



## Выводы

Сорбция пирена из водной среды на матрицу из ДАЦ приводит к значительному увеличению интенсивности люминесценции этого ПАУ. При этом наблюдается снижения индекса полярности рабочих растворов пирена, что объясняется уменьшением полярности микроокружения сорбированных молекул.

Проведена модификация матрицы из диацетата целлюлозы поверхностно-активными веществами. Установлено, что максимальный сигнал люминесценции пирена на пленках ДАЦ наблюдается при концентрациях ПАВ в растворах, соответствующих ККМ.

Сорбция катионного ПАВ на полимерной матрице более эффективна по сравнению с анионным ПАВ.

Модифицированный поверхностно-активными веществами сорбент на основе диацетата целлюлозы значительно снижает пределы обнаружения полициклических ароматических углеводородов. Это позволяет расширить границы возможности экологического мониторинга ПАУ и обеспечить высокую производительность анализа за счет автоматизации процесса в режиме онлайн.

## Список литературы

1. Шитовская А. Б., Гегель Н. О., Щеголев С. Ю., Тимофеева Г. Н. Новый путь формирования структуры диацетатцеллюлозных материалов // Химия и хим. технология. 2007. Т. 50, вып. 3. С. 19–23.
2. Седелкин В. М., Рябухова Т. О., Окишева Н. А., Поздеева М. Г. Адсорбция белка на мембранах из вторичного диацетата целлюлозы, наполненного древесным углем // Журн. приклад. химии. 2007. Т. 80, вып. 1. С. 59–62.
3. Ward J. L., LueYen-Bower E., Winefordner J. D. The use of rinsing and heating of filter paper in an attempt to reduce phosphorescence background at room temperature // Talanta. 1981. Vol. 28. P. 119–120.
4. Djachuk O. A., Tkachenko A. V. The luminescence of polycyclic aromatic hydrocarbons on modified by surface-active agent cellulose // Proc. SPIE. 2008. Vol. 6791. 67910P-1 – 67910P-6.
5. Ткаченко А. В., Дячук О. А., Губина Т. И. Применение люминесцентного метода для определения полициклических ароматических углеводородов в водных средах // Экологические проблемы промышленных городов : сб. науч. тр. Саратов : Изд-во СГТУ, 2007. С. 245–247.
6. Dmitrienko S. G. Solidphase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous samples using polyurethane foams in connection with solid-matrix spectrofluorimetry // Anal. Lett. 2001. Vol. 34, № 3. P. 425–438.
7. Роговин З. А. Основы химии и технологии химических волокон : в 3 т. 2-е изд. перераб. М. : Химия, 1974. Т. 1. 520 с.
8. Суворова А. И., Суворов А. Л., Иваненко М. В., Шишкин Е. И. Нанокompозитные мембранные пленки на основе эфиров целлюлозы и тетраэтоксилана // Рос. нанотехнологии. 2009. Т. 4, № 1–2. С. 154–161.
9. Штыков С. Н. Химический анализ в нанореакторах : основные понятия и применение // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57, № 10. С. 1018–1028.
10. Савин С. Б., Чернова Р. К., Штыков С. Н. Поверхностно-активные вещества (Аналитические реагенты). М. : Наука, 1991. 251 с.
11. Когановский А. М., Клименко Н. А., Левченко Т. М., Рода И. Г. Адсорбция органических веществ из воды. Л. : Химия, 1990. 256 с.

УДК 541.123.3:543.572.3

## ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ТРЕУГОЛЬНИКОВ $\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{NaI}$ , $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{KI}$ И $\text{LiNO}_3 - \text{RbNO}_3 - \text{RbI}$ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ РЯДА $\text{Li, M} \parallel \text{I, NO}_3$ ( $\text{M} - \text{Na, K, Rb}$ )



А. В. Мальцева, Т. В. Губанова, И. К. Гаркушин

Самарский государственный технический университет  
E-mail: samara200687@mail.ru

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) впервые экспериментально исследованы фазовые комплексы и определены характеристики точек невариантного равновесия фазовых треугольников трехкомпонентных взаимных систем ряда  $\text{Li, M} \parallel \text{I, NO}_3$  ( $\text{M} - \text{Na, K, Rb}$ ). Определены составы эвтектик (мол. %)  $\text{Li, Na} \parallel \text{I, NO}_3$ : ( $\text{E}_1$ )  $\text{NaNO}_3 - 42,5\%$ ,  $\text{NaI} - 5,0\%$ ,  $\text{LiNO}_3 - 52,5\%$  с температурой плавления  $178^\circ\text{C}$ .  $\text{Li, K} \parallel \text{I, NO}_3$  ( $\text{E}_2$ )  $\text{LiNO}_3 -$

$44,0\%$ ,  $\text{KI} - 2,0\%$ ,  $\text{KNO}_3 - 54,0\%$  (мол.) с температурой плавления  $117^\circ\text{C}$ .  $\text{Li, Rb} \parallel \text{I, NO}_3$ : ( $\text{E}_3$ )  $\text{RbI} - 13,25\%$ ,  $\text{RbNO}_3 - 39,75\%$ ,  $\text{LiNO}_3 - 47,0\%$  с температурой плавления  $115^\circ\text{C}$ ; ( $\text{E}_4$ )  $\text{LiNO}_3 - 25,0\%$ ,  $\text{RbNO}_3 - 70,0\%$ ,  $\text{RbI} - 5,0\%$  с температурой плавления  $144^\circ\text{C}$ .

**Ключевые слова:** трехкомпонентная взаимная система, дифференциальная сканирующая калориметрия,  $t - x$  диаграмма, эвтектика, температура плавления.



**Study Phase Triangles  $\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{NaI}$ ,  
 $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{KI}$  and  $\text{LiNO}_3 - \text{RbNO}_3 - \text{RbI}$  Ternary  
Mutual Range Systems  $\text{Li, M} \parallel \text{I, NO}_3$  ( $\text{M} - \text{Na, K, Rb}$ )**

**A. V. Maltseva, T. V. Gubanova, I. K. Garkushin**

By differential scanning calorimetry (DSC) was first investigated experimentally determined complexes and phase characteristics of equilibrium points of the invariant three-phase triangles reciprocal systems of several  $\text{Li, M} \parallel \text{I, NO}_3$  ( $\text{M} - \text{Na, K, Rb}$ ). The compositions of eutectic (mol%)  $\text{Li, Na} \parallel \text{I, NO}_3$ : ( $E_1$ )  $\text{NaNO}_3 - 42,5\%$ ,  $\text{NaI} - 5,0\%$ ,  $\text{LiNO}_3 - 52,5\%$  with a melting point of  $178^\circ\text{C}$ .  $\text{Li, K} \parallel \text{I, NO}_3$  ( $E_2$ )  $\text{LiNO}_3 - 44,0\%$ ,  $\text{KI} - 2,0\%$ ,  $\text{KNO}_3 - 54,0\%$  (mol) with a melting point of  $117^\circ\text{C}$ .  $\text{Li, Rb} \parallel \text{I, NO}_3$ : ( $E_3$ )  $\text{RbI} - 13,25\%$ ,  $\text{RbNO}_3 - 39,75\%$ ,  $\text{LiNO}_3 - 47,0\%$  with a melting point of  $115^\circ\text{C}$  ( $E_4$ )  $\text{LiNO}_3 - 25,0\%$ ,  $\text{RbNO}_3 - 70,0\%$ ,  $\text{RbI} - 5,0\%$  with a melting point of  $144^\circ\text{C}$ .

**Key words:** ternary mutual system, differential scanning calorimetry,  $t - x$  diagram eutectic melting temperature.

Одним из перспективных направлений использования солевых расплавов на основе нитратов и галогенидов щелочных металлов являются среднетемпературные металл-воздушные аккумуляторы, в частности литий-кислородные, в которых солевые смеси играют роль электролитов [1, 2]. Подобрать определенные, удобные в технологическом использовании, энергоёмкие солевые композиционные материалы возможно лишь при знании физико-химических характеристик расплавленных солевых систем, при тщательном и всестороннем исследовании их фазовых диаграмм, что и является целью наших исследований.

**Материалы и методы**

С целью установления основных характеристик эвтектических составов, обладающих минимальными температурами плавления и выявления основных химических превращений, протекающих в системах, в работе были впервые изучены фазовые треугольники  $\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{NaI}$ ,  $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{KI}$  и  $\text{LiNO}_3 - \text{RbNO}_3 - \text{RbI}$

–  $\text{RbI}$  трехкомпонентных взаимных систем ряда  $\text{Li, M} \parallel \text{I, NO}_3$  ( $\text{M} - \text{Na, K, Rb}$ ). Полное изучение систем данного ряда авторам не представляется возможным из-за высокой гигроскопичности одного из компонентов – иодида лития.

Основным экспериментальным методом служил дифференциальный сканирующий калориметрический анализ (ДСК) [3]. Термоаналитические исследования проводили на микрокалориметре ДСК в платиновых микротиглях с использованием в качестве датчика температуры хромель-константановой термопары. Скорость нагревания и охлаждения образцов составляла 8–10 К/мин. Система исследована в интервале температур от 100 до  $450^\circ\text{C}$ . Все составы выражены в мольных процентах, а температуры – в градусах Цельсия. Масса навесок составляла 0.1 г (точность взвешивания  $\pm 0.0002$  г). Индифферентным веществом служил свежепрокаленный  $\text{Al}_2\text{O}_3$  квалификации «хч».

Взяты исходные соли квалификации «хч» ( $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{RbNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ) и «чда» ( $\text{RbI}$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{KI}$ ). Данные по фазовым превращениям индивидуальных веществ приняты из [4, 5].

**Результаты и их обсуждение**

Планирование эксперимента в фазовых треугольниках  $\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{NaI}$ ,  $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{KI}$  и  $\text{LiNO}_3 - \text{RbNO}_3 - \text{RbI}$  трехкомпонентных взаимных систем ряда  $\text{Li, M} \parallel \text{I, NO}_3$  ( $\text{M} - \text{Na, K, Rb}$ ) проведено в соответствии с правилами проекционно-термографического метода (ПТГМ) [6]. Авторами в ходе работы получены новые и уточнены известные данные по температурам плавления и составам образцов, отвечающим точкам неинвариантных равновесий двухкомпонентных систем, являющихся элементами ограничения фазовых треугольников  $\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{NaI}$ ,  $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{KI}$  и  $\text{LiNO}_3 - \text{RbNO}_3 - \text{RbI}$  (табл. 1).

Таблица 1

**Характеристики эвтектик в двухкомпонентных системах фазовых треугольников  $\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{NaI}$ ,  $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{KI}$  и  $\text{LiNO}_3 - \text{RbNO}_3 - \text{RbI}$  трехкомпонентных взаимных систем ряда  $\text{Li, M} \parallel \text{I, NO}_3$  ( $\text{M} - \text{Na, K, Rb}$ )**

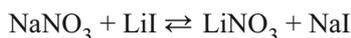
Система	Характер точки	Содержание компонентов, мол %		Температура плавления, °С
		1*	2*	
$\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3$ [8]	Эвтектика ( $e_1$ )	55.0	45.0	190
$\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$ **	Эвтектика ( $e_4$ )	45.0	55.0	109
$\text{LiNO}_3 - \text{RbNO}_3$ [9]	Эвтектика ( $e_8$ )	30.0	70.0	148
	Эвтектика ( $e_7$ )	62.0	37.0	170
	Дистектика ( $D_1$ )	50.0	50.0	187
$\text{NaNO}_3 - \text{NaI}$ [10]	Эвтектика ( $e_2$ )	86.0	14.0	296
$\text{KNO}_3 - \text{KI}$ **	Эвтектика ( $e_5$ )	99.0	1.0	329
$\text{RbNO}_3 - \text{RbI}$ **	Эвтектика ( $e_9$ )	99.0	1.0	306
$\text{LiNO}_3 - \text{NaI}$ **	Эвтектика ( $e_3$ )	98.5	1.5	242
$\text{LiNO}_3 - \text{KI}$ **	Эвтектика ( $e_6$ )	95.0	5.0	208
$\text{LiNO}_3 - \text{RbI}$ **	Эвтектика ( $e_{10}$ )	90.0	10.0	220

Примечание. Цифры 1\*, 2\* означают порядковый номер соли в системе, \*\*в настоящей работе исследованы авторами статьи.



Для трехкомпонентных взаимных систем ряда  $\text{Li, M} \parallel \text{I, NO}_3$  ( $\text{M} - \text{Na, K, Rb}$ ) рассчитаны тепловые эффекты  $\Delta_r H_{298}^0$  и энергии Гиббса  $\Delta_r G_{298}^0$  для реакций обмена (составы точек полной конверсии  $\text{K}_1, \text{K}_2, \text{K}_3$ ), на основании которых можно сделать вывод о возможности их протекания.

В системе  $\text{Li, Na} \parallel \text{I, NO}_3$  (рис. 1) протекает реакция:



$$\Delta_r H_{298}^0 = -33,65 \text{ кДж,}$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = -32,30 \text{ кДж.}$$

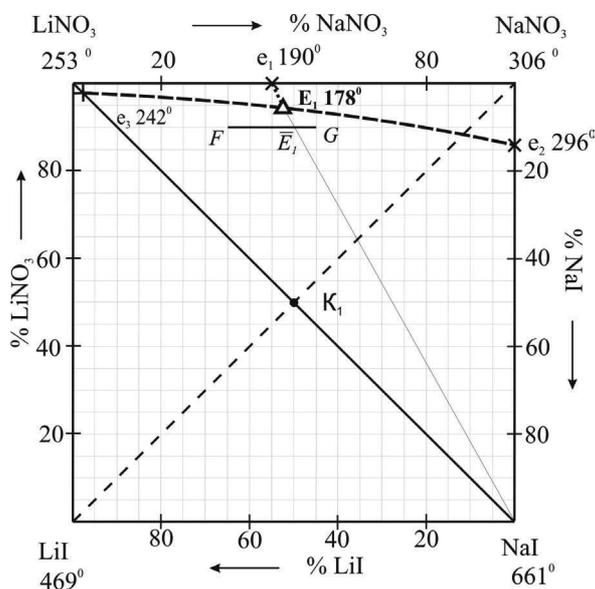


Рис. 1. Квадрат составов трехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li, Na} \parallel \text{I, NO}_3$

Из термодинамических характеристик видно, что равновесие смещено в сторону пары стабильных солей  $\text{LiNO}_3 - \text{NaI}$ . Экспериментальным исследованием стабильной диагонали  $\text{LiNO}_3 - \text{NaI}$  авторами подтверждено разбиение взаимной системы на два фазовых треугольника:  $\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{NaI}$  и  $\text{LiNO}_3 - \text{LiI} - \text{NaI}$ .

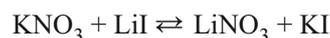
Фазовая диаграмма стабильной диагонали – квазибинарная система  $\text{LiNO}_3 - \text{NaI}$  характеризуется наличием эвтектики. В результате ее исследования определены состав и температура плавления эвтектики: 98,5%  $\text{LiNO}_3 + 1,5\% \text{ NaI}$  и 242 °С.

Для определения состава тройной эвтектики в фазовом треугольнике  $\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{NaI}$  трехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li, Na} \parallel \text{I, NO}_3$

был выбран и исследован политермический разрез  $\text{FG}$  в поле кристаллизации  $\text{NaI}$ . По отсутствию на кривых охлаждения состава теплового эффекта, отвечающего совместной кристаллизации двух фаз – нитратов лития и натрия, определена проекция тройной эвтектической точки на разрез. Последовательным изучением разреза  $\text{NaI} - \bar{E}_1 - E_1$  определены состав и температура плавления тройной эвтектики в симплексе:  $\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{NaI}$ :  $E_1$  178 °С,  $\text{NaNO}_3 - 42,5\%$ ,  $\text{NaI} - 5,0\%$ ,  $\text{LiNO}_3 - 52,5\%$  (мол.).

Удельная энтальпия эвтектического состава, определенная методом сравнения с удельной энтальпией эталонного вещества по методике [7] и результатам трех измерений, составила 163,95 кДж/кг для симплекса  $\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{NaI}$ .

При изучении системы  $\text{Li, K} \parallel \text{I, NO}_3$  (рис. 2) были рассмотрены варианты ее разбиения – термодинамические данные по реакции



$$(\Delta_r H_{298}^0 = -47,15 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = -51,70 \text{ кДж/моль)}$$

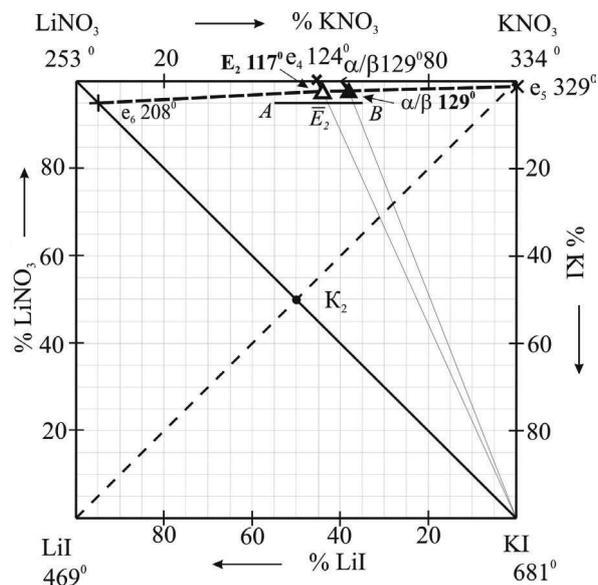


Рис. 2. Квадрат составов трехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li, K} \parallel \text{I, NO}_3$

соответствуют точке полной конверсии ( $\text{K}_2$ ) и позволяют предположить, что равновесие смещено в сторону пары стабильных солей  $\text{LiNO}_3 - \text{KI}$ . Экспериментальным исследованием стабильной диагонали  $\text{LiNO}_3 - \text{KI}$  (рис. 3) авторами подтверждено разбиение взаимной системы.

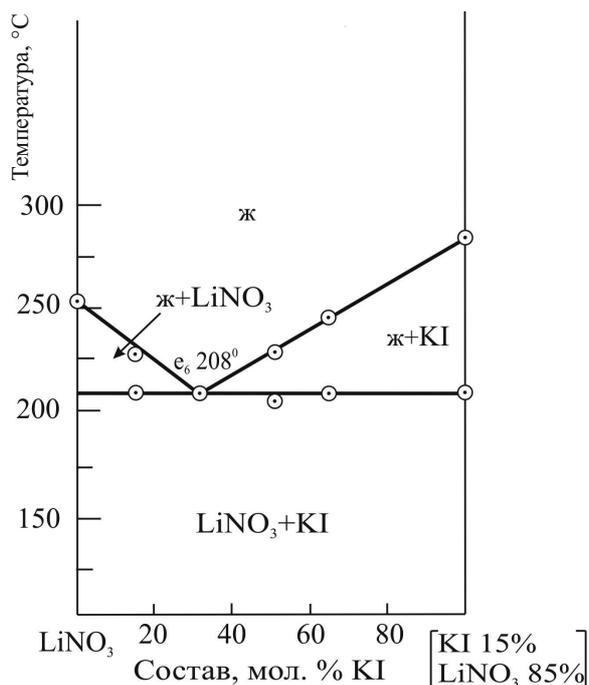


Рис. 3. Фазовая диаграмма стабильной диагонали  $\text{LiNO}_3 - \text{KI}$  системы  $\text{Li}, \text{K} \parallel \text{I}, \text{NO}_3$

Для подтверждения правильности разбиения системы экспериментально исследовано твердофазное взаимодействие смеси порошков 95,0%  $\text{LiNO}_3 + 5,0\%$  KI, представляющее собой состав, отвечающий эвтектической точке стабильной диагонали  $\text{LiNO}_3 - \text{KI}$ .

На кривой ДТА нагрева (рис. 4) отмечен эндоэффект, отвечающий началу плавления эвтектики и образованию жидкой фазы ( $e_6$  208 °C). Термогравиметрическая кривая показывает, что при нагревании образца до температуры 329,5 °C потеря массы составляет 10,8 мг (1,08%), т.е. потеря массы соответствует частичному разложению нитрата лития.

Стабильная диагональ  $\text{LiNO}_3 - \text{KI}$  разбивает квадрат составов системы  $\text{Li}, \text{K} \parallel \text{I}, \text{NO}_3$  на два фазовых треугольника:  $\text{LiNO}_3 - \text{LiI} - \text{KI}$  и  $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{KI}$ . Для построения ликвидуса фазового треугольника  $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{KI}$  экспериментально изучен политермический разрез  $AB$  ( $A - 55,0\%$   $\text{LiNO}_3$ , 40,0%  $\text{KNO}_3$ , 5,0% KI;  $B - 35,0\%$   $\text{LiNO}_3$ , 60,0%  $\text{KNO}_3$ , 5,0% KI) в поле кристаллизации нитрата лития, обладающего наименьшей температурой плавления. По отсутствию на кривых охлаждения состава теплового эффекта, отвечающего совместной кристаллизации двух фаз – иодида и нитрата калия в системе  $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{KI}$ ,

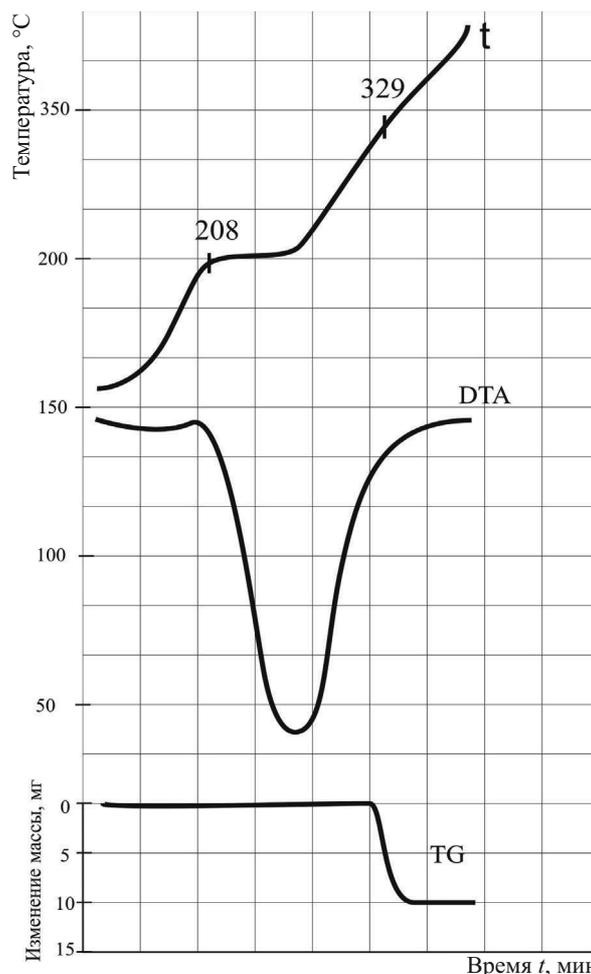


Рис. 4. Дериватограмма нагревания образца состава 95,0%  $\text{LiNO}_3 + 5,0\%$  KI

определена проекция тройной эвтектической точки на разрез  $AB$ . Последовательным изучением неинвариантного разреза  $\text{KI} - \bar{E}_2 - E_2$  определен состав и температура плавления в тройной эвтектике системы  $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{KI}$ :  $E_2$  117 °C,  $\text{LiNO}_3 - 44,0\%$ , KI – 2,0%,  $\text{KNO}_3 - 54,0\%$  (мол.).

Поверхность кристаллизации фазового треугольника  $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{KI}$  состоит из трех полей кристаллизации исходных солей, сходящихся в эвтектической точке  $E_2$ . В системе преобладает поле тугоплавкого иодида калия.

Удельная энтальпия эвтектического состава, определенная методом сравнения с удельной энтальпией эталонного вещества по методике [7] и результатам трех измерений, составила 140,63 кДж/кг для системы  $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{KI}$ . Для элементов фазового треугольника  $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{KI}$  квадрата составов (рис. 2) описаны характеристики моно-, ди- и неинвариантных равновесий (табл. 2).



Таблица 2

**Характеристики фазовых равновесий в фазовых треугольниках  
LiNO<sub>3</sub> – NaNO<sub>3</sub> – NaI, LiNO<sub>3</sub> – KNO<sub>3</sub> – KI и LiNO<sub>3</sub> – RbNO<sub>3</sub> – RbI  
трехкомпонентных взаимных систем ряда Li, M || I, NO<sub>3</sub> (M – Na, K, Rb)**

Элемент диаграммы	Фазовые равновесия
Фазовый треугольник LiNO <sub>3</sub> – NaNO <sub>3</sub> – NaI	
Точки:	Нонвариантные
E <sub>1</sub>	Ж ⇌ LiNO <sub>3</sub> + NaNO <sub>3</sub> + NaI
Линии:	Моновариантные
e <sub>1</sub> E <sub>1</sub>	Ж ⇌ LiNO <sub>3</sub> + NaNO <sub>3</sub>
e <sub>2</sub> E <sub>1</sub>	Ж ⇌ NaNO <sub>3</sub> + NaI
e <sub>3</sub> E <sub>1</sub>	Ж ⇌ LiNO <sub>3</sub> + NaI
Поверхности:	Дивариантные
NaNO <sub>3</sub> e <sub>1</sub> E <sub>1</sub> e <sub>2</sub>	Ж ⇌ NaNO <sub>3</sub>
LiNO <sub>3</sub> e <sub>1</sub> E <sub>1</sub> e <sub>3</sub>	Ж ⇌ LiNO <sub>3</sub>
NaIe <sub>2</sub> E <sub>1</sub> e <sub>3</sub>	Ж ⇌ NaI
Фазовый треугольник LiNO <sub>3</sub> – KNO <sub>3</sub> – KI	
Точки:	Нонвариантные
E <sub>1</sub>	Ж ⇌ LiNO <sub>3</sub> + α-KNO <sub>3</sub> + KI
<b>α/β</b>	Ж ⇌ KNO <sub>3</sub> + α-KNO <sub>3</sub> + KI
Линии:	Моновариантные
e <sub>4</sub> E <sub>2</sub>	Ж ⇌ LiNO <sub>3</sub> + α-KNO <sub>3</sub>
e <sub>5</sub> α/β	Ж ⇌ KNO <sub>3</sub> + KI
E <sub>2</sub> α/β	Ж ⇌ α-KNO <sub>3</sub> + KI
e <sub>6</sub> E <sub>2</sub>	Ж ⇌ LiNO <sub>3</sub> + KI
<b>α/βα/β</b>	Ж ⇌ KNO <sub>3</sub> + α-KNO <sub>3</sub>
Поверхности:	Дивариантные
LiNO <sub>3</sub> e <sub>4</sub> E <sub>2</sub> e <sub>6</sub>	Ж ⇌ LiNO <sub>3</sub>
e <sub>4</sub> E <sub>2</sub> α/βα/β	Ж ⇌ α-KNO <sub>3</sub>
KNO <sub>3</sub> α/βα/βe <sub>5</sub>	Ж ⇌ KNO <sub>3</sub>
KIe <sub>5</sub> α/βE <sub>2</sub> e <sub>6</sub>	Ж ⇌ KI
Фазовый треугольник LiNO <sub>3</sub> – RbNO <sub>3</sub> – RbI	
Точки:	Нонвариантные
E <sub>3</sub>	Ж ⇌ LiNO <sub>3</sub> + D <sub>1</sub> + RbI
E <sub>4</sub>	Ж ⇌ RbNO <sub>3</sub> + D <sub>1</sub> + RbI
Линии:	Моновариантные
e <sub>7</sub> E <sub>3</sub>	Ж ⇌ LiNO <sub>3</sub> + D <sub>1</sub>
e <sub>10</sub> E <sub>3</sub>	Ж ⇌ LiNO <sub>3</sub> + RbI
E <sub>3</sub> e <sub>11</sub> E <sub>4</sub>	Ж ⇌ D <sub>1</sub> + RbI
e <sub>8</sub> E <sub>4</sub>	Ж ⇌ RbNO <sub>3</sub> + D <sub>1</sub>
E <sub>4</sub> e <sub>9</sub>	Ж ⇌ RbNO <sub>3</sub> + RbI
Поверхности:	Дивариантные
LiNO <sub>3</sub> e <sub>7</sub> E <sub>3</sub> e <sub>10</sub>	Ж ⇌ LiNO <sub>3</sub>
e <sub>7</sub> E <sub>3</sub> e <sub>11</sub> E <sub>4</sub> e <sub>8</sub>	Ж ⇌ D <sub>1</sub>
RbNO <sub>3</sub> e <sub>8</sub> E <sub>4</sub> e <sub>9</sub>	Ж ⇌ RbNO <sub>3</sub>
RbIe <sub>9</sub> E <sub>4</sub> e <sub>11</sub> E <sub>3</sub> e <sub>10</sub>	Ж ⇌ RbI



В системе  $\text{Li, Rb} \parallel \text{I, NO}_3$  (рис. 5) протекает реакция:



$$\Delta_r H_{298}^0 = -47,87 \text{ кДж,}$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = -56,00 \text{ кДж.}$$

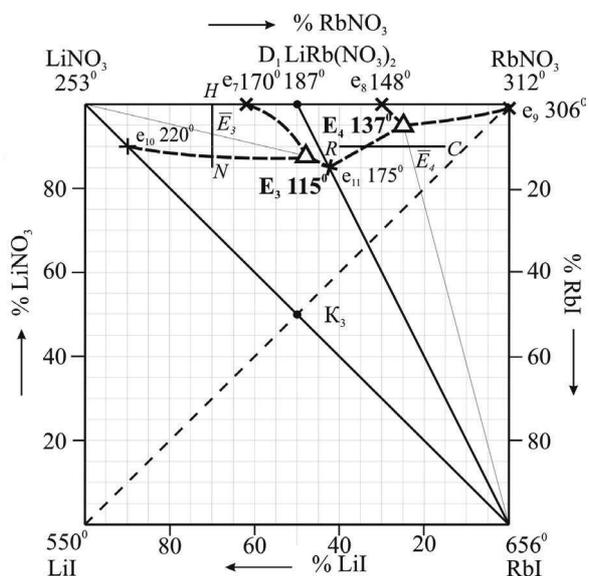


Рис. 5. Квадрат составов трехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li, Rb} \parallel \text{I, NO}_3$

Согласно приведенному термодинамическому расчету, реакция обмена направлена в сторону образования пары солей  $\text{LiNO}_3$  и  $\text{RbI}$ , которые образуют стабильную диагональ системы  $\text{Li, Rb} \parallel \text{I, NO}_3$ . Экспериментальным исследованием стабильной диагонали  $\text{LiNO}_3 - \text{RbI}$  (рис. 6) подтверждено разбиение квадрата составов на два фазовых треугольника:  $\text{LiNO}_3 - \text{LiI} - \text{RbI}$  и  $\text{LiNO}_3 - \text{RbNO}_3 - \text{RbI}$ . Наличие соединения  $\text{LiRb(NO}_3)_2$  в двойной системе  $\text{LiNO}_3 - \text{RbNO}_3$  и квазибинарный характер системы  $\text{LiNO}_3 - \text{RbI}$  предполагают разбиение квадрата составов на три симплекса. Исследование секущей  $\text{LiRb(NO}_3)_2 - \text{RbI}$  позволило определить температуру плавления квазидвойной эвтектики  $e_{10}$  220°C и ее состав: 15,0%  $\text{RbI}$ , 85%  $\text{LiNO}_3$ .

Для построения проекции поверхности ликвидуса фазового треугольника  $\text{LiNO}_3 - \text{RbNO}_3 - \text{RbI}$  экспериментально изучены политермические разрезы:  $\text{HN}$  ( $H - 40,0\% \text{ LiNO}_3, 60,0\% \text{ LiRb(NO}_3)_2$ ;  $N - 70,0\% \text{ LiNO}_3, 30,0\% \text{ RbI}$ ) и  $\text{RC}$  ( $R - 10,0\% \text{ RbNO}_3, 10,0\% \text{ RbI}, 80,0\% \text{ LiRb(NO}_3)_2$ ;  $C - 65,0\% \text{ RbNO}_3, 10,0\% \text{ RbI}, 25,0\% \text{ LiRb(NO}_3)_2$ ).

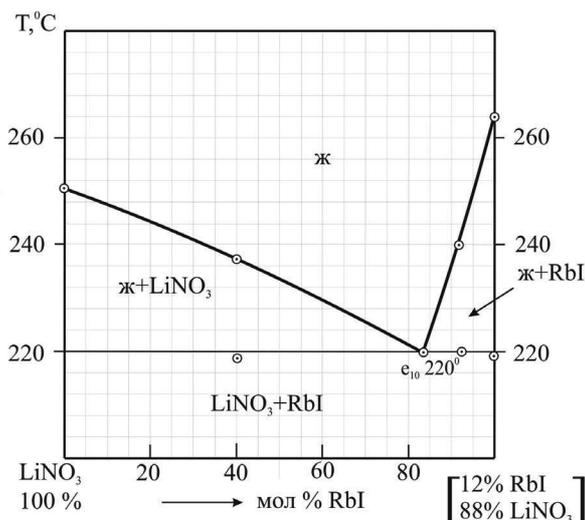


Рис. 6. Фазовая диаграмма стабильной диагонали  $\text{LiNO}_3 - \text{RbI}$  системы  $\text{Li, Rb} \parallel \text{I, NO}_3$

По отсутствию на кривых охлаждения составов тепловых эффектов, отвечающих совместной кристаллизации двух фаз –  $\text{RbI}$  и  $\text{LiRb(NO}_3)_2$  в системе  $\text{LiNO}_3 - \text{LiRb(NO}_3)_2 - \text{RbI}$ , и  $\text{RbNO}_3$  и  $\text{LiRb(NO}_3)_2$  в  $\text{RbNO}_3 - \text{LiRb(NO}_3)_2 - \text{RbI}$ , определены проекции тройных эвтектических точек на разрезы  $\text{HN}$  и  $\text{RC}$ . Последовательным изучением невариантных разрезов  $\text{LiNO}_3 - \bar{E}_3 - E_3$  и  $\text{RbI} - \bar{E}_4 - E_4$  определены температуры плавления и составы сплавов, отвечающих тройным эвтектикам системы  $\text{LiNO}_3 - \text{RbNO}_3 - \text{RbI}$   $E_3$ :  $\text{RbI} - 13,25\%$ ,  $\text{RbNO}_3 - 39,75\%$ ,  $\text{LiNO}_3 - 47,0\%$  с температурой плавления 115 °C;  $E_4$ :  $\text{LiNO}_3 - 25,0\%$ ,  $\text{RbNO}_3 - 70,0\%$ ,  $\text{RbI} - 5,0\%$  с температурой плавления 144 °C.

Удельная энтальпия эвтектического состава, определенная методом сравнения с удельной энтальпией эталонного вещества по методике [7] и результатам трех измерений, составила 73,0 кДж/кг для системы  $\text{LiNO}_3 - \text{RbNO}_3 - \text{RbI}$ .

Поверхность кристаллизации фазового треугольника  $\text{LiNO}_3 - \text{RbNO}_3 - \text{RbI}$  представлена тремя полями кристаллизации исходных солей, сходящихся в эвтектических точках  $E_3$  и  $E_4$ , а также соединением  $\text{LiRb(NO}_3)_2$ . В системе преобладает поле кристаллизации тугоплавкого иодида рубидия.

#### Список литературы

1. Химические источники тока : справочник / под ред. Н. В. Коровина, А. М. Скундина. М. : Изд-во МЭИ, 2003. С. 740.



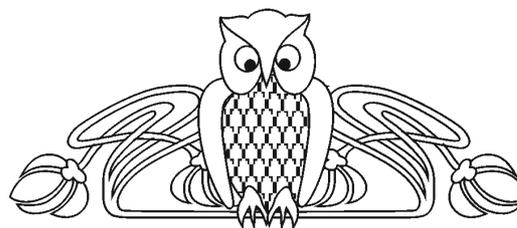
2. Баталов Н. Н., Архипов Г. Г. Высокотемпературные литий-воздушные аккумуляторы. Проблемы и возможные пути решения // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах : тез. докл. IV Междунар. конф. М., 1996. С. 151–152.
3. Хемменгер В., Хене Г. Калориметрия. Теория и практика : пер. с англ. М. : Химия, 1990. С. 176.
4. Глушко В. П Термические константы веществ : справочник. М. : ВИНТИ, 1981. Вып. X, ч. 1. 300 с.
5. Глушко В. П Термические константы веществ : справочник. М. : ВИНТИ. 1981. Вып. X, ч. 2. 441 с.
6. Трунин А. С., Космынин А. С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Куйбышев, 1977. 68 с. Деп. в ВИНТИ 12.04.77. № 1372–77.
7. Васина Н. А., Грызлова Е. С., Шапошникова С. Г. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. М. : Химия, 1984. С. 99.
8. Стронкин А. В., Василькова И. В., Кожина И. И., Шашико В. Г. Двухкомпонентная система  $\text{LiNO}_3 - \text{RbNO}_3$  // Журн. неорган. химии. 1972. Т. 46, № 11. С. 2764.
9. Диогенов Г. Г., Саратулов И. Ф. Двухкомпонентная система  $\text{LiNO}_3 - \text{RbNO}_3$  // Журн. неорган. химии. 1965. Т. 10. С. 1932.
10. Справочник по систем из безводных неорганических солей. Т. 1. Двойные системы / под ред. Н. К. Воскресенской. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1961. 845 с.

УДК 544.015.4

## ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ В СИСТЕМЕ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТ НАТРИЯ – $\text{H}_2\text{O}$

Р. К. Чернова, Н. Б. Шестопалова, Е. В. Волкова

Саратовский государственный университет  
E-mail: shestopalovanb@yandex.ru, chernov-ia@yandex.ru



Изучено изотермическое поведение систем додецилсульфат натрия (ДДС) –  $\text{H}_2\text{O}$  и додецилсульфат натрия –  $\text{H}_2\text{O}$  – электролиты в диапазоне 0–100 °С. Показано влияние добавок хлорида натрия, салициловой кислоты и салицилата натрия на характер фазовых переходов. Исследована вязкость водных растворов ДДС (0–30 мас. %). Высказаны соображения о характере возможных самоорганизующихся структур в изученных системах.

**Ключевые слова:** додецилсульфат натрия, фазовое поведение, вязкость, электролиты.

### Influence of Some Factors on Phase Separation of System Sodium Dodecyl Sulfate – $\text{H}_2\text{O}$

R. K. Chernova, N. B. Shestopalova, E. V. Volkova

The isothermal behavior of systems SDS –  $\text{H}_2\text{O}$  and SDS –  $\text{H}_2\text{O}$  – electrolytes has been investigated in the range 0–100 °С. The effect of the addition of sodium chloride, salicylic acid and sodium salicylate on the nature of phase transitions was shown. The viscosity of aqueous solutions of SDS (0–30 wt. %) was studied. The view about the nature of possible self-assembled structures in the systems was expressed.

**Key words:** sodium dodecyl sulfate, phase behavior, viscosity, electrolytes.

В аналитической практике для «cloud point» экстракции в основном применяются неионные ПАВ [1, 2]. Применение анионных ПАВ (аПАВ) значительно ограничено. Одной из причин этого является особенность фазового поведения растворов анионных ПАВ.

Известно, что температурные зависимости растворов нПАВ и аПАВ существенно отличаются. Особенностью ионных ПАВ является наличие точки Крафта ( $T_{\text{кр}}$ ) на кривой температура – растворимость (рис. 1), что находит объяснение с позиций рассмотрения как температурной зависимости молекулярной растворимости, так и температурной зависимости критической концентрации мицеллообразования (ККМ) ионных ПАВ.

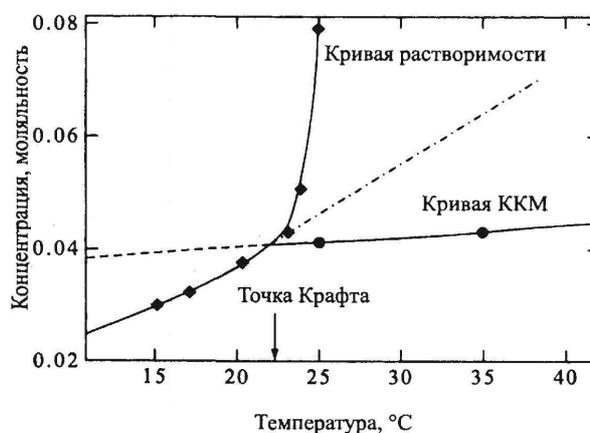


Рис. 1. Температурная зависимость растворимости и ККМ аПАВ в области точки Крафта