



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. %) $\text{Li, Na} \parallel \text{I, NO}_3$: (E_1) $\text{NaNO}_3 - 42,5\%$, $\text{NaI} - 5,0\%$, $\text{LiNO}_3 - 52,5\%$ с температурой плавления 178°C . $\text{Li, K} \parallel \text{I, NO}_3$ (E_2) $\text{LiNO}_3 -$

$44,0\%$, $\text{KI} - 2,0\%$, $\text{KNO}_3 - 54,0\%$ (мол.) с температурой плавления 117°C . $\text{Li, Rb} \parallel \text{I, NO}_3$: (E_3) $\text{RbI} - 13,25\%$, $\text{RbNO}_3 - 39,75\%$, $\text{LiNO}_3 - 47,0\%$ 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 .

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°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°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°C (E_4) $\text{LiNO}_3 - 25,0\%$, $\text{RbNO}_3 - 70,0\%$, $\text{RbI} - 5,0\%$ with a melting point of 144°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 $\text{LiNO}_3 - \text{RbNO}_3 - \text{RbI}$

– 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 термодпары. Скорость нагревания и охлаждения образцов составляла 8–10 К/мин. Система исследована в интервале температур от 100 до 450°C . Все составы выражены в мольных процентах, а температуры – в градусах Цельсия. Масса навесок составляла 0.1 г (точность взвешивания ± 0.0002 г). Индифферентным веществом служил свежепрокаленный Al_2O_3 квалификации «хч».

Взяты исходные соли квалификации «хч» (LiNO_3 , RbNO_3 , NaNO_3 , KNO_3) и «чда» (RbI , NaI , 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 $\text{Li, M} \parallel \text{I, NO}_3$ ($\text{M} - \text{Na, K, Rb}$)

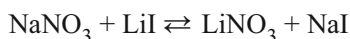
Система	Характер точки	Содержание компонентов, мол %		Температура плавления, °С
		1*	2*	
$\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3$ [8]	Эвтектика (e_1)	55.0	45.0	190
$\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$ **	Эвтектика (e_4)	45.0	55.0	109
$\text{LiNO}_3 - \text{RbNO}_3$ [9]	Эвтектика (e_8)	30.0	70.0	148
	Эвтектика (e_7)	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:



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

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

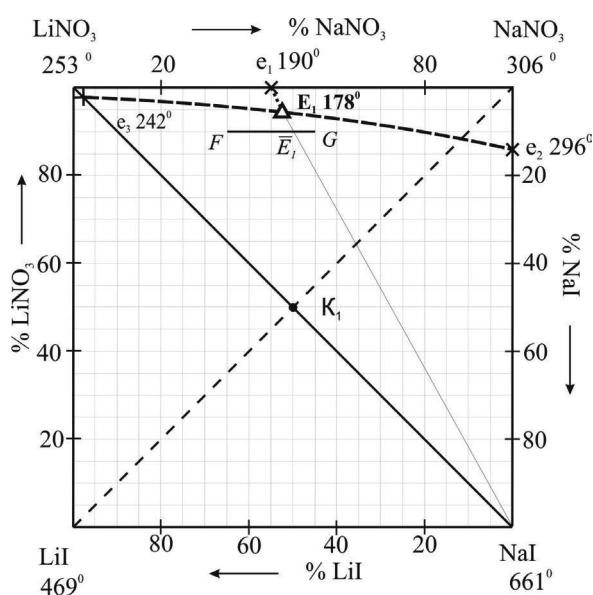


Рис. 1. Квадрат составов трехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, Na} \parallel \text{I, NO}_3$

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 $\text{LiNO}_3 - \text{LiI} - \text{NaI}$.

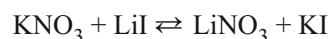
Фазовая диаграмма стабильной диагонали – квазибинарная система $\text{LiNO}_3 - \text{NaI}$ характеризуется наличием эвтектики. В результате ее исследования определены состав и температура плавления эвтектики: 98,5% $\text{LiNO}_3 + 1,5\% \text{ NaI}$ и 242 °С.

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 FG в поле кристаллизации 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



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

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

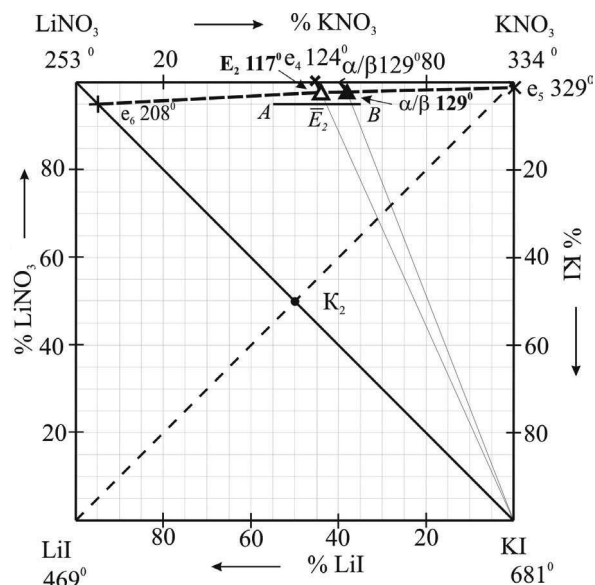


Рис. 2. Квадрат составов трехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{I, NO}_3$

соответствуют точке полной конверсии (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.

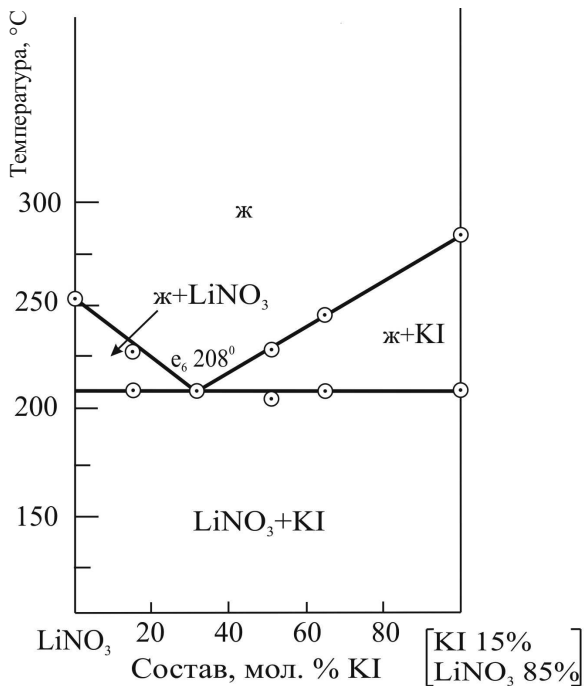


Рис. 3. Фазовая диаграмма стабильной диагонали $\text{LiNO}_3 - \text{KI}$ системы $\text{Li}, \text{K} \parallel \text{I}, \text{NO}_3$

Для подтверждения правильности разбиения системы экспериментально исследовано твердофазное взаимодействие смеси порошков 95,0% $\text{LiNO}_3 + 5,0\% \text{KI}$, 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 ($A - 55,0\% \text{LiNO}_3, 40,0\% \text{KNO}_3, 5,0\% \text{KI}$; $B - 35,0\% \text{LiNO}_3, 60,0\% \text{KNO}_3, 5,0\% \text{KI}$) 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 $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{KI}$,

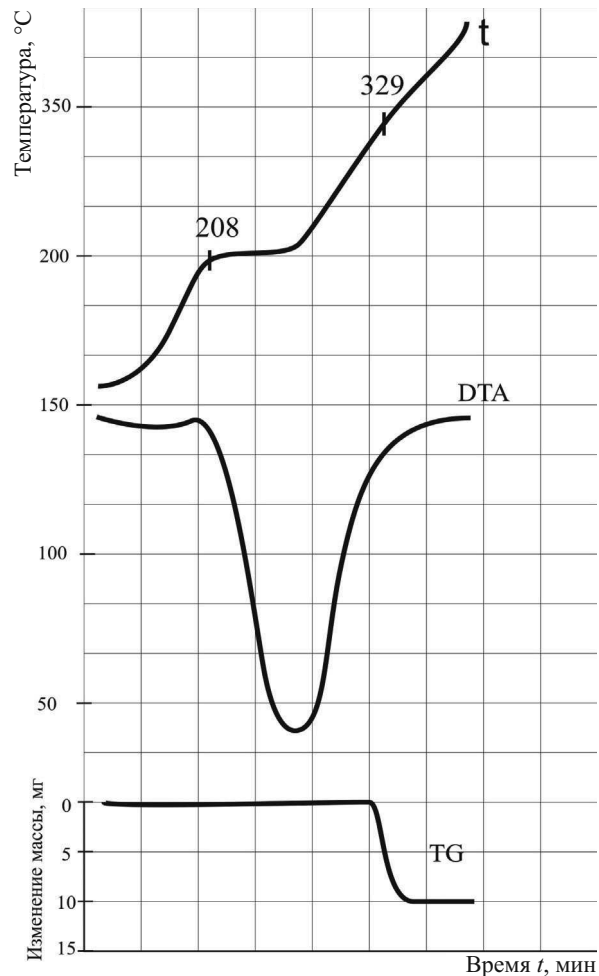


Рис. 4. Дериватограмма нагревания образца состава 95,0% $\text{LiNO}_3 + 5,0\% \text{KI}$

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, $\text{LiNO}_3 - 44,0\%, \text{KI} - 2,0\%, \text{KNO}_3 - 54,0\%$ (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
LiNO₃ – NaNO₃ – NaI, LiNO₃ – KNO₃ – KI и LiNO₃ – RbNO₃ – RbI
трехкомпонентных взаимных систем ряда Li, M || I, NO₃ (M – Na, K, Rb)**

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



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



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

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

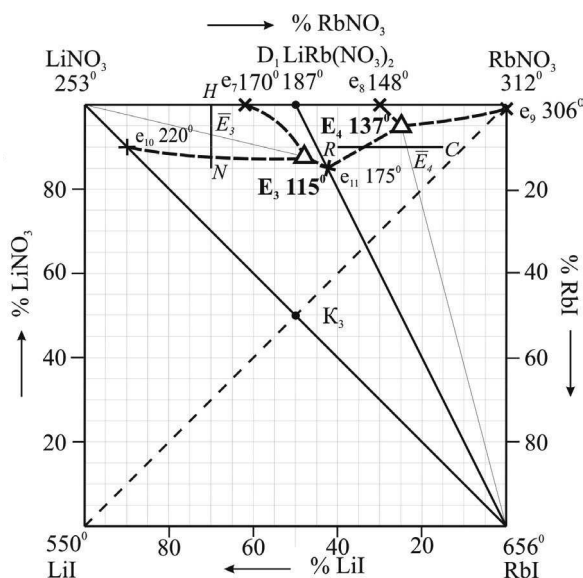


Рис. 5. Квадрат составов трехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, Rb} \parallel \text{I, NO}_3$

Согласно приведенному термодинамическому расчету, реакция обмена направлена в сторону образования пары солей LiNO_3 и 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% RbI , 85% LiNO_3 .

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

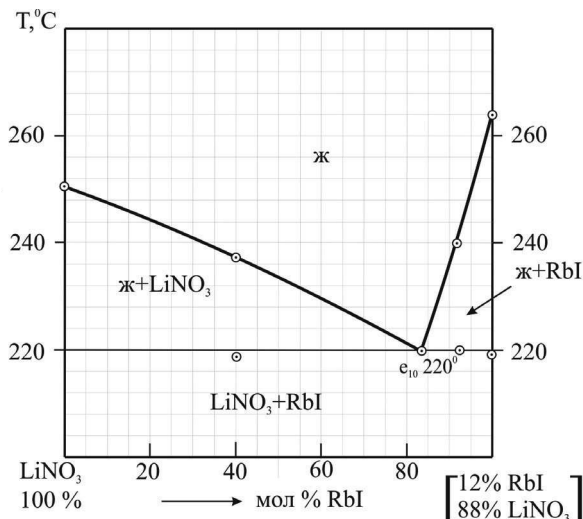


Рис. 6. Фазовая диаграмма стабильной диагонали $\text{LiNO}_3 - \text{RbI}$ системы $\text{Li, Rb} \parallel \text{I, NO}_3$

По отсутствию на кривых охлаждения составов тепловых эффектов, отвечающих совместной кристаллизации двух фаз – RbI и $\text{LiRb(NO}_3)_2$ в системе $\text{LiNO}_3 - \text{LiRb(NO}_3)_2 - \text{RbI}$, и 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 HN и 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 – H_2O

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) – H_2O и додецилсульфат натрия – H_2O – 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.

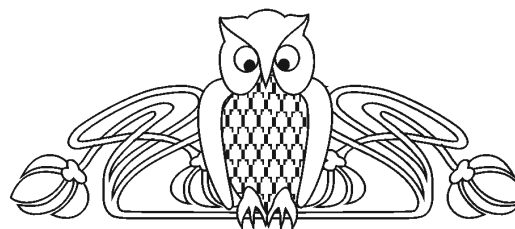
Influence of Some Factors on Phase Separation of System Sodium Dodecyl Sulfate – H_2O

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

The isothermal behavior of systems SDS – H_2O and SDS – H_2O – 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.

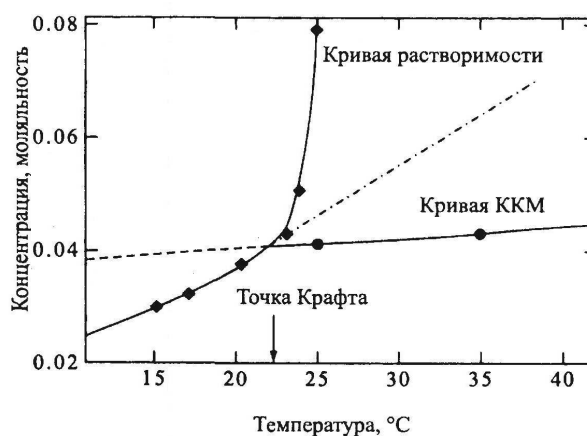


Рис. 1. Температурная зависимость растворимости и ККМ аПАВ в области точки Крафта