



Научная статья

УДК 544.344.016+536.445:544.344.013-16-14+66.061

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-159-168>

Экстрактивная кристаллизация солей в тройных системах нитрат натрия (калия, цезия) – вода – триэтиламин



В. В. Данилина , Д. И. Чернов, Д. Г. Черкасов, К. К. Ильин

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского,
Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Данилина Вероника Владимировна, ассистент кафедры общей и неорганической химии Института химии,
danilinaa-3@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6385-2428>

Чернов Дмитрий Игоревич, студент 3-го курса Института химии, di00chernoff@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6551-2451>

Черкасов Дмитрий Геннадиевич, доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, dgcherkasov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6862-1917>

Ильин Константин Кузьмич, доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии, ilinkk@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8359-8874>

Аннотация. Проведен сравнительный анализ результатов политермического исследования трехкомпонентных систем нитрат натрия (калия, цезия) – вода – триэтиламин для оценки эффективности применения триэтиламина в экстрактивной кристаллизации нитратов щелочных металлов из водно-солевых растворов, содержащих 43.0, 44.0, 45.0, 46.0 и 47.0 мас.% нитрата натрия в интервале 10.0–25.0° С, 20.0, 21.0 и 22.0 мас. % нитрата калия и 18.0, 19.0, 20.0 и 21.0 мас.% нитрата цезия в интервале 20.0–25.0° С. Найдены зависимости выхода данных солей от количества введенного триэтиламина и температуры. Установлено, что максимальный выход нитрата натрия (79.4%) наблюдается для водного раствора с 47 мас.% соли при введении 90 мас. % триэтиламина и 25.0° С. Максимальный выход в системах нитрат калия (цезия) – вода – триэтиламин был равен 68.9% (22 мас.% раствор нитрата калия) и 66.2% (21 мас.% раствор нитрата цезия) при 20.0° С и содержании 90 мас.% амина.

Ключевые слова: растворимость, получение солей, высаливание, фазовые равновесия, равновесие жидкость – жидкость, монокристаллическое равновесие, нитраты щелочных металлов

Для цитирования: Данилина В. В., Чернов Д. И., Черкасов Д. Г., Ильин К. К. Экстрактивная кристаллизация солей в тройных системах нитрат натрия (калия, цезия) – вода – триэтиламин // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 2. С. 159–168. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-159-168>

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

Article

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-159-168>

Extractive crystallization of salts in the ternary systems sodium (potassium, cesium) nitrate – water – triethylamine

V. V. Danilina , D. I. Chernov, D. G. Cherkasov, K. K. Il'in

Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Veronika V. Danilina, danilinaa-3@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6385-2428>

Dmitry I. Chernov, di00chernoff@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6551-2451>

Dmitry G. Cherkasov, dgcherkasov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6862-1917>

Konstantin K. Il'in, ilinkk@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8359-8874>

Abstract. A comparative analysis of the results of our polythermal study of the ternary systems sodium (potassium, cesium) nitrate – water – triethylamine has been carried out to estimate the efficiency of the use of triethylamine in the extractive crystallization of alkali metal nitrates from water–salt solutions containing 43.0, 44.0, 45.0, 46.0, and 47.0 wt. % sodium nitrate in the range of 10.0–25.0°С, 20.0, 21.0, and 22.0 wt.% potassium nitrate and 18.0, 19.0, 20.0 and 21.0 wt. % cesium nitrate in the range of 20.0–25.0°С. The dependences of the yield of these salts on the amount of triethylamine added and temperature have been found. It has been established that the maximum yield of sodium nitrate (79.4%) is observed for the aqueous solution with 47 wt.% salt upon the introduction of



90 wt.% triethylamine at 25.0° C. The maximum yield in the systems potassium (cesium) nitrate – water – triethylamine was 68.9% (22 wt. % potassium nitrate solution) and 66.2% (21 wt. % cesium nitrate solution) at 20.0° C and 90 wt. % amine content.

Keywords: solubility, salt production, salting out, phase equilibria, liquid-liquid equilibrium, monotectic equilibrium, alkali metal nitrates

For citation: Danilina V. V., Chernov D. I., Cherkasov D. G., Il'in K. K. Extractive crystallization of salts in the ternary systems sodium (potassium, cesium) nitrate – water – triethylamine. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 2, pp. 159–168. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-159-168>

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

Среди нитратов щелочных металлов наибольшее практическое значение и самую широкую область применения имеет нитрат натрия. Он представляет собой бесцветные прозрачные кристаллы, имеющие плотность 2.26 г/см³, с температурой плавления 306.6° C [1]. Эта соль является распространенным удобрением для кислых почв, входит в состав взрывчатых веществ разного типа, используется в пиротехнике и для производства ракетного топлива. Кроме того, нитрат натрия находит широкое применение в пищевой и стекольной промышленности, а также как компонент закалочных ванн в металлообрабатывающем производстве.

Нитрат калия представляет собой бесцветные кристаллы с плотностью 2.11 г/см³ и температурой плавления 334° C [1]. Эту соль используют в производстве дымных порохов, в пиротехнике, в пищевой и стекольной промышленности, а также как удобрение. Нитрат калия, по сравнению с нитратом натрия, обладает более ценными агрохимическими свойствами и имеет меньшую гигроскопичность [2]. Нитрат цезия используется в качестве рабочего тела в магнито-гидродинамических генераторах, а также входит в состав некоторых люминофоров [1].

К современным промышленным способам получения нитрата натрия относятся: абсорбция оксидов азота раствором Na₂CO₃, обменное разложение других нитратов, а также катионный обмен. Нитраты ряда щелочных металлов в промышленности получают взаимодействием их хлоридов с азотной кислотой [2, 3]. Нитрат натрия среди всех нитратов щелочных металлов обладает самым маленьким температурным коэффициентом растворимости и высокой растворимостью в воде даже при относительно низких температурах. Поэтому данную соль затруднительно получить традиционным методом упаривания её водных растворов.

Одним из перспективных способов получения солей, в частности нитратов щелочных металлов, является метод экстрактивной кристаллизации из водных растворов под действием органических жидкостей, называемых

антирастворителями. Этот способ является экологически более чистым и экономически выгодным по сравнению с другими методами получения высокорастворимых солей. Суть процесса экстрактивной кристаллизации состоит в том, что в водные растворы солей добавляют органический растворитель, который хорошо растворим в воде при относительно низких температурах, в то время как при повышенных температурах его растворимость в воде должна быть минимальной. Введение органического растворителя, с одной стороны, приводит к резкому уменьшению растворимости соли и большая ее часть выпадает в осадок, а с другой стороны – наблюдается расслаивание раствора на две жидкие фазы [4].

Большинство исследований, касающихся экстрактивной кристаллизации солей, относится к получению кристаллического хлорида натрия из его водных растворов [4–7]. Предложено этим методом получать и другие соли, в частности формиат и сульфат лития [8], сульфаты калия [9], цезия [10] и магния [11]. Обнаружено две работы [12, 13], в которых изучено получение нитратов методом кристаллизации при добавлении в водные растворы алифатических спиртов. В [12] авторы исследовали растворимость и плотность насыщенных растворов нитратов калия и аммония в смесях воды и изопропилового спирта в интервале 25–75° C. Поскольку нитраты калия и аммония практически нерастворимы в спиртах, авторы предложили проводить эффективную кристаллизацию этих солей путем добавления изопропилового спирта с контролируемой скоростью в насыщенный водный раствор соли. Установлено, что выход соли возрастает при увеличении количества добавленного спирта и достигает 68%.

В [13] предложили получать нитрат цезия из водных растворов при введении метилового, этилового, пропилового, изопропилового и трет-бутилового спиртов. Отмечено, что любой из указанных спиртов значительно снижает растворимость нитрата цезия в воде. Авторы отмечают преимущества этой технологии по



сравнению с упариванием, поскольку получают кристаллы с большей степенью чистоты при температурах, близких к стандартной, и с лучшим выходом. В работах [14–16] политермически изучены фазовые равновесия и критические явления в тройных системах нитрат натрия (калия, цезия) – вода – триэтиламин и построены изотермические фазовые диаграммы. Двойная система вода – триэтиламин характеризуется расслаиванием с нижней критической температурой растворения (НКТР). В [14] уточнены координаты нижней критической точки ($t = 18.3^\circ \text{C}$, содержание триэтиламина в критическом растворе 32.10 мас.%). Показано, что эффект высаливания триэтиламина из водных растворов нитратами усиливается с повышением температуры. Растворимость солей значительно снижается в присутствии амина, однако авторы не определяли выход кристаллов нитратов щелочных металлов.

Во многих исследованиях [4, 5, 7, 8], посвященных экстрактивной кристаллизации солей, отмечается преимущество алифатических аминов перед другими антирастворителями, в частности алифатическими спиртами [17]. Причина состоит в низкой растворимости аминов в водных растворах солей, что позволяет относительно просто регенерировать амин и повторно использовать его в технологическом процессе.

Цель нашего исследования – оценка эффективности применения триэтиламина в экстрактивной кристаллизации нитратов щелочных металлов на основе сравнительного анализа полученных ранее [14–16] результатов политермического исследования фазовых диаграмм трехкомпонентных систем нитрат натрия (калия, цезия) – вода – триэтиламин.

Материалы и методы

Используемые в работе вещества подвергали тщательной очистке и идентификации. Бидистиллированную воду получали на аппарате DEM-20 «MERA-POLNA» и идентифицировали по температуре кипения и показателю преломления ($t_{\text{кип}} = 100.0^\circ \text{C}$, $n_D^{20} = 1.3330$). Препарат триэтиламина квалификации «ч» (Вектон, Россия) очищали по методике [18]. Сначала его осушали щелочью (KOH) в течение трех дней, затем фильтрат перегоняли на установке с елочным дефлегматором высотой 0.3 м. Для работы отбирали фракцию с температурой кипения $89.0\text{--}90.0^\circ \text{C}$. Растворитель идентифицировали по температу-

ре кипения ($T_{\text{кип}} = 89.4^\circ \text{C}$) и показателю преломления ($n_D^{20} = 1.4007$). Физико-химические константы в пределах погрешности совпали с литературными данными [1].

Нитрат натрия «ч.д.а.», нитрат калия «х.ч.» и нитрат цезия «х.ч.» (Реахим, Россия, содержание основного вещества для всех солей составляло 99.8 мас.%) сначала растирали в агатовой ступке до мелкодисперсного состояния, затем сушили на воздухе при 120°C и досушивали в вакууме при 100°C над оксидом фосфора (V) до постоянной массы. Отсутствие влаги в высушенной соли контролировали термогравиметрическим анализом.

Для каждой тройной системы методом экстрактивной кристаллизации были получены кристаллические осадки указанных нитратов щелочных металлов из ненасыщенных водных растворов. Для эксперимента были выбраны следующие концентрации водно-солевого раствора и температуры: для нитрата натрия (45 мас. %, 25.0°C), для нитрата калия (22 мас. %, 20.0°C) и для нитрата цезия (21 мас. %, 20.0°C). Для приготовления раствора нужной концентрации взвешивали рассчитанные массы соли и воды на электронных аналитических весах «Невские весы» ВСЛ-60/0.1 А с абсолютной точностью $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ г. В полученные водно-солевые растворы добавляли расчетное количество триэтиламина. Равновесие достигалось перемешиванием смесей трех компонентов в течение 2 ч в закрытых бюксах объемом 50 мл при постоянной температуре. Необходимую температуру поддерживали при помощи термостата Lauda A-100 с погрешностью $\pm 0.1^\circ \text{C}$ и измеряли с той же самой погрешностью калиброванными десятичными ртутными термометрами. Выпавший осадок отфильтровывали, а затем высушивали при 120°C до постоянной массы. По отношению масс выпавшего осадка и исходной соли, взятой для приготовления раствора, определяли выход кристаллов соли в исследуемых системах. Исследования по морфологии полученных кристаллов проводили с помощью цифрового видеомикроскопа высокого разрешения HIROX KH-7700 [19] при максимальном увеличении в 140 раз.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены данные по коэффициенту распределения триэтиламина между жидкими фазами монотектики, полученные в работах [14–16], а также найдены нами графически.



Таблица 1 / Table 1

Зависимость коэффициента распределения K_p триэтиламина между равновесными жидкими фазами монотектики от температуры в тройных системах нитрат натрия (калия, цезия) – вода – триэтиламин
Dependence of the distribution coefficient K_d of triethylamine between equilibrium liquid phases of monotectic on temperature in ternary systems sodium nitrate (potassium, cesium) – water – triethylamine

$t, ^\circ\text{C}$	K_p		
	NaNO_3	KNO_3	CsNO_3
17.0	182.7	91.4	7.4
18.3	183.4	92.6	12.3
20.0	185.0	94.8	18.9
25.0	233.8	96.5	30.5

Во всех системах коэффициент распределения K_p триэтиламина возрастает с повышением температуры, что свидетельствует об усилении эффекта его высаливания из водных растворов нитратом щелочного металла. Очевидно, это связано с разрушением гидратов триэтиламина [20, 21] и значительным увеличением концентрации соли в водной фазе монотектического состояния.

Авторы работ [14–16] установили, что при температурах выше 17.0°C во всех системах органическая фаза монотектики значительно обогащена амином, в то время как в водной фазе его концентрация незначительна. Высокое содержание триэтиламина в органической фазе (90–96 мас.%) способствует проведению процесса экстрактивной кристаллизации с последующей регенерацией амина.

Для оценки эффективности применения триэтиламина в экстрактивной кристаллизации солей в изученных системах проведен расчет массы твердой фазы нитрата натрия, калия и цезия, находящейся в равновесии с двумя жидкими фазами, с использованием правила центра тяжести треугольника [21] в рабочем документе программы «Mathcad 15.0». Для расчета массы выпавшей в осадок соли под действием триэтиламина нами были выбраны водно-солевые растворы, содержащие 43.0, 44.0, 45.0, 46.0 и 47.0 мас.% нитрата натрия в интервале 10.0 – 25.0°C , 20.0, 21.0, 22.0 мас. % нитрата калия и 18.0, 19.0, 20.0, 21.0 мас.% нитрата цезия в интервале 20.0 – 25.0°C . Во всех системах была выявлена общая закономерность: выход соли возрастал с понижением температуры и увеличением количества введенного амина. Установлено, что максимальный выход нитрата натрия (79.4%) наблюдался для водного раство-

ра, содержащего 47 мас.% соли, при введении 90 мас.% амина и 25.0°C . Максимальный выход в системах нитрат калия (цезия) – вода – триэтиламин был равен 68.9% (22 мас.% раствор нитрата калия) и 66.2% (с 21 мас.% раствор нитрата цезия) при 20.0°C и 90 мас.% введенного амина.

Поскольку обнаруженная закономерность распространяется на все водно-солевые растворы, для её визуализации на основе данных табл. 2–4 с использованием программы «Wolfram Mathematica 12.2» были построены зависимости выхода кристаллов указанных солей от содержания введенного амина и температуры для ненасыщенных растворов с 45 мас.% нитрата натрия (рис. 1, а) и с 22 мас.% нитрата калия (см. рис. 1, б), с 21 мас.% нитрата цезия (см. рис. 1, в). Построенные 3D диаграммы подтверждают сделанные выводы относительно условий, при которых наблюдается максимальный выход кристаллов каждой соли.

Для получения микрофотографий кристаллов, выделенных из водно-солевых растворов под действием антирастворителя, использовали цифровой видеомикроскоп высокого разрешения HIROX KH-7700. Твердый нитрат натрия (рис. 2) являлся смесью кубических индивидуальных кристаллов и их агрегатов. Нитрат калия (рис. 3) представлял собой совокупность кристаллов игольчатой и кубической формы. Нитрат цезия выпадал в виде игольчатых кристаллов (рис. 4). Средний размер кристаллов нитрата натрия составлял 100–400 мкм, нитрата калия – 400–700 мкм, нитрата цезия – 700–1000 мкм. В каждой системе наблюдалось уменьшение среднего размера кристаллов соли при увеличении концентрации введенного триэтиламина.



Таблица 2 / Table 2

Зависимость выхода кристаллов нитрата натрия от содержания триэтиламина, введенного в водно-солевые растворы при различных температурах
Dependence of solid sodium nitrate yield on the content of triethylamine introduced in water-salt solutions at different temperatures

$t, ^\circ\text{C}$	Выход кристаллов NaNO_3 (%) в зависимости от концентрации триэтиламина (мас.%) / The yield of NaNO_3 crystals (%) depending on the concentration of triethylamine (wt.%)								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
43 мас.% водный раствор NaNO_3 / 43 wt.% aqueous solution NaNO_3									
10.0	–	0.5	1.5	4.1	7.7	13.2	22.3	40.5	–
15.0	–	–	–	–	0.8	4.6	13.7	31.9	–
18.3	–	–	–	–	–	3.1	5.8	23.8	–
20.0	–	–	–	–	–	–	3.1	21.8	–
25.0	–	–	–	–	–	–	–	9.0	67.8
44 мас.% водный раствор NaNO_3 / 44 wt.% aqueous solution NaNO_3									
10.0	2.1	3.6	5.5	8.0	11.6	16.9	25.8	43.6	–
15.0	–	–	–	0.2	3.4	8.7	17.6	35.4	–
18.3	–	–	–	–	–	1.3	10.0	27.5	–
20.0	–	–	–	–	–	1.8	7.3	25.7	–
25.0	–	–	–	–	–	–	5.7	13.4	70.9
45 мас.% водный раствор NaNO_3 / 45 wt.% aqueous solution NaNO_3									
10.0	6.0	7.4	9.3	11.8	15.3	20.5	29.2	46.6	–
15.0	–	0.4	1.4	3.9	7.4	12.6	21.3	38.7	–
18.3	–	–	–	–	0.3	5.5	14.0	31.1	–
20.0	–	–	–	–	–	2.6	11.5	29.4	–
25.0	–	–	–	–	–	–	1.0	17.7	73.8
46 мас.% водный раствор NaNO_3 / 46 wt.% aqueous solution NaNO_3									
10.0	9.7	11.1	13.0	15.4	18.8	23.9	32.4	49.4	–
15.0	2.2	3.6	5.4	7.8	11.2	16.3	24.8	41.8	–
18.3	–	–	–	1.1	4.4	9.5	17.8	34.6	–
20.0	–	–	–	–	1.4	6.7	15.4	32.9	–
25.0	–	–	–	–	–	–	3.4	21.7	76.7
47 мас.% водный раствор NaNO_3 / 47 wt.% aqueous solution NaNO_3									
10.0	13.3	14.7	16.5	18.9	22.2	27.2	35.5	52.2	–
15.0	6.0	7.4	9.2	11.6	14.9	19.9	28.2	44.8	–
18.3	0.3	1.0	2.8	5.1	8.4	13.3	21.5	37.9	–
20.0	–	–	0.3	2.1	5.5	10.7	19.2	36.3	–
25.0	–	–	–	–	–	1.3	7.6	25.6	79.4



Таблица 3 / Table 3

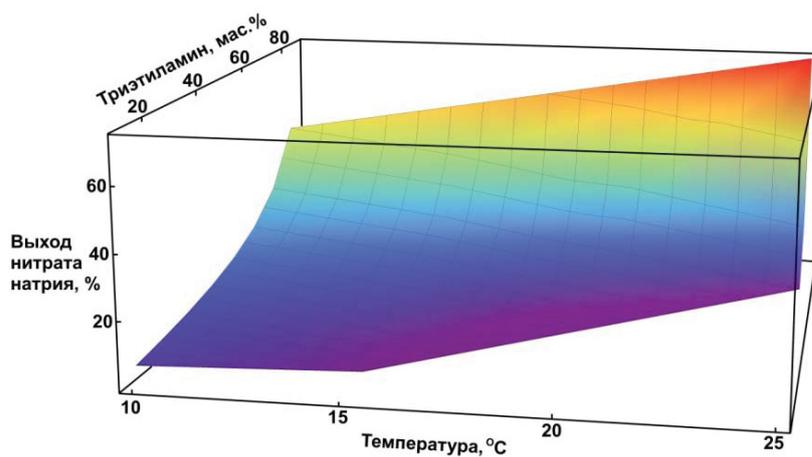
Зависимость выхода кристаллов нитрата калия от содержания триэтиламина, введенного в водно-солевые растворы при различных температурах
Dependence of solid potassium nitrate yield on the content of triethylamine introduced in water-salt solutions at different temperatures

$t, ^\circ\text{C}$	Выход кристаллов KNO_3 (%) в зависимости от концентрации триэтиламина (мас.%) / The yield of KNO_3 crystals (%) depending on the concentration of triethylamine (wt.%)								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
20 мас.% водный раствор KNO_3 / 20 wt.% aqueous solution KNO_3									
20.0	–	–	–	–	–	2.8	9.5	22.9	63.1
25.0	–	–	–	–	–	–	–	–	12.8
21 мас.% водный раствор KNO_3 / 21 wt.% aqueous solution KNO_3									
20.0	–	–	0.5	2.4	4.9	8.8	15.1	27.9	66.2
25.0	–	–	–	–	–	–	–	–	18.6
22 мас.% водный раствор KNO_3 / 22 wt.% aqueous solution KNO_3									
20.0	4.0	5.0	6.3	8.1	10.5	14.1	20.2	32.4	68.9
25.0	–	–	–	–	–	–	–	–	23.8

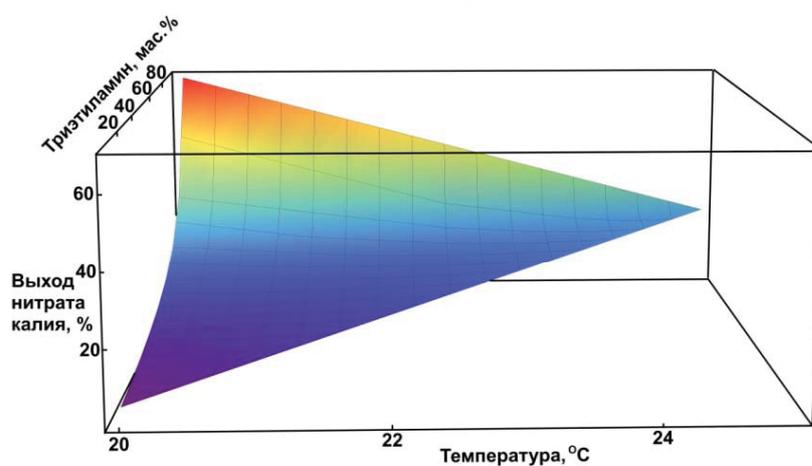
Таблица 4 / Table 4

Зависимость выхода кристаллов нитрата цезия от содержания триэтиламина, введенного в водно-солевые растворы при различных температурах
Dependence of solid cesium nitrate yield on the content of triethylamine introduced in water-salt solutions at different temperatures

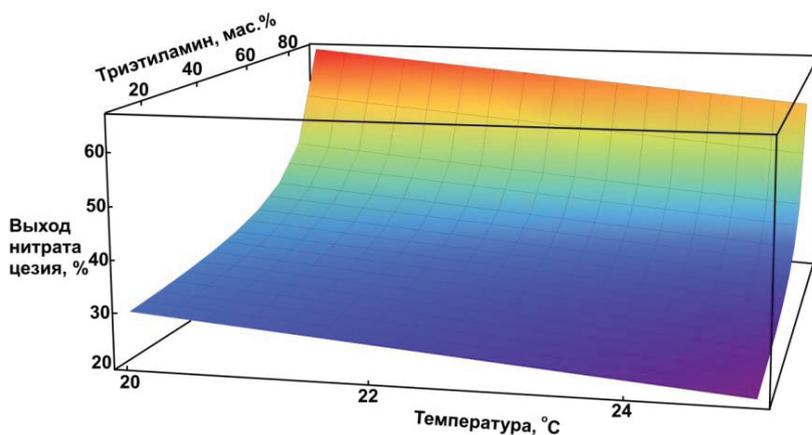
$t, ^\circ\text{C}$	Выход кристаллов CsNO_3 (%) в зависимости от концентрации триэтиламина (мас.%) / The yield of CsNO_3 crystals (%) depending on the concentration of triethylamine (wt. %)								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
18 мас.% водный раствор CsNO_3 / 18 wt.% aqueous solution CsNO_3									
20.0	15.1	15.8	16.6	17.7	19.3	21.7	25.7	33.6	57.5
25.0	3.4	4.1	5.0	6.1	7.7	10.0	14.0	21.9	45.7
19 мас.% водный раствор CsNO_3 / 19 wt.% aqueous solution CsNO_3									
20.0	20.6	21.2	22.0	23.1	24.6	26.8	30.6	38.1	60.7
25.0	9.7	10.3	11.1	12.1	13.6	15.9	19.7	27.2	49.7
20 мас.% водный раствор CsNO_3 / 20 wt.% aqueous solution CsNO_3									
20.0	25.5	26.1	26.8	27.8	29.3	31.4	35.0	42.2	63.6
25.0	15.2	15.8	16.6	17.6	19.1	21.2	24.7	31.9	53.2
21 мас.% водный раствор CsNO_3 / 21 wt.% aqueous solution CsNO_3									
20.0	29.9	30.5	31.2	32.2	33.5	35.6	39.0	45.8	66.2
25.0	20.3	20.9	21.6	22.5	23.9	25.9	29.3	36.1	56.5



a/a



б/б



в/с

Рис. 1. Зависимость выхода кристаллов нитрата натрия (а), нитрата калия (б) и нитрата цезия (в) для ненасыщенных водных растворов от содержания введенного амина и температуры (цвет online)

Fig. 1. Dependence of the yield crystal of sodium nitrate (a), potassium nitrate (b) and cesium nitrate (c) for unsaturated aqueous solutions on the content of the introduced amine and temperature (color online)

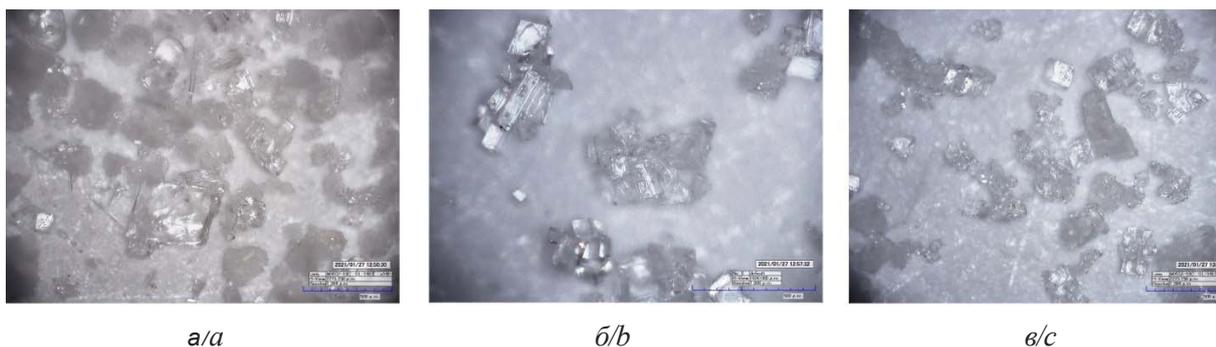


Рис. 2. Микрофотографии кристаллов нитрата натрия, осажденных из водных растворов триэтиламинном; содержание триэтиламина: 80 (а), 85 (б) и 90 (в) мас.% при 25.0° С (увеличение $\times 140$)
Fig. 2. Micrographs of solid sodium nitrate precipitated from aqueous solution by triethylamine; the concentration of triethylamine is 80 (a), 85 (b) and 90 (c) wt. % at a temperature of 25.0° C (increase $\times 140$)

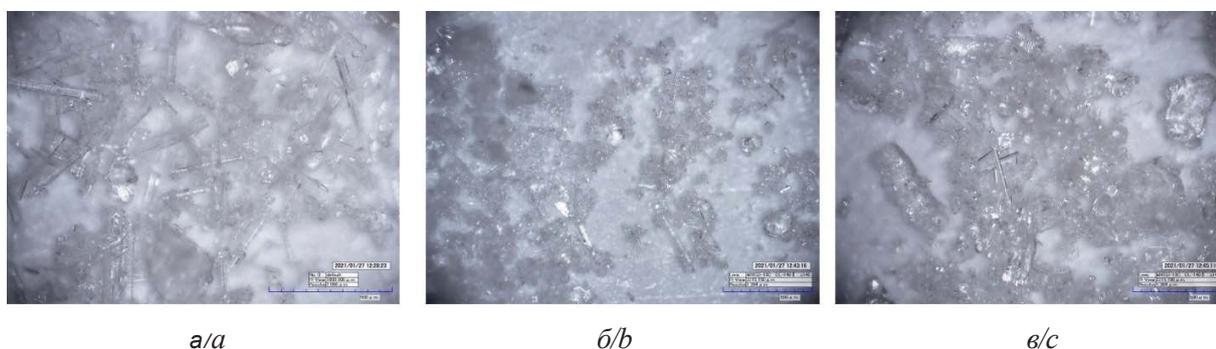


Рис. 3. Микрофотографии кристаллов нитрата калия, осажденных из водных растворов триэтиламинном; содержание триэтиламина: 80 (а), 85 (б) и 90 (в) мас.% при 20.0° С (увеличение $\times 140$)
Fig. 3. Micrographs of solid potassium nitrate precipitated from aqueous solution by triethylamine; the concentration of triethylamine is 80 (a), 85 (b) and 90 (c) wt. % at a temperature of 20.0° C (increase $\times 140$)



Рис. 4. Микрофотографии кристаллов нитрата цезия, осажденных из водных растворов триэтиламинном; содержание триэтиламина: 80 (а), 85 (б) и 90 (в) мас.% при 20.0° С (увеличение $\times 140$)
Fig. 4. Micrographs of solid cesium nitrate precipitated from aqueous solution by triethylamine; the concentration of triethylamine is 80 (a), 85 (b) and 90 (c) wt. % at a temperature of 20.0° C (increase $\times 140$)

Таким образом, триэтиламин проявил себя как хороший антирастворитель для всех изученных нитратов щелочных металлов в рассмотренном температурном интервале. Особенно эффективно он показал себя в отношении нитрата натрия,

который труднее всего получать традиционным упариванием его водных растворов. Установлена возможность варьировать средний размер и форму кристаллов в зависимости от количества антирастворителя, введенного в водно-солевые растворы.



Список литературы

1. Химическая энциклопедия : в 5 т. / гл. ред. И. Л. Кнунянц. М. : Сов. энциклопедия, 1988–1998.
2. Позин М. Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). Ч. II. 4-е изд. испр. Л. : Химия, 1974. 768 с.
3. Плющев В. Е. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. М. : Химия, 1970. 410 с.
4. Weingaertner D. A., Lynn S., Hanson D. N. Extractive Crystallization of Salts from Concentrated Aqueous Solution // *Ind. Eng. Chem.* 1999. Vol. 30, № 3. P. 490–501. <https://doi.org/10.1021/ie00051a009>
5. Zijlema T. G., Geertman R. M., Witkamp G.-J., Rosmalen G. M. van, Graauw J. de. Antisolvent Crystallization as an Alternative to Evaporative Crystallization for the Production of Sodium Chloride // *Ind. Eng. Chem. Des.* 2000. Vol. 39, № 5. P. 1330–1337. <https://doi.org/10.1021/ie990221h>
6. Zijlema T. G., Witkamp G.-J., Rosmalen G. M. Liquid-Liquid and Solid-Liquid Equilibria of 2-Isopropoxyethanol – H₂O – NaCl Mixture // *J. Chem. Eng. Data.* 1999. Vol. 44, № 6. P. 1338–1340. <https://doi.org/10.1021/je9900880>
7. Zijlema T. G. Crystallization of Sodium Chloride with Amines as Antisolvents // *Separation and Purification by Crystallization.* 1997. Ch. 19. P. 230–241. doi: 10.1021/bk-1997-0667.ch019
8. Carton A., Bolado S., Marcos M. Liquid-Liquid Equilibria for Aqueous Solutions of Lithium Sulfate or Lithium Formate and Triethylamine or Diisopropylamine // *J. Chem. Eng. Data.* 2000. Vol. 45, № 2. P. 260–264. <https://doi.org/10.1021/je990235u>
9. Mydlarz J., Jones A., Millan A. Solubility and Density Isotherms for Potassium Sulfate – Water – 2-Propanol // *J. Chem. Eng. Data.* 1989. Vol. 34. P. 124–126. <https://doi.org/10.1021/je00055a033>
10. Hu M., Zhai Q., Jiang Y., Liu Z. Solid-Liquid Phase Equilibria of Some Aliphatic Alcohols + Cesium Sulfate + Water // *J. Chem. Eng. Data.* 2004. Vol. 49, № 4. P. 1070–1073. <https://doi.org/10.1021/je049914h>
11. Zafarani-Moattar M. T., Alireza S. Phase diagrams of Aliphatic Alcohols + Magnesium Sulfate + Water // *J. Chem. Eng. Data.* 1997. Vol. 42, № 6. P. 1241–1243. <https://doi.org/10.1021/je970060t>
12. Thompson A. R., Molstad M. C. Solubility and Density Isotherms potassium and ammonium nitrates in isopropanol solutions // *Ind. Eng. Chem.* 1945. Vol. 37, № 12. P. 1244–1248. <https://doi.org/10.1021/ie50432a031>
13. Hu M., Jin L., Jiang Y., Li S., Zhai Q. Solubility of Cesium Nitrate in Aqueous Alcohol Solutions at (25, 35, and 45)° C // *J. Chem. Eng. Data.* 2005. Vol. 50. № 4. P. 1361–1364. <https://doi.org/10.1021/je050072b>
14. Черкасов Д. Г., Ильин К. К. Политермическое исследование высаливания триэтиламина из водных растворов нитратом натрия // *Журн. прикл. химии.* 2011. Т. 84, № 3. С. 396–402. <https://doi.org/10.1134/S1070427211030098>
15. Черкасов Д. Г., Ильин К. К. Высаливание триэтиламина из водных растворов нитратом калия // *Журн. прикл. химии.* 2011. Т. 84, № 5. С. 768–772. DOI: 10.1134/S1070427211050107
16. Ильин К. К., Черкасов Д. Г. Фазовые равновесия и эффекты высаливания в системе цезий нитрат – триэтиламин – вода при 5–25°C // *Журн. физ. химии.* 2013. Т. 87, № 4. С. 621–625. <https://doi.org/10.7868/S0044453713040110>
17. Pat. U. S. 4.879.042, 1989. Method of Crystallizing Salts from Aqueous Solutions / D. N. Hanson, S. Lynn.
18. Лабораторная техника органической химии / под ред. Б. Кейла. М. : Мир, 1966. 751 с.
19. Ляпин А. HIROX. То, что нужно исследователю // *Производство электроники : технологии, оборудование, материалы.* 2010. № 3. С. 43–49.
20. Николаев А. В., Яковлев И. И. Клатратообразование и физико-химический анализ экстракционных систем. Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1975. 191 с.
21. Белоусов В. П., Панов М. Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л. : Химия, 1983. 264 с.
22. Годнев И. Н., Краснов К. С., Воробьев Н. К. Физическая химия. М. : Высш. шк., 1982. 687 с.

References

1. *Khimicheskaya entsiklopediya: v 5 t.* Pod red. I. L. Knunyants [I. L. Knunyants, ed. Chemical Encyclopedia: in 5 vols.]. Moscow, Sovetskaya entsiklopediya Publ., 1988–1998 (in Russian).
2. Pozin M. E. *Tekhnologiya mineral'nyh solej (udobrenij, pesticidov, promyshlennyh solej, okislov i kislot)* [Technology of mineral salts (fertilizers, pesticides, industrial salts, oxides and acids). Part II, ed. 4th, rev.]. Leningrad, Khimiya Publ., 1974. 768 p (in Russian).
3. Plyushchev V. E. *Himiya i tekhnologiya soedinenij litiya, rubidiya i cезiya* [Chemistry and technology of lithium, rubidium and cesium compounds]. Moscow, Khimiya Publ., 1970. 410 p. (in Russian).
4. Weingaertner D. A., Lynn S., Hanson D. N. Extractive Crystallization of Salts from Concentrated Aqueous Solution. *Ind. Eng. Chem.*, 1999, vol. 30, no. 3, pp. 490–501. <https://doi.org/10.1021/ie00051a009>
5. Zijlema T. G., Geertman R. M., Witkamp G.-J., Rosmalen G. M. van, Graauw J. de. Antisolvent Crystallization as an Alternative to Evaporative Crystallization for the Production of Sodium Chloride. *Ind. Eng. Chem. Des.*, 2000, vol. 39, no. 5, pp. 1330–1337. <https://doi.org/10.1021/ie990221h>
6. Zijlema T. G., Witkamp G.-J., Rosmalen G. M. Liquid-Liquid and Solid-Liquid Equilibria of 2-Isopropoxyethanol – H₂O – NaCl Mixture. *J. Chem. Eng. Data*, 1999, vol. 44, no. 6, pp. 1338–1340. <https://doi.org/10.1021/je9900880>
7. Zijlema T. G. Crystallization of Sodium Chloride with Amines as Antisolvents. *Separation and Purification by Crystallization*, 1997, ch. 19, pp. 230–241. DOI: 10.1021/bk-1997-0667.ch019



8. Carton A., Bolado S., Marcos M. Liquid–Liquid Equilibria for Aqueous Solutions of Lithium Sulfate or Lithium Formate and Triethylamine or Diisopropylamine. *J. Chem. Eng. Data*, 2000, vol. 45, no. 2, pp. 260–264. <https://doi.org/10.1021/je990235u>
9. Mydlarz J., Jones A., Millan A. Solubility and Density Isotherms for Potassium Sulfate – Water – 2-Propanol. *J. Chem. Eng. Data*, 1989, vol. 34, pp. 124–126. <https://doi.org/10.1021/je00055a033>
10. Hu M., Zhai Q., Jiang Y., Liu Z. Solid–Liquid Phase Equilibria of Some Aliphatic Alcohols + Cesium Sulfate + Water. *J. Chem. Eng. Data*, 2004, vol. 49, no. 4, pp. 1070–1073. <https://doi.org/10.1021/je049914h>
11. Zafarani-Moattar M. T., Alireza S. Phase diagrams of Aliphatic Alcohols + Magnesium Sulfate + Water. *J. Chem. Eng. Data*, 1997, vol. 42, no. 6, pp. 1241–1243. <https://doi.org/10.1021/je970060t>
12. Thompson A. R., Molstad M. C. Solubility and Density Isotherms potassium and ammonium nitrates in isopropanol solutions. *Ind. Eng. Chem.*, 1945, vol. 37, no. 12, pp. 1244–1248. <https://doi.org/10.1021/ie50432a031>
13. Hu M., Jin L., Jiang Y., Li S., Zhai Q. Solubility of Cesium Nitrate in Aqueous Alcohol Solutions at (25, 35, and 45) °C. *J. Chem. Eng. Data*, 2005, vol. 50, no. 4, pp. 1361–1364. <https://doi.org/10.1021/je050072b>
14. Cherkasov D. G., Il'in K. K. Polythermal study of the salting-out of triethylamine from aqueous solutions with sodium nitrate. *Russ. J. of Applied Chem.*, 2011, vol. 84, no. 3, pp. 388–394. <https://doi.org/10.1134/S1070427211030098>
15. Cherkasov D. G., Il'in K. K. Salting out of triethylamine from aqueous solutions by potassium nitrate. *Russ. J. of Applied Chem.*, 2011, vol. 84, no. 5, pp. 798–802 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070427211050107
16. Il'in K. K., Cherkasov D. G. Phase equilibria and salting-out effects in a cesium nitrate-triethylamine-water system at 5–25° C. *Rus. J. of Phys. Chem. A*, 2013, vol. 84, no. 4, pp. 598–602 (in Russian).
17. Patent U. S. 4.879.042, 1989. *Method of Crystallizing Salts from Aqueous Solutions*, D. N. Hanson, S. Lynn.
18. *Laboratornaya tekhnika organicheskoy himii*. Pod red. B. Keila [B. Keila, ed. Laboratory Technology of Organic Chemistry]. Moscow, Mir Publ., 1966. 751 p. (in Russian).
19. Lyapin A. HIROX. HIROX. What the researcher needs. *Electronics Manufacturing: Technologies, Equipment, Materials*, 2010, no. 3, pp. 43–49 (in Russian).
20. Nikolaev A. V., Yakovlev I. I. *Klatratoobrazovanie i fiziko-khimicheskii analiz ekstraktsionnykh system* [Clathrate Formation and Physicochemical Analysis of Extractive Systems]. Novosibirsk, Nauka, Sibirskoe otделение Publ., 1975. 191 p. (in Russian).
21. Belousov V. P., Panov M. Yu. *Termodinamika vodnykh rastvorov neelektrolitov* [Thermodynamics of Aqueous Solutions of Non-electrolytes]. Leningrad, Khimiya Publ., 1983. 264 p. (in Russian).
22. Godnev I. N., Krasnov K. S., Vorob'ev N. K. *Fizicheskaya khimiya* [Physical Chemistry]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1982. 687 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 19.01.21, после рецензирования 03.02.21, принята к публикации 08.02.21
Received 19.01.21, revised 03.02.21, accepted 08.02.21