугольника разреза, отвечающей тройной системе хлорид калия – вода – пиридин, появляется критическая точка K"S, принадлежащая критической ноде второго монотектического равновесия $\ell_1'' + \ell_2'' + S$. Температура 17.6°C соответствует началу расслаивания в этой тройной системе. С дальнейшим повышением температуры критическая нода K"S трансформируется в объем монотектики $\ell_1'' + \ell_2'' + S$ [11].

На изотерме разреза при более высоких температурах, например при 24.0°C (рис. 4, в) этот объем в результате пересечения плоскостью разреза отображается полем монотектики $\ell_1'' + \ell_2'' + S$ с критической точкой K"S критической ноды. Из изотерм при 17.6 и 24.0°C видно, что с повышением температуры критические точки K'S и K"S сближаются. При 25.8°C (рис. 4, г) наблюдается соприкосновение полей монотектических состояний критическими точками K'S и K"S с образованием единой критической точки KS. При

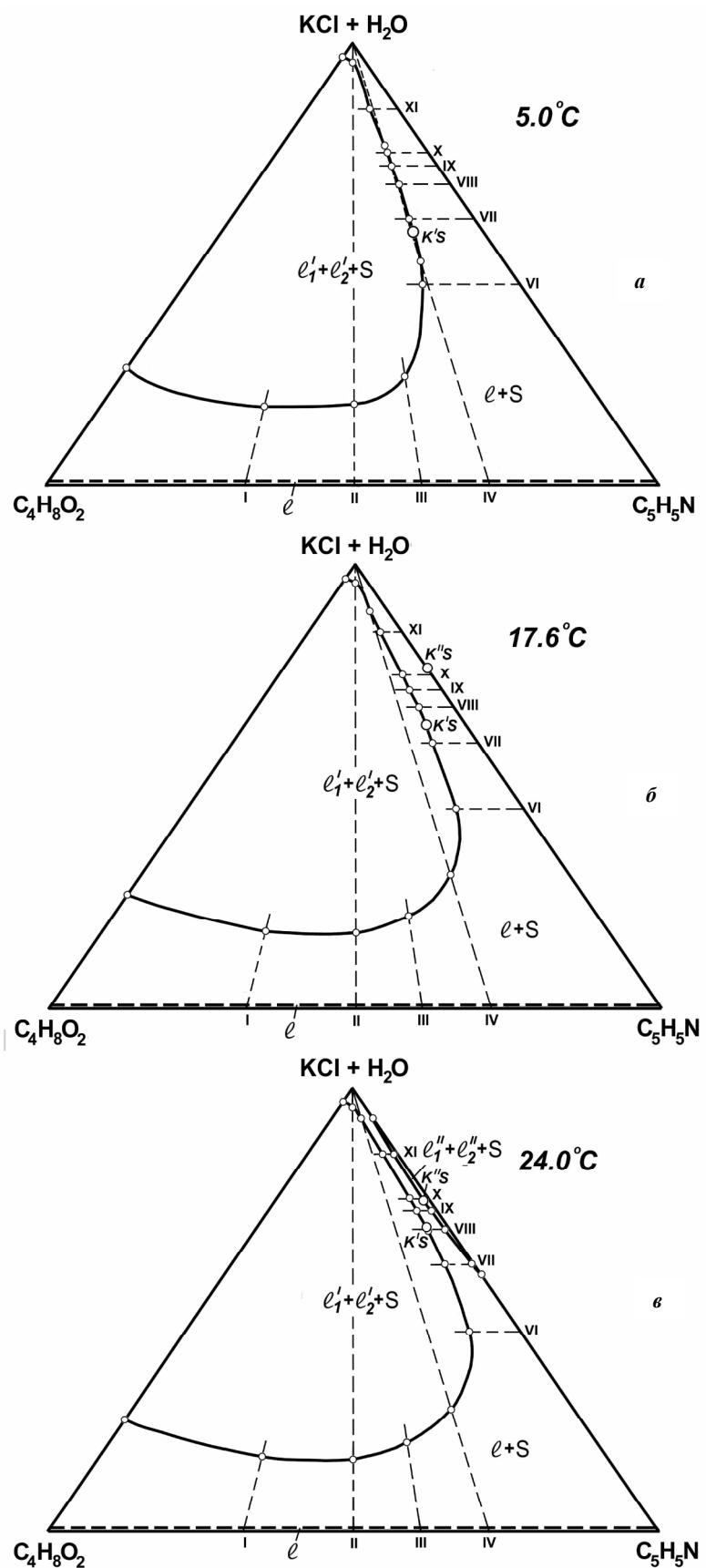


Рис. 4. Начало

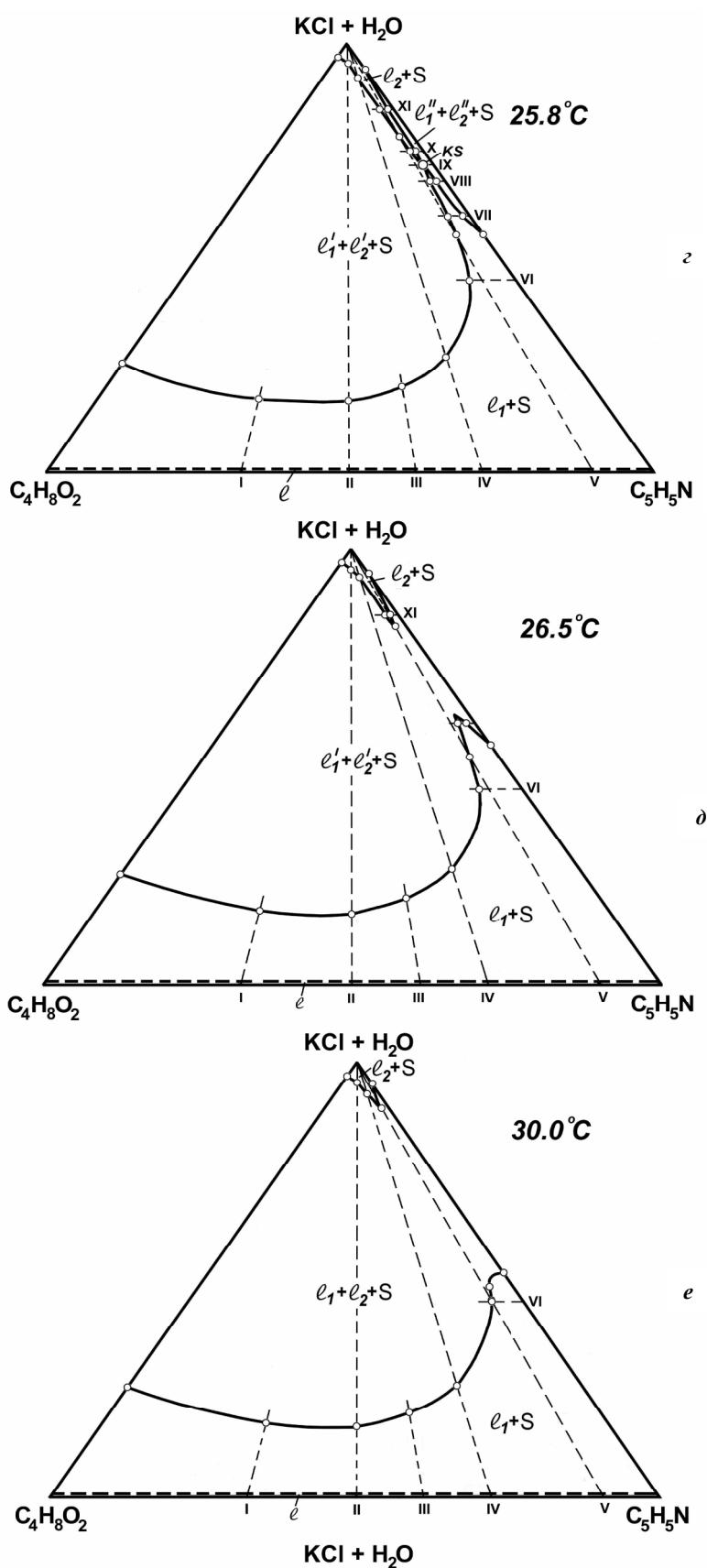


Рис. 4. Продолжение

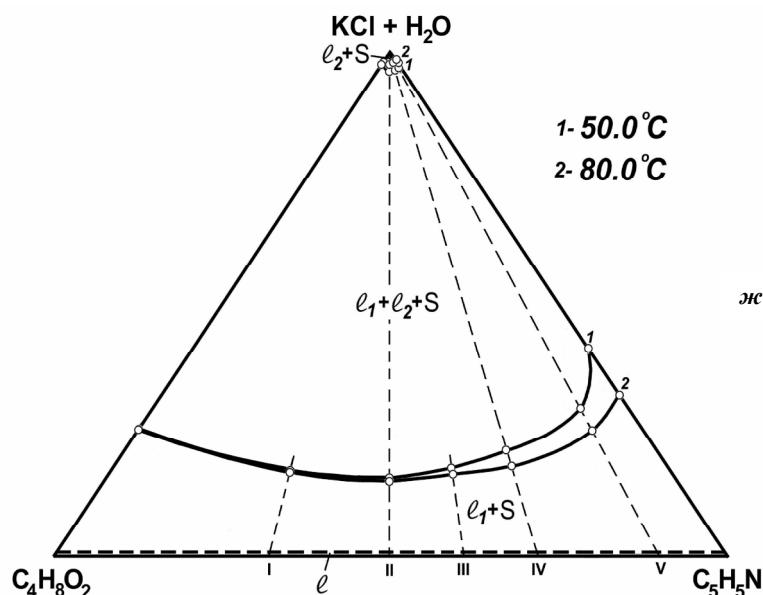


Рис. 4. Изотермы фазовых состояний (мас.%) в разрезе 1 тетраэдра состава системы *вода–пиридин–масляная кислота–хлорид калия* при: $\alpha = 5.0^{\circ}\text{C}$; $\beta = 17.6^{\circ}\text{C}$; $\gamma = 24.0^{\circ}\text{C}$; $\delta = 25.8^{\circ}\text{C}$; $\vartheta = 26.5^{\circ}\text{C}$; $\varepsilon = 30.0^{\circ}\text{C}$; $\text{жс} = 50.0$ и 80.0°C . Окончание

более высоких температурах происходит взаимопроникновение объемов монотектик с образованием единого объема указанного состояния $\ell_1 + \ell_2 + S$, что отражается на изотермах разреза при 26.5 и 30.0°C (рис. 4, δ , ε , жс). При увеличении температуры происходит уменьшение растворимости компонентов четверной системы вследствие увеличения вытесняющего действия хлорида калия на водные растворы смесей масляной кислоты с пиридином. На изотермах при более высоких температурах, например при 50.0°C и 80.0°C (рис. 4), этот факт нашел отражение в увеличении размера поля монотектики $\ell_1 + \ell_2 + S$ и уменьшении размеров полей насыщенных растворов $\ell_1 + S$ и $\ell_2 + S$. Дальнейшее повышение температуры не приводит к каким-либо качественным изменениям вида фазовой диаграммы разреза.

Таким образом, полученные результаты позволили выявить топологическую трансформацию фазовой диаграммы разреза 1 четверной системы *вода – пиридин – масляная кислота – хлорид калия* при изменении тем-

пературы. Установлено, что объемы монотектических состояний в объеме тетраэдра состава этой четверной системы при повышении температуры вступают в контакт критическими нодами.

Библиографический список

- Яковлева Т.П., Леснов А.Е., Петров Б.И. и др. Жидкофазные и экстракционные равновесия в нетрадиционных экстракционных системах, содержащих производные пирозолона // Избранные главы физико-химического анализа: В 2 ч. / Перм. ун-т; ЕНИ при Перм. ун-те. Пермь, 2003. Ч.1. С.135–171.
- Мерцлин Р.В. О системах с верхней тройной критической точкой // Журн. общ. химии. 1936. Т.6, №12. С.1828–1840.
- Журавлев Е.Ф. О системах с нижней тройной критической точкой // Журн. общ. химии. 1959. Т.29, №10. С.3178–3183.
- Крупин И.Л., Роженцова П.О. поведении двойных скрыто-расслаивающихся систем в тройных системах // Журн. физ. химии. 1970. Т.44, №4. С.1036–1039.
- Сергеева В.Ф., Матюшинская Л.Б. Равновесие жидкость–жидкость в системах *вода – изомасляная кислота – пиридин-(2-метилтиридин, 2,4-диметилтиридин, 2,4,6-три-метилтиридин)* // Журн. общ. химии. 1977. Т.47, №6. С.1215–1218.



6. Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В., Иванова Г.Я. и др. Приложение метода сечений к изучению высаливания в многокомпонентных системах. Высаливание в четырехкомпонентных системах, заключающих две преобладающие системы // Журн. физ. химии. 1969. Т.18, №6. С.1493–1497.
7. 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.
8. 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.
9. Химическая энциклопедия: В 5 т. / Ред. И.Л. Кнуниэнц. М.: Сов. энцикл., 1988–1998.
10. 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. технологии. 2006. Т.49, №1. С.3–12.
11. Ильин К.К., Черкасов Д.Г. Топология фазовых диаграмм четверных расслаивающихся систем *соль – три растворителя* // Избранные главы физико-химического анализа: В 2 ч. / Перм. ун-т; ЕНИ при Перм. ун-те. Пермь, 2003. Ч.1. С.17–36.