



13. Литовский А. А., Демьянов Т. А. О характере взаимодействия солей тридециламмония с молекулами алифатических спиртов // Радиохимия. 1966. Т. 8, № 1. С. 112–114.
14. Ефремочкин Н. В., Бездетный А. А. Прогноз ресурсов попутных вод нефтяных месторождений // Разведка и охрана недр. 1983. № 12. С. 45–48.
15. Тахаутдинов Ш. Ф. Перспективы освоения гидроминеральных ресурсов нефтяных месторождений Урало-Поволжья // Экология. 1998. № 7. С. 77–80.
16. Анисимов Л. А. Обнаружение йодных вод в Нижнем Поволжье // Геохимия. 1981. № 7. С. 1072–1076.
17. Дьяконов В. П. Подземные воды на нефтяных месторождениях Западной Сибири – перспективная сырьевая база для создания йодной промышленности России // Российский химический журнал. 1995. Т. 39, № 5. С. 113–114.
18. Акчурина С. В., Демахин А. Г., Муштакова С. П., Шантрова А. В. Физико-химические основы получения концентрата йода // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2011. Т. 54, № 3. С. 53–57.

УДК [544.344.016+536.44]:[544.344.013-16-14+544.344.3]

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВЫСАЛИВАЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ НИТРАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ДВОЙНУЮ СИСТЕМУ ВОДА–ТРИЭТИЛАМИН



К. К. Ильин, Д. Г. Черкасов

Саратовский государственный университет
E-mail: ilinkk@info.sgu.ru

Проведен сравнительный анализ результатов политермического исследования высаливающего действия нитратов щелочных металлов (Na, K, Cs) на двойную систему вода – триэтиламин, характеризующуюся расслаиванием с нижней критической температурой растворения (НКТР). Обнаружено, что нитраты щелочных металлов, подвергаясь в водно-органических растворителях гомоселективной сольватации, понижают НКТР этой двойной системы, т. е. обладают высаливающим действием.

Установлено, что уменьшение радиуса катиона соли в ряду $CsNO_3-KNO_3-NaNO_3$ приводит к понижению температуры образования критической ноды монотектического состояния тройных систем соль–вода–триэтиламин (16.3, 12.7 и -16.5 °C соответственно). Показано, что в каждой тройной системе эффект высаливания триэтиламина из водных растворов усиливается с повышением температуры, причем в наибольшей степени это происходит в системе с нитратом натрия.

Сделан вывод, что среди изученных солей в интервале $-16.5-25.0$ °C наибольшим высаливающим эффектом обладает нитрат натрия.

Ключевые слова: фазовые равновесия, критические явления, тройная система, фазовая диаграмма, топологическая трансформация, триэтиламин, нитраты щелочных металлов, монотектика, нижняя критическая температура растворения, высаливание.

Comparative Characterization of the Salting out Action of Alkali Metal Nitrates on the Water – Triethylamine Binary System

К. К. Il'in, D. G. Cherkasov

The results of a polythermal study of the salting out action of alkali metal (Na, K, and Cs) nitrates on the water–triethylamine binary system characterized by stratification with a lower critical solution temperature (LCST) were comparatively analyzed. Alkali metal nitrates experiencing homoselective solvation in aqueous-organic solvents were found to decrease the LCST of this binary system, that is, have a salting out action.

A decrease in the radius of the cation in the series $CsNO_3-KNO_3-NaNO_3$ decreased the temperature of critical tie line formation in the monotectic state of salt–water–triethylamine ternary systems (16.3, 12.7, and -16.5 °C, respectively). It is shown in each ternary system the effect of salting out triethylamine from aqueous solutions grew as the temperature increased, stronger in the system with sodium nitrate.

The conclusion was drawn that, among the salts studied, sodium nitrate had the strongest salting out effect at $-16.5-25.0$ °C.

Key words: phase equilibria, critical phenomena, ternary system, phase diagram, topological transformation, alkaline metal nitrates, triethylamine, monotectic, lower critical solution temperature, salting out.

Данная работа является продолжением исследований [1–3] по влиянию природы соли и температуры на равновесие жидкость – жидкость в тройных системах нитрат щелочного металла – вода – амин, где составляющая двойная жидкостная система расслаивается с нижней критической температурой растворения (НКТР). Проведен сравнительный анализ результатов политермического исследования высаливающего действия нитратов щелочных металлов (Na, K, Cs) на двойную систему вода – диэтиламин с НКТР, равной 146.1 °C [4]. Установлено, что уменьшение радиуса катиона соли в ряду $CsNO_3-KNO_3-NaNO_3$ приводит к понижению температуры образования критической ноды монотектического состояния тройных систем соль – вода – диэтиламин и увеличению эффекта высаливания амина из водных растворов этими солями. Некоторые авторы [5, 6] связывают высаливающее действие солей с гомо-, а всаливающее – с гетероселективной сольватацией их ионов. Если оба



иона соли (катион и анион) сольватируются одним и тем же компонентом смешанного растворителя, то имеет место гомоселективная сольватация. Если же катион сольватируется преимущественно одним из компонентов бинарного растворителя, а анион – другим, то происходит гетероселективная сольватация.

Ранее отмечалось [1–4], что тройные системы *соль – бинарный растворитель*, включающие двойную жидкостную систему с НКТР, изучены мало. Наиболее подробно исследовано влияние некоторых галогенидов щелочных металлов на фазовое поведение двойной системы *вода – триэтиламин*. В работе [7] изучено распределение воды и хлорида натрия между водной и органической фазами тройной системы *хлорид натрия – вода – триэтиламин* в интервале 17–40 °С с целью применения этой системы для опреснения воды. Авторы не представили диаграммы растворимости этой системы, но установили эффект уменьшения взаимной растворимости воды и амина с увеличением содержания соли и повышением температуры. Более детально изучены фазовые равновесия в системе *хлорид натрия – вода – триэтиламин* в работе [8] при 20, 30 и 40 °С. Установлено высаливающее действие соли на водные растворы триэтиламина и увеличение концентрации соли как в водной, так и в органической фазе с повышением температуры. Наиболее тщательно диаграммы растворимости тройных систем *NaCl (KCl) – вода – триэтиламин* исследованы в работах [9, 10]. В [10] методом сечений изучены изотермические диаграммы растворимости этих систем при 25 °С, построены ноды на области расслоения и показано, что хлорид натрия обладает большим высаливающим действием, чем хлорид калия. Установлено [9], что расслаивание в системе *вода – триэтиламин* под действием хлорида натрия начинается при ~ -22.4 °С, а под действием хлорида калия при ~ -12.0 °С. Таким образом, увеличение радиуса катиона соли приводит к повышению температуры начала расслаивания и уменьшению эффекта высаливания в тройной системе *соль – вода – триэтиламин*. Эти температуры были определены путем графической экстраполяции и, следовательно, являются примерными. Авторы работы [11] установили, что введение иодида калия может оказывать как всаливающее, так и высаливающее действие на смеси воды и триэтиламина.

Проведенный обзор литературы показал, что температура образования критической ноды монотектики в тройных системах *соль – вода – триэтиламин* практически не определялась. Ни в одной работе не установлено количественной зависимости эффекта всаливания или высаливания

от температуры, размеров катионов и анионов в рядах однотипных солей. Результаты, полученные разными авторами для одних и тех же систем, в большинстве случаев существенно различались.

Для восполнения указанных пробелов мы изучили фазовые равновесия и критические явления в модельных системах *нитрат щелочного металла (Na, K, Cs) – вода – триэтиламин* в широком интервале температур [12–14]. Основные задачи проводимых исследований заключались в следующем: 1) проанализировать топологическую структуру изученных политерм и построенных изотерм фазовых состояний указанных модельных систем с целью подтверждения обобщенной схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем с высаливанием [15]; 2) выявить зависимость температуры образования критической ноды монотектического состояния от природы катиона соли в этих системах; 3) выяснить зависимость эффекта высаливания триэтиламина из водных растворов под действием нитрата щелочного металла от температуры и природы катиона соли.

Сравнительный анализ результатов политермического исследования систем *нитрат щелочного металла (Na, K, Cs) – вода – триэтиламин* [12–14] выявил аналогию в топологической трансформации их диаграмм растворимости и полностью подтвердил обобщенную схему топологической трансформации фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем *соль – бинарный растворитель с высаливанием* [15]. Установлено, что если жидкостная подсистема характеризуется НКТР, то топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы *соль – бинарный растворитель* будет осуществляться по схеме с повышением температуры ([15] рисунок, а – д).

В каждой тройной системе [12–14] определены температура образования критической ноды монотектического состояния и зависимость состава смеси, отвечающей критической точке растворимости области расслоения, от температуры. Обнаружено, что введение нитрата щелочного металла в критический раствор двойной системы *вода – триэтиламин* приводит к понижению её НКТР от 18.3 [12] до -16.5 (NaNO₃ [12]), 12.7 (KNO₃ [13]) и 16.3 °С (CsNO₃ [14]). На рис.1 показана зависимость температуры образования критической ноды монотектики t_{KS} в тройных системах MeNO₃ (Me – Na, K, Cs)–H₂O–(C₂H₅)₃N от радиуса иона щелочного металла по Полингу [16]. С увеличением радиуса катиона соли температура образования критической ноды монотектического состояния (температура начала расслаивания) повышается. Известно, что нитраты щелочных металлов в водно-органических смесях подверга-

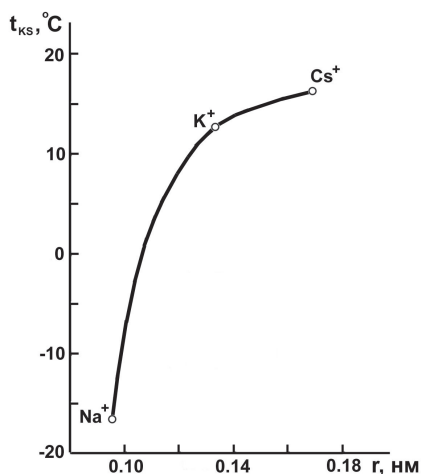


Рис. 1. Зависимость температуры образования критической ноды монотектического равновесия t_{KS} от радиуса катиона соли в системах *нитрат щелочного металла (Na, K, Cs) – вода – триэтиламин*

ются гомоселективной сольватации, т. е. катион и анион соли преимущественно гидратируются [5, 6]. Очевидно, понижение температуры начала расслаивания тройных систем в ряду солей $CsNO_3 - KNO_3 - NaNO_3$ обусловлено увеличением степени гидратации катиона по мере уменьшения его радиуса. Отметим, что введение этих же солей в критический раствор двойной системы *вода – диэтиламин* приводит к более значительному понижению её НКТР [1–4].

Коэффициенты распределения триэтиламина в каждой тройной системе рассчитывали как отношение его концентраций в органической и водной фазах монотектики при различных температурах [12–14]. Во всех системах коэффициент распределения K_p триэтиламина возрастает с повышением температуры (рис. 2), что свидетельствует об усилении эффекта его высаливания из водных растворов нитратом щелочного металла.

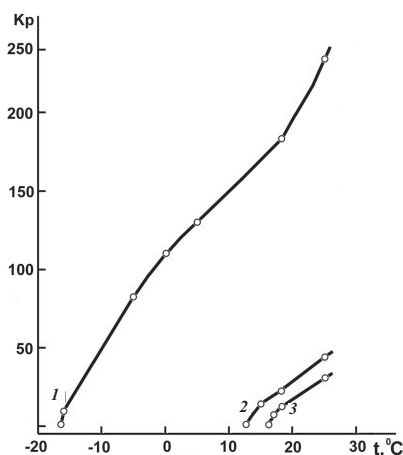


Рис.2. Зависимости коэффициента распределения триэтиламина от температуры в системах *нитрат натрия (1), нитрат калия (2), нитрат цезия (3) – вода – триэтиламин*

Очевидно, это связано с разрушением гидратов триэтиламина [17, 18] и значительным увеличением концентрации соли в водной фазе монотектического состояния [12–14].

Известно, что степень высаливающего эффекта обратно пропорциональна размеру радиуса катиона соли при одинаковом анионе [19, 20]. Поэтому коэффициент распределения триэтиламина в системах *нитрат щелочного металла – вода – триэтиламин* должен уменьшаться в ряду $NaNO_3 - KNO_3 - CsNO_3$ с возрастанием радиуса иона щелочного металла при всех температурах. На рис.3 представлены зависимости коэффициента распределения триэтиламина от радиуса катиона соли [16] в обсуждаемых тройных системах при 18.3 и 25.0 °C.

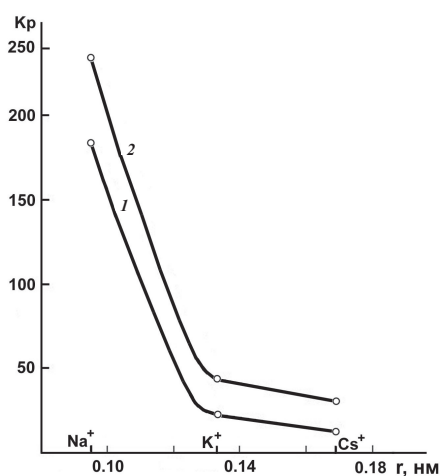


Рис. 3. Зависимости коэффициента распределения триэтиламина от радиуса катиона соли в системах *нитрат щелочного металла (Na, K, Cs) – вода – триэтиламин* при 18.3 (1) и 25.0°C (2)

Видно, что с возрастанием радиуса катиона коэффициент распределения триэтиламина уменьшается, и притом значительно. Следовательно, наибольшим высаливающим эффектом по отношению к водным растворам триэтиламина в интервале $-16.5 - 25.0$ °C обладает нитрат натрия.

Проведенные исследования подтвердили ранее сделанный вывод [4] о том, что соли, подвергающиеся в бинарном растворителе гомоселективной сольватации, понижают НКТР двойных систем и обладают высаливающим действием. Уменьшение радиуса катиона соли при одинаковом анионе приводит не только к усилению эффекта высаливания органического растворителя из водных растворов при данной температуре, но и к понижению температуры начала расслаивания тройных систем *соль – бинарный растворитель*, в которых составляющая двойная жидкостная система характеризуется НКТР. Таким образом, можно управлять явлением расслаивания, изменяя температурно-концентрационные границы



области расслоения путем введения в двойную жидкостную систему подходящих солей-высаливателей.

Список литературы

1. Ильин К. К., Черкасов Д. Г., Курский В. Ф. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат натрия – вода – диэтиламин // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84, № 3. С. 434–38.
2. Ильин К. К., Курский В. Ф., Черкасов Д. Г., Синегубова С. И. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат калия – вода – диэтиламин // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82, № 3. С. 421–425.
3. Ильин К. К., Курский В. Ф., Черкасов Д. Г. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат цезия – вода – диэтиламин // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82, № 12. С. 2260–2264.
4. Ильин К. К., Черкасов Д. Г., Курский В. Ф. Высаливающее действие нитратов щелочных металлов на двойную систему вода–диэтиламин // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85, № 1. С. 74–77.
5. Moolel M., Schneider H. // Z. Phys. Chem. (Frankfurt/Main). 1971. В. 74, № 3–6. С. 237–247.
6. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов / пер. с англ.; под ред. И. П. Белецкой. М., 1979. 712 с.
7. Князькова Т. В., Кульский Л. А. Исследование фазового равновесия при экстракции воды из растворов NaCl триэтиламином // Украинский хим. журн. 1969. Т. 35, № 4. С. 422–425.
8. De Santis R. Phase equilibria of the water – sodium chloride – triethylamine system // J. Chem. Eng. Data. 1976. Vol. 21, № 3. P. 328–330.
9. Остапенко Г. М., Шелудько Л. И., Никурашина Н. И. Политермическое исследование высаливания в двойной системе вода – триэтиламин хлоридами натрия и калия // Журн. прикл. химии. 1977. Т. 50, № 6. С. 1398–1403.
10. Рогачева Л. В., Остапенко Г. М., Никурашина Н. И. Изотермическое исследование высаливания водно-триэтиламинных смесей // Журн. прикл. химии. 1979. Т. 52, № 3. С. 697–700.
11. Thangavel S., Moolel Mathew J. Studies in triethylamine – water. III. Effect of potassium iodide on phase separation of triethylamine – water mixtures // Z. Phys. Chem. (BRD). 1984. В. 139. S. 217–224.
12. 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.
13. Черкасов Д. Г., Ильин К. К. Высаливание триэтиламина из водных растворов нитратом калия // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84, № 5 (в печати).
14. Ильин К. К., Черкасов Д. Г., Смотров М. П. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат цезия – вода – триэтиламин // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН–2010) : материалы V Всерос. конф.. Воронеж, 2010. Т. II. С. 543–546.
15. Ильин К. К. Обобщенная схема топологической трансформации фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем соль – бинарный растворитель с высаливанием // Изв. Саратов. ун-та. 2009. Т. 9. Сер. Химия. Биология. Экология, вып. 1. С. 3–7.
16. Полинг Л. Общая химия : пер. с англ.; под ред. М. Х. Карапетьянца. М., 1974. 848 с.
17. Николаев А. В., Яковлев И. И. Клатратообразование и физико-химический анализ экстракционных систем. Новосибирск, 1975. 191 с.
18. Белоусов В. П., Панов М. Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л., 1983. 264 с.
19. Сергеева В. Ф. Высаливание и всаливание неэлектролитов // Успехи химии. 1965. Т. 34, № 4. С. 717–733.
20. Соловкин А. С. Высаливание и количественное описание экстракционных равновесий. М., 1969. 124 с.

УДК 543.554.6:661.185

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ НОНИЛФЕНОЛОВ

Е. Г. Кулапина, Н. М. Макарова, Е. С. Погорелова, О. В. Михалева, М. Н. Шамина

Саратовский государственный университет
E-mail: kularinaeg@mail.ru

Исследованы процессы диффузионного массопереноса полиоксиэтилированных нонилфенолов (НФ-т) с различным числом оксиэтильных групп (ОЭГ) через поливинилхлоридные пластифицированные мембраны (молекулярные сита) при варьировании природы порообразователей, природы и концентрации полиэтоксилатов в контактирующих растворах. Рассчитаны количественные характеристики мембранного транспорта: коэф-

фициенты проницаемости, диффузии, распределения и селективности, сорбционная емкость и степень обогащения мембран. Показана зависимость транспортных свойств мембраны от числа оксиэтильных групп нонилфенолов в примембранных растворах и порообразователях.

Ключевые слова: полиоксиэтилированные нонилфенолы, наофильные мембраны, диффузионный массоперенос.

