

УДК 54(092)

**О.С. Кудряшова, С.А. Мазунин**

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

### ПЕРМСКАЯ НАУЧНАЯ ШКОЛА ПРОФЕССОРА Р.В. МЕРЦЛИНА

*Статья посвящена истории возникновения и развития научной школы физико-химического анализа поликомпонентных систем в Пермском университете. Освещены основные научные направления и результаты исследований, выполненных сотрудниками кафедры неорганической химии и лаборатории гетерогенных равновесий Естественнонаучного института в Пермском университете.*

**Ключевые слова:** физико-химический анализ; научная школа; профессор Р.В. Мерцлин.

**O.S. Kudryashova, S.A. Mazunin**

Perm State University, Perm, Russia

### PERM SCHOOL OF THOUGHT OF R.V. MERTSLIN

*The article is devoted to the history and development of school of thought of multicomponent systems physicochemical analysis at Perm State University. When covering the main scientific areas and results carried out by researchers of the Department of Inorganic Chemistry and Heterogeneous Phase Equilibrium Laboratory of Natural Science Institute at Perm University.*

**Keywords:** physicochemical analysis; school of thought; Professor R.V. Mertslin.

### **Зарождение Пермской научной школы физико-химического анализа**

Начнем наш обзор с того, что в 1928 г. заведующим кафедрой неорганической химии ПГУ был назначен профессор Н.А. Трифонов, который будучи учеником академика Н.С. Курнакова и специалистом в области физико-химического анализа жидких систем, организует научно-исследовательскую работу в этой области. За короткий срок кафедра публикует ряд работ, выполненных ее сотрудниками, и студентами-дипломниками. Исследования в этот период ведутся преимущественно в области изучения поверхностного натяжения, электропроводности, вязкости и плавкости двойных систем. Полученные результаты были сведены в монографии Н.А. Трифонова, появившейся в 1931 г. в Известиях Пермского Биологического научно-исследовательского института под названием «Электропроводность, поверхностное натяжение, внутреннее трение и плавкость некоторых двойных систем» [1]. Одна из глав этой монографии включала результаты исследований, проведенных ассистентом кафедры физической химии Р.В. Мерцлиным. Всего было исследовано 15 двойных систем: хлорное олово – этилацетат, хлораль – вода, пиридин – уксусная кислота, хинон – бензол, нафталин, фенол, нитробензол, нитрофенол, пикриновая, бензойная, салициловая кислоты и метилэтиловый эфир гидрохинона. В 1923 году физико-математический факультет, в состав которого входило химическое отделение, был закрыт, и химические кафедры вошли в состав педагогического факультета.

В начале 1930 года университет вновь открывает химический факультет. Этот момент совпадает с приглашением ряда новых научных сотрудников. Однако к лету 1930 года происходит разделение университета на ряд институтов. Научные кадры и имущество химического факультета в основном сохраняется за Химико-технологическим институтом. В это время исследования в области физико-химического анализа продолжали вести В.Я. Аносов, Н.А. Трифонов, Р.В. Мерцлин, В.Ф. Усть-Качкинцев.



Р.В. Мерцлин, д.х.н. профессор

### **Становление Пермской научной школы Р.В. Мерцлина**

Вновь кафедра неорганической химии университета возникает уже после реорганизации университета в 1931 году. В скором времени руководство ею по совместительству берет на себя профессор Н.Н. Ефремов. До 1935 года руководство кафедрой менялось еще два раза. И вот в 1935 году заведующим кафедрой становится Роман Викторович Мерцлин [2].

Усилиями таких ученых, как профессора В.Я. Аносов, Н.Н. Ефремов, Н.А. Трифонов, Р.В. Мерцлин на кафедрах Пермского университета создается научная база для развития идей создателя физико-химического анализа академика Н.С. Курнакова. Заслугой Р.В. Мерцлина явилось развитие теории гетерогенных равновесий в области исследования жидкофазных систем. Введение в экспериментальную практику нового оригинального метода исследований систем – метода сечений – стимулировало многоплановые работы в области физико-химического анализа и привело к созданию научной школы в Пермском университете [3–7].

Несмотря на малоблагоприятную обстановку в 1935–1936 годах на кафедре общей и неорганической химии выполняются дипломные работы и постепенно развертываются научные исследования в области физико-химического анализа. Тематика работ связана с изучением проблемы высаливания в тройных жидких системах: работы

студентов Журавлёва, Трапезникова, Мочалова, Клоповой, Чеклецова по изучению равновесий в системах вода – этанол – этиленгликоль – карбонат калия, вода – этанол – ацетон – хлорид калия, вода – метанол – ацетон – карбонат калия, вода – этанол – эфир – хлорид калия и др. Начинаются исследования высаливающего действия смеси солей: работы студентов Захарченко и Булдаковой по изучению равновесий в системах вода – этанол – карбонаты калия и натрия и вода – ацетон – хлориды калия и натрия. Изучается растворимость некоторых сульфатов в водных растворах серной кислоты: работы студентов Чернякова, Вороновой, Ушаковой и Орлова по изучению систем из сульфатов никеля, алюминия, цинка и натрия и водных растворов серной кислоты. Начинает разрабатываться способ установления образования комплексных соединений в растворах методом поверхностного натяжения: работа студентки Шубиной по изучению поверхностного натяжения систем, образованных водой, сульфатом меди и рядом органических веществ.

В 1936 году Р.В. Мерцлин начинает изучать тройную систему фенол – пиридин – вода, и на ее примере делает попытку объяснения причин, вызывающих появление верхней тройной критической температуры растворения химическим взаимодействием между компонентами системы, что дало возможность применения физико-химического анализа для прогноза систем с верхней критической точкой. Наиболее общие закономерности в установлении связи между формой бинодальной кривой, координатами критической точки, расположением нод на поле расслоения и взаимодействием компонентов тройной системы изложены в концепции Р.В. Мерцлина о преобладающем взаимодействии компонентов (концепция о преобладании) и экспериментально подтверждены Р.В. Мерцлиным и Е.Ф. Журавлёвым в ряде водно-органических систем [8, 9]. Аналогичные результаты получены В.Ф. Усть-Качкинцевым в системах, образованных водно-фенольными смесями и кислотами: щавелевой, фосфорной и серной.



Е.Ф. Журавлёв, д.х.н., профессор

Так, применяя принципы физико-химического анализа и учение о сингулярных элементах, удалось обосновать существование последних на поверхностях расслаивания трехкомпонентных систем. Оригинальный и творческий подход к интерпретации экспериментальных данных привели Р.В. Мерцлина к выводу о возможности построения общей картины политерм поверхностного натяжения для нормальных систем. Таким образом, впервые, как отметили академик Н.С. Курнаков и профессор Н.Н. Ефремов, установлена генетическая связь между отдельными типами диаграмм. Принципы теории преваляирования явились первым крупным научным успехом Р.В. Мерцлина.

В этот же период в «Известиях биологического научно-исследовательского института» при ПГУ появляются первые публикации Р.В. Мерцлина о новом методе – методе сечений [3]. К.И. Мочалов под руководством Р.В. Мерцлина подробно изучил изотермический метод нахождения конод для трехкомпонентных систем.

В 1939 году Р.В. Мерцлин защитил докторскую диссертацию на тему «Расслоение как метод физико-химического анализа многокомпонентных систем» [10]. Официальным оппонентом был основатель физико-химического анализа академик Н.С. Курнаков. Защита диссертации состоялась в Московском университете. В том же году Р.В. Мерцлин утвержден в ученом звании профессора кафедры общей химии.

## Развитие Пермской научной школы

### Р.В. Мерцлина

В 1950 году Р.В. Мерцлин уезжает из Перми в связи с назначением его ректором Саратовского университета. Кафедру неорганической химии Пермского государственного университета возглавил его ученик Е.Ф. Журавлёв. Сотрудники кафедры продолжают исследования, связанные с физико-химическим анализом многокомпонентных органических и водно-солевых систем. В 1950 году защищены кандидатские диссертации по проблемам максимальной растворимости твердых веществ в смесях двух растворителей (А.А. Волков) [11] и высаливания тройных жидких систем как метода разделения веществ (К.И. Мочалов) [12]. Научным руководителем этих работ был Р.В. Мерцлин.

В диссертации А.А. Волкова исследованы закономерности в трехкомпонентных системах, в которых наблюдается максимальная растворимость твердых веществ в смесях двух растворителей. Теоретически рассмотрены и экспериментально подтверждены основные типы диаграмм с максимальной растворимостью. Установлены поисковые данные тройных систем такого типа: 1. Двойная система растворителей должна быть преобладающей. 2. Взаимоотношения компонентов в преобладающей системе должны выражаться в образовании химического соединения, в котором распадаются ассоциированные компоненты, или в общем случае в образовании ассоциированного соединения, которое распадается в компонентах, в свою очередь подвергающихся диссоциации в нем. Возможность осуществления данного явления имеет большое практическое значение.

К.И. Мочалов изучал метод высаливания. Этот метод разделения веществ имел перспективы для самого широкого применения, если не для окончательного разделения жидких смесей, то как промежуточная стадия для предварительного обогащения их нужными компонентами. Высаливание жидких смесей рассматривалось как один из моментов кристаллизации монотек-

тики в многокомпонентных системах при наличии в них расслоения, по крайней мере, в одной двойной системе, образованной жидкими компонентами и солью. В диссертации впервые теоретически обоснована возможность применения метода сечений для определения состава трех жидких фаз в четырехкомпонентной системе. Рассматривая диаграммы высаливания тройных гетерогенных систем с образованием трех жидких фаз, как наиболее общий случай высаливания, автор установил генетическую связь с диаграммами систем без образования трех жидких фаз при высаливании и систематизировал отдельные частные случаи. В диссертации развито представление о температурной зависимости трехфазной области. Отметим, что она развивается из тройной критической точки (что было термодинамически обосновано).

Позже, во время войны, Наркомат химической промышленности СССР обратился к Р.В. Мерцлину с просьбой выяснить значение добавочных солей в производстве соды по новому методу, предложенному Глуудом. Работа была успешно выполнена. А в 1950-е годы по инициативе Е.Ф. Журавлёва начало развиваться научное направление, связанное с разработкой теоретических основ получения минеральных солей – гидрoкарбоната натрия и дихромата калия. А.Д. Шеллелёва начала изучение системы, содержащей дихроматы и сульфаты калия и аммония, с целью разработки нового способа получения дихромата калия круговым изогидрическим процессом с участием добавочных солей [13]. В более позднее время над этой проблемой работали С.Ф. Кудряшов [14], С.И. Фролова [15], О.С. Кудряшова [16], М.В. Изосимова. Они исследовали ряд четырехкомпонентных взаимных систем, включающих дихроматы, нитраты, хлориды калия, натрия и аммония [17].



И.Л.Крупаткин, д.х.н., профессор

Вопросами расслаивания в многокомпонентных системах занимался И.Л. Крупаткин. Им была выявлена некоторая закономерность, имеющая место в тройных системах с двумя несмешивающимися парами жидкостей [18]. На диаграммах таких систем, как правило, может присутствовать одна область расслаивания в виде полосы, или две изолированные области расслаивания. Воображаемая линия, являющаяся горизонтальной проекцией гребня поверхности или линией складки, разделяет любую бинодальную кривую на симметричные части. Он назвал эту закономерность «законом обратного подобия» и проиллюстрировал его большим числом схематических диаграмм.

В начале 1960-х годов на страницах «Журнала общей химии» разворачивается дискуссия между Крупаткиным и Журавлёвым, касающаяся замкнутых бинодальных кривых, ограничивающих на фазовых диаграммах область, в которой происходит разделение на две жидкие фазы, и окруженную со всех сторон гомогенной областью [19, 20]. Крупаткин обнаружил такую систему при исследовании системы вода – диэтиламин – хлоральгидрат. Для объяснения этого явления он предложил новую теорию, хотя и сам признавал ее противоречивость. Ученый считал, что замкнутые бинодальные кривые возникли в результате протекания обратимой реакции между двумя компонентами, которые должны иметь почти плоские кривые замерзания («скрытое расслаивание»). Журавлёв раскрыл ошибочность

этой теории. Он установил, что для изученных им систем не было найдено никаких доказательств образования химических соединений. Поскольку эти реакции обратимы, и в них не образуется четвертый компонент в термодинамическом смысле, расхождения в мольных соотношениях двух компонентов на бинодальной кривой представляются несущественными при условии, что равновесие устанавливается быстро.

И.Л. Крупаткин утверждал, что система диэтиламин – хлоральгидрат есть двойная система, аналогичная истинным двойным системам, в которых существующие химические соединения плавятся с расслоением на две жидкие фазы. По утверждению Е.Ф. Журавлёва, система является сечением тройной системы диэтиламин – хлораль – вода, в которой имеет место реакция обменного вытеснения: хлоральгидрат + диэтиламин = хлоральдиэтиламмоний + вода. Система хлоральгидрат – диэтиламин не является стабильной диагональю трапеции как геометрическое выражение указанной выше реакции обменного вытеснения. Область расслоения системы диэтиламин – хлоральгидрат – вода в действительности представляет собой часть тройной системы диэтиламин – хлораль – вода. Поэтому эта система может рассматриваться как тройная. Однако Крупаткин не принял этого объяснения. Ошибка в некоторых из опубликованных Журавлёвым диаграмм с замкнутыми бинодальными кривыми и примыкающими к ним изотермами, на наш взгляд, состоит в том, что эти линии пересекаются под углом. Некоторые из замкнутых бинодальных кривых имеют форму линзы. Однако если пограничная кривая не пересекает кривую равновесия с твердой фазой, нет никакого подтверждения существования такого углового пересечения.

В 1969 году вышла в свет на русском языке книга А. Френсиса «Равновесие жидкость – жидкость» [21]. В библиографическом списке этого издания из 914 наименований было 74 ссылки на работы Р.В. Мерцлина и сотрудников его школы: Г.С. Богословского, В.Д. Васева, А.А. Волкова, Е.Ф. Журавлёва, К.И. Мочалова, И.Л. Крупатки-

на, А.Д. Шевелёвой и Н.И. Никурашиной.

Полагаем, научный и практический интерес к редкоземельным элементам (РЗЭ) обусловлен их обширным применением в различных областях прикладной науки, техники и народного хозяйства. Многоплановое использование РЗЭ делает важным исследование по их извлечению, разделению и очистке. С целью поиска способов разделения РЗЭ, основанных на различных свойствах образующихся в растворах комплексных соединений, в 1960 году на кафедре неорганической химии Пермского университета начаты систематические исследования систем с РЗЭ. Изучалось взаимодействие нитратов и хлоридов редкоземельных элементов с соответствующими солями ряда металлов периодической системы элементов в водных и водно-органических средах. В этом направлении работали доценты А.А. Волков, А.Д. Шевелёва, старший преподаватель Р.Л. Богдановская, ассистенты С.Ф. Кудряшов и В.А. Щуров. При исследовании систем использовался метод сечений.

Таким образом, физико-химический анализ и теория гетерогенных равновесий позволили значительно глубже проникнуть в сущность жидкофазных систем. Появилась возможность не только описать полученные результаты экспериментальных наблюдений, но и предвидеть их для конкретно избранной химической системы. Важным этапом в развитии научных исследований явилась докторская диссертация Е.Ф. Журавлёва «Двухфазное жидкое состояние в трехкомпонентных системах», защищенная в 1963 году [22]. Поражает продуктивность работы Е.Ф. Журавлёва в этот период. С конца 1940-х годов и до 1965 года им было опубликовано около 30 статей только в центральных журналах.

После переезда Е.Ф. Журавлёва в Уфу, в Баш-

кирском университете были начаты исследования взаимодействия лантаноидов с нитратами некоторых аминов, пиридиниевых и четвертичных аммониевых оснований в водных растворах (Д.А. Хисаева, М.К. Боева, В.Л. Катаманов, Л.С. Кузнецова, Н.Е. Мининков, Н.А. Рассказова, Л.И. Старикова и др.). По этой тематике опубликовано более 80 научных статей. Результаты почти 50-летнего труда сотрудников Перми, Уфы и Саратова по исследованию систем с РЗЭ обобщены в статье, опубликованной в книге «Избранные главы ФХА».



А.А. Волков, к.х.н., доцент.

С 1964 г. кафедрой неорганической химии руководил А.А. Волков. Он изучал возможность использования хлорида аммония для получения неорганических солей в присутствии триэтиламина. Исследовал четверные взаимные водно-солевые системы, содержащие хлорид триэтиламина, и обнаружил высаливающее действие этой соли на фосфаты, сульфаты, гидрокарбонаты аммония, натрия и калия, а также доказал возможность их получения сразу в кристаллическом виде с высоким выходом из их хлоридов и соответствующих кислот в присутствии триэтиламина [23–30].



Сотрудники кафедры неорганической химии. 1966 г.

Верхний ряд (слева направо): ассистенты Г.А. Миляков, Н.А. Торгашина, М.П. Бородина, В.А. Щуров  
Нижний ряд: старший преподаватель Р.Л. Богдановская, доценты К.И. Мочалов (декан технического факультета), А.А. Волков (заведующий кафедрой неорганической химии), А.Д. Шевёлева.



К.И. Мочалов, к.х.н., доцент

С 1971 по 1977 гг. кафедру неорганической химии возглавлял К.И. Мочалов. В 1960–1970 гг. К.И. Мочалов и Т.П. Яковлева, а позднее и другие сотрудники кафедры, занимались изучением систем, содержащих диантипирилалканы, их соли и смеси органических растворителей. Исследовалось влияние на изме-

нение границ жидкого двухфазного равновесия природы растворителей, замены диантипирилметана его гомологами, а также влияние водной фазы на равновесие органических слоев. Т.П. Яковлева под руководством К.И. Мочалова выполнила диссертационное исследование «Физико-химические основы экстракционных систем, содержащих диантипирилметан» [31].

Системы, содержащие органические реагенты, изучались для разработки и оптимизации экстракционных процессов. Эти исследования одновременно проводились на нескольких кафедрах химического факультета. Н.К. Мочалова и В.В. Стрелков изучали экстракционные процессы на кафедре неорганической химии; Ю.А. Щуров – на кафедре физической химии; Б.И. Петров с сотрудниками – на кафедре аналитической химии [32–33].



Сотрудники кафедры неорганической химии. Апрель, 1979 г.  
Стоят (слева направо): ассистент Н.К. Мочалова, старшие преподаватели В.А. Щуров,  
Р.Л. Богдановская, заведующий кафедрой доцент Ф.Р. Вержбицкий.  
Сидят: ассистент О.Е. Соснина, доценты К.И. Мочалов, заместитель декана факультета  
Т.П. Яковлева, старший преподаватель Н.П. Шульгина.

### **Пермская научная школа Р.В. Мерцлина в настоящее время**

Исследования в области физико-химического анализа поликомпонентных систем ведутся на кафедре неорганической химии химического факультета и в лаборатории гетерогенных равновесий Естественного научного института в рамках научного направления «Изучение фазовых равновесий в водно-солевых, органических и смешанных водно-органических системах при различных условиях. Теоретические основы процессов разделения веществ в энерго-, ресурсосберегающих и экологически мягких химических технологиях».

#### **Кафедра неорганической химии**

С 2004 г. кафедру неорганической химии возглавляет ученик А.А. Волкова д.х.н., профессор С.А. Мазунин, который внес значительный вклад в развитие научной школы физико-химического анализа в Пермском университете.

Учеными кафедры в последние десятилетия

исследованы многокомпонентные системы, лежащие в основе аммиачного способа получения гидрокарбоната натрия из хлорида натрия. Это позволило найти новый способ ведения процесса карбонизации, заключающийся в рассредоточении щелочесодержащих жидкостей по высоте абсорбционной зоны карбонизации колонны. Эффективность способа проверена на производственном оборудовании и внедрена в практику работы Березниковского производственного объединения «Сода». Разработаны теоретические основы новой безотходной энергосберегающей технологии получения кальцинированной соды из хлорида натрия, диэтиламина или его смеси с аммиаком и диоксида углерода. Найденные новые способы ведения процессов карбонизации и регенерации диэтиламина защищены патентами и авторскими свидетельствами [34, 35].

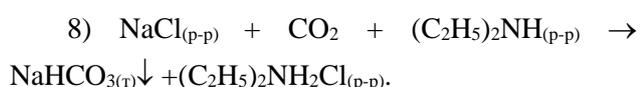
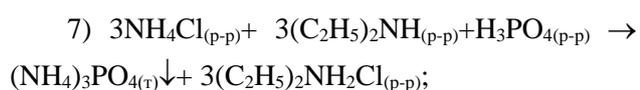
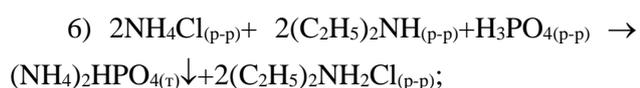
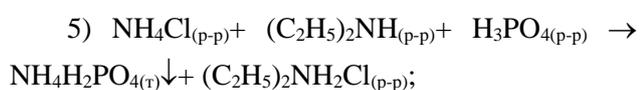
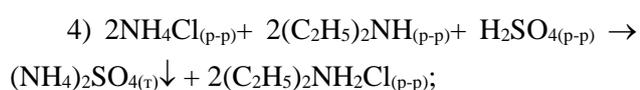
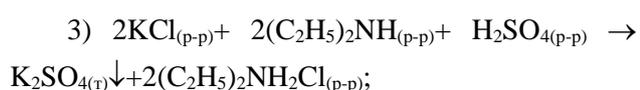
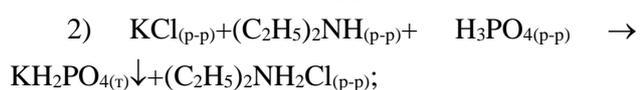
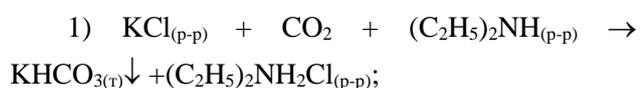
Помимо этого разработана методология исследования изотерм растворимости многокомпонентных водно-солевых систем, осложненных процессами гидролиза и декарбонизации, отне-



С.А. Мазунин, д.х.н., профессор.

сенных к новому «диссипационному» типу.

На кафедре неорганической химии разработаны физико-химические основы энергосберегающих, малоотходных технологий синтеза неорганических солей с использованием алифатических аминов. Исследованием соответствующих взаимных систем найдено, что наиболее подходящим акцептором протонов является диэтиламин, и возможно проведение следующих гетерогенных реакций:



Все получаемые соли крайне мало растворимы в концентрированных растворах хлорида диэтиламония и могут быть выделены с высоким

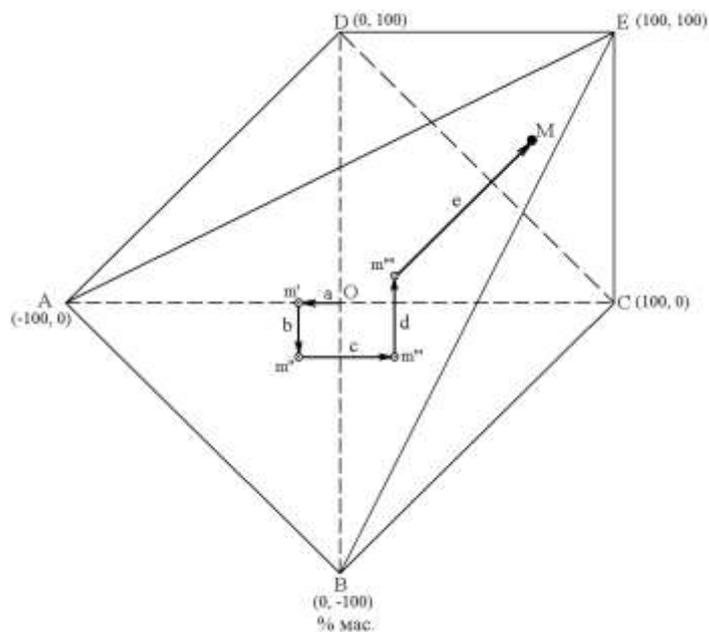
(90 ÷ 97 % от теоретического) выходом в кристаллическом виде. Растворы хлорида диэтиламония подвергаются процессам регенерации диэтиламина. При этом могут быть получены: безводный гранулированный хлорид кальция (при использовании  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) или газообразный хлор (при использовании растворов гидроксидов натрия или калия). Потери диэтиламина из-за растворения в маточных растворах хлоридов кальция, натрия и калия крайне малы. Все эти факты позволяют разработать рентабельные, малоотходные и энергосберегающие технологии. Однотипность реакций позволяет использовать одно и то же оборудование для получения различных солей.

Кроме того, аналогичными реакциями могут получаться удобрительные смеси: аммофос, диаммофос, смесь сульфата аммония и гидрофосфата аммония, сульфата аммония и дигидрофосфата аммония, дигидрофосфата и метафосфата калия или чистые соли из исходных солевых смесей (гидрокарбонат натрия и дигидрофосфат калия из сильвинита и др.). Удобрительные смеси в процессе синтеза могут производиться сразу в гранулированном виде.

С начала 1990-х гг. при изучении поликомпонентных систем активно используется компьютерное моделирование фазовых диаграмм и планирование эксперимента: диссертационные работы М.П. Зубарева и А.Н. Васянина [36, 37].

На кафедре неорганической химии разрабатываются теоретические проблемы физико-химического анализа и получен ряд следующих наиболее важных обобщений.

Статистическая обработка составов нон- и моновариантных растворов, выраженных в % мас., находящихся в нонвариантных и моновариантных равновесиях с твердыми фазами, методом главных компонент показала, что в четверных- и более компонентных водно-солевых системах координаты экспериментальных точек близки к плоскости (с точностью, близкой к 1–5 %, см. рисунок).



Отображение составов на проекции пентагопа

Плоскостность составов многократно насыщенных растворов, выраженных в % мас., находящихся в нон- и моновариантных равновесиях с твердыми фазами, не зависит от природы слагающих систему веществ, а является коллигативным свойством и объясняется, на наш взгляд, вырождением химической составляющей взаимодействия компонентов растворов и превалировании физического взаимодействия в них. Найденное свойство составов на линиях моновариантных равновесий доказывает возможность корректной обработки этих линий с помощью метода наименьших квадратов двумерных функций и позволяет прогнозировать составы эвтонических и перитонических растворов с высокой точностью [38–42].

Использование концепции «отрицательных координат» диаграмм состояния позволило определить причины излома линий моновариантных равновесий в четверных взаимных системах без стабильной диагонали при изображении их в % мас. и разработать корректные способы их изображения.

Для построения изотерм растворимости простых пятерных систем, симплексов пятерных взаимных водных систем, а также проекции шестерной системы на плоскость безводных компо-

нентов предложено использовать пентагоп, изображенный на рисунке.

Для вычисления ортогональных координат  $x$ ,  $y$  исходных смесей состава можно использовать следующие уравнения:

$$\begin{cases} x = c - a + e \\ y = d - b + e, \end{cases}$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$  – содержание (% мас.) компонентов А, В, С, D и Е соответственно в солевой проекции точки.

Работы Пермской школы физико-химического анализа в области исследования фазовых равновесий в многокомпонентных водно-солевых системах расширили использование изотермического метода сечений Р.В. Мерцлина и прогностического метода для определения составов всех фаз, участвующих в нонвариантном равновесии, в многокомпонентных водных системах наименее трудоемкими наиболее точными и эффективными способами (оптимизированный метод сечений, комбинированный метод) [43–48].

На наш взгляд, использование метода сечений для исследования многокомпонентных водно-солевых систем предоставляет уникальную возможность комплексного изучения как гомогенных тройных и более компонентных растворов и

описания их свойств рефрактоденсиметрическим методом, так и определения ветвей кристаллизации (изучение растворимости), а также границ невариантной области, нахождение реперных точек на этих границах и вычисление по их координатам составов всех фаз невариантного равновесия без его нарушения.

### Лаборатория гетерогенных равновесий Естественного института

В 1978 г. в составе Естественного института была создана хоздоговорная группа «Чистота» для выполнения и координации работ в рамках целевой научно-технической программы

Минвуза РСФСР. С 1995 г. это подразделение института называется «Лаборатория гетерогенных равновесий». Заведующими лабораторией в разные периоды были: к.х.н. С.Ф.Кудряшов, к.х.н. Л.П.Филиппова, д.х.н. О.С.Кудряшова, к.х.н. К.Р.Матвеева, к.х.н. Н.С.Кистанова. В лаборатории ведутся исследования по изучению фазовых равновесий в поликомпонентных водно-солевых и водноорганических системах. Разработаны физико-химические основы конверсионных процессов получения водорастворимых солей (включая изогидрические), многоатомных органических спиртов, а также нового способа создания жидких средств различного назначения.



Сотрудники лаборатории гетерогенных равновесий  
Слева направо: О.С. Кудряшова, Л.П. Филиппова, К.Р. Матвеева,  
Л.П. Чурина, С.Ф. Кудряшов. 2006 г.

Обзор способов получения водорастворимых солей показал, что наиболее экологически безопасным и простым является конверсионный способ. Использование политермических диаграмм растворимости водно-солевых взаимных систем позволяет теоретически рассчитывать и оптимизировать температурно-концентрационные параметры процессов обменного разложения солей. Возможность проводить процесс конверсии солей в изогидрических условиях многократно повышает целесообразность его использования в промышленности.

Разработаны физико-химические основы круговых изогидрических процессов с участием до-

бавочных солей применительно к системам типа  $M^+, N^+, P^+/ X^-, Y^- - H_2O$  и  $M^+, N^+/ X^-, Y^-, Z^- - H_2O$  с целью получения водорастворимых солей калия [49, 50]. Круговые изогидрические процессы с участием добавочных солей осуществляются при сочетании процессов высаливания с политермической кристаллизацией при небольшом перепаде температур, при этом на обеих стадиях такого процесса концентрация добавочных солей и воды в растворе остается постоянной.

Рассмотрим экологические и экономические преимущества изогидрических циклов (в сравнении с известными способами получения водорастворимых солей):

- исключается стадия упаривания солевых растворов при температуре кипения;
- максимальная температура циклов не превышает 75°C;
- условия осуществления цикла близки к изотермическим;
- повышается степень переработки сырья и выход целевого продукта.

В целом указанные выше преимущества приводят к экономии энергоресурсов и воды для промышленных нужд. Проведенный сравнительный анализ параметров изогидрических циклов с производственными показателями доказывает целесообразность их использования в промышленности. К тому же новый способ прошел апробацию в заводских условиях.

Возможность использования круговых изогидрических процессов с участием добавочных солей с целью получения дихромата и нитрата калия доказана экспериментально для систем:  $K^+, Na^+, NH_4^+/Cl^-, Cr_2O_7^{2-} - H_2O$ ;  $K^+, Na^+/Cl^-, CrO_4^{2-}, Cr_2O_7^{2-} - H_2O$ ;  $K^+, Na^+, NH_4^+/NO_3^-, Cl^- - H_2O$ ;  $K^+, Na^+/NO_3^-, CO_3^{2-}, Cl^- - H_2O$ ;  $K^+, Na^+, NH_4^+/Cl^-, CrO_4^{2-} - H_2O$ ;  $K^+, Na^+, NH_4^+/Cr_2O_7^{2-}, SO_4^{2-} - H_2O$ . При разработке изогидрических способов получения дихромата, хромата и нитрата калия изучена растворимость в четверных взаимных системах:  $K^+, NH_4^+/Cl^-, Cr_2O_7^{2-} - H_2O$ ;  $K^+, Na^+/CrO_4^{2-}, Cr_2O_7^{2-} - H_2O$ ;  $K^+, NH_4^+/NO_3^-, Cl^- - H_2O$ ;  $K^+, Na^+/NO_3^-, CO_3^{2-} - H_2O$ ;  $K^+, NH_4^+/Cl^-, CrO_4^{2-} - H_2O$ ;  $K^+, NH_4^+/Cr_2O_7^{2-}, SO_4^{2-} - H_2O$ ;  $Na^+, NH_4^+/Cl^-, Cr_2O_7^{2-} - H_2O$  [51-56].

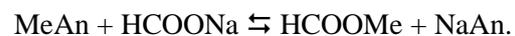
С целью расширения сырьевой базы разработаны способы получения нитратов калия или кальция и хлорида магния конверсионным методом из хлоридов калия или кальция и нитрата магния. В качестве сырьевых компонентов наряду с чистыми солями использованы техногенные отходы, содержащие хлориды калия, натрия, кальция и магния. Температурно-концентрационные параметры процессов установлены на основании диаграмм растворимости в системах  $CaCl_2 + Mg(NO_3)_2 \rightleftharpoons Ca(NO_3)_2 + MgCl_2 - H_2O$ ,  $2KCl + Mg(NO_3)_2 \rightleftharpoons 2KNO_3 +$

$MgCl_2 - H_2O$  и  $2KCl + Ca(NO_3)_2 \rightleftharpoons 2KNO_3 + CaCl_2 - H_2O$ , изученных при 25 и 50°C [57–61].

Отметим также, что в настоящее время развиваются перспективные исследования процессов конверсии солей в системах, содержащих формиат натрия, с целью получения формиатов щелочных и щелочноземельных металлов.

Растворы формиата натрия получают в качестве побочных продуктов, например при производстве пентаэритрита или хлороформа. Однако они находят спрос, как правило, только в зимнее время. В связи с этим представляет интерес переработка этих растворов в продукты, которые пользуются повышенным спросом, например формиаты щелочных и щелочноземельных металлов. Водные растворы формиата калия обладают низкими температурами замерзания (до -55°C) и коррозионно неактивны, поэтому эту соль можно использовать как антиморозную присадку в бетон, компонент хладоносителей и антигололедных материалов. Формиат кальция используется в строительстве в качестве ускорителя затвердевания бетонов и придания им прочности, компонента антигололедных реагентов, в пищевой промышленности в качестве добавки консерванта Е 238, в сельском хозяйстве в качестве минерального удобрения.

Формиаты калия или кальция можно получать в водных растворах по реакции обменного разложения



В качестве второго сырьевого компонента могут быть использованы водорастворимые соли калия – хлорид, нитрат, сульфат, карбонат или бикарбонат или кальция – хлорид, нитрат. Для определения температурно-концентрационных параметров процессов получения формиатов калия или кальция впервые изучена растворимость в четырехкомпонентных взаимных системах  $K_2CO_3 + HCOONa \rightleftharpoons HCOOK + Na_2CO_3 - H_2O$ ,  $KHCO_3 + HCOONa \rightleftharpoons HCOOK + NaHCO_3 - H_2O$ ,  $K_2SO_4 + HCOONa \rightleftharpoons HCOOK + Na_2SO_4 - H_2O$  и  $2HCOONa + CaCl_2 \rightleftharpoons (HCOO)_2Ca + 2NaCl - H_2O$  при 25°C. Полученные экспериментальные дан-

ные позволили сделать вывод о принципиальной возможности получения формиатов калия и кальция.

В 1978 году по инициативе директора Естественнонаучного институт С.Ф.Кудряшова начались исследования в рамках целевой научно-

технической программы Минвуза РСФСР «Чистота». Он впервые предложил использовать фазовые диаграммы поликомпонентных систем для разработки и оптимизации составов жидких средств различного назначения.



Сотрудники группы «Чистота» слева направо:  
Н.Е. Крутько, М.В. Кропачева, Н.Е. Воробьева, Л.П. Филиппова, С.Ф. Кудряшов.  
1980-е годы

Систематизация отечественных и зарубежных жидких очищающих композиций позволила выявить общие закономерности и принципы их разработки. Исходя из этого, предложены модельные условно четырехкомпонентные системы, включающие ПАВ, органические растворители (ОР), воду, активные добавки: ПАВ<sub>1</sub> – ПАВ<sub>2</sub> – растворитель – активная добавка и ОР<sub>1</sub> – ОР<sub>2</sub> – ПАВ – вода. Изучение растворимости, физико-химических и функциональных свойств в таких системах позволяет находить оптимальные жидкие композиции по заранее заданным параметрам. Методология эксперимента по исследованию свойств гомогенных составов систем впервые была реализована на базе разработанной компьютерной программы *Optimum*, основанной на методе планирования эксперимента с исполь-

зованием симплекс-решетчатых планов Шеффе, и позволившей значительно снизить трудоемкость исследований и ускорить получение результатов [62].

Впоследствии был разработан и апробирован новый метод создания жидких средств различного назначения, включающий следующие этапы:

1. Изучение растворимости в поликомпонентных водно-органических системах, содержащих вещества, перечень которых зависит от назначения средства.

2. Исследование физико-химических и функциональных свойств смесей в гомогенной области систем с применением метода планирования эксперимента и обработкой полученных результатов компьютерной программой *Optimum*.

3. Анализ полученных уравнений, описывающих зависимость состав – свойство и графических отображений изолиний свойств.

4. Выбор композиции с оптимальными или заранее заданными физико-химическими и функциональными свойствами.

Многолетние исследования убедительно доказали, что указанный метод позволяет разрабатывать жидкие композиции с оптимальными или заранее заданными функциональными и физико-химическими свойствами и эффективно использовать сырье. При этом появляется возможность взаимозамены компонентов с сохранением свойств средства [63, 64]. Метод апробирован при разработке моющих, дезинфицирующих и дезактивирующих средств, тяжелых жидкостей для нефтяной промышленности. Всего исследовано более 150 условно тройных и 20 условно четырехкомпонентных систем.

Стоит отметить, что на протяжении нескольких лет в Пермском университете коллективы научных школ профессоров Р.В. Мерцлина и В.П. Живописцева ведут совместные исследования экстракционных систем. Теория гетерогенных равновесий используется при изучении составов комплексных соединений, условий их образования и экстракции.

С начала 2000-х годов по инициативе д.х.н. А.Е. Леснова начались исследования экстракционных систем с поверхностно-активными веществами (ПАВ). Широкий ассортимент промышленно выпускаемых ПАВ, их относительно низкая токсичность и стоимость позволяют считать перспективным изучение фазовых и экстракционных равновесий в системах подобного типа. Кроме того, таким образом, полагаем, может быть решена проблема безопасности экстракционных процессов за счет исключения органиче-

ских растворителей.

Следовательно, физико-химический анализ поликомпонентных систем ПАВ – высаливатель – вода позволяет получить наиболее полную картину фазовых равновесий, сделать выводы о характере взаимодействия компонентов в системах и использовать полученные диаграммы растворимости для оптимизации экстракционных процессов. Фактически изученные системы являются условно трехкомпонентными, поскольку используемые промышленные ПАВ представляют собой смесь гомологов и имеют в составе технологические примеси. Исследования показали, что в большинстве случаев технические ПАВ ведут себя как индивидуальные вещества.

Сформулированы основные требования к составу, который может быть использован для экстракции:

- соотношения компонентов должны обеспечивать высокую степень концентрирования при минимальном содержании ПАВ и высаливателя;
- быстрое установление равновесия;
- прозрачность фаз (при использовании фотометрических методов анализа).

Доказано, что данные системы можно использовать для экстракции ионов металлов и органических веществ (фотометрические реагенты, фенолы). Многообразие промышленно выпускаемых ПАВ и неорганических высаливателей, в свою очередь, значительно расширяет круг эффективных экстракционных систем, не содержащих токсичных или пожароопасных компонентов (см. таблицу).

## Компоненты раскисляющих систем ПАВ – высаливатель – вода

ПАВ	Высаливатель
Синтанол ДС-10	KSCN, NaNO <sub>3</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> F, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , KHCO <sub>3</sub>
Синтанол АЛМ-10	KSCN, NaNO <sub>3</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> F, NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>
Оксифос Б	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , MgSO <sub>4</sub> , Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> F, NaCl, LiBr*
Триэтаноламиновые соли алкилсульфатов	NH <sub>4</sub> F, NaNO <sub>3</sub> , LiBr*
ПАВ «Прогресс»	LiCl*, LiBr*, NaNO <sub>3</sub> *, NH <sub>4</sub> F*, NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> *, NH <sub>4</sub> Cl*
Алкилсульфонат	LiCl*, LiBr*, KSCN*, KHCO <sub>3</sub> *, NH <sub>4</sub> F*, NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> *, NH <sub>4</sub> Cl*
Синтаמיד-5	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , KHSO <sub>4</sub> , ZnSO <sub>4</sub> , MgSO <sub>4</sub> , Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , LiCl*, NH <sub>4</sub> Cl, NaCl, AlCl <sub>3</sub> , CaCl <sub>2</sub> , KCl, LiBr*, NaBr*, KBr, NH <sub>4</sub> F*, NaF, LiNO <sub>3</sub> , KNO <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , KHCO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> COONa, CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> *, KSCN, NH <sub>4</sub> SCN
Катамин АБ	NH <sub>4</sub> Cl, KCl, LiCl, NaCl, CaCl <sub>2</sub> , AlCl <sub>3</sub> , LiNO <sub>3</sub> , KNO <sub>3</sub> , NaNO <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , KHCO <sub>3</sub> , NaBr, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> F

\*– в системе образуется стабильная эмульсия в верхнем или нижнем слое

К настоящему времени подробно изучены фазовые и экстракционные равновесия в системах с синтаמידом-5, синтанолами (неионогенные ПАВ), оксифосом Б (анионогенный ПАВ) и катамином АБ (катионогенный ПАВ) [65-70].

Многоатомные спирты – пентаэритрит, дипентаэритрит и неопентилгликоль находят широкое применение в производстве высококачественных синтетических масел, алкидных и эпоксидных смол, лаков, поверхностно-активных веществ, фармацевтических препаратов, пластификаторов. Особенности структуры этих спиртов (по сравнению с глицерином) благодаря наличию четвертичного атома углерода придают их производным ряд ценных и уникальных свойств – высокую термостабильность, влагуустойчивость, прочность, химическую стойкость.

Основной проблемой технологии органических многоатомных спиртов, на наш взгляд, является выделение целевого продукта из реакционной смеси. С целью создания физико-химических основ процессов кристаллизации спиртов из водно-органических смесей изучена растворимость в системах спирт (пентаэритрит, дипентаэритрит, неопентилгликоль) – формиат натрия – реакционные примеси – вода в широком интервале температур. Проведенные исследования позволили установить оптимальные темпе-

ратурно-концентрационные параметры процессов извлечения многоатомных спиртов и предложить принципиальные схемы получения дипентаэритрита, неопентилгликоля и формиата натрия путем кристаллизации продуктов [71–75]. Апробация разработанных способов в полупромышленных условиях доказала их эффективность.

Подчеркнем, что вынужденное хранение отходов, содержащих растворимые неорганические соли, на специальных полигонах экономически невыгодно для предприятий и опасно для окружающей среды из-за попадания химических веществ в почву и воду. Объемы запасов такого техногенного сырья в Пермском крае весьма значительны и его переработка может оказаться выгодной как с экологической, так и с экономической точки зрения. Поэтому в настоящее время ведутся поисковые работы по возможности использования техногенных отходов, содержащих неорганические соли, в качестве антигололедных реагентов, вторичного сырья и т.д.

В заключение стоит отметить, что признанием научных и педагогических заслуг Пермской школы явилось проведение в университете в 2010 году IX Международного Курнаковского совещания по физико-химическому анализу. После девятнадцатилетнего перерыва в Перми

встретились ведущие специалисты в области физико-химического анализа из Москвы, Перми, Иваново, Екатеринбургa, Саратова, Улан-Удэ, Новосибирска, Самары, Махачкалы, Апатитов, Мурманска, Алма-аты, Баку. В совещании приняло участие 111 человек, в том числе 4 академика РАН, 3 чл.-корр. РАН, 25 докторов наук, 36 кандидатов наук, 45 студентов и аспирантов. Участники отметили высокий научный уровень, актуальность обсуждаемых проблем и благоприятную творческую атмосферу форума.

### Библиографический список

1. *Трифонов Н.А.* Электропроводность, поверхностное натяжение, внутреннее трение и плавкость некоторых двойных систем // Изв. Биологического научн.-иссл. ин-та и биол. станции при Пермском гос. ун-те. 1931. Т. 7, вып. 7–8. С. 343–400.
2. *Мерцлин Р.В.* Кафедра неорганической химии // Ученые записки Пермского гос. ун-та. 1936. вып. (юбилейный, внеочередной). С. 55–58.
3. *Мерцлин Р.В.* О методах нахождения конод для равновесий с жидкими фазами // Изв. Биологического научн.-иссл. ин-та и биол. станции при Пермском гос. ун-те. 1937. Т. 11, вып. 1–2. С. 1–16.
4. *Мерцлин Р.В.* О сингулярных элементах поверхности расслаивания тройных систем // Известия АН СССР. Серия хим. 1937. № 6. С. 1407–1415.
5. *Мерцлин Р.В.* Приложение метода сечений к определению состава твердых фаз, слагающих равновесия в трехкомпонентных системах // Ученые записки Пермского гос. ун-та. 1939. Т. 3, вып. 4. С. 37–46.
6. *Мерцлин Р.В., Крупаткин И.Л.* Приложение метода сечения к определению равновесия в трехкомпонентных системах с твердыми фазами // Журнал общей химии. 1940. Т. 10, вып. 22. С. 1999–2004.
7. *Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В.* Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов: Саратовск. ун-т, 1969. 120 с.
8. *Мерцлин Р.В.* О равновесии трех жидких фаз в трехкомпонентных системах // Журнал общей химии. 1938. Т. 8, вып. 17. С. 1742–1755.
9. *Мерцлин Р.В.* О кристаллизации тройных систем с двумя двойными расслаиваниями. Сообщ. I // Изв. сектора физ.-хим. анализа АН СССР. 1949 Т. 18. С. 33–59.
10. *Мерцлин Р.В.* Расслаивание как метод физико-химического анализа многокомпонентных систем: дис. ... докт. хим. наук. Пермь, 1939.
11. *Волков А.А.* Максимальная растворимость твердых веществ в смесях двух растворителей: дис. ... канд. хим. наук. Молотов, 1950.
12. *Мочалов К.И.* К вопросу высаливания тройных жидких систем: дис. ... канд. хим. наук. Пермь, 1950.
13. *Шевелёва А.Д.* Исследование равновесия фаз в четырехкомпонентной взаимной системе сульфат калия – бихромат аммония – вода: дис. ... канд. хим. наук. Молотов, 1956.
14. *Кудряшов С.Ф.* Растворимость в четырехкомпонентной взаимной системе сульфат калия – бихромат аммония – вода: дис. ... канд. хим. наук. Пермь, 1965.
15. *Фролова С.И.* Исследование реакций обменного разложения в системе  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$  /  $CrO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$  -  $H_2O$  с учетом промежуточных солей: дис. ... канд. хим. наук. Пермь, 1974.
16. *Кудряшова О.С.* Физико-химические основы кругового процесса в системе  $K^+$ ,  $Na^+$  /  $Cl^-$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$  -  $H_2O$ : дис. ... канд. хим. наук. Свердловск, 1988.
17. *Журавлёв Е.Ф., Шевелева А.Д.* Изучение растворимости в водно-солевых системах графоаналитическим методом сечений // Журнал неорганической химии. 1960. Т. 5, вып. 11. С. 2630–2637.
18. *Крупаткин И.Л.* Закономерности равновесий между жидкими фазами: дис. ... докт. хим. наук. Иваново, 1964.
19. *Крупаткин И.Л.* Исследование особых случаев расслаивания жидкостей // Журнал общей

- химии. 1959. Т. 29, вып. 11. С. 3523–3531.
20. Журавлёв Е.Ф. К вопросу исследования особых случаев расслаивания жидкостей // Журнал общей химии. 1961. Т. 31, вып. 4. С. 1404–1408.
21. Френсис А. Равновесие жидкость-жидкость. М.: Химия, 1969. 238 с.
22. Журавлёв Е.Ф. Двухфазное жидкое состояние в трехкомпонентных системах: дис. ... докт. хим. наук. Казань, 1963.
23. Способ получения фосфатов аммония: а.с. СССР / Волков А.А., Соснина О.Е. – Заявитель и правообладатель Пермский ордена Трудового Красного Знамени государственный университет имени А.М. Горького – № 306109; заявл. 06.03.1970; опубл. 11.06.1971. Бюл. № 19.
24. Способ приготовления модельной массы на основе мочевины: а.с. СССР / Волков А.А., Соснина О.Е., Щуров В.А. и др. – Заявители и правообладатели Пермский моторостроительный завод им. Я.М. Свердлова, Пермский государственный университет имени А.М. Горького – № 466065; заявл. 14.12.1973; опубл. 05.04.1975. Бюл. № 13.
25. Модельный состав на основе мочевины: а.с. СССР / Волков А.А., Соснина О.Е., Щуров В.А. и др. – Заявители и правообладатели Пермский моторостроительный завод им. Я.М. Свердлова, Пермский государственный университет имени А.М. Горького – № 505496; заявл. 31.01.1975; опубл. 05.03.1976. Бюл. № 9.
26. Способ приготовления модельной массы на основе мочевины: а.с. СССР / Волков А.А., Соснина О.Е., Щуров В.А. и др. – Заявители и правообладатели Пермский моторостроительный завод им. Я.М. Свердлова, Пермский государственный университет имени А.М. Горького – № 616036; заявл. 03.03.1975; опубл. 25.07.1978. Бюл. № 27.
27. Модельная композиция для приготовления водорастворимых литейных моделей: а.с. СССР / Волков А.А., Соснина О.Е., Щуров В.А. и др. – Заявители и правообладатели Пермский моторостроительный завод им. Я.М. Свердлова, Пермский государственный университет имени А.М. Горького – № 532453; заявл. 30.04.1975; опубл. 25.10.1976. Бюл. № 39.
28. Способ получения сульфата калия: а.с. СССР / Волков А.А., Соснина О.Е. – Заявитель и правообладатель Пермский ордена Трудового Красного Знамени государственный университет имени А.М. Горького – № 767028; заявл. 27.06.1978; опубл. 30.09.1980. Бюл. № 36.
29. Способ получения сложного удобрения: а.с. СССР / Волков А.А., Соснина О.Е. – Заявитель и правообладатель Пермский ордена Трудового Красного Знамени государственный университет имени А.М. Горького – № 842086; заявл. 27.06.1978; опубл. 30.06.1981. Бюл. № 24.
30. Способ получения нитрата триэтиламмония: а.с. СССР / Волков А.А., Соснина О.Е., Мазунин С.А. – заявитель и правообладатель Пермский ордена Трудового Красного Знамени государственный университет имени А.М. Горького – № 1086721.
31. Яковлева Т.П. Физико-химические основы экстракционных систем, содержащих диантипирилметан: дис. ... канд. хим. н.. Пермь, 1970.
32. Мочалов К.И., Живописцев В.П., Петров Б.И. и др. Равновесие двух жидких фаз в системе хлороформ – бензол – дигидроданид диантипирилметана // Журнал органической химии 1967. Т. 42, №8. С. 25–28.
33. Яковлева Т.П., Мочалов К.И., Стрелков В.В. Явления расслаивания в экстракционных системах, содержащих диантипирилметан. V. Фазовые равновесия в четверной системе хлороформ – бензол – дигидроданид и гексароданостаннат диантипирилметана // Журнал органической химии. 1977. Т. 47, № 2. С. 262–268.
34. Мазунин С.А. Физико-химические основы процессы получения фосфатов аммония из

- хлорида аммония содового производства: дис. ... канд. хим. наук. Пермь, 1990.
35. Мазунин С.А. Растворимость в системе  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$  //  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  -  $\text{H}_2\text{O}$ : дис. ... док. хим. наук. Пермь, 2000.
36. Зубарев М.П. Фазовое равновесие в системе  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$  //  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  -  $\text{H}_2\text{O}$ : дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург, 2000.
37. Васянин А.Н. Моделирование фазовых равновесий в системе М, N, P // X, Y -  $\text{H}_2\text{O}$ : дис. ... канд. хим. наук. Пермь, 2002.
38. Мазунин С.А., Чечулин В.Л., Заколадкина О.А. О плоскостности линий моновариантных равновесий с учетом параметра плотности раствора // Вестник Пермского университета. Серия: Химия. 2014. №2. С. 106–111.
39. Чечулин В.Л., Мазунин С.А. О плоскостности координат точек моно- и невариантных равновесий в 4-х и более компонентных водно-солевых системах // Известия высших учебных заведений: Химия и химическая технология. 2010. Т. 53, № 3. С. 152–154.
40. Chechulin V.L., Mazunin S.A. Planarity of Mono- and Non-Variant Equilibria as the Colligative Property of Multicomponent Saturated Water Solutions // Russian Journal of General Chemistry. 2012. Vol. 82, № 2. pp. 199–202.
41. Мазунин С. А., Чечулин В.Л. О плоскостности составов невариантных и моновариантных растворов, их показателя преломления в многокомпонентных водно-солевых системах // Известия высших учебных заведений: Химия и химическая технология. 2015. Т. 58, №. 3. С. 42–44.
42. Чечулин В.Л., Мазунин С.А., Моисеенков М.С. Плоскостность линий моновариантного равновесия в водно-солевых системах и ее приложение. Пермь: Перм. гос. нац. исслед. ун-т. 2012. 116 с.
43. Квиткин А.К., Носков М.Н., Мазунин С.А. Исследование фазовых равновесий в четверной водно-солевой системе  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  –  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  –  $\text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  оптимизированным методом сечений // Вестник Казанского технического университета. 2012. № 14. С. 23–27.
44. Eljukov A.V., Mazunin S.A. Degeneracy of the limited series of solid solutions in  $\text{NaCl}$  –  $\text{KCl}$  –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  –  $\text{H}_2\text{O}$  system at  $50^\circ\text{C}$  // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2015. Vol.89, №6. P. 965-970.
44. Кистанова Н.С., Фролова С.И. Комбинированный способ изучения растворимости и определения составов равновесных твердых фаз, насыщающих эвтонические растворы, в системе  $\text{NaCl}$  –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  –  $\text{H}_2\text{O}$  при  $50^\circ\text{C}$  // Журнал физической химии. 2010. Т. 84, № 11. С. 2197–2200.
45. Носков М.Н., Мазунин С.А. Изучение фазовых равновесий в системе  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  –  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  –  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  –  $\text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  оптимизированным методом сечений // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89, № 6. С. 1–7.
46. Носков М.Н., Мазунин С.А. Изучение фазовых равновесий в четверных системах  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  –  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  –  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  –  $\text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  оптимизированным методом сечений // Вест. Казан. тех. ун-та. 2012. № 15. С. 109–114.
47. Способ изучения растворимости в многокомпонентных водно-солевых системах: пат. Рос. Федерация; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Пермский государственный университет» – № 2416790; заявл. 18.02.2010; опубл. 20.04.2011.
48. Способ определения составов невариантных равновесных фаз многокомпонентных водно-солевых систем: пат. Рос. Федерация; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Пермский государственный университет» – № 2421721; заявл. 18.02.2010; опубл. 20.06.2011.
49. Кудряшова О.С. Изогидрические процессы в водно-солевых системах: дис. ... докт. хим. наук. Пермь, 1998.
50. Кудряшова О.С. Круговые изогидрические процессы получения водорастворимых солей калия. Пермь: Перм. ун-т, 2013. 120 с.
51. Kudryashova O.S., Filippova L.P., Kudryashov

- S.F. et al.* System  $K^+$ ,  $NH_4^+$  //  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$  –  $H_2O$  // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 1996. Vol. 41. № 9. P. 1474–1488.
52. *Vasyanin A.N., Kudryashova O.S., Kudryashov S.F. et al.* Solubility in the System  $Na_2Cr_2O_7 + 2NH_4Cl \rightleftharpoons (NH_4)_2Cr_2O_7 + 2NaCl - H_2O$  // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2006. Vol. 51, № 1. P. 131–142.
53. *Kudryashova O.S., Kudryashov S.F., Malinina L.N.* Solubility in the  $NaCl - NH_4Cl - KCl - H_2O$  System // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2009. Vol. 54, № 10. P. 1664–1668.
54. *Kudryashov S.F., Kudryashova O.S., Filippova L.P.* Solubility in the  $Na_2Cr_2O_7 - (NH_4)_2Cr_2O_7 - K_2Cr_2O_7 - H_2O$  System // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2010. Vol. 55, № 4. P. 594–601.
55. *Kudryashova O.S., Kataev A.V., Malinina L.N.* Solubility in the  $NaNO_3 - NH_4NO_3 - KNO_3 - H_2O$  System // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2015. Vol. 60, № 3. P. 355–361.
56. *Kudryashova O.S., Kistanova N.S.* The Effect of Accompanying Ions on Crystallization of Solid Solutions Based on Potassium and Ammonium Chlorides // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2015. Vol. 60, № 4. P. 449–453.
57. *Матвеева К.Р.* Фазовые равновесия и конверсия солей в системах, содержащих нитраты и хлориды калия, кальция и магния: дис. ... канд. хим. н. Пермь, 2010.
58. *Matveeva K.R., Kudryashova O.S.* Solubility in the  $2KNO_3 + MgCl_2 \leftrightarrow 2KCl + Mg(NO_3)_2 - H_2O$  system // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2009. Vol. 54, № 12. P. 1998–2001.
59. *Matveeva K.R., Kudryashova O.S.* Solubility in the  $CaCl_2 + Mg(NO_3)_2 \leftrightarrow Ca(NO_3)_2 + MgCl_2 - H_2O$  system // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2009. Vol. 54, № 7. P. 1139–1143.
60. *Способ* получения нитрата калия и хлорида магния из хлорида калия и нитрата магния: пат. Рос. Федерация / Кудряшова О.С., Матвеева К.Р., Иваницкий А.И. и др.; заявитель и патентообладатель ЗАО «Завод «Бинит» – № 2393117; заявл. 22.12.2008; опубл. 27.06.2010.
61. *Способ* получения хлорида магния и нитрата кальция в замкнутом цикле: пат. Рос. Федерация / Кудряшова О.С., Матвеева К.Р., Иваницкий А.И. и др.; заявитель и патентообладатель ЗАО «Завод «Бинит» – № 2393118; заявл. 22.12.2008; опубл. 27.06.2010.
62. *Крутихин Е.В., Кудряшова О.С., Белозерова Т.С.* Компьютерная программа. Расчет математических моделей поверхностных свойств для 3- и 4-х компонентных систем Optimum. Св-во об отраслевой регистрации № 8421 от 30.05.07 г. Св-во о гос. регистрации № 50200701160 от 01.06.07 г.
63. *Krutikhin E.V., Kudryashova O.S.* A new method for liquid purifying composition development // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2009. Vol. 43, № 5. P. 758–763.
64. *Крутихин Е.В.* Физико-химические основы создания жидких очищающих средств: дис. ... канд. хим. наук. Пермь, 2009.
65. *Головкина А.В.* Фазовые и экстракционные равновесия в системах синтаמיד-5 – высаливатель – вода: дис. ... канд. хим. н. Пермь, 2011.
66. *Останина Н.Н.* Фазовые и экстракционные равновесия в системах вода – оксифос Б – высаливатель: дис. ... канд. хим. н. Саратов, 2013.
67. *Экстрагент* для выделения ионов металлов из водных растворов: пат. Рос. Федерация / Леснов А.Е., Кудряшова О.С., Денисова С.А. и др.; заявители и патентообладатели ФГБУН «Институт технической химии УрО РАН», ГОУ ВПО «Пермский государственный университет» – № 2333028; заявл. 12.03.2007; опубл. 10.09.2008.
68. *Способ* экстракционного выделения ионов кобальта из водных растворов: пат. Рос. Федерация / Леснов А.Е., Кудряшова О.С., Денисова С.А. и др.; заявители и патентообладатели ФГБУН «Институт технической химии УрО РАН», ГОУ ВПО «Пермский государственный университет» – № 2333113; заявл.

12.03.2007; опубл. 20.10.2008.

69. *Экстракционная система для выделения ионов циркония их водных растворов*: пат. Рос. Федерация / Леснов А.Е., Кудряшова О.С., Денисова С.А. и др.; заявители и патентообладатели ФГБУН «Институт технической химии УрО РАН», ГОУ ВПО «Пермский государственный университет» – № 2350671; заявл. 06.08.2007; опубл. 27.03.2009.
70. *Экстракционная система для извлечения ионов таллия (III) из водных растворов*: пат. Рос. Федерация / Леснов А.Е., Кудряшова О.С., Денисова С.А. и др.; заявители и патентообладатели ФГБУН «Институт технической химии УрО РАН», ГОУ ВПО «Пермский государственный университет» – № 2413563; заявл. 31.11.2009; опубл. 10.03.2011.
71. *Самохвалов И.И.* Физико-химические основы процесса извлечения дипентаэритрита из водно-органических смесей: дис. ... канд. хим. н. Пермь, 2011.
72. *Способ* переработки технического пентаэритрито-формиатного маточного раствора: пат. Рос. Федерация / Самохвалов И.И., Авраменко Э.В., Бибакова Т.А. и др.; Заявитель и патентообладатель ОАО «Метафракс» – № 2440168; заявл. 09.08.2010; опубл. 20.01.2012.
73. *Kotelnikova M.V., Kudryashova O.S.* Solubility in the Neopentylglycol – Sodium Formate – Methanol – Water System // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2006. Vol. 80, № 11. P. 1780–1785.
74. *Котельникова М.В.* Физико-химические основы процессов извлечения неопентилгликоля из водно-органических смесей: дис. ... канд. хим. н. Пермь, 2010.
75. *Способ* разделения многоатомных спиртов, например, неопентилгликоля и формиата натрия: пат. Рос. Федерация / Котельникова М.В., Кудряшова О.С., Кудрявцев П.Г.; заявитель и патентообладатель ООО НПП «ТРИВЕКТР» – № 2340590; заявл. 01.03.2007; опубл. 10.12.2008.

## References

1. Trifonov, N.A. (1931), "Conductivity, surface tension, internal friction and fusibility of some double systems", *Izv. Biologicheskogo nauchn.-issl. in-ta i biol. stancii pri Permskom gos. un-te*, Vol. 7, no. 7-8, pp. 343-400.
2. Merclin, R.V. (1936), "Department of Inorganic Chemistry", *Uchenye zapiski Permskogo gos. un-ta*, no. (yubilejnyj, vneocherednoj), pp. 55-58.
3. Merclin, R.V. (1937), "About methods of conodes locating for equilibrium with liquid phases", *Izv. Biologicheskogo nauchn.-issl. in-ta i biol. stancii pri Permskom gos. un-te*, Vol. 11, no. 1-2, pp. 1-16.
4. Merclin, R.V. (1937), "About singular elements of a stratifying surface of ternary systems", *Izvestiya AN SSSR. Seriya him.*, no 6, pp. 1407-1415.
5. Merclin, R.V. (1939), "The sections method application to the equilibrium definition of solid phases composition in ternary systems", *Uchenye zapiski Permskogo gos. un-ta.*, Vol. 3, no. 4, pp. 37-46.
6. Merclin, R.V. and Krupatkin I.L. (1940), "The sections method application to the equilibrium definition in ternary systems with solid phases", *Russian Journal of General Chemistry*, Vol. 10, no. 22, pp. 1999-2004.
7. Nikurashina, N.I. and Merclin, R.V. (1969), *Metod sechenij. Prilozhenie ego k izucheniyu mnogofaznogo so-stoyaniya mnogokomponentnyh system* [Method of Sections. Application to Multiphase State of Multicomponent Systems], Saratovsk. un-t, Saratov, Russia.
8. Merclin, R.V. (1938), "About three liquid phases equilibrium in ternary systems", *Russian Journal of General Chemistry*, Vol. 8, no. 17, pp. 1742-1755.
9. Merclin, R.V. (1949), "About crystallization of ternary systems with two biphasic stratification areas", *Izv. sektora fiz.-him. analiza AN SSSR*, Vol. 18, pp. 33-59.
10. Merclin, R.V. (1939), "Stratification as a method

- of multicomponent systems physicochemical analysis", D.Sc.Thesis, Perm, Russia.
11. Volkov, A.A (1950), "Maximum solid substances solubility in the double solvent mixers", Ph.D.Thesis, Molotov, Russia.
  12. Mochalov, K.I. (1950), "Revisiting the ternary systems salting out", Ph.D.Thesis, Perm, Russia.
  13. Sheveleva, A.D. (1956), "The equilibrium phases investigation in potassium sulfate – ammonium dichromate – water quaternary mutual system", Ph.D.Thesis, Molotov, Russia.
  14. Kudryashov, S.F. (1965), "Solubility in the potassium chloride – ammonium dichromate – water quaternary mutual system", Ph.D.Thesis, Perm, Russia.
  15. Frolova, S.I. (1974), "Mutual exchange reactions investigation in the  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$  /  $CrO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$  -  $H_2O$  system taking into account intermediate salts", Ph.D.Thesis, Perm, Russia.
  16. Kudryashova, O.S. (1988), "Physicochemical basis of cyclic process in  $K^+$ ,  $Na^+$  /  $Cl^-$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$  -  $H_2O$  system", Ph.D.Thesis, Sverdlovsk, Russia.
  17. Zhuravlev, E.F. and Sheveleva, A.D. (1960), "Solubility investigation in the water salt systems by grapho-analytical sections method", *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 5, no. 11, pp. 2630-2637.
  18. Krupatkin, I.L. (1964), "Characteristics of equilibrium between liquid phases", D.Sc.Thesis, Ivanovo, Russia.
  19. Krupatkin, I.L. (1959), "Research the special cases of liquids stratifying", *Russian Journal of General Chemistry*, Vol. 29, no. 11, pp. 3523-3531.
  20. Zhuravlev, E.F. (1961), "Revisited research the special cases of liquids stratifying", *Russian Journal of General Chemistry*, Vol. 31, no. 4, pp. 1404-1408.
  21. Frensis, A.W. (1963), *Liquid-liquid equilibriums*, Interscience publishers a division of John Wiley&sons, New York-London.
  22. Zhuravlev, E.F. (1963), Biphasic liquid condition in ternary systems, D.Sc.Thesis, Kazan', Russia.
  23. Volkov A.A., Sosnina O.E. (1970), *Sposob polucheniya fosfatov ammoniya* [Method for the production of ammonium phosphates], SSSR, a.s. 306109.
  24. Volkov, A.A., Sosnina, O.E., Shchurov V.A. i dr. (19...), *Sposob prigotovleniya model'noj massy na osnove mocheviny* [Method of preparation of investment compound on the basis of urea], SU, a.s. 466065.
  25. Volkov, A.A., Sosnina, O.E., Shchurov, V.A. i dr. (19...), *Model'nyj sostav na osnove mocheviny* [Investment compound on the basis of urea], SU, a.s. 505496.
  26. Volkov, A.A., Sosnina, O.E., Shchurov, V.A. i dr. (19...), *Sposob prigotovleniya model'noj massy na osnove mocheviny* [Method of preparation of investment compound on the basis of urea], SU, a.s. 516036.
  27. Volkov, A.A., Sosnina, O.E., Shchurov, V.A. i dr. (19...), *Model'naya kompozitsiya dlya prigotovleniya vodorastvorimyh litejnyh modelej* [Investment compound for preparation of water-soluble foundry models], SU, a.s. 532453.
  28. Volkov, A.A. and Sosnina, O.E. (19...), *Sposob polucheniya sulfata kaliya* [Method for the production of potassium sulfate], SU, a.s. 767028.
  29. Volkov, A.A. and Sosnina, O.E. (19...), *Sposob polucheniya slozhnogo udobreniya* [Method for the production of complex fertilizer], SU, a.s. 842086.
  30. Volkov, A.A., Sosnina, O.E., Mazunin, S.A. (1983), *Sposob polucheniya nitrata triethylammoniya* [Method for the production of triethylammonium nitrate], SU, a.s. 1086721.
  31. Yakovleva, T.P. (1970), "Physicochemical basis of extraction systems, containing diantipyryl methane", Ph.D.Thesis, Perm, Russia.
  32. Mochalov, K.I., Zhivopishev, V.P., Petrov, B.I., Yakovleva T.P. (1967), "Biphasic equilibrium in chloroform – benzene – diantipyryl methane dirhodanate system", *Russian Journal of Organic Chemistry*, Vol. 42, no. 8, pp. 25-28.
  33. Yakovleva, T.P., Mochalov, K.I., Strelkov, V.V. (1977), "The stratifying phenomena in extraction

- systems containing diantipyrylmethane. V. Phase equilibrium in fourfold system chloroform – benzene – diantipyrylmethane dirhodanate and hexarhodanostannate", *Russian Journal of Organic Chemistry*, Vol. 47, no. 2, pp. 262-268.
34. Mazunin, S.A. (1990), "Physicochemical basis of the ammonium phosphates production processes from ammonium chloride of soda production", Ph.D.Thesis, Perm, Russia.
35. Mazunin, S.A. (2000), "Solubility in  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$  //  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  –  $\text{H}_2\text{O}$  system", D.Sc.Thesis, Perm, Russia..
36. Zubarev, M.P. (2000), "Phase equilibrium in  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$  //  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  –  $\text{H}_2\text{O}$  system", Ph.D.Thesis, Yekaterinburg, Russia.
37. Vasyanin, A.N. (2002), "Phase equilibrium modelling in M, N, P // X, Y –  $\text{H}_2\text{O}$  system", Ph.D.Thesis, Perm, Russia.
38. Mazunin, S.A., Chechulin, V.L., Zakolodkina, O.A (2014), "Planarity of monovariant lines in view of solution density parameter", *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya: Himiy*, no. 2, pp. 106-111.
39. Chechulin, V.L., Mazunin, S.A. (2010), "Planarity of points coordinates of mono- and nonvariant equilibrium in 4 and more component water-salt systems", *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij: Himiya i himicheskaya tekhnologiya*, Vol. 53, no. 3, pp. 152-154.
40. Chechulin, V.L., Mazunin, S.A. (2012), "Planarity of Mono- and Non-Variant Equilibria as the Colligative Property of Multicomponent Saturated Water Solutions", *Russian Journal of General Chemistry*, Vol. 82, no. 2, pp. 199-202.
41. Mazunin, S. A., Chechulin, V.L. (2015), "Planarity of nonvariant and monovariant solutions, their refractive index in the polycomponent systems", *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij: Himiya i himicheskaya tekhnologiya*, Vol. 58, no. 3, pp. 42-44.
42. Chechulin, V.L., Mazunin, S.A., Moiseenkov, M.S. (2012), *Ploskostnost' linij monovariantnogo ravnovesiya v vodno-solevyh sistemah i eyo prilozhenie* [Planarity of monovariant lines in the water-soluble systems and its application], Perm. gos. nac. issled. un-t, Perm.
43. Kvitkin, A.K., Noskov, M.N., Mazunin, S.A. (2012), "Phase equilibrium investigation in the quaternary water-salt  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  –  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  –  $\text{H}_2\text{O}$  system at 25°C by optimized method of sections", *Vest. Kazan. tekhn. un-ta*, no. 14, pp. 23-27.
44. Elsukov, A.V., Mazunin, S.A. (2015), "Degeneracy of the limited series of solid solutions in  $\text{NaCl}$  –  $\text{KCl}$  –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  –  $\text{H}_2\text{O}$  system at 50°C", *Russian Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 89, no. 6, pp. 965-970.
45. Kistanova, N.S., Frolova, S.I. (2010), "A combined method for investigating solubility and determining the composition of equilibrium solid phases saturating eutonic solutions in a  $\text{NaCl}$  –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  –  $\text{H}_2\text{O}$  system at 50°C", *Russian Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 84, no. 11, pp. 2197-2200.
46. Noskov, M.N., Mazunin, S.A. (2015), "Phase equilibrium investigation in the  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  –  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  –  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  –  $\text{H}_2\text{O}$  system at 25°C by optimized method of sections", *Russian Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 89, no. 6, pp. 971-977.
47. Noskov, M.N., Mazunin, S.A. (2012), "Phase equilibrium investigation in the quaternary  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  –  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  –  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  –  $\text{H}_2\text{O}$  systems at 25°C by optimized method of sections", *Vest. Kazan. tekhn. un-ta*, no. 15, pp. 109-114.
48. Mazunin, S.A., Frolova, S.I., Kistanova, N.S. (20...), *Sposob opredeleniya sostavov nonvariantnyh ravnovesnyh faz mnogokomponentnyh vodno-solevyh system* [Determination method of nonvariant equilibrium phases structures in polycomponent water-salt systems], RU, Pat. 2416790.
49. Mazunin, S.A., Frolova, S.I., Kistanova, N.S., (20...), *Sposob opredeleniya sostavov nonvariantnyh ravnovesnyh faz mnogokomponentnyh vodno-solevyh system* [Determination method of nonvariant equilibrium phases structures in poly-

- component water-salt systems], RU, Pat. 2421721.
50. Kudryashova, O.S. (1998), "Isohydric processes in the water-salt systems", D.Sc.Thesis, Perm, Russia.
51. Kudryashova, O.S. (2013), *Krugovye izogidricheskie processy polucheniya vodorastvorimyh solej kaliya* [Circular isohydric processes of water-soluble potassium salts production], Perm. un-t, Perm, Russia.
52. Kudryashova, O.S., Filippova, L.P., Kudryashov, S.F. at all. (1996), "System  $K^+$ ,  $NH_4^+$  //  $NO_3^-$ ,  $Cl^- - H_2O$ ", *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 41, no. 9, pp. 1474-1488.
53. Vasyanin, A.N., Kudryashova, O.S., Kudryashov, S.F. at all. (2006), "Solubility in the System  $Na_2Cr_2O_7 + 2NH_4Cl \rightleftharpoons (NH_4)_2Cr_2O_7 + 2NaCl - H_2O$ ", *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 51, no. 1, pp. 131-142.
54. Kudryashova, O.S., Kudryashov, S.F., Malinina, L.N. (2009), "Solubility in the  $NaCl - NH_4Cl - KCl - H_2O$  System", *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 54, no. 10, pp. 1664-1668.
55. Kudryashov, S.F., Kudryashova, O.S., Filippova, L.P. (2010), "Solubility in the  $Na_2Cr_2O_7 - (NH_4)_2Cr_2O_7 - K_2Cr_2O_7 - H_2O$  System", *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 55, no. 4, pp. 594-601.
56. Kudryashova, O.S., Kataev, A.V., Malinina, L.N. (2015), "Solubility in the  $NaNO_3 - NH_4NO_3 - KNO_3 - H_2O$  System", *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 60, no. 3, pp. 355-361.
57. Kudryashova, O.S., Kistanova, N.S. (2015), "The Effect of Accompanying Ions on Crystallization of Solid Solutions Based on Potassium and Ammonium Chlorides", *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 60, no. 4, pp. 449-453.
58. Matveeva, K.R. (2010), "Phase equilibrium and salts conversion in the systems, containing potassium, calcium and magnesium nitrates and chlorides", Ph.D.Thesis, Perm, Russia.
59. Matveeva, K.R., Kudryashova, O.S. (2009), "Solubility in the  $2KNO_3 + MgCl_2 \leftrightarrow 2KCl + Mg(NO_3)_2 - H_2O$  system", *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 54, no. 12, pp. 1998-2001.
60. Matveeva, K.R., Kudryashova, O.S. (2009), "Solubility in the  $CaCl_2 + Mg(NO_3)_2 \leftrightarrow Ca(NO_3)_2 + MgCl_2 - H_2O$  system", *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 54, no. 7, pp. 1139-1143.
61. Kudryashova, O.S., Matveeva, K.R., Ivanickij, A.I. at all. (2010), *Sposob polucheniya nitrata kaliya i hlorida magniya iz hlorida kaliya i nitrata magniya* [Production method of potassium nitrate and magnesium chloride from potassium chloride and magnesium nitrate], RU, Pat. 2393117.
62. Kudryashova O.S., Matveeva K.R., Ivanickij A.I. i dr. (2010), *Sposob polucheniya hlorida magniya i nitrata kal'ciya v zamknutom cikle* [Production method of magnesium chloride and potassium nitrate in the closed circuit], RU, Pat. 2393118.
63. Krutihin, E.V., Kudryashova, O.S., Belozerova, T.S. (2007), *Komp'yuternaya programma. Raschet matematicheskih modelej poverhnostnyh svoystv dlya 3-h i 4-h komponentnyh sistem Optimum. Sv-vo ob otraslevoj registracii № 8421 ot 30.05.07., Sv-vo o gos. registracii № 50200701160 ot 01.06.07.*
64. Krutikhin, E.V., Kudryashova, O.S. (2009), A new method for liquid purifying composition development, *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, Vol. 43, no. 5, pp. 758-763.
65. Krutihin, E.V. (2009), "Physicochemical basis of liquid purifying composition development", Ph.D.Thesis, Perm, Russia.
66. Golovkina, A.V. (2011), "Phase and extraction equilibrium in syntamid-5 – salting out agent – water systems", Ph.D.Thesis, Perm, Russia.
67. Ostanina, N.N. (2013), "Phase and extraction equilibrium in water – oxyphos B – salting out agent systems", Ph.D.Thesis, Saratov, Russia.
68. Lesnov, A.E., Kudryashova, O.S., Denisova, S.A. i dr. (2008), *Ehkstragent dlya vydeleniya ionov me-tallov iz vodnyh rastvorov* [Extragent for metallic ions separation from water solutions], RU, Pat. № 2333028.
69. Kudryashova, O.S., Denisova, S.A., Lesnov, A.E.

- i dr., (2008), *Sposob ehkstrakcionnogo vydeleniya ionov kobal'ta iz vodnyh rastvorov* [Extraction method of cobalt ions separation from water solutions], RU, Pat. № 2336113.
70. Lesnov, A.E., Kudryashova, O.S., Denisova, S.A. i dr., (2009), *Ehkstrakcionnaya sistema dlya vydele-niya ionov cirkoniya ih vodnyh rastvorov* [Extraction system for zirconium ions separation from water solutions], RU, Pat. № 2350671.
71. Lesnov, A.E., Kudryashova, O.S., Denisova, S.A. i dr., (2011), *Ehkstrakcionnaya sistema dlya izvleche-niya ionov talliya (III) iz vodnyh rastvorov* [Extraction system for thallium (III) ions separation from water solutions], RU, Pat. № 2413563.
72. Samohvalov, I.I. (2011), "Physicochemical basis of dipentaerythritol separation process from water-organic mixtures", Ph.D.Thesis, Perm, Russia.
73. Samohvalov, I.I., Avramenko, Eh.V., Bibakova, T.A. i dr. (2010), *Sposob pererabotki tekhnicheskogo pentaehritrito-formiatnogo matochnogo rastvora* [Method of industrial pentaerythritol-formate mother liquor Processing], RU, Pat. № 2440168.
74. Kotelnikova, M.V., Kudryashova, O.S. (2006), "Solubility in the Neopentylglycol – Sodium Formate – Methanol – Water System", *Russian Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 80, no. 11, pp. 1780-1785.
75. Kotel'nikova, M.V. (2010), "Physicochemical basis of neopentylglycol separation process from water-organic mixtures", Ph.D.Thesis, Perm, Russia.
76. Kotel'nikova, M.V., Kudryashova, O.S., Kudryavcev, P.G. (2007), *Sposob razdeleniya mnogoatomnyh spirtov, naprimer, neopentilglikolya i formiata natriya* [Polyatomic alcohols separation process, for example, neopentylglycol and sodium formate], RU, Pat. № 2340590.

Поступила в редакцию 03.06.2016

#### Об авторах

Кудряшова Ольга Станиславовна  
доктор химических наук, профессор  
Естественнонаучный институт  
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»  
614990, г. Пермь, ул. Генкеля, 4  
oskudr@psu.ru

Мазунин Сергей Александрович  
доктор химических наук, профессор  
кафедра неорганической химии  
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15  
smazunin@psu.ru

#### About authors

Kudryashova Olga Stanislavovna  
Doctor of Chemistry, Professor  
Natural Sciences Institute  
Perm State University  
614990, Perm, Genkelya st., 4  
oskudr@psu.ru

Mazunin Sergey Aleksandrovich  
Doctor of Chemistry, Professor  
Department of Inorganic Chemistry  
Perm State University  
614990, Perm, Bukireva st., 15  
smazunin@psu.ru

#### Информация для цитирования

Кудряшова О.С., Мазунин С.А. Пермская научная школа профессора Р.В. Мерцлина // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2016. Вып. 2(22). С. 17–40.

Kudryashova O.S., Mazunin S.A. *Permskaya nauchnaya shkola professora R.V. Mertslina* [Perm School of Thought of R.V. Mertslin] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» – Bulletin of Perm University. Chemistry. 2016. № 2(22). P. 17–40 (In Russ.)