

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.344

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ПЕРХЛОРАТ НАТРИЯ—
ОКСИЭТИЛИРОВАННЫЙ АЛКИЛАМИН—ВОДА
В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 58–90°C

© 2023 г. А. М. Елохов*

Пермский государственный национальный исследовательский университет,
ул. Букирева, 15, Пермь, 614990 Россия

*e-mail: elhalex@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.05.2023 г.

После доработки 18.07.2023 г.

Принята к публикации 20.07.2023 г.

На примере системы вода—оксиэтилированный алкиламин (ethomeen C/15)—перхлорат натрия экспериментально подтверждена схема топологической трансформации систем, содержащих двойные системы вода—оксиэтилированные поверхностно-активные вещества, имеющие нижнюю критическую температуру растворения, и неорганические соли, обладающие всаливающим—высаливающим действием с изменением температуры. Установлено, что в интервале температур 58–82°C в системе существуют две области расслаивания.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, расслаивающиеся системы, всаливание, высаливание, фазовая диаграмма, ethomeen C/15

DOI: 10.31857/S0044457X22601195, **EDN:** RFXZUE

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия широкое распространение в качестве растворителей в жидкостной экстракции получили поверхностно-активные вещества (ПАВ), имеющие ряд преимуществ перед органическими растворителями из-за растворимости в воде, низкой токсичности и высокой степени биоразлагаемости [1–5]. Среди неионных ПАВ широко используются оксиэтилированные алкилфенолы — Triton Series [6–8], ОП [9, 10], неонолы [11, 12], Tergitol NP [13, 14], оксиэтилированные спирты — Tergitol [15, 16], синтанолы [17], Brj [18, 19], среди катионных — хлорид алкилбензилдиметиламмония [20, 21], бромид цетилтриметиламмония [22, 23], среди анионных — додецилсульфат натрия [24, 25], алкилбензолсульфокислота [26], сульфенол [27] и другие.

Решение задачи выбора высаливателя и оптимальных параметров процесса экстракции (температуры и концентрации компонентов) в системах на основе ПАВ возможно при помощи методов физико-химического анализа, в частности метода топологической трансформации, позволяющего проследить, как меняются количество и взаиморасположение фазовых областей с изменением каких-либо параметров системы [28]. С целью упрощения процесса оптимизации параметров экстракции в системах на основе ПАВ была

предложена обобщенная схема топологической трансформации фазовых диаграмм систем неорганическая соль—оксиэтилированное ПАВ—вода с изменением температуры [29], однако часть вариантов и граничных изотерм не была подтверждена экспериментально. В частности, схема топологической трансформации для систем, содержащих двойные системы вода—ПАВ, имеющие нижнюю критическую температуру растворения (НКТР), и неорганические соли, обладающие высаливающим—всаливающим действием, частично подтверждена на примере системы КВг—оксифос Б—вода [30]. Представленные в настоящей работе результаты изучения фазовых равновесий в системе NaClO₄—оксиэтилированный алкиламин—вода в интервале температур 58–90°C позволяют доказать ряд ранее неподтвержденных элементов указанной выше схемы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ethomeen C/15 (оксиэтилированный кокоалкиламин H(CH₂CH₂O)₅—RN—(CH₂CH₂O)₅H, R = C₇H₁₅—C₁₇H₃₅, содержание основного вещества 100%, производитель Azko Nobel), моногидрат перхлората натрия квалификации “х. ч.”, дистиллированную воду.

Границы области расслаивания определяли визуально-политермическим методом [31]. Запаян-

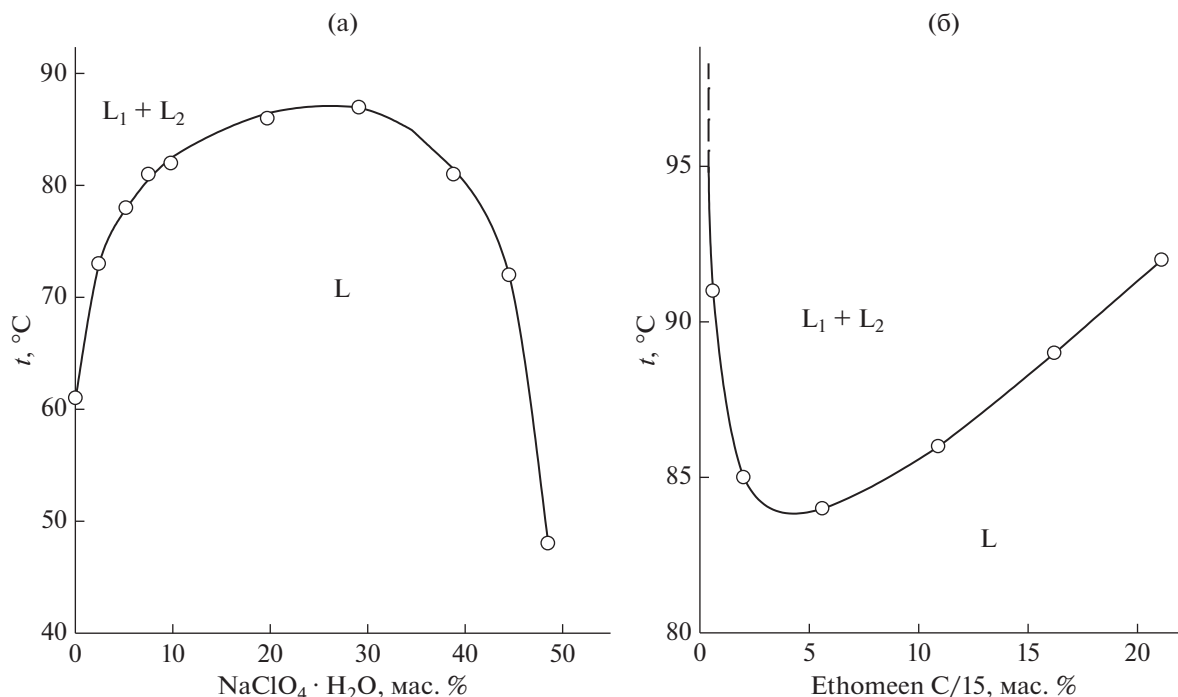


Рис. 1. Политермы сечений 4 (а) и 6 (б) фазовой диаграммы системы NaClO_4 —ethomeen C/15—вода.

ные ампулы, содержащие смеси исходных компонентов известного состава, помещали в термостат и нагревали при периодическом перемешивании со скоростью 1 град/5 мин. Вблизи температуры расслоения, которая отвечает появлению устойчивой опалесценции, скорость нагрева снижали. Полученные значения температур расслоения являлись средними из двух-трех измерений. По результатам исследований строили зависимости температуры расслоения от содержания одного компонента или смеси двух компонентов в определенном соотношении. На основании политерм методом графической интерполяции строили изотермические разрезы политермической фазовой диаграммы исследуемой трехкомпонентной системы.

Изотерма растворимости при 58°C получена методом сечений. В качестве физического свойства измеряли показатель преломления жидкой фазы на рефрактометре ИРФ-454Б2М. На основании полученных данных строили зависимости показателя преломления от концентрации одного из компонентов и по изломам на графике определяли составы, отвечающие фазовым переходам при заданной температуре. Методика эксперимента более подробно описана в работе [32].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Система перхлорат натрия—вода характеризуется эвтектическим равновесием при -32°C (56.0 мас. % NaClO_4) и двумя перитектическими

равновесиями при -12.7°C (60.0 мас. % NaClO_4 , равновесные твердые фазы — дигидрат и моногидрат перхлората натрия) и 50.8°C (73.3 мас. % NaClO_4 , равновесные фазы — моногидрат перхлората натрия и безводный перхлорат натрия) [33].

Двойная система ethomeen C/15—вода исследована ранее [34] и характеризуется нижней критической температурой растворения 58°C (7.0 мас. % ethomeen C/15). Область расслаивания существует в широком температурном и концентрационном интервале.

Фазовые равновесия в системе NaClO_4 —ethomeen C/15—вода изучены визуально-политермическим методом по восьми сечениям. Пять сечений (1–5) характеризуются переменным содержанием моногидрата перхлората натрия и постоянным соотношением ethomeen C/15 : вода = 1.5 : 98.5, 5.0 : 95.0, 10.0 : 90.0, 20.0 : 80.0, 30.0 : 70.0 соответственно, три сечения (6–8) — переменным содержанием ethomeen C/15 и постоянным соотношением моногидрат перхлората натрия : вода = 25.0 : 75.0, 30.0 : 70.0, 35.0 : 65.0 соответственно.

Политермы сечений 1–5 аналогичны и представлены на рис. 1а на примере политермы сечения 4, состоящей из одной ветви, разделяющей область ненасыщенных растворов (L) и область расслаивания ($L_1 + L_2$) и начинающейся в точке, которая отвечает температуре расслоения раствора ethomeen C/15. С ростом концентрации всаливающего действия перхлората натрия (отвечающее росту температуры расслоения) сменяется высали-

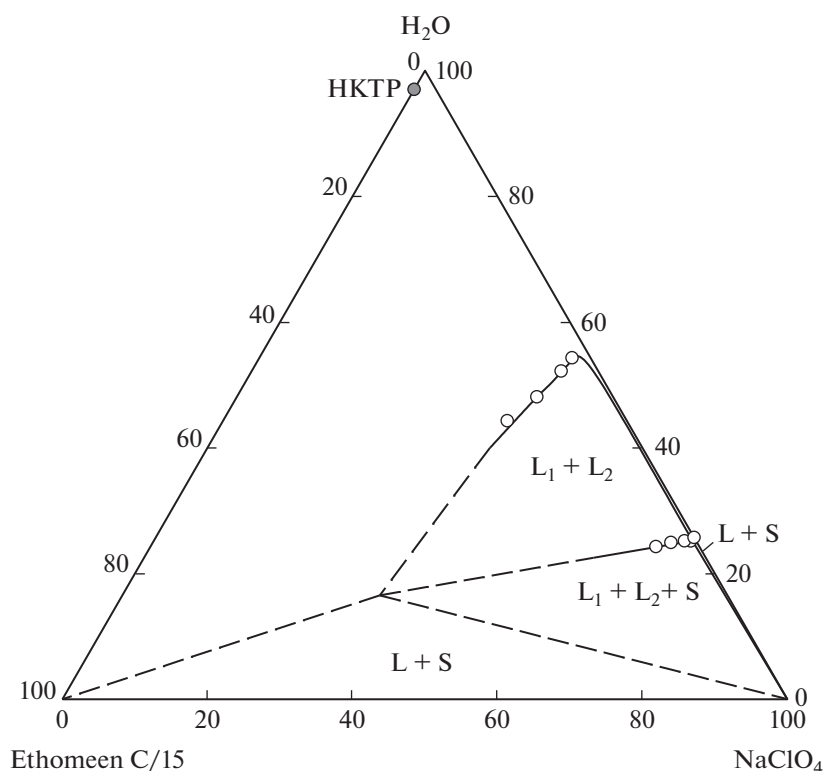


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы NaClO_4 –ethomeen C/15–вода при 58°C .

вающим (температура расслоения смесей уменьшается с ростом концентрации). В области высоких концентраций перхлората натрия (>50 мас. %) на политерме имеются линии, отвечающие равновесиям с участием твердых фаз. Однако сложность фиксирования фазовых переходов с участием твердых фаз, особенно при температурах $<25^\circ\text{C}$, не позволяет исследовать указанные равновесия, поэтому на рисунке они не отмечены.

На рис. 1б представлена политерма сечения 6, которая состоит из одной ветви, разделяющей область ненасыщенных растворов (L) и область расслаивания ($L_1 + L_2$). Кривая, отвечающая фазовому переходу $L \leftrightarrow L_1 + L_2$, характеризуется минимумом. В области низких концентраций температура помутнения резко возрастает, асимптотически приближаясь к оси ординат. Политермы сечений 7 и 8 являются подобными.

Положение предельной ноды монотектического равновесия при 58°C определено изотермическим методом сечений по четырем сечениям, которые характеризуются переменным содержанием моногидрата перхлората натрия и постоянным соотношением ethomeen C/15 : вода = 5.0 : 95.0, 10.0 : 90.0, 20.0 : 80.0 и 30.0 : 70.0 соответственно.

Полученные экспериментальные данные позволили определить закономерности топологической трансформации фазовой диаграммы систе-

мы NaClO_4 –ethomeen C/15–вода с ростом температуры.

При температуре $<58^\circ\text{C}$ фазовая диаграмма исследованной системы содержит четыре области: расслаивания ($L_1 + L_2$), монотектического равновесия ($L_1 + L_2 + S$), кристаллизации безводного NaClO_4 ($L + S$) и ненасыщенных растворов (L). Из анализа политерм следует, что с ростом температуры размеры области расслаивания увеличиваются.

Температура 58°C соответствует НКТР системы ethomeen C/15–вода и отвечает началу образования второй области расслаивания (рис. 2). Дальнейшее увеличение температуры приводит к развитию НКТР в область расслаивания, в результате чего в интервале температур 58 – 82°C в системе NaClO_4 –ethomeen C/15–вода присутствуют пять областей: две области расслаивания $L_1 + L_2$, монотектического равновесия ($L_1 + L_2 + S$), кристаллизации перхлората натрия ($L + S$) и ненасыщенных растворов (L). С ростом температуры площади обеих областей расслаивания увеличиваются, и они приближаются друг к другу (рис. 3).

В интервале температур 82 – 83°C происходит слияние областей расслаивания с образованием единой области со сложной геометрией бинадальной кривой (рис. 4). Более точно определить температуру слияния областей расслаивания не представ-

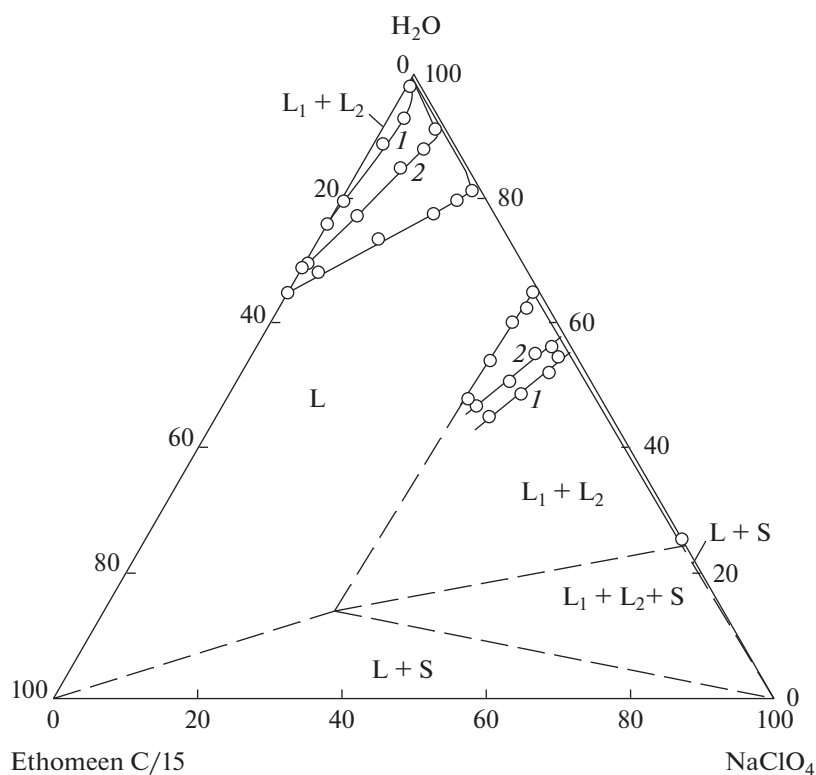


Рис. 3. Проекция границ областей расслаивания при 65 (1) и 75°C (2) на фазовую диаграмму системы NaClO_4 –ethomeen C/15–вода при 82°C.

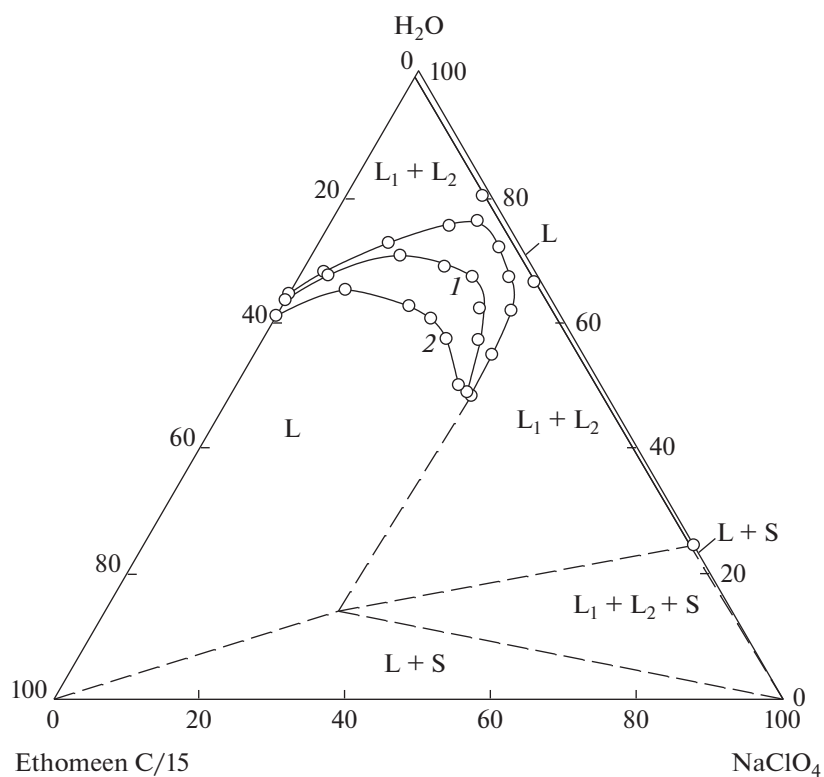


Рис. 4. Проекция границ областей расслаивания при 85 (1) и 90°C (2) на фазовую диаграмму системы NaClO_4 –ethomeen C/15–вода при 83°C.

ляется возможным вследствие наличия пересыщений, затрудняющих фиксацию фазовых переходов в мицеллярных растворах с точностью менее $\pm 1^\circ\text{C}$.

Дальнейший рост температуры приводит к расширению образовавшейся области расслаивания, при этом количество фазовых областей не изменяется (рис. 4). Фазовая диаграмма системы содержит четыре области: расслаивания ($L_1 + L_2$), монотектического равновесия ($L_1 + L_2 + S$), кристаллизации перхлората натрия ($L + S$) и ненасыщенных растворов (L).

Теоретически возможна дальнейшая трансформация в тройную жидкостную систему по схеме, аналогичной описанной в работе [35], однако известно, что перхлорат натрия не плавится, а разлагается, поэтому при повышении температуры выше 100°C возможно разложение перхлората натрия до хлората натрия и, как следствие, изменение компонентности системы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволили на примере системы NaClO_4 —ethomeen C/15—вода экспериментально подтвердить вариант 5 обобщенной схемы топологической трансформации фазовых диаграмм систем неорганическая соль—оксиэтилированное ПАВ—вода для случая, когда двойная система ПАВ—вода характеризуется НКТР, а соль обладает высаливающим—всаливающим действием [27]. При температуре $<58^\circ\text{C}$ в системе NaClO_4 —ethomeen C/15—вода существует одна область расслаивания, образование которой обусловлено высаливающим действием перхлората аммония на водные растворы ethomeen C/15. Существование второй области расслаивания в интервале температур 58 — 82°C связано с всаливающим действием перхлората натрия в отношении двойной расслаивающейся подсистемы ethomeen C/15—вода. Объединение областей расслаивания при температуре $>82^\circ\text{C}$ приводит к нивелированию всаливающего—высаливающего действия перхлората натрия в отношении ethomeen C/15.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mortada W.I. // Microchem. J. 2020. V. 157. P. 105055. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105055>
2. Arya S.S., Kaimal A.M., Chib M. et al. // J. Food Sci. Technol. 2019. V. 56. P. 524. <https://doi.org/10.1007/s13197-018-3546-7>
3. Mandal S., Lahiri S. // Microchem. J. 2022. V. 175. P. 107150. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.107150>
4. Hagarová I. // J. Food Eng. Technol. 2021. V. 10. P. 1. <https://doi.org/10.32732/jfet.2021.10.1.1>
5. Gavazov K.B., Hagarová I., Halko R. et al. // J. Mol. Liq. 2019. V. 281. P. 93. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.071>
6. Benabdallah N., Hadj Youcef M., Reffas H. et al. // Sep. Sci. Technol. 2021. V. 56. P. 2407. <https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1826524>
7. Snigur D., Chebotarev A., Bulat K. et al. // Anal. Biochem. 2020. V. 597. P. 113671. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2020.113671>
8. Lopez-Mayan J.J., Cerneira-Temperan B., Pena-Vazquez E. et al. // Int. J. Environ. Anal. Chem. 2018. V. 98. P. 1434.
9. Шестопалова Н.Б., Фомина Ю.А., Решетов П.В. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88. № 3. С. 15. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-3-15-22>
10. Чернова Р.К., Шестопалова Н.Б., Козлова Л.М. // Изв. Саратовского ун-та. Новая серия. Сер. Химия. Биология. Экология. 2012. Т. 12. № 3. С. 32.
11. Станкова А.В., Елохов А.М., Денисова С.А. и др. // Известия АН. Сер. химическая. 2018. № 9. С. 1608.
12. Архипов В.П., Архипов Р.В., Идиятуллин З.Ш. // Вестн. Казанского технол. ун-та. 2017. Т. 20. № 19. С. 21.
13. Pinheiro N., Assuncao P., Rodríguez A. et al. // Sep. Purif. Technol. 2019. V. 223. P. 243. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.04.083>
14. Sürme Y., Bişgin A.T., Uçan M. et al. // J. Anal. Chem. 2018. V. 73. P. 140. <https://doi.org/10.1134/S1061934818020120>
15. Yıldız D., Demir M. // J. Anal. Chem. 2019. V. 74. № 5. P. 437. <https://doi.org/10.1134/S1061934819050022>
16. Reffas H., Hadj Youcef M., Benabdallah T. // J. Chem. Eng. Data. 2022. V. 67. № 3. P. 695. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00824>
17. Кудряшова О.С., Денисова С.А., Попова М.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 2. С. 286.
18. Güray T., Menevşe B., Yavuz A.A. // Spectrochim. Acta, Part A. 2020. V. 243. P. 118800. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118800>
19. Güray T. // J. Turk. Chem. Soc., Sect. A. 2018. V. 5. № 2. P. 479. <https://doi.org/10.18596/jotcsa.349382>
20. Леснов А.Е., Кудряшова О.С., Чухланцева Е.Ю., Денисова С.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2021. Т. 29. № 1. С. 61.
21. Кудряшова О.С., Бортник К.А., Чухланцева Е.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 2. С. 290.
22. Akl M.A., Al-Rabasi A., Molouk A.F. // Egypt. J. Chem. 2021. V. 64. № 1. P. 313.
23. Blanchet-Chouinard G., Larivière D. // Talanta. 2018. V. 179. P. 300. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.11.015>
24. Biata N.R., Mashile G.P., Ramontja J. et al. // J. Food Compos. Anal. 2019. V. 76. P. 14. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2018.11.004>

25. *Yang X.P., Jia Z.H., Yang X.C. et al.* // Appl. Ecol. Environ. Res. 2017. V. 15. P. 537.
https://doi.org/10.15666/aer/1503_537548
26. *Заболотных С.А., Гилева К.О., Леснов А.Е. и др.* // Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92. № 4. С. 516.
27. *Заболотных С.А., Леснов А.Е., Денисова С.А.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 10. С. 1458.
28. *Валяшко В.М.* Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем. М.: Наука, 1990. 270 с.
29. *Елохов А.М., Кудряшова О.С., Леснов А.Е.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 12. С. 1622.
30. *Елохов А.М., Кудряшова О.С., Леснов А.Е.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 5. С. 586.
31. *Кудряшова О.С., Елохов А.М.* // Вестн. Пермского ун-та. Сер. Химия. 2019. Т. 9. № 4. С. 320.
<https://doi.org/10.17072/2223-1838-2019-4-320-330>
32. *Коган В.Б., Огородников С.К., Кафаров В.В.* Справочник по растворимости. Т. 1. Кн. 1–2. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1962.
33. *Елохов А.М., Белова Д.С., Денисова С.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 7. С. 1011. *Elokhov A.M., Belova D.S., Denisova S.A. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 7. P. 1350.
<https://doi.org/10.1134/S0036024420070122>
34. *Смотров М.П., Черкасов Д.Г., Ильин К.К.* // Изв. Саратовского ун-та. Новая серия. Сер. Химия. Биология. Экология. 2010. Т. 10. № 2. С. 7.