



6. Черкасов Д. Г. Фазовые равновесия и критические явления в разрезе 2 четверной системы вода – пиридин – масляная кислота – хлорид калия // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. 2009. Т. 9. Сер. Химия. Биология. Экология, вып. 2. С. 36–40.
7. Черкасов Д. Г. Фазовые равновесия и критические явления в разрезе 3 четверной системы вода – пиридин – масляная кислота – хлорид калия // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. 2010. Т. 10. Сер. Химия. Биология. Экология, вып. 2. С. 14–19.
8. Сергеева В. Ф., Калужникова Г. П. Влияние некоторых веществ на растворимость бензойной кислоты в этиловом спирте и 50% смеси этилового спирта и воды // Журн. общ. хим. 1961. Т. 31, № 8. С. 2445–2448.
9. Сергеева В. Ф., Ескарева Л. Влияние иодидов алкилпиридиния и перхлората лития на растворимость бензойной кислоты в воде, этиловом спирте и их смесях // Журн. общ. хим. 1962. Т. 32, № 9. С. 2958–2960.
10. Timmermans J. Die kritische losungstemperatur von ternären gemengen // Z. Phys. Chem. 1907. Bd. 58. S. 129–136.
11. Черкасов Д. Г., Ильин К. К. Высаливание масляной кислоты из водных растворов хлоридом калия // Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82, № 5. С. 864–867.
12. Химическая энциклопедия : в 5 т. / ред. И.Л. Кнунянц. М., 1988–1998. Т. 1–5.
13. Ильин К. К., Черкасов Д. Г. Равновесие трех жидких фаз и критические явления высшего порядка в четверных системах. Сообщение 2. Определение координат трикритической точки и топология объема трехжидкофазного состояния в системе вода – изопропиловый спирт – н. октан – бромид калия // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49, № 1. С. 3–12.
14. Справочник по растворимости: Бинарные системы: в 2 т. / под ред. В. В. Кафарова. Т. 1, кн.1. М.; Л., 1961. 860 с.
15. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., 1957. 182 с.

УДК 544.032.7:542.05:546.15

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И СВОЙСТВ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СТЕПЕНЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЙОДА ИЗ РАЗЛИЧНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ

А. Г. Демахин¹, С. В. Акчурин, С. П. Муштакова

Саратовский государственный университет
¹ФГУ «ГосНИИЭНП»
E-mail: akchurin.serzh@yandex.ru



В работе представлены и обсуждены результаты изучения влияния природы и свойств растворителя на экстракцию йода из различных йодсодержащих источников. В качестве способа извлечения йодид-иона предлагается метод ионного обмена в сочетании с жидкофазной эмульсионной мембранной экстракцией. Полученные данные позволяют сделать обоснованный выбор за систему *экстрагент – растворитель*.

Ключевые слова: йод, органический растворитель, параметр Гильдебранда, жидкофазная эмульсионная мембранная экстракция, четвертичные аммонийные соединения, минеральные источники.

Influence of the Nature and Properties of Solvent on the Extraction Degree of the Iodine from Different Mineral Sources

A. G. Demakhin, S. V. Akchurin, S. P. Mushtakova

The paper discusses the results of our studies on the effect of the nature and concentration of solvent on the extraction of iodine from various iodine-containing sources. Ion exchange in combination with liquid-phase emulsion membrane extraction is proposed as a technique for extraction of iodine ion. The obtained data allow us to make an informed choice of the system: *extractant – solvent*.

Key words: iodine, organic solvent, Hildebrand parameter, liquid-phases emulsion membrane extraction, quaternary ammonium compounds, mineral sources.

Йод и различные его соединения пользуются довольно большим спросом в мире. Это связано с широким применением последнего в различных сферах человеческой деятельности. В частности, соединения йода востребованы в электронной промышленности, металлургии, нефтедобывающей отрасли, в органическом синтезе, медицине и др.

Технологии промышленного производства йода существуют уже более 100 лет [1–4]. За этот период были разработаны оптимальные схемы проведения всего процесса и отдельных его стадий, а также выявлены основные его недостатки. К последним относится необходимость подкисления больших объемов йодсодержащих вод до уровня pH, равного 2–3, последующего окисления и процессов выделения йода. Сильное подкисление используемых жидких сред приводит к выделению растворенных нафтеновых кислот, что требует введения дополнительных операций по их отделению.



Авторами данной работы предлагается альтернативный способ извлечения йода из различных галогенсодержащих источников. Принципиальной особенностью здесь является применение технологий ионного обмена в сочетании с методом жидкофазной эмульсионной мембранной экстракции, где в качестве экстрагентов йодид-ионов используются различные четвертичные аммонийные соединения (ЧАС), растворенные в индивидуальных или смешанных органических растворителях. Предложенный способ позволяет исключать операцию подкисления рассолов из технологического цикла, последующее окисление галогенид-ионов и некоторые другие этапы процесса.

Экспериментальная часть

В работе использовали четвертичные аммонийные соединения фирмы «Aldrich» с содержанием основного вещества 98,0%: трибутилбензиламмоний хлорид (ТББАХ), бензидиметилдодециламмоний хлорид (БДМДАХ), бензидиметилтетрадециламмоний хлорид (БДМТАХ), тетраэтиламмоний хлорид (ТЭАХ), тетрапентиламмоний бромид (ТПАБ), тетраоктиламмоний бромид (ТОАБ) и тетрадодециламмоний бромид (ТДАБ).

В качестве органической фазы использовали: хлористый метилен, хлористый этилен, хлороформ, все квалификации «х ч», толуол, о-ксилол, трибутилфосфат (ТБФ), четыреххлористый углерод, все квалификации «чда», метанол и октан «ч», керосин «техн» и бинарные смеси ряда перечисленных растворителей.

Для создания солевого фона в растворах применяли хлорид натрия марки «ч».

Методика экстракции. В делительные воронки вносили фиксированные объемы ($V_0=40$ мл) водного раствора, содержащего переменное количество йодид-ионов (20–100 мг/л). Затем в каждую из них добавляли по 4 мл раствора ЧАС в органическом растворителе (соотношение водной и органической фаз 10 : 1), причем количество ЧАС брали на 10% больше расчётного. Далее полученные системы интенсивно перемешивали в течение 10 мин и выдерживали до установления границы расслоения фаз (около 30 мин). Водную фазу отделяли и анализировали на содержание йодид-ионов титриметрическим методом с тиосульфатом натрия, добавляя в конечной стадии титрования раствор крахмала [5]. Степень извлечения йодид-ионов вычисляли по формуле

$$\alpha = (C(J^-)_0 - C(J^-)_T) / C(J^-)_0 \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $C(J^-)_0$ – концентрация йодид-ионов в исходном растворе, $C(J^-)_T$ – текущая концентрация йодид-ионов в растворе. Органическая фаза, содержащая ЧАС с анионом в форме йодида, направлялась

на стадию выделения йода и регенерацию экстрагента.

Выделение йода и регенерация ЧАС. Органическую фазу, отделенную после извлечения йодид-ионов, обрабатывали расчетным количеством брома в применяемом органическом растворителе. При этом в органической фазе (L) вследствие протекания реакции



наблюдалось появление светло-коричневой окраски, являющейся следствием выделения йода и формирования системы $L - R_4NBr - J_2$. Для извлечения йода в полученную систему вносили ряд веществ, поглощающих йод: ионообменную смолу марки Lewatit M-500 WS или медный порошок или активированный уголь. Затем полученные системы выдерживали в течение 1 ч до полного извлечения йода, что характеризовалось полным осветлением органической фазы. Сорбенты, связавшие йод и отделенные от жидкой фазы, представляют собой твердые концентраты йода, которые далее могут направляться на заводы для переработки. Осветленную органическую фазу направляли на повторное извлечение йодид-ионов, тем самым создавая замкнутый цикл по экстракционной системе ($L + R_4NBr$).

Результаты и их обсуждение

Поскольку концентрации галогенид-ионов в пластовых водах невелики, необходима переработка значительных объемов вод, что требует больших скоростей каждого из рассматриваемых процессов. Именно поэтому в основу способа концентрирования галогенид-ионов был положен метод жидкофазной эмульсионной мембранной экстракции [6]. В качестве экстрагентов использовались соли тетраалкиламмония, состава R_4NHal . Эти соединения обычно являются полярными веществами. Дипольные моменты их молекул достигают 10–12 D. Факторы, определяющие строение таких солей, подробно рассмотрены в ряде работ [7, 8]. Выбор солей определялся прежде всего дифильностью их свойств, которые обуславливают размещение гидрофобного катиона в объеме несмешивающейся с водой органической фазы, а галогенид-аниона на границе раздела фаз «вода – органический растворитель».

Известно, что степень замещения анионов в ряду указанных соединений в водных растворах меняется по ряду: $J^- > Br^- >> Cl^-$, что дает возможность проведения обменных реакций по схеме



Ввиду одновременного присутствия в составе пластовых вод хлорид-, бромид- и йодид-ионов важное значение приобретает природа аниона в составе четвертичных аммонийных солей, приме-



няемых для извлечения нужного аниона. Так, для первичного извлечения из водного раствора йодид-иона необходимо применять соли с бромид-ионом, а для последующего извлечения бромид-ионов необходимо применять соли с хлорид-ионом.

Именно такое направленное использования тех или иных солей позволяет осуществлять селективное извлечение анионов, что является важным аргументом для применения предлагаемого подхода и его принципиального отличия от других способов получения концентратов галогенид-ионов.

Попытки осуществления данного подхода делались и ранее, но авторы не сумели преодолеть сложностей, связанных с рекстракцией и получением конечного продукта [9].

При разработке данного способа ранее нами были выявлены основные факторы, влияющие на эффективность извлечения йода из различных йодсодержащих источников, к которым относятся природа экстрагента и растворителя, pH среды, степень минерализации раствора и др. [10,11]. В данной статье более детально будет рассмотрено влияние природы растворителя, выбор которого является одним из определяющих факторов всего экстракционного процесса.

Традиционно к растворителям, используемым в процессах экстракции, предъявляется ряд требований:

- 1) растворитель должен обеспечивать полную извлечения экстрагируемого вещества;
- 2) малая растворимость в воде;
- 3) малая токсичность;
- 4) низкая стоимость.

На практике для извлечения и концентрирования веществ из водных растворов применяют достаточно широкий круг органических растворителей [12]. Нами для извлечения йода из пластовых вод и других минеральных источников была апробирована группа растворителей, ряд свойств которых приведен в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства растворителей, применяемых для экстракции йодид-ионов

Растворитель	Свойства растворителя		
	ϵ	μ	δ
Хлористый этилен	10,3	1,79	18,4
Хлористый метилен	8,93	1,55	18,6
Хлороформ	4,72	1,15	19,0
О-ксилол	2,57	0,62	18,4
Толуол	2,38	0,39	18,2
Октан	1,95	0	15,3
Керосин	–	0	–
Метанол	32,6	1,70	29,6
ТБФ	6,80	3,06	–
Четыреххлористый углерод	2,23	0	17,6

Как указывалось в более ранних работах, одним из важнейших факторов, влияющих на извлечение йода, является степень ассоциации ЧАС в органическом растворителе. Большое влияние на этот параметр оказывают размер катиона ЧАС, а также природа органического растворителя. В малополярных несольватирующих растворителях ввиду низкой диэлектрической постоянной среды растворенные тетраалкиламмониевые соли практически полностью находятся в недиссоциированном состоянии [8]. Кроме того, молекулы ЧАС в таких растворах обычно заметно ассоциированы. Степень ассоциации определяется соотношением энергий взаимодействия полярных молекул (ионных пар) соли между собой и с молекулами растворителя. Очевидно, что взаимодействие молекул солей друг с другом способствует ассоциации, а взаимодействие их со средой препятствует ей. Теоретически следует ожидать, что в малополярных несольватирующих растворителях взаимодействие полярных молекул указанных солей друг с другом и соответственно их ассоциация должны возрастать при увеличении дипольных моментов их молекул и уменьшаться при увеличении размеров последних, а также при увеличении температуры. Ассоциация молекул должна снижаться при росте полярности разбавителя и его способности образовывать с солью комплексы с переносом заряда или водородные связи. Соответственно можно ожидать, что экстракция йодид-ионов из водного раствора будет тем лучше, чем выше растворяющая способность растворителя по отношению к применяемому экстрагенту, которая, в свою очередь, определяется параметром Гильдебранда (δ , $(\text{Дж}/\text{см}^3)^{1/2}$).

Чем больше различие силовых полей молекул разных компонентов, т. е. чем больше разность между характеризующими их параметрами δ , тем больше должна проявляться тенденция одинаковых молекул к ассоциации. Величина δ для ЧАС составляет 20–30 $(\text{Дж}/\text{см}^3)^{1/2}$, что значительно выше, чем для большинства малополярных растворителей. Исходя из этого и опираясь на данные табл. 1, можно сделать вывод о том, что степень ассоциации ЧАС в ненасыщенных углеводородах будет выше, чем, например, в ароматических или галогензамещенных углеводородах. Для проверки этого предположения и оптимизации среды для экстракции изучено влияние природы и свойств ряда малополярных растворителей на степень извлечения йодид-ионов из водных растворов (табл. 2).



Таблица 2

Влияние природы растворителя на степень извлечения йодид-ионов

Растворитель Соль-экстрагент	Степень извлечения йодид-ионов, α (%)						
	ТББАХ	БДМДАХ	БДМТАХ	ТЭАХ	ТПАБ	ТОАБ	ТДАБ
Хлористый метилен	24,5	75,7	83,1	2,90	78,7	86,5	86,6
Хлористый этилен	23,9	74,6	82,2	2,71	78,1	84,3	84,4
Четыреххлористый углерод	5,53	9,10	73,9	7,00	7,00	85,2	85,2
Хлороформ	28,1	87,3	87,3	6,94	72,5	89,4	87,3
Толуол	2,70	15,4	66,2	2,70	4,80	96,7	96,8
О-ксилол	2,70	15,4	68,3	6,94	6,94	97,9	97,9
ТБФ	9,80	29,5	77,4	7,00	8,40	78,8	78,8
Октан	2,70	2,70	49,2	6,94	2,70	7,00	7,00
Керосин	2,70	2,70	49,2	7,00	2,70	7,00	6,94

Показано, что степень извлечения йодид-ионов увеличивается с увеличением растворяющих свойств растворителя, отражаемых параметром Гильдебранда, что обусловлено различной силой некулоновских взаимодействий растворителя с солями, возможностью образования комплексов с переносом заряда (КПЗ) между солями и некоторыми растворителями. Низкие значения степеней извлечения йодид-ионов, полученные при использовании октана и керосина, могут быть связаны со значительной ассоциацией ЧАС в этих средах.

Между тем в практических целях желательно использование в качестве растворителя именно керосина как достаточно дешевой и широко применяемой жидкой фазы. Исходя из этого было бы логичным перейти от индивидуальных растворителей, и в частности керосина, к бинарным

системам на основе тех соразтворителей, которые уменьшат степень ассоциации соли, что позволит улучшить эффективность экстракции.

Для реализации трактуемого подхода были исследованы следующие системы: «керосин – ТБФ», «керосин – метанол», «керосин – хлороформ» и «керосин – о-ксилол», в которых введение соразтворителя к основному растворителю должно приводить к образованию дополнительной связи между ЧАС и соразтворителем, что уменьшит степень межмолекулярной ассоциации ЧАС и увеличит степень экстракции йодид-ионов [9,13]. Действительно (рис. 1), введение соразтворителя к насыщенным предельным углеводородам, которые являются плохими растворителями для солей аминов и четвертичных аммонийных оснований, увеличило степень извлечения йодид-ионов.

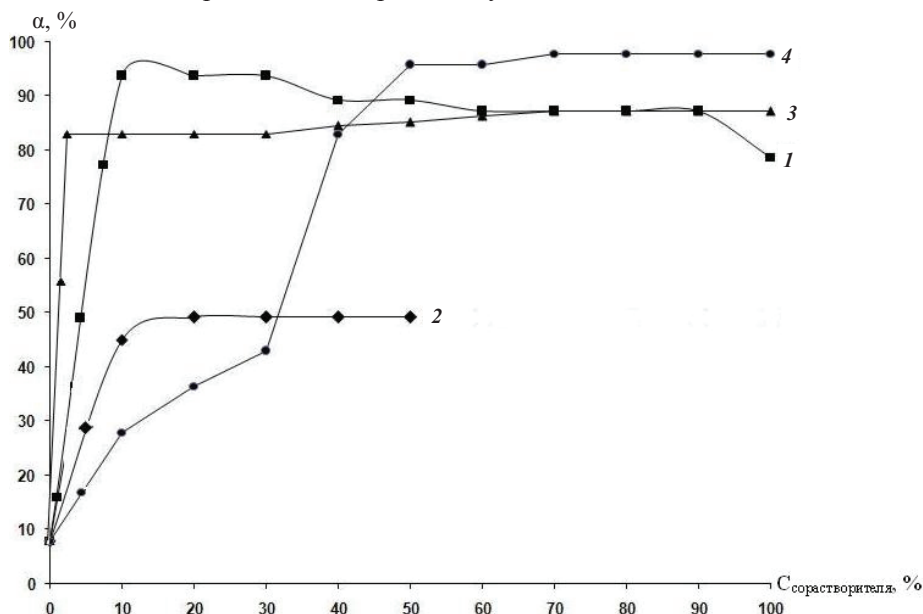


Рис. 1. Влияние соразтворителя на степень извлечения йодид-ионов при использовании в качестве экстрагента ТОАБ в системах: «керосин – ТБФ» (1); «керосин – метанол» (2); «керосин – хлороформ» (3); «керосин – о-ксилол» (4)



Из рис. 1 хорошо видно, что, например, использование в качестве соразтворителя метанола (см. рис.1, кривая 2) увеличивает степень извлечения йодид-ионов с 7 до 50%. Существенно лучшие результаты получены при внесении в керосин о-ксилола (см. рис.1, кривая 4), но для этого необходимо введение в бинарную систему не менее 50% соразтворителя. В то же время системы, содержащие всего 2% хлороформа (см. рис.1, кривая 3) или 10% трибутилфосфата (см. рис.1, кривая 1), позволяют извлекать йодид-ионы на уровне 80–90%, что делает их крайне привлекательными в практическом плане.

Таким образом, результаты модельных экспериментов подтверждают предположение о важной роли природы вводимых соразтворителей-экстрагентов в образовании дополнительных связей с извлекаемым веществом и повышении экстракционной способности органической фазы по сравнению с чистыми растворителями. Однако эти результаты были получены на модельных объектах, не содержащих солевого фона. К тому же известно, что многие гидроминеральные источники являются сильно минерализованными, что может уменьшать эффективность экстракции [14–16]. По этой причине нами были проведены эксперименты на водно-солевых растворах, имитирующих состав природных йодсодержащих источников разной минерализации. В качестве органической фазы использовали как чистые растворители, так и бинарные экстракционные системы с соразтворителем (рис. 2).

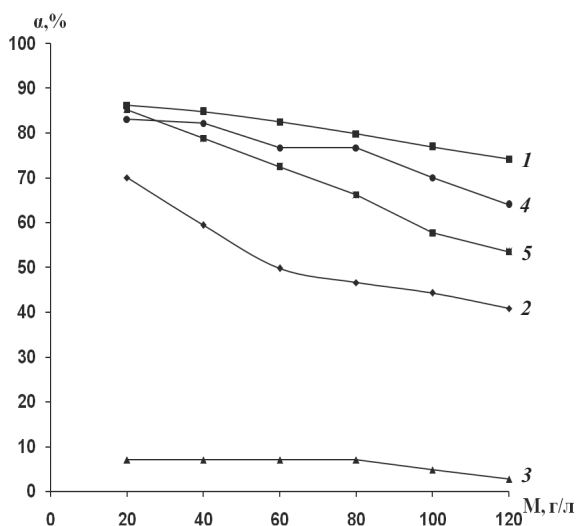


Рис. 2. Влияние общей минерализации раствора на степень извлечения йодид-ионов при использовании в качестве экстрагента ТООБ в различных растворителях: о-ксилол (1); хлористый метилен (2); керосин (3); керосин-хлороформ (5%) (4); керосин-ТБФ (15%) (5)

Как видно из рис. 2, действительно при увеличении концентрации солевого фона степень извлечения йодид-ионов закономерно уменьшается. Однако также хорошо видно, что использование в качестве растворителя о-ксилола (рис. 2, кривая 1) или смешанных систем на основе керосина (рис. 2, кривые 4, 5) дает возможность достаточно полно извлекать йодид-ионы даже из сильно минерализованных сред. С учетом того что минерализация апт-альбсеноманских вод [17], а также множества других минеральных источников не превышает 40 г/л, использование бинарных систем на основе керосина приобретает вполне четкую экономическую целесообразность.

Для более полной экономической оценки жидкофазной экстракции важным моментом является выяснение влияния соотношения водной и органической фаз, изученное нами на примере системы вода – о-ксилол – ТДАБ – йодид калия (табл. 3).

Таблица 3

Влияние соотношения объемов водной (ВФ) и органической (ОФ) фаз на степень извлечения йодид-ионов

Название	ВФ : ОФ, %	α , %
ТДАБ	100 : 2,5	97,9
	100 : 5,0	98,9
	100 : 10	97,9
	100 : 20	97,9
	100 : 50	93,6
	100 : 70	97,9
	100 : 100	95,7

Из табл. 3 видно, что полнота извлечения йодид-ионов сохраняется даже при соотношении водной и органической фаз 40 : 1. Фактически минимальное количество органической фазы можно брать таким, чтобы оно обеспечивало присутствие соли ЧАС в растворенном состоянии.

Таким образом, в работе рассмотрено влияние природы и свойств растворителя на степень извлечения йодид-ионов из различных йодсодержащих вод. Указанный фактор, по нашему мнению, играет одну из важных ролей в процессе извлечения. Также в работе была определена группа как индивидуальных, так и смешанных растворителей, использование которых в процессах экстракции позволяет достигать высоких значений степени извлечения йодид-ионов.

Вся совокупность полученных результатов позволила сформировать общую схему нового процесса извлечения йода из различных минеральных источников (рис. 3) [10,11,18].

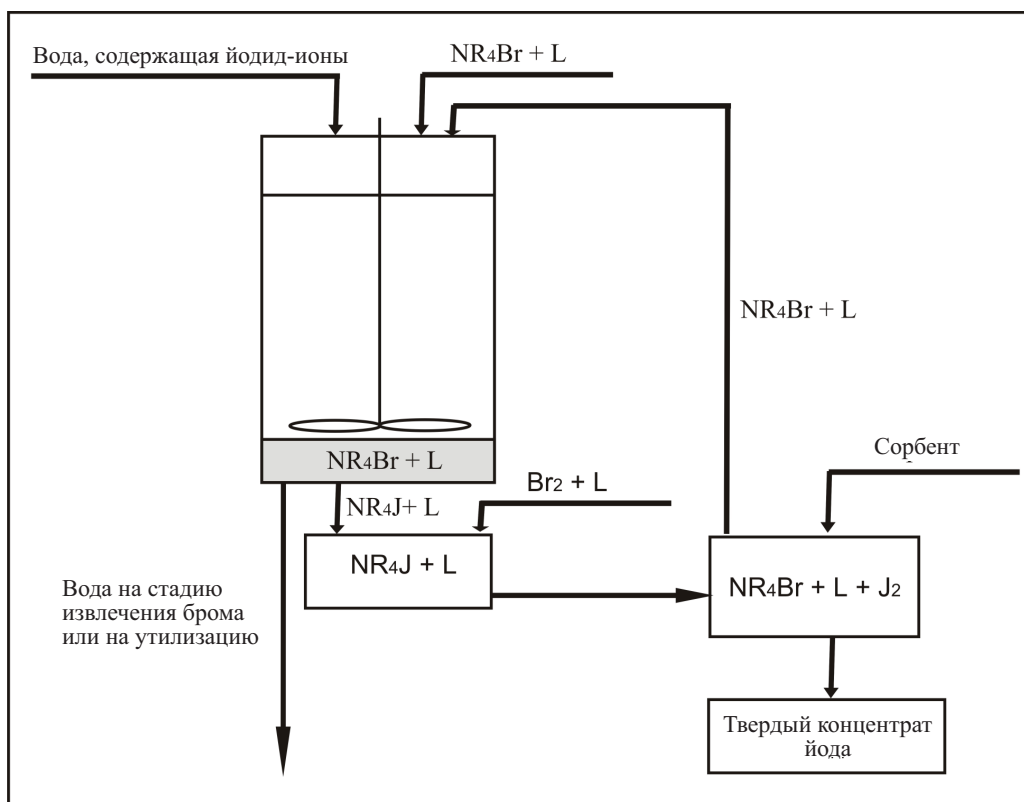


Рис. 3. Схема процесса получения концентратов йода из различных минеральных источников
L – органический растворитель R_4NHal ($Hal - Cl^-, Br^-$) Сорбент: ионообменная смола марки Lewatit M-500 WS; медный порошок; активированный уголь

Существенным преимуществом представленной технологии являются:

- исключение операций подкисления водной фазы и окисления галогенид ионов;
- уход от стадии очистки используемых растворов от нефтяных кислот;
- селективность извлечения йодид-иона;
- возможность осуществления процесса по принципу замкнутого цикла, в котором повторно используется система *соль – органический растворитель*.

Список литературы

1. Ксензенко В. И., Стасиневич Д. С. Химия и технология брома, йода и их соединений. М., 1995. 200 с.
2. Литвиненко В. И., Варфоломеев Б. Г. Ионообменное производство йода из пластовых вод нефтяных месторождений // Нефтепромышленное дело. 1999. № 4. С. 48–50.
3. Денисович Б. П. Йод и его производство. М., 1938. 164 с.
4. Костромин Г. А., Жилин Ю. Н., Кочаров Р. Г. Ультрафильтрация йодсодержащих растворов в присутствии водорастворимых полимеров // Извлечение йода, брома и микрокомпонентов жидкими и твердыми сорбентами в йодобромных производствах: тез. докл. Черкаскы, 1987. С. 11.
5. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М., 1965. 976 с.
6. Юртов Е. В. Экстрагирующие эмульсии для извлечения веществ из водных сред // Успехи химии. 1991. Т. 60, вып. 11. С. 2422–2447.
7. Beronius P., Brandstrom A. The ion pair formation of quaternary ammonium picrates in aqueous methylen chloride at 25C studied by conductivity and distribution// Acta Pharm. Sues. 1976. Vol. 30. P. 687–702.
8. Шмидт В. С., Шестериков В. Н., Межов Э. А. Растворимость солей аминов в малополярных растворителях и влияние разбавителей на экстракционные свойства солей аминов // Успехи химии. 1967. Т. 36, вып. 12. С. 2165–2194.
9. Кузьмин В. И. Физико-химические основы экстракционного извлечения ценных элементов из высокоминерализованных природных вод : дис. ... д-ра хим. наук. Красноярск, 2003. 315 с.
10. Акчури С. В., Муштакова С. П. Получение концентратов йода и брома – новый подход к развитию йодо-бромной промышленности России // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии : межвуз. сб. науч. тр. VII Всерос. конф. молодых ученых с междунар. участием. Саратов, 2010. С. 7.
11. Акчури С. В., Демахин А. Г., Шантроха А. В. Физико-химические основы процесса получения концентратов йода и брома: IX Междунар. Курнаковское совещ. по физ.-хим. анализу : тез. докл. Пермь, 2010. С. 123.
12. Ягодин Г. А., Каган С. З., Тарасов В. В. Основы жидкостной экстракции. М., 1981. 400 с.



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