

ПЕРМСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
(ИНСТИТУТ ТЕХНИЧЕСКОЙ ХИМИИ)
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



ЕЛОХОВ АЛЕКСАНДР МИХАЙЛОВИЧ

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАССЛАИВАНИЯ В СИСТЕМАХ
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ СОЛЬ – ОКСИЭТИЛИРОВАННЫЙ ПАВ – ВОДА

02.00.04 Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Научный руководитель:
доктор химических наук,
старший научный сотрудник
А.Е. Леснов

ПЕРМЬ 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЫСАЛИВАНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ И ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ ПАВ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ СОЛЯМИ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ).....	13
1.1. Феномен точки помутнения в растворах оксиэтилированных ПАВ и водорастворимых полимерах.....	15
1.2. Связь строения ПАВ и температуры точки помутнения.....	19
1.3. Подходы к сравнению высаливающей способности солей по отношению к оксиэтилированным ПАВ.....	21
1.4. Влияние неорганических солей на температуру помутнения оксиэтилированных ПАВ и водорастворимых полимеров.....	25
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	31
2.1. Характеристика используемых веществ и растворов.....	31
2.2. Методы изучения фазовых равновесий и определения составов равновесных фаз.....	34
2.2.1. Визуально-политермический метод.....	35
2.2.2. Изотермический метод сечений.....	36
2.3. Методы определения составов смесей, отвечающих критическим точкам растворимости.....	37
2.4. Исследование влияния кислот и оснований на фазовое состояние системы.....	38
2.5. Осуществление экстракции.....	38
ГЛАВА 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ СИСТЕМ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ СОЛЬ – ОКСИЭТИЛИРОВАННЫЙ ПАВ – ВОДА С ИЗМЕНЕНИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ.....	40
3.1. Топологический подход к изучению и описанию фазовых диаграмм.....	40
3.2. Растворимость в системах KBr – оксиэтилированный ПАВ – вода.....	42
3.2.1. Характеристика двойных систем.....	42
3.2.3. Растворимость в системе KBr – синтанол ДС-10 – вода.....	44

3.2.2. Растворимость в системе KBr – оксифос Б – вода.....	47
3.3. Растворимость в системах MgCl ₂ – оксиэтилированный ПАВ – вода.....	51
3.3.1. Характеристика двойных систем.....	51
3.3.3. Растворимость в системе MgCl ₂ – синтанол ДС-10 – вода.....	52
3.3.2. Растворимость в системе MgCl ₂ – оксифос Б – вода.....	56
3.4. Обобщенная схема топологической трансформации фазовых диаграмм систем неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода с изменением температуры.....	59
ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СОЛИ И СТРОЕНИЯ ПАВ НА ВЫСАЛИВАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ СОЛИ.....	64
4.1. Применение теории О.Я. Самойлова к высаливанию оксиэтилированных ПАВ неорганическими солями.....	64
4.2. Обоснование подхода к сравнению высаливающей способности неорганических солей.....	67
4.3. Влияние природы аниона неорганической соли на её высаливающую способность по отношению к оксиэтилированным ПАВ.....	69
4.4. Влияние природы катиона неорганической соли на её высаливающую способность по отношению к оксиэтилированным ПАВ.....	72
4.5. Влияние строения ПАВ на способность к высаливанию при действии неорганических солей.....	77
4.6. Закономерности высаливания оксиэтилированных ПАВ неорганическими солями. Оптимизация подбора высаливателя для мицеллярной экстракции.....	80
ГЛАВА 5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИСТЕМ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ СОЛЬ – ПАВ – ВОДА В МИЦЕЛЛЯРНОЙ ЭКСТРАКЦИИ.....	84
5.1. Распределение борной кислоты в расслаивающихся системах высаливатель – ПАВ – вода.....	84
5.1.1 Растворимость в системах борная кислота – ПАВ – вода.....	86
5.1.2. Подбор экстракционных систем.....	90

5.1.2.1. Изотермические диаграммы растворимости систем $MgCl_2$ ($MgSO_4$) – ПАВ – вода при $25^\circ C$	92
5.1.2.2. Политермические диаграммы растворимости систем $MgCl_2$ ($MgSO_4$) – ПАВ – вода.....	94
5.1.3. Закономерности экстракции борной кислоты в системах соль магния – оксиэтилированный ПАВ – вода.....	100
5.2. Использование систем неорганическая соль – оксифос Б – вода в мицеллярной экстракции неорганических соединений.....	104
5.2.1. Подбор экстракционных систем.....	104
5.2.2. Экстракционная способность системы NH_4Cl – оксифос Б – вода..	110
ВЫВОДЫ.....	118
ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	120
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	121
ПРИЛОЖЕНИЕ А. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМАХ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ СОЛЬ – ПАВ – ВОДА.....	140

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы:

Одним из широко распространенных методов аналитической химии является жидкостная экстракция, основанная на распределении целевого компонента между двумя несмешивающимися жидкостями. Данный метод используется для концентрирования микропримесей и разделения многокомпонентных смесей. Жидкостная экстракция является универсальным и экспрессным методом, обеспечивает высокую эффективность концентрирования, отличается простотой исполнения и легкостью автоматизации. Наибольшее распространение получили экстракционные системы, в которых экстрагентом служит органический растворитель. Расслаивание в указанных системах происходит за счет ограниченной взаимной растворимости воды и органического растворителя [1]. Однако этим системам наряду с достоинствами присущи недостатки, такие как пожароопасность и токсичность используемых растворителей. Снижение летучести, токсичности и повышение безопасности экстракционных процессов возможно за счет использования нетрадиционных экстракционных систем, например экстракция в системах с химическим взаимодействием [2, 3] или ионными жидкостями [4].

Проблема экстракции гидрофильных и диссоциирующих соединений, например биомолекул (белков, нуклеиновых кислот), привела к необходимости разработки экстракционных систем нового типа, главным требованием к которым является высокая полярность экстракта и значительная концентрация воды в нем. В 1955 г. Р.-А. Albertsson впервые использовал системы K_3PO_4 – ПЭГ – вода и ПЭГ – декстран – вода для разделения и концентрирования биомолекул [5]. В 1983 г. коллектив исследователей под руководством академика Ю.А. Золотова предложил использовать системы неорганическая соль – ПЭГ – вода для концентрирования ионов металлов в виде ацидокомплексов и комплексов с органическими реагентами [6]. Другой важной вехой в разработке нетрадиционных способов экстракции стала работа Н. Watanabe и Н. Tanaka (1978) с описанием применения явления точки помутнения в растворах неионных ПАВ для экстракционно-фотометрического определения кобальта [7]. Эта работа стала основой для нового

метода – экстракции в точке помутнения (cloud point extraction, мицеллярная экстракция). Позднее с целью снижения температуры осуществления экстракции предложено использовать неорганические соли, обладающие высаливающим действием. В ряде случаев использование высаливателей позволяет проводить экстракцию при температурах близких к комнатной даже с ПАВ, водные растворы которых имеют высокую температуру помутнения или не имеют её вообще (например, анионных или катионных ПАВ).

Наиболее сложной задачей при разработке экстракционных систем на основе ПАВ является подбор высаливателя и оптимизация температурно-концентрационных параметров экстракции. К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал, посвященный возможности концентрирования, разделения и определения большинства ионов металлов, неорганических анионов и различных по природе органических веществ [8–11] методом мицеллярной экстракции. Однако практически отсутствуют системные подходы к разработке экстракционных систем и теоретические закономерности влияния солей на высаливание ПАВ и водорастворимых полимеров. Построение полной фазовой диаграммы системы неорганическая соль – ПАВ – вода позволяет определить температуру существования области расслаивания, оценить изменение высаливающей способности соли с температурой и подобрать оптимальные параметры экстракции путем анализа изотермического разреза системы при оптимальной температуре.

Степень разработанности темы

В работах А.Е. Леснова, О.С. Кудряшовой и соавторов впервые предложено использовать технические ПАВ для концентрирования ионов металлов, описан способ выбора высаливателя и оптимизации параметров экстракции на основе физико-химического анализа экстракционных систем. Исследована растворимость и экстракционная способность более 30 систем неорганический высаливатель – ПАВ – вода при 25°C [12–14]. Достоинством проводимых исследований является широкое использование топологического подхода к изучению гетерогенных равновесий разработанного Н.С. Курнаковым, изотермического метода сече-

ний Р.В. Мерцлина и метода топологической трансформации фазовых диаграмм предложенного В.М. Валяшко и развитого в работах Саратовской школы физико-химического анализа.

Настоящая работа посвящена поиску системного подхода к оптимизации параметров экстракции на основе изучения растворимости в системах неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода в широком интервале температур и установлению теоретических закономерностей высаливания оксиэтилированных ПАВ неорганическими солями.

Представленная работа является обобщением результатов исследований выполненных автором в лаборатории органических комплексообразующих реагентов «Института технической химии Уральского отделения Российской академии наук» филиала федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук (федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук) по теме «Исследование равновесий в процессах концентрирования и разделения ионов и минералов органическими лигандами» № государственной регистрации 01201351975. Работа частично финансировалась РФФИ: грант № 14-03-96006-р_Урал_а.

Цель работы:

Установление влияния природы неорганической соли на температурно-концентрационные границы существования области жидкого двухфазного равновесия в системах неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода.

Задачи исследования:

1. Определить высаливающую способность неорганических солей по отношению к оксиэтилированным ПАВ в зависимости от температуры, природы ионов и строения ПАВ.

2. Установить закономерности топологической трансформации фазовых диаграмм систем неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода с изменением температуры в зависимости от природы соли и используемого ПАВ.

3. Апробировать предложенные закономерности при разработке экстракционных систем для концентрирования неорганических веществ в системах неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода.

4. Показать возможность использования систем на основе ПАВ для концентрирования неорганических веществ (борной кислоты и ионов металлов).

Научная новизна:

1. Установлены закономерности изменения высаливающей способности неорганических солей по отношению к оксиэтилированным ПАВ – оксифосу Б и синтанолу ДС-10 в зависимости от природы соли, температуры и строения высаливаемого ПАВ.

2. Разработан подход к оценке высаливающей способности неорганических солей по отношению к оксиэтилированным ПАВ, способ выбора высаливателя и оптимизации температурно-концентрационных параметров экстракции на основе физико-химического анализа систем неорганическая соль – ПАВ – вода.

3. Предложена схема топологической трансформации фазовых диаграмм систем неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода при изменении температуры, имеющих нижнюю критическую температуру расслоения.

4. Показана возможность использования систем неорганическая соль – ПАВ – вода для мицеллярной экстракции неорганических веществ при температуре 25–75 °С.

Теоретическая и практическая значимость:

1. Изучена возможность использования технических ПАВ для экстракции борной кислоты из растворов, содержащих соли магния.

2. Установлена возможность использования анионного оксиэтилированного ПАВ – оксифоса Б для концентрирования катионов металлов в присутствии до-

полнительных комплексообразователей (хлорид-, иодид-, тиоцианат-ионов) при температурах выше комнатной.

3. Результаты изучения растворимости в системах в 21 псевдотрехкомпонентной системе неорганическая соль – оксифос Б (синтанол ДС-10) – вода, соль магния – катамин АБ (оксифос Б, синтаמיד-5, синтанол ДС-10, синтанол АЛМ-10) – вода, борная кислота – катамин АБ (оксифос Б, синтаמיד-5, синтанол ДС-10, синтанол АЛМ-10) – высаливатель могут использоваться в качестве справочных данных.

Методология и методы диссертационного исследования:

Работа выполнена с использованием традиционных методов физико-химического анализа при изучении фазовых равновесий и аналитических исследований распределения веществ при осуществлении экстракции.

Степень достоверности результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивалась использованием современных аттестованных приборов и стандартных методов физико-химического анализа. Полученные результаты не противоречат современным концепциям физической химии, в том числе подтверждена растворимость в ряде систем, изученных ранее в изотермических условиях политермическими исследованиями, предложенная схема топологической трансформации фазовых диаграмм систем неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода не противоречит обобщенной схеме трансформации фазовых диаграмм систем соль – бинарный растворитель.

Апробация работы

Материалы диссертации были представлены на XIV и XVII региональной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия. Экология. Биотехнология» (Пермь, 2012, 2015); I студенческой школы-конференции «Современные аспекты химии» (Пермь, 2012); международном молодежном научном форуме «Ломоносов 2013» (Пермь, 2013); V региональной молодежной школы-конференции «Химический анализ и окружающая среда» (Пермь, 2013);

IV и V Международной конференции «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2014, 2016); XX и XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Нижний Новгород, 2015, Новосибирск, 2017); XII Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам» (Иваново, 2015); X Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Иваново, 2015); VII Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (Воронеж, 2015); I Всероссийской молодежной школы-конференции «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2016); XI Международном Курнаковском Совещании по физико-химическому анализу (Воронеж, 2016); XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); Всероссийской юбилейной конференции с международным участием «Современные достижения химических наук» (Пермь, 2016); III Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан-Удэ, 2017).

Публикации

Основное содержание диссертации отражено в 31 работе. Список публикаций включает 13 статей, из них 7 в рекомендованных ВАК изданиях и тезисы 18 докладов.

Личный вклад соискателя

Автор участвовал в постановке задач исследования, планировании, подготовке и проведении экспериментальной работы, обсуждении, анализе и интерпретации полученных результатов, формулировке основных выводов, подготовке и оформлении публикаций.

Структура работы

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, включающей четыре главы, выводов, списка литературы (165 наименова-

ния) и приложения. Работа изложена на 167 страницах машинописного текста, содержит 80 рисунков, 10 таблиц и 24 таблицы приложений.

В первой главе (обзор литературы) рассмотрены основные теории объясняющие эффект точки помутнения в водных растворах неионных оксиэтилированных ПАВ и водорастворимых полимерах на примере полиэтиленгликоля, а также связь температуры точки помутнения и строения ПАВ, обобщены результаты исследований посвященных влиянию неорганических солей на температуру помутнения оксиэтилированных ПАВ.

Во второй главе даны сведения о реактивах и методах исследования использованных в работе. Основные исследования выполнены с техническими оксиэтилированными ПАВ – оксифосом Б, синтанолом ДС-10 и синтанолом АЛМ-10. Все остальные реактивы имели квалификацию "х.ч." и "ч.д.а".

В третьей главе описаны результаты исследования растворимости в модельных системах КВг – оксифос Б (синтанол ДС-10) – вода и $MgCl_2$ – оксифос Б (синтанол ДС-10) – вода, которые позволили доказать четыре схемы топологической трансформации фазовых диаграмм систем неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода с изменением температуры в зависимости от высаливающей (всаливающей) способности соли и природы двойной системы вода – ПАВ: наличие нижней критической точки расслаивания или гомогенное состояние во всем интервале температур существования жидкой фазы.

В четвертой главе приведены результаты исследования высаливающей способности неорганических солей переходных металлов и аммония по отношению к оксифосу Б и синтанолу ДС-10. Приведена интерпретация полученных данных с точки зрения различных взаимодействий в тройных смесях, содержащих высаливатель, ПАВ и воду, а также описан подход к оценке высаливающей способности солей и выбору высаливания для разработки экстракционных систем.

В пятой главе описано применение указанного подхода для оптимизации параметров экстракции борной кислоты в системах соль магния – ПАВ – вода и экстракции катионов металлов в системах высаливатель – оксифос Б – вода при температурах выше комнатной.

На защиту выносятся

1. Схемы топологической трансформации фазовых диаграмм систем неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода с изменением температуры для случаев, когда бинарная система ПАВ – вода характеризуется НКТР или не расслаивается во всем температурном интервале жидкого состояния, а соль обладает высаливающим или всаливающим-высаливающим действием.
2. Результаты оценки высаливающей способности неорганических солей переходных металлов по отношению к оксиэтилированным ПАВ – оксифосу Б и синтанолу ДС-10.
3. Закономерности изменения высаливающей способности неорганических солей в зависимости от природы составляющих ее ионов и строения ПАВ.
4. Изотермические и политермические диаграммы растворимости в системах неорганическая соль – оксифос Б (синтанол ДС-10) – вода, соль магния – катамин АБ (оксифос Б, синтамин-5, синтанол ДС-10, синтанол АЛМ-10) – вода, борная кислота – катамин АБ (оксифос Б, синтамин-5, синтанол ДС-10, синтанол АЛМ-10) – высаливатель.
5. Закономерности распределения борной кислоты в системах $MgCl_2$ ($MgSO_4$) – ПАВ (катамин АБ, оксифос Б, синтамин-5, синтанол ДС-10) – вода.
6. Закономерности распределения катионов металлов в системе NH_4Cl – оксифос Б – вода при $75^\circ C$ в присутствии анионов-комплексобразователей (хлорид-, иодид-, тиоцианат-ионов) и аммиака.

ГЛАВА 1. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЫСАЛИВАНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ И ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ ПАВ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ СОЛЯМИ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

Поверхностно-активные вещества находят широкое применение в различных химических процессах, однако наиболее активно развивающимся направлением можно считать использование ПАВ в анализе [15]. Они могут применяться с целью повышения чувствительности реакций комплексообразования органических реагентов с металлами в фотометрическом анализе и титриметрии [16, 17], как компоненты мембран ионоселективных электродов при потенциометрических измерениях [18] и как среды для разделения различных веществ в хроматографии [19, 20]. Широкое распространение получили методы экстракционного концентрирования и разделения различных по природе веществ с применением ПАВ в качестве экстрагентов. С конца 1970-х годов развитие получил метод экстракции в точке помутнения (мицеллярная экстракция, cloud point extraction), основанный на способности водных растворов оксиэтилированных ПАВ к обратимому расслаиванию при нагревании выше определенной температуры называемой точкой помутнения [7, 10–11]. В середине 1980-х годов появились работы посвященные экстракции ионов металлов в системах на основе полиэтиленгликоля и других водорастворимых полимеров при комнатной температуре, при этом образование второй жидкой фазы является следствием введения высаливателя [21–23], что может быть интерпретировано как снижение температуры точки помутнения. Известно применение ряда ионных индивидуальных ПАВ, в частности додецилсульфата [24–28], цетилпиридиний хлорида [29–31] или смеси додецилсульфата с цетилтриметиламмоний бромидом [32] для извлечения ионов металлов в системах высаливатель – ПАВ – вода. В последнее десятилетие в качестве экстрагентов предложено использовать технические поверхностно-активные вещества различных классов, при этом развитие получили методы экстракции, как при комнатной [33–35], так и при более высокой температуре [36, 37].

К классу оксиэтилированных ПАВ (ОЭ-ПАВ) относятся вещества дифильного строения, то есть содержащие гидрофобную часть (алкильный или арильный

заместитель) и гидрофильную группу, представленную полимерным оксидом этилена и некоторыми другими группами. Близким по строению к ОЭ-ПАВ являются некоторые водорастворимые полимеры, например полиэтиленгликоль (ПЭГ), блок-сополимеры этиленоксида с пропиленоксидом ($E_nP_mE_n$) и обратные блок-сополимеры пропиленоксида с этиленоксидом ($P_mE_nP_m$) и др. Основные классы ОЭ-ПАВ и водорастворимых полимеров представлены в табл. 1.1.

Таблица 1.1.

Основные классы оксиэтилированных ПАВ [38, 39]

Химическое название	Формула
1. Неионные ПАВ	
Оксиэтилированные алифатические спирты (C_nE_m)	$C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_mH$
Оксиэтилированные октилфенолы (C_8PhE_m)	$C_8H_{16}(C_6H_4)O(C_2H_4O)_mH$
Оксиэтилированные нонилфенолы (C_9PhE_m)	$C_9H_{18}(C_6H_4)O(C_2H_4O)_mH$
Оксиэтилированные амиды жирных кислот	$C_nH_{2n+1}C(O)NH(C_2H_4O)_mH$ $C_nH_{2n+1}C(O)N[(C_2H_4O)_mH]_2$
Сложные эфиры полиэтиленгликоля	$C_nH_{2n+1}C(O)O(C_2H_4O)_mH$
Оксиэтилированные сложные эфиры сорбитана (Tween)	
2. Анионные ПАВ	
Алкилэтоксисульфаты	$C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_mSO_3M$
Алкилэтоксикарбоксилаты	$C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_mCH_2COOM$
Алкилэтоксифосфаты	$C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_mP(O)(OH)OM$ $[C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_m]_2P(O)OM$
3. Катионные ПАВ	
Оксиэтилированные первичные амины	$C_nH_{2n+1}NH(C_2H_4O)_mH$

1.1. Феномен точки помутнения в растворах оксиэтилированных ПАВ и водорастворимых полимеров

Как правило, ОЭ-ПАВ хорошо растворимы в воде. Предложено три модели объясняющие растворимость подобных соединений в воде, которые рассмотрены на примере полиэтиленгликолей.

Конформационная теория связывает растворимость ПЭГ с конформацией С-С и С-О связей. Показано, что гош-конформации, устойчивые при низких температурах, соответствуют хорошей растворимости ПЭГ в воде, в то время как высокотемпературные транс-конформации соответствуют низкой растворимости ПЭГ [40].

Вторая теория связывает растворимость ПЭГ с образованием водородных связей между молекулами воды и атомами кислорода оксиэтиленовых фрагментов [41].

Третья теория – структурная, объясняет растворимость близостью структуры ПЭГ к структуре воды. В частности, это свидетельствует из близости расстояния О...О в гексагональной структуре льда (0,274 нм) и ПЭГ (0,276 нм). При этом образование структуры может происходить путем замещения молекул воды атомами кислорода молекул ПЭГ [42].

Рассмотрим фазовую диаграмму двойной системы ОЭ-ПАВ – вода (рис. 1.1а). Выше определенной концентрации ОЭ-ПАВ в растворе существует мицеллярная изотропная фаза (I), увеличение концентрации ПАВ приводит к усложнению мицелл и образованию анизотропных структур – гексагональной (H) и ламеллярной (L) фазы. Нагревание изотропных растворов ПАВ выше определенной температуры приводит к расслаиванию (II), при этом образуются две жидкие фазы, одна из которых обогащена ОЭ-ПАВ, а другая представляет собой раствор ОЭ-ПАВ с концентрацией близкой к критической концентрации мицеллообразования. Таким образом, системы ОЭ-ПАВ – вода можно рассматривать как системы, имеющие нижнюю критическую температуру растворения (НКТР).

В ряде исследований показано, что ПЭГ и $E_nP_mE_n$ также имеют точку помутнения. Методом термооптического анализа [43, 44] показано, что системы

ПЭГ – вода имеют замкнутую область расслаивания и характеризуются как НКТР, так и ВКТР (верхней критической температурой растворения) (рис. 1.1б).

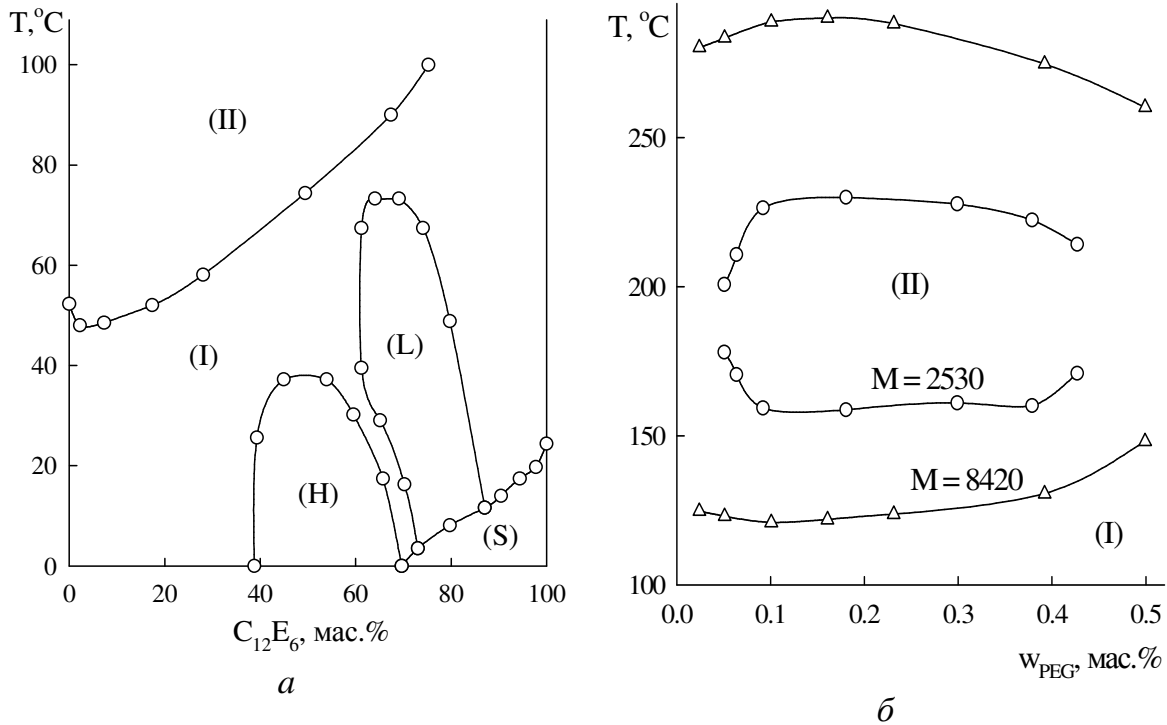


Рис. 1.1. Фазовая диаграмма системы $C_{12}E_6 - H_2O$ [49] (а)
и фрагмент диаграммы ПЭГ – H_2O [44] (б)

Таким образом, феномен точки помутнения может быть рассмотрен как снижение растворимости ОЭ-ПАВ или полимера с ростом температуры. На сегодняшний день не существует единой теории, которая объясняет причины возникновения точки помутнения в водных растворах ОЭ-ПАВ. Предложены различные теории, основанные на экспериментальных данных и математическом моделировании поведения молекул и мицелл ОЭ-ПАВ при различных температурах.

В рамках конформационной теории точка помутнения интерпретируется сменой конформации оксиэтиленовых фрагментов с ростом температуры и снижением растворимости ОЭ-ПАВ в воде [40, 45]. Предложена концепция, объясняющая наличие точки помутнения у блок-сополимеров ($E_nP_mE_n$). При низких температурах преобладает транс-гош-транс-конформация ОЭ-фрагментов, причем один ОЭ-фрагмент координирован водородными связями с двумя молекулами воды. При температуре близкой к точке помутнения наблюдается разрушение водородных связей и снижение стабильности транс-гош-транс-конформации, что спо-

способствует образованию иных, более гидрофобных и энергетически выгодных, конформаций. Это приводит к ослаблению экранирования и стабилизации блока, образованного полипропиленгликолем, с дальнейшей агрегацией и образованием собственной фазы [46].

Структурная теория объясняет хорошую растворимость ОЭ-ПАВ в воде вследствие снижения энтальпии и энтропии системы за счет близкой структуры компонентов. Рост температуры приводит к увеличению энтропийного фактора, что уменьшает структурированность и увеличивает роль гидрофобных взаимодействий. Данный процесс проявляется фазовым разделением. При дальнейшем увеличении температуры происходит полное разрушение структуры раствора и гомогенизация смеси, вследствие увеличения растворимости, то есть появление ВКТР [47].

В ряде теорий природа точки помутнения объясняется наличием различных типов взаимодействия ОЭ-ПАВ – вода или полимер – вода. Точка помутнения отвечает равновесию двух разнонаправленных процессов – гидратации оксиэтиленовых фрагментов молекулы ОЭ-ПАВ и Ван-дер-Ваальсовским взаимодействием гидрофобных фрагментов молекул. Увеличение длины алкильного радикала приводит к росту силы притяжения между мицеллами и снижению температуры помутнения. У ОЭ-ПАВ с большой степенью оксиэтилирования высока гидратация и требуется более высокая температура для достижения равенства двух процессов [48]. При высоких концентрациях и температурах, когда не могут существовать анизотропные фазы, важную роль играет взаимодействие оксиэтиленовых фрагментов между мицеллами (ОЭ/ОЭ-взаимодействие). Увеличение степени оксиэтилирования приводит к уменьшению среднего размера мицелл, увеличению степени ОЭ/ОЭ-взаимодействия [45] и прекращению роста мицелл вплоть до температуры помутнения [49]. При высоких температурах ОЭ/ОЭ-взаимодействия начинают доминировать над взаимодействиями гидрофобных фрагментов [50].

Данные светорассеяния, ЯМР-спектров, вискозиметрии и турбидиметрии водных растворов ОЭ-ПАВ позволили установить, что при приближении температуры к температуре помутнения наблюдается увеличение среднего размера час-

тиц [50, 51]. Рост может быть обусловлен укрупнением мицелл с образованием цилиндрических и дискообразных мицелл взамен сферических вблизи температуры помутнения [51]. Р. Lang с соавторами показали, что рост мицелл может происходить только при увеличении структурированности раствора и перехода от изотропных к анизотропным структурам, либо при изменении температуры или состава раствора [52]. В работе [53] показано, что рост температуры уменьшает степень структурированности воды вблизи мицелл ОЭ-ПАВ, что приводит к увеличению сил Ван-дер-Ваальса между мицеллами. Таким образом, эффект точки помутнения может быть связан с кластеризацией сферических мицелл [54] путем их столкновения и частичного слияния [55], то есть увеличения степени флуктуации за счет межмицеллярного взаимодействия [56].

Развитие метода трансмиссионной электронной микроскопии привело к пересмотру теорий, объясняющих появление точки помутнения. Установлено, что при температурах близких к температуре помутнения наблюдается образование разветвленной сети мицелл за счет гидрофобных взаимодействий и водородных связей [54]. Энергетические свойства концевых участков молекул и мест сочленений могут быть рассмотрены в теории изгиба [57]. При низких температурах кривизна поверхности велика, поэтому образуются преимущественно сферические и цилиндрические мицеллы, рост температуры приводит к уменьшению кривизны поверхности и увеличению склонности к разветвлению [58]. При этом эффект точки помутнения является результатом энтропийного разделения сильноразветвленных и слабоветвленных цепей [59].

Таким образом, появление эффекта точки помутнения может быть объяснено с четырех позиций [60]:

1. Конформационные и структурные изменения в оксиэтиленовом фрагменте ПАВ, приводящие к изменению его растворимости в воде.
2. Дегидратация мицелл с последующим их укрупнением и образованием более структурированных типов мицелл (цилиндрических, дискообразных);
3. Увеличение степени межмицеллярного гидрофобного взаимодействия, вследствие усиления степени флуктуаций;

4. Образование разветвленной мицеллярной сети и сети водородных связей при температурах близких к точке помутнения.

1.2. Связь строения ПАВ и температуры точки помутнения

Большое количество исследований посвящено связи температуры помутнения со строением ОЭ-ПАВ. Например, как следует из рис. 1.1б увеличение молекулярной массы полимера приводит к снижению величины НКТР и повышению величины ВКТР. Введение в молекулу ПЭГ гидрофобных групп пропиленоксида приводит к снижению температуры помутнения растворов сополимеров по сравнению с ПЭГ (табл. 1.2) [61].

Таблица 1.2.

Температура точки помутнения некоторых оксиэтилированных ПАВ и водорастворимых полимеров

ПАВ	НКТР		ВКТР		Ссылка
	w, мас. %	T _п , °C	w, мас. %	T _п , °C	
C ₈ PhE ₈	1,0	28,0	-	-	[68]
C ₈ PhE _{9,5}	3,0	64,5	-	-	
C ₈ PhE ₃₅	1,0	116,0	-	-	[69]
C ₉ PhE ₁₀	-	61,0	-	-	[70]
C ₉ PhE ₁₅	-	101,1	-	-	
C ₉ PhE ₂₀	-	115,0	-	-	
C ₁₀ E ₄	0,05	22,0	-	-	[67]
C ₁₀ E ₅	0,05	44,5	-	-	
C ₁₀ E ₆	0,05	62,0	-	-	
C ₁₂ E ₆	0,05	53,0	-	-	
C ₁₄ E ₆	0,05	43,5	-	-	
PEG (M = 3350)	0,15	155,5	0,15	246,4	[43]
PEG (M = 8000)	0,10	124,6	0,10	282,5	
PEG (M = 15000)	0,10	101,5	0,10	296,1	
E ₁₃ P ₃₀ E ₁₃	1,0	57,3	-	-	[71]
E ₂₅ P ₃₀ E ₂₅	1,0	80,0	-	-	[61]
E ₂₅ P ₄₀ E ₂₅	1,0	85,0	-	-	

Для линейных алкилэтоксилатов получено эмпирическое соотношение, связывающее температуру помутнения растворов, количество атомов углерода в радикале и число фрагментов оксида этилена [62]:

$$T_{п} = (87,1 \pm 3,3)\lg(nEO) - (5,78 \pm 0,38)nC - (40,7 \pm 5,2) \quad (R^2 = 0,943),$$

где nEO – количество фрагментов оксида этилена в молекуле ПАВ,

nC – количество атомов углерода в алкильном радикале.

Приведенная закономерность оказалась малоэффективной для ПАВ с другими гидрофобными группами (разветвленных алкилэтоксилатов, оксиэтилированных алкилфенолов и циклоалканов). P.D.T. Huibers с соавторами предложили трехфакторную модель, описывающую роль природы гидрофобной группы на температуру помутнения [63]:

$$T_{II} = (-264 \pm 17) + (86,1 \pm 3,0)\log nEO + (8,02 \pm 0,78)k - \\ - (1284 \pm 86)ABIC - (14,26 \pm 0,73)SIC (R^2 = 0,937)$$

где k – индекс Кира, увеличивается с ростом числа атома углерода и уменьшается при переходе от линейных к разветвленным и циклическим структурам;

SIC – индекс который зависит от количества разветвлений и циклических структур;

$ABIC$ – индекс, зависящий от числа типов атомов в гидрофобной части молекулы.

H. Schott предложил описывать зависимость температуры помутнения от степени оксиэтилирования (p) уравнением [64]:

$$\frac{p - p^0}{T_{CP}} = a + b(p - p^0)$$

где p^0 – число фрагментов оксида этилена молекуле ОЭ-ПАВ, имеющем $T_{CP}=0$. Полученные зависимости для оксиэтилированных нонилфенолов и додеканолов представлены на рис. 1.2а.

Как следует из представленных рисунков зависимость температуры помутнения от количества атомов углерода гидрофобной части (n) или от степени оксиэтилирования (p) является нелинейной. Так для ПАВ с $p > 30$ наблюдается замедление роста температуры точки помутнения.

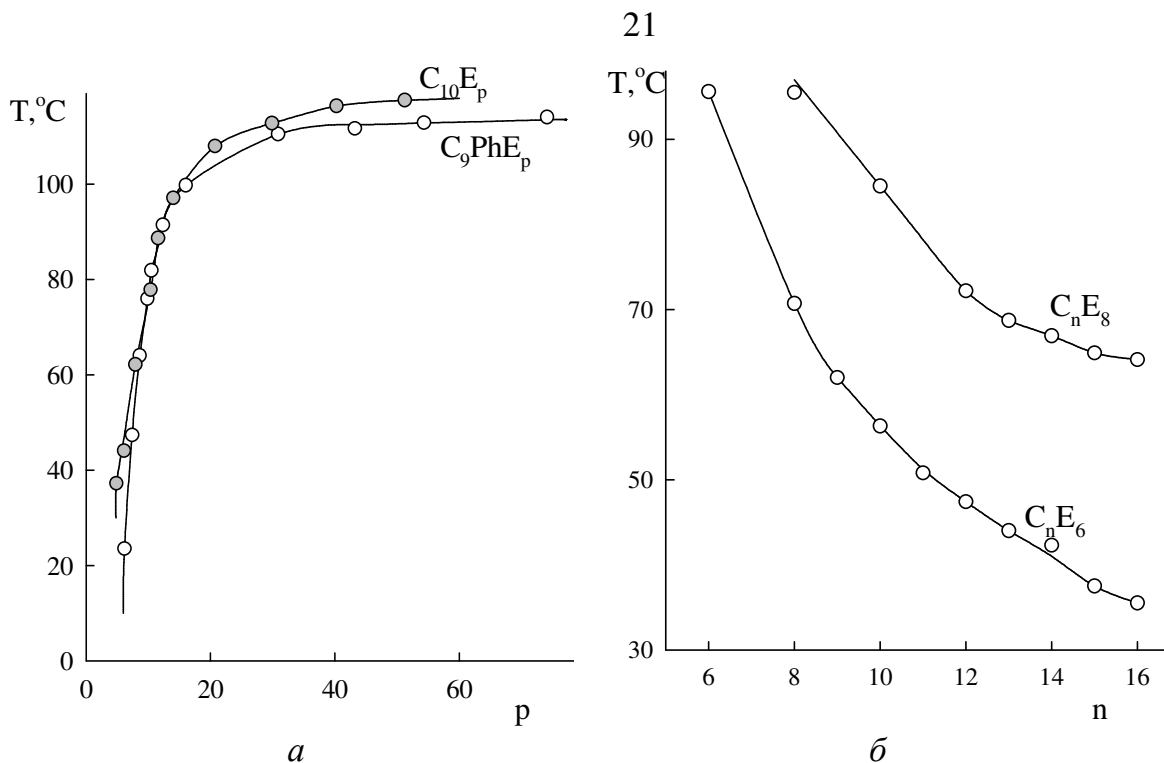


Рис. 1.2 Зависимость температуры помутнения от степени оксиэтилирования [66](а) и количества атомов углерода в алкильном радикале [67] (б)

В работе [65] с помощью QSPR-анализа установлена связь между температурой помутнения и рядом характеристик молекул ПАВ – энергией образования (ΔH_f), дипольным моментом (D_{total} , D_x , D_y , D_z), энергией высшей занятой орбитали (E_{HOMO}), полной энергией молекулы (E_{total}) и молекулярной плотностью (d) на примере линейных алкилэтоксилатов и оксиэтилированных нонилфенолов. Например, эта зависимость может быть выражена уравнением:

$$T_{II} = 588,847d - 0,009E_{total} - 13,992K_p + 3,464D_y + 2,15913D_z - 99,74E_{HOMO} - 1563,07$$

1.3. Подходы к сравнению высаливающей способности солей по отношению к оксиэтилированным ПАВ

Первые количественные экспериментальные данные по высаливанию газонезлектролитов из водных растворов электролитов были получены И.М. Сеченовым в 1875 г [72], а систематические исследования влияния солей на двойные жидкостные системы положены И.А. Каблуковым [73] и Д.П. Коноваловым [74] в начале XX века. основополагающей работой по высаливанию биологических макромолекул следует считать работы Ф. Гофмейстера [75].

Термин «высаливание» имеет несколько взаимосвязанных определений:

- 1) Выделение вещества из раствора путем введения в раствор другого, как правило, хорошо растворимого в данном растворителе вещества [76].
- 2) Седиментация гидрофильных коллоидов при создании в растворе значительных концентраций электролита.
- 3) Увеличение экстрагируемости распределяющихся веществ в двухфазных экстракционных системах жидкость – жидкость при введении в одну из фаз больших количеств неэкстрагирующегося электролита.
- 4) Уменьшение растворимости в воде газов, жидких или твердых неэлектролитов под действием растворенных в ней электролитов [77].

Под «всаливанием» понимают обратный процесс, то есть увеличение растворимости неэлектролита под действием введенного в раствор электролита [76]. Применительно к системам высаливатель – ПАВ – вода под термином «высаливание» понимают снижение температуры помутнения растворов ПАВ при действии соли в политермических условиях исследования или уменьшения растворимости ПАВ в растворе электролита в изотермических условиях. Термин «всаливание» в политермических условиях может быть интерпретирован как увеличение температуры помутнения раствора ПАВ под действием соли, а в изотермических условиях, в связи с неограниченной растворимостью большинства ОЭ-ПАВ в воде, данный термин не применим.

Изменение температуры помутнения водных растворов ОЭ-ПАВ и полимеров под действием неорганических солей изучалось многими авторами. Предложено несколько подходов для оценки высаливающей способности солей или индивидуальных ионов, которые можно разделить на две большие группы – политермические и изотермические.

В первом приближении высаливающую способность в политермических условиях можно оценить по зависимости температуры помутнения (T_n) раствора ПАВ с фиксированной концентрацией от концентрации электролита (молярной или моляльной) [78]. Как правило, концентрацию ПАВ для исследования выбирают эмпирически исследуя двойную систему ПАВ – вода и определяя концен-

трацию соответствующую минимальной температуре помутнения. При этом характеристикой высаливающей способности может являться как величина снижения температуры помутнения (ΔT) при фиксированной концентрации электролита:

$$\Delta T = T_{\Pi} - T_{\Pi}^0$$

где T_{Π}^0 – температура помутнения раствора ПАВ без высаливателя,

T_{Π} – температура помутнения раствора ПАВ в присутствии высаливателя, так и минимальная концентрация электролита вызывающая расслаивание (C_{\min}) при фиксированной температуре. При этом знак величины ΔT определяет является ли высаливателем ($\Delta T < 0$) или всаливателем ($\Delta T > 0$), а C_{\min} может характеризовать только величину всаливающего или высаливающего эффекта. Чем больше абсолютное значение величины ΔT или меньше C_{\min} тем сильнее высаливающая или всаливающая способность электролита. При этом характеризовать высаливающую способность можно и величиной T_{Π} , чем она меньше при фиксированной концентрации электролита, тем выше высаливающая способность.

Второй подход основан на предположении линейной зависимости температуры помутнения или величины снижения температуры помутнения действием высаливателя (ΔT) от молярной концентрации высаливателя (C) [79]:

$$T_{\Pi} = T_{\Pi}^0 + bC$$

$$\Delta T = bC \text{ и } \Delta T = T_{\Pi} - T_{\Pi}^0,$$

При этом высаливающую способность оценивают по величине коэффициента b , найденного методом наименьших квадратов:

$$b = \frac{\sum \Delta C}{\sum C^2}$$

При $b < 0$ соль обладает высаливающим действием, при $b > 0$ – всаливающим

Предложен подход сравнения высаливающей способности исходя из модифицированного уравнения Сеченова [80]:

$$\lg \frac{T_{\Pi}}{T_{\Pi}^0} = -kC,$$

где C – молярная концентрация электролита;

k – коэффициент, являющийся характеристикой высаливающей способности. Очевидно, чем больше величина k тем сильнее высаливающее действие соли. Данный метод является более общим случаем второго подхода, так как предполагает что политерма построенная в координатах $T_{\Pi} = f(C)$ является экспоненциальной, а не линейной как во втором подходе.

Н. Schott и соавторы [81] предложили оценивать высаливающую способность ионов расчетным способом. Концентрацию высаливателя выражают в величине молярной силы W (C – молярная концентрация иона высаливателя, z – его заряд):

$$W = \sum Cz$$

Для расчета величины снижения температуры помутнения индивидуальным ионом ($\Delta T_{\text{ион}}$) принимают, что $\Delta T_{\text{NO}_3^-} = 0$, а общая величина снижения температуры помутнения высаливателем есть величина аддитивная:

$$\Delta T(\text{Kat}_n\text{An}_m) = n\Delta T_{\text{Kat}} + m\Delta T_{\text{An}}$$

Указанный подход позволяет определить величину высаливающего эффекта индивидуального иона, однако указанная величина определяется не только природой иона, но и его концентрацией и строением ПАВ, что несколько ограничивает использование данного метода.

Способов позволяющих сравнивать высаливающую способность в изотермических условиях существенно меньше, так как единственным изменяемым параметром является концентрация.

Наиболее простым способом является анализ бинодальных кривых построенных в координатах $\omega_{\text{ПАВ}} = f(C_{\text{высал.}})$ при этом используют молярную или молярную концентрацию высаливателя [82]. При фиксированном содержании ПАВ высаливающая способность соли характеризуется концентрацией высаливателя, необходимой для образования расслаивания. Очевидно, чем она меньше, тем сильнее высаливающая способность.

Вторым способом является использование уравнения Сеченова в классическом виде [83, 84]:

$$\lg \frac{S_x}{S_x^0} = -kC$$

где C – молярная концентрация электролита;

k – коэффициент, являющийся характеристикой высаливающей способности;

S_x – растворимость ПАВ в воде в присутствии высаливателя;

S_x^0 – растворимость ПАВ в воде.

Однако уравнение Сеченова выполняется лишь в узком концентрационном интервале, а полученное значение коэффициента высаливания нельзя использовать для характеристики высаливающего действия ионов соли.

1.4. Влияние неорганических солей на температуру помутнения оксиэтилированных ПАВ и водорастворимых полимеров

Систематическое изучение влияния солей на растворимость неэлектролитов позволило сформулировать ряд закономерностей, на основе которых строятся различные теории высаливания [85]:

1. В большинстве случаев электролиты понижают растворимость неэлектролитов в воде.

2. Чем меньше радиус иона при данном заряде, тем большим высаливающим действием он обладает. Увеличение радиуса иона приводит к уменьшению высаливания и переходу во всаливание.

3. Порядок высаливающего действия солей сохраняется для многих, но не для всех неэлектролитов.

4. Наблюдается пропорциональность между изменением логарифма коэффициента активности неэлектролита и концентрацией соли, выраженной в молях на литр.

Для оценки высаливающей способности неорганических ионов часто используют лиотропные ряды (ряды Гофмейстера), впервые полученные Ф. Гофмейстером на основании действия электролитов на высаливание белков из водных растворов [75]. Лиотропные ряды нашли применение при объяснении высаливания полимеров, поверхностно-активных веществ, коагулирующего действия ионов и их влияния на набухание полимеров. Ионы в лиотропных рядах расположены по уменьшению их энергии гидратации и соответственно по уменьшению оказываемого действия:

для анионов: $F^- \approx SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^- > Br^- > I^- > ClO_4^- > SCN^-$;

для катионов: $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Ba^{2+} > Li^+ > Na^+ > NH_4^+ > K^+ > Cs^+$.

При этом положение иона в рядах Гофмейстера может варьироваться в зависимости от температуры, природы растворителя и высаливаемого компонента. Поэтому при сравнении высаливающей способности солей по отношению к ОЭ-ПАВ и ПЭГ необходимо рассматривать связь высаливающего действия иона, его действия на структуру воды, а так же структурирование воды вокруг оксиэтилиеновых фрагментов ПАВ [86].

Природа взаимодействия ПАВ – вода описана ранее, следует лишь отметить, что в водном растворе ПАВ подвергается гидратации, что сопровождается усилением структурированности воды вблизи мицеллы ПАВ [67].

Природа взаимодействия ионы высаливателя – вода определена О.Я. Самойловым [87]. Способность иона к гидратации характеризуется поверхностной плотностью расположения ионов воды в первом координационном слое иона (ρ'). Если ρ' для иона меньше, чем для чистой воды (ρ'_{H_2O}), то ион усиливает трансляционное движение (частоту активированных скачков) молекул воды и частично разрушает структуру раствора (I^- , ClO_4^- , SCN^- , NH_4^+ , K^+ , Cs^+). Подобные ионы названы ионами с отрицательной гидратацией или деструктурирующими ионами. Соответственно, ионы с положительной гидратацией или структурирующие ионы для которых $\rho' > \rho'_{H_2O}$ затрудняют обмен ближайших к иону молекул воды и усиливают структуру раствора. Отметим, что чем меньше радиус и больше заряд иона, тем он более гидратирован.

Т.И. Нифантьевой с соавторами [86] показано, что в присутствии анионов, структурирующих воду (HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}), выгодным с точки зрения изменения энтропии системы оказывается усиление гидрофобных взаимодействий между неполярными звеньями молекул ПЭГ, при которых высвобождается часть структурированной вокруг них воды. В присутствии деструктурирующих анионов (I^- , SCN^-) возможно разворачивание цепи ПЭГ, сопровождающееся структурированием вокруг нее воды, компенсирующим действие анионов, т.е. всаливание полимера. Однако при высоких концентрациях солей этих анионов, когда разруша-

ется не только решетка воды в объеме растворителя, но затрудненным оказывается структурирование воды вокруг оксиэтиленовых групп ПЭГ, равновесие смещается в сторону высаливания полимера. При этом соли, в состав которых входят анионы существенно не влияющие на структуру воды (Cl^- , Br^- , NO_3^-), не высаливают ПЭГ ни при каких концентрациях. При этом катион оказывает существенно меньшее влияние на высаливающую способность соли.

Большое количество исследований посвящено изучению влияния неорганических солей на температуру помутнения оксиэтилированных ПАВ и водорастворимых полимеров (полиэтиленгликолей, триблоксополимеров и др.). Результаты некоторых из них обобщены в табл. 1.3.

Таблица 1.3.

*Влияние солей на температуру помутнения неионных ПАВ
и водорастворимых полимеров*

ПАВ	$C_{\text{ПАВ}}$, мас. %	$T_{\text{п}}$, °C	Ряды высаливающей способности	Ссылка
Triton X100	3,0	64,5	$\text{LiCl} < \text{KCl} < \text{NaCl}$ $\text{NaI} < \text{NaBr} < \text{NaCl}$ $\text{CrCl}_3 < \text{MnCl}_2 < \text{NaCl}$	99
	1,0	66,0	$\text{NaI}^* < \text{NaBr}^{**} < \text{NaCl} < \text{NaF}$ $\text{AlCl}_3 < \text{MgCl}_2 < \text{NaCl}$	100
	2,0	65,0	$\text{HCl}^* < \text{Pb}(\text{NO}_3)_2^* < \text{H}_2\text{SO}_4^* < \text{Mg}(\text{NO}_3)_2^*$ $< \text{Al}(\text{NO}_3)_3^* < \text{Ni}(\text{NO}_3)_2^* < \text{LiNO}_3^* <$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2^*$	78
	1,0	65,0	$\text{SCN}^- * < \text{I}^- * < [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-*} < \text{ClO}_4^- *$ $< \text{BF}_4^- * < \text{SO}_4^{2-*} < \text{S}_2\text{O}_3^{2-*}$	94
	2,0	65,0	$\text{Ag}^{+*} < \text{Mn}^{2+*} < \text{Cd}^{2+*} < \text{Zn}^{2+*} \approx \text{Fe}^{3+*} <$ $\text{Cr}^{3+*} < \text{Co}^{2+*} < \text{Ni}^{2+*} < \text{Fe}^{2+*}$	101
	2,0	65,5	$\text{NO}_3^{-**} < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-}$ $\text{Pb}^{2+*} < \text{Mg}^{2+*} < \text{Na}^+$	79
Triton X114	3	28,0	$\text{LiCl} < \text{KCl} < \text{NaCl}$ $\text{NaI} < \text{NaBr} < \text{NaCl}$ $\text{CrCl}_3 < \text{MnCl}_2 < \text{NaCl}$	99
Triton WR-1339	2,0	93,8	$\text{NO}_3^{-**} < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-}$ $\text{Pb}^{2+*} < \text{Mg}^{2+*} < \text{Na}^+$	79
OPEO-30 ($\text{C}_8\text{PhE}_{35}$)	0,9	113,5	$\text{KBr} < \text{NaCl} < \text{NaF}$ $\text{KNO}_3 \approx \text{KBr} < (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 < \text{K}_2\text{SO}_4 < \text{Na}_2\text{SO}_4$	102
$\text{C}_9\text{PhE}_{9,7}$	3,0	61,0	$\text{HCl}^* < \text{H}_2\text{SO}_4^* < \text{CaCl}_2 < \text{NaCl} < \text{NaOH} <$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \approx \text{Na}_2\text{SO}_3$	103

ПАВ	С _{ПАВ} , мас. %	Т _п , °С	Ряды высаливающей способности	Ссылка
Triton X405 (C ₈ PhE ₃₀)	1,0	116,0	NaBr < NaCl < NaF KBr ≈ KNO ₃ < K ₂ SO ₄ < K ₃ PO ₄ CuSO ₄ ≈ MnSO ₄ < ZnSO ₄ < CoSO ₄	69
Brij-35 (C ₁₂ E ₂₃)	1,0	> 100	NaBr < NaCl < NaF KNO ₃ < K ₂ CO ₃ < K ₃ PO ₄ CuSO ₄ < ZnSO ₄ ≈ CoSO ₄ Li ₂ SO ₄ < (NH ₄) ₂ SO ₄ < K ₂ SO ₄ ≈ Na ₂ SO ₄	104
C ₁₂ E ₇	2,5	63,4	Li ⁺ < K ⁺ < Na ⁺ SCN ⁻ * < NO ₃ ⁻ < Br ⁻ < Cl ⁻ < SO ₄ ²⁻	98
C ₁₂ E ₈	3,0	75,0	CsI* < CsCl < (CH ₃) ₄ NCl	105
C ₁₂ E ₆	1,0	46,5	NaI* < NaBr < NaCl < NaF	106
C ₁₂ E ₉	1,0	85,0	KSCN* < KI* < KBr < KCl	
C ₁₂ E ₁₀	1,0	88,0	KAn < NaAn	
C ₈ E ₅	2,0	60,2	NaI* < NaBr < LiCl < NaCl ≈ KCl ≈ CsCl < NaF	107
C ₁₂ E ₅ P ₄	1,0	30,0	NaI* < NaNO ₃ < NaBr < NaCl < NaOH < Na ₂ SO ₄ ≈ Na ₂ CO ₃ < Na ₃ PO ₄ KSCN* < KClO ₄ < KCl	108
E ₁₀ P ₁₆ E ₁₀	1,0	71,5	MgCl ₂ < CaCl ₂ < NaCl	109
E ₁ P ₁₇ E ₁	1,0	38,0	NaCl < Na ₂ SO ₄ < Na ₃ PO ₄	
E ₂₅ P ₄₀ E ₂₅	1,0	86,0	KSCN* < KI* < KBr < KCl < KF	110
E ₁₃ P ₃₀ E ₁₃	1,0	62,0		
	2,0	60,0	NaSCN* < NaI* < NaBr < NaCl < NaF < Na ₂ SO ₄	111
	1,0	57,3	HCl* < HCOOH* < CH ₃ COOH*	112
E _{2.5} P ₃₁ E _{2.5}	1,0	27,2	MgCl ₂ < CaCl ₂ < NaCl < Na ₂ SO ₄ < Na ₃ PO ₄	
E ₁₀₃ P ₃₉ E ₁₀₃	2,5	> 100	NaBr < NaCl < NaF < Na ₂ SO ₄ < Na ₃ PO ₄	113
ПЭГ (M = 20000)	1,0	96,0	Li ⁺ < NH ₄ ⁺ < Ca ²⁺ ~ Ba ²⁺ < Sr ²⁺ < Cs ⁺ ≈ Na ⁺ ≈ Rb ⁺ ≈ K ⁺	114 115
			I ⁻ < Br ⁻ < NO ₃ ⁻ < Cl ⁻ < CH ₃ COO ⁻ < HCOO ⁻ < F ⁻ < H ₂ PO ₄ ⁻ < S ₂ O ₃ ²⁻ < HPO ₄ ²⁻ < PO ₄ ³⁻	

* соль (ион) обладает всаливающим действием

** соль (ион) не оказывает влияния на температуру помутнения

Несмотря на обилие работ в данной области, не существует единой теории, объясняющей действие неорганических солей на температуру помутнения водных растворов оксиэтилированных ПАВ. Однако большой массив экспериментальных данных позволяет сформулировать ряд общих закономерностей. При этом, как правило, влияние солей разделяют на эффект катиона и аниона [81].

Среди катионов высаливающим действием обладают только катионы натрия, калия, рубидия, цезия, аммония и тетраметиламмония, остальные катионы (лития, серебра, водорода, двух- и трехзарядные катионы) оказывают всаливающее действие вследствие возможности комплексообразования с оксиэтиленовыми группами ПАВ, которые рассматриваются как полидентатный лиганд [42, 88, 89]. В работах [90, 91] отмечается, что к комплексообразованию за счет ион-дипольного взаимодействия способны только те катионы, радиус которых близок к радиусу витка спирали оксиэтиленовой цепи (0,133 нм), что делает невозможным участие в комплексообразовании катионов лития, магния и водорода. Указанное взаимодействие придает оксиэтиленовым фрагментам ПАВ слабокатионный характер, в результате чего наблюдается повышение температуры помутнения [92].

Анионы, усиливающие структуру воды и конкурирующие с молекулами ПАВ за молекулы воды для создания гидратной оболочки, оказывают высаливающее действие. Это ортофосфат-, сульфат-, фторид-, хлорид- и гидроксид-ионы [93, 94]. Легкополяризуемые ионы большого радиуса (иодид-, тиоцианат-, перхлорат-ионы) вызывают рост количества несвязанной воды, что увеличивает гидратацию оксиэтиленовых фрагментов ПАВ, поэтому данные ионы оказывают всаливающее действие [88, 89, 95]. При этом, анионы расположенные в средней части ряда Гофмейстера (бромид- и нитрат-ионы) практически не оказывают влияния на температуру помутнения растворов ПАВ [96]. Конформационные изменения в полиоксиэтиленовых цепях протекающие при нагревании растворов ПАВ приводят к тому, что дипольный момент цепи может изменяться в зависимости от поляризуемости аниона так, что сильно поляризующиеся ионы могут активно адсорбироваться в полиоксиэтиленовом слое, сообщая свойства полиэлектролита. Как следствие, устойчивость системы к фазовому разделению повышается и увеличивается температура точки помутнения. Так сильная адсорбция иодид-иона приводит к всаливающему эффекту, в то время как бромид- и хлорид-ионы адсорбируются слабее и обладают высаливающим эффектом [91, 97].

Различные типы взаимодействия между ионами высаливателя и оксиэтиленовыми фрагментами ПАВ приводят к изменению структуры мицелл. Соли, обладающие высаливающим действием, приводят к сжатию мицелл, в то время как всаливатели разрыхляют структуру мицеллы [98]. Важно отметить, что действие солей не является абсолютным, часто всаливающее действие с ростом концентрации сменяется высаливающим [78, 94]. Описанный эффект вероятно объясняется структурными перестройками в мицеллах ПАВ с изменением концентрации высаливателя.

* * *

Таким образом, существующие подходы к сравнению высаливающей способности и полученные на основе их закономерности не могут объяснить весь имеющийся массив экспериментальных данных и не носят предсказательного характера. Представляет интерес разработка подхода к оценке высаливающей способности неорганических солей в зависимости от природы образующих её ионов и строения ПАВ. Разрабатываемый подход в перспективе может использоваться для целенаправленного поиска высаливателя и минимизации эксперимента при разработке экстракционных систем на основе ПАВ.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Характеристика используемых веществ и растворов

В работе использованы промышленно выпускаемые технические ПАВ – оксифос Б, синтанол ДС-10 и синтанол АЛМ-10, катамин АБ, синтаמיד-5 и синтаמיד-5к [116].

Оксифос Б ($[C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_m]_2POOK$, $n=8-10$, калий бис(алкилполиоксиэтиленфосфат) – анионное оксиэтилированное ПАВ

Состав: основное вещество – 98,0 % (калий 3,0–5,5 %; фосфор 2,0–3,5 %), железо – 0,05 %, вода – 1,0 %.

Свойства: вязкая непрозрачная светло-коричневая жидкость, хорошо растворима в воде, расслаивается при стоянии.

Область применения: добавка в технические моющие средства; деэмульгатор в нефтедобывающей промышленности; ингибитор коррозии; антистатик в производстве химических волокон .

Токсичность: малотоксичен (IV класс опасности).

Синтанол ДС-10 и АЛМ-10 ($C_nH_{2n+1}O(CH_2CH_2O)_{10}H$, $n=10-18$ для синтанола ДС-10, $n = 10-13$ для синтанола АЛМ-10, моноалкилполиэтиленгликоли) – неионные оксиэтилированные ПАВ.

Состав: основное вещество – 99,0 %, воды – 0,5 %, зольность – 0,2 %, железо – 0,005 %.

Свойства: белая или желтоватая паста, хорошо растворима в воде

Область применения: активная основа моющих средств, смачиватель, эмульгатор, обезжириватель сырой шерсти и металлических поверхностей.

Токсичность: малотоксичен (IV класс опасности), $LD_{50} = 3,9 \pm 0,6$ г/кг (белые крысы, внутрижелудочно), ПДК = 20 мг/л.

Катамин АБ ($[C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2CH_2C_6H_5]Cl$, $n= 10-18$, алкилбензилдиметиламмоний хлорид) – катионный ПАВ.

Состав: основное вещество – 49,0–51,0 %; третичные амины – 0,5 %; соли третичных аминов – 1,7 %.

Свойства: прозрачная жидкость от бесцветной до желтой.

Область применения: дезинфицирующее средство в помещениях, посуды, предметов ухода за больными, санитарно-технического оборудования, дезодорант, гидрофобизатор, антистатик, диспергатор, эмульгатор, деэмульгатор в экстракционных системах при получении живицы из канифоли; гидрофобизация глинистых материалов и улучшение структурно-механических свойств растворов; мягчитель в текстильной промышленности.

Токсичность: негорючий продукт, относится к 3-му классу опасности умеренно опасных веществ. Порог раздражающего действия 0,5 %, ПДК=0,1 мг/дм³.

Синтаמיד-5 и синтаמיד-5к ($C_nH_{2n+1}CONH(C_2H_4O)_mH$, где $m=5-6$, $n=10-16$ для синтамида-5 и $n=7-17$ для синтамида-5к, полиэтиленгликолевые эфиры моноэтаноламидов синтетических жирных кислот, N-моно-(2-полиэтиленгликольэтил)амид СЖК).

Состав: основное вещество – 90,0 %, вода – 7,0 %, зольность – 0,7 %.

Свойства: желтая пастообразная масса, хорошо растворима в мягкой и жесткой воде, этаноле, бензоле, умеренно растворима в CCl_4 , практически не растворима в диэтиловом эфире, уайт-спирите; не выпадает из разбавленных растворов минеральных кислот, хлорида натрия, солей бария и алюминия, в разбавленных растворах солей меди выпадает осадок, в присутствии NaOH водные растворы мутнеют.

Область применения: смачиватель, эмульгатор, компонент моющих и очищающих композиций, стабилизатор пены в жидких моющих средствах и шампунях, эмульгатор минеральных масел, парафина, диспергатор в водных и неводных системах, обезжириватель.

Токсичность: порог раздражающего действия на кожу 10 %, сенсибилизирующим действием не обладает. Биоразлагаемость 65–70 %.

В качестве высаливателей применяли неорганические соли квалификации ч.д.а. и х.ч. (табл. 2.1). Контроль чистоты осуществлялся по растворимости соли в воде при 25°C, контроль содержания кристаллизационной воды осуществляли термогравиметрически и по растворимости. В случае необходимости осуществляли очистку солей перекристаллизацией.

Неорганические соли использованные в качестве высаливателей

Соли лития	LiCl
Соли натрия	NaCl
Соли калия	KCl, KBr, KI, KNO ₃ , K ₂ SO ₄ , K ₄ P ₂ O ₇
Соли аммония	(NH ₄) ₂ SO ₄ , NH ₄ Cl, NH ₄ NO ₃
Соли магния	MgCl ₂ ·6H ₂ O, MgSO ₄ ·7H ₂ O, Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
Соли бария	BaCl ₂ ·2H ₂ O
Соли алюминия	AlCl ₃ ·6H ₂ O

В работе также использовались следующие реактивы:

Концентрированные хлороводородная ($\rho=1,178$ г/мл), серная ($\rho=1,84$ г/мл), "ч.д.а." Растворы с меньшей концентрацией готовили разбавлением концентрированной кислоты.

Гидроксид натрия, "ч.д.а.". Растворы с различной концентрацией готовили растворением навески в воде.

Аммиак концентрированный, "ч.д.а."

Раствор ЭДТА, 0,025 моль/л готовили из фиксанала, 0,01 моль/л готовили разбавлением раствора 0,025 моль/л

Нитрат висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 0,02 моль/л раствор. Навеску массой 9,7 г $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) растворяли в 15 мл концентрированной азотной кислоте, добавляли 4,0 г NH_4NO_3 . Доводили до 1 л 1 моль/л раствором азотной кислоты.

Сульфат цинка ZnSO_4 , 0,025 моль/л и 0,1 моль/л растворы готовили растворением точной навески в воде.

Ацетат лантана $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, 0,1 моль/л раствор готовили растворением точной навески в воде.

Сульфат железа (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 0,1 моль/л раствор готовили на 1 моль/л серной кислоте.

Сульфат кобальта CoSO_4 , 0,1 моль/л раствор, готовили растворением точной навески в воде.

Сульфат кадмия CdSO_4 , 0,1 моль/л раствор, готовили растворением точной навески в воде.

Сульфат циркония $Zr(SO_4)_2$, 0,1 моль/л раствор готовили на 2 моль/л серной кислоте.

Сульфат скандия $Sc_2(SO_4)_3$, 0,1 моль/л раствор, готовили растворением точной навески в воде.

Сульфат меди (II) $CuSO_4$, 0,1 моль/л раствор, готовили растворением точной навески в воде.

Сульфат таллия $Tl_2(SO_4)_3$, 0,1 моль/л раствор готовили на 1 моль/л серной кислоте из навески оксида таллия Tl_2O_3 . Навеску предварительно выпаривали с концентрированной серной кислотой до белых паров.

Ацетатный буферный раствор pH 4,58 (735 мл 0,2 моль/л CH_3COOH , 265 мл 0,2 моль/л CH_3COONa).

Ацетатный буферный раствор pH 5,02 (159 мл 1 моль/л CH_3COOH , 100 мл 1 моль/л $NaOH$ на 1 л раствора).

Ацетатный буферный раствор pH 5,57 (210 мл 0,2 моль/л CH_3COOH , 790 мл 0,2 моль/л CH_3COONa).

Аммиачный буферный раствор pH 9-10 (80 г NH_4Cl , 100 мл водного NH_3 (конц.) на 1 л раствора).

Индикаторы для комплексонометрического титрования: ксиленоловый оранжевый (0,1% водный раствор), эриохром черный Т (смесь с $NaCl$ 1:100), сульфосалициловая кислота (10% водный раствор), мурексид (смесь с $NaCl$ 1:100).

2.2. Методы изучения фазовых равновесий и определения составов равновесных фаз

Все исследованные системы неорганическая соль – ПАВ – вода являются псевдотрехкомпонентными, так как используемые технические ПАВ являются смесью гомологов и содержат технологические примеси. При графическом изображении диаграмм растворимости и проведении расчетов за вершину, отвечающую ПАВ принят технический продукт, без пересчета на чистое вещество. Все диаграммы растворимости построены в массовых процентах, температура выражена в градусах Цельсия ($^{\circ}C$).

При изучении растворимости в тройных системах высаливатель – оксиэтилированный ПАВ – вода была использована методология политермического исследования фазовых диаграмм тройных систем соль – вода – органический растворитель, разработанная Саратовской школой физико-химического анализа [117].

2.2.1. Визуально-политермический метод

Для политермического изучения растворимости в псевдотрехкомпонентных системах использовали визуально-политермический метод, основы которого заложены В.Ф. Алексеевым [118]. Суть метода состоит в определении температуры перехода из одного фазового состояния в другое при нагревании или охлаждении смесей заданного состава. К преимуществам данного метода относится высокая точность определения температуры фазового перехода, возможность работы с небольшими количествами веществ, возможность определения растворимости для систем, которые невозможно исследовать аналитическими методами. Недостатками метода является невозможность определения состава равновесных фаз и возможность субъективных ошибок, вносимых экспериментатором при визуальном наблюдении. Другим недостатком является непригодность метода для исследования непрозрачных и сильноокрашенных жидкостей, однако простота метода компенсирует указанные недостатки [117].

Эксперимент осуществляли следующим образом. Смеси трех компонентов, состав которых изменялся по определенным сечениям концентрационного треугольника, готовили взвешиванием в стеклянных ампулах на аналитических весах с погрешностью $\pm 0,0002$ г. После запаивания ампулы помещали в термостатируемый стакан и нагревали со скоростью $1^\circ\text{C}/5$ мин. периодически встряхивая содержимое ампул. Вблизи температуры фазового перехода скорость нагрева уменьшали. В качестве теплоносителя использовали глицерин.

Температуру образования второй жидкой фазы фиксировали по появлению устойчивой опалесценции, не исчезающей при интенсивном встряхивании ампулы. Каждое значение температуры являлось результатом 2-3 повторных измерений и характеризовалось погрешностью $\pm 1^\circ\text{C}$.

По результатам исследований каждого сечения строили графические зависимости температур фазовых переходов от содержания одного из компонентов смеси (или смеси двух компонентов с постоянным соотношением). Используя полученные политермы, методом графической интерполяции строили изотермические фазовые диаграммы. Относительная погрешность определения растворимости не превышала $\pm 0,5\%$.

2.2.2. Изотермический метод сечений

Для определения равновесий с участием твердых фаз, а также построения изотермических диаграмм растворимости без использования политермических исследований использовали изотермический метод сечения разработанный Р.В. Мерцлиным и Н.И. Никурашиной [119–122]. Сущность метода состоит в определении при заданной температуре какого-либо точного и легко измеримого физического свойства жидкой фазы смесей-навесок, расположенных по определенным сечениям треугольника состава. Сечения проводятся таким образом, чтобы они проходили через две или более фазовых областей. По данным о величине физического свойства и составе смесей-навесок строится график, связывающий эти две величины. График представляет собой систему взаимно пересекающихся линий, число которых равно числу областей, рассекаемых избранным сечением. Каждому виду равновесия на графике соответствует определенная функциональная линия, а точки пересечения линий указывают на состав смесей, находящихся в данном сечении и лежащих на границе областей фазовых состояний. Определив по графику состав, изображаемый каждой из таких точек, их переносят на соответствующее сечение диаграммы системы, и, используя серию исследованных сечений, строят изотермическую диаграмму состояний системы в целом.

Смеси-навески готовили помещением в сухие пробирки взвешенных с погрешностью $\pm 0,0002$ г компонентов смеси. В качестве физического свойства использовали показатель преломления, который измеряли на рефрактометре ИРФ-454Б2М с погрешностью $\pm 0,0005$. Отсчет значений показателя преломления производили для двух проб одного раствора. Принятое значение было средним из

приведенного количества измерений. Установление равновесия фиксировали по постоянству показателя преломления жидкой фазы со временем.

2.3. Методы определения составов смесей, отвечающих критическим точкам растворимости

При изотермическом исследовании растворимости в трехкомпонентных системах состав критической точки определяли, используя правило прямолинейного диаметра Алексева и метод отношения объемов.

Согласно правилу Алексева [118] линия, проведенная через середины нод области двухфазного жидкого равновесия, близка к прямой и при экстраполяции пересекает бинодальную кривую в критической точке.

Метод отношения объемов [117] широко используется при исследовании двухкомпонентных и трехкомпонентных систем. По данному методу подбором находили такую смесь двух компонентов, при титровании которой третьим компонентом наблюдали равенство объемов жидких фаз в критическом состоянии в момент фазового перехода. Эксперимент осуществляли следующим образом. Ряд смесей двух компонентов, обычно высаливателя и воды, титровали ПАВ в градуированных пробирках до состояния равенства двух жидких фаз. После добавления каждой порции ПАВ, полученную смесь выдерживали в термостате до установления равновесия и измеряли объемы фаз. Линия, проходящая через полученные точки, при экстраполяции пересекает бинодальную кривую в критической точке.

Положение критической ноды монотектического равновесия определяли путем построения политермы сечения, характеризующейся постоянным соотношением высаливатель : вода, при этом соотношение подирали таким, чтобы смесь указанных компонентов оставалась гетерогенной до температур 80–100 °С. Соотношение компонентов и температуру критической ноды монотектического равновесия определяли по равенству объемов жидких фаз при минимальной температуре фазового перехода $L+S \leftrightarrow L_1+L_2+S$.

Критическую точку, отвечающую температуре образования области расщепления, определяли по пересечению критической ноды монотектического рав-

новесия и линии растворимости соли при температуре возникновения критической ноды монотектического равновесия.

Критическую точку, отвечающую началу образования расслаивания, лежащую в гомогенной области диаграммы определяли путем подбора смеси двух компонентов и фиксирования равенства объема жидких фаз при титровании третьим компонентом при температуре образования расслаивания в системе.

2.4. Исследование влияния кислот и оснований на фазовое состояние системы

Влияние кислотности среды на фазовое состояние системы изучали в градуированных пробирках с притертыми пробками. В пробирки помещали расчетное количество ПАВ и высаливателя, или соответствующие количества их водных растворов, добавляли необходимое количество раствора кислот или оснований и доводили дистиллированной водой до 15 мл.

Если система изучалась при комнатной температуре, то пробирку встряхивали в течение 1 мин. и оставляли до установления равновесия.

Если система изучалась при более высокой температуре, то пробирки термостатировали при заданной температуре в течение 15-30 мин., после чего охлаждали до комнатной температуры.

После установления равновесия фиксировали фазовое состояние системы и относительный объем фазы ПАВ, как отношение объема фазы ПАВ к общему объему системы, для равновесия жидкость-жидкость.

2.5. Осуществление экстракции

Экстракцию осуществляли в градуированных пробирках с притертыми пробками. В пробирки помещали расчетные количества ПАВ и высаливателя или соответствующие количества их водных растворов, определенное количество раствора распределяемого вещества, раствор комплексообразователя (если требуется) и доводили дистиллированной водой до объема 15 мл.

При осуществлении экстракции при комнатной температуре смесь встряхивали в течение 1 мин. и оставляли до разделения фаз.

При осуществлении экстракции при температуре выше комнатной смесь перемешивали, выдерживали в термостате в течение 15-30 мин., после чего пробирки охлаждали до комнатной температуры.

После установления равновесия фазы разделяли и определяли содержание определяемого элемента:

- катионов металлов в экстракте комплексонометрическим титрованием [123];
- борной кислоты в рафинате алкалиметрическим титрованием в присутствии маннита с визуальной и потенциометрической индикацией конечной точки титрования [124].

ГЛАВА 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ СИСТЕМ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ СОЛЬ – ОКСИЭТИЛИРОВАННЫЙ ПАВ – ВОДА С ИЗМЕНЕНИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ

3.1. Топологический подход к изучению и описанию фазовых диаграмм

Фазовая диаграмма играет важную роль при разработке и оптимизации различных технологических процессов. При этом необходимо понимание изотермической диаграммы состояния, а в ряде случаев и трансформации фазовых областей с изменением параметров состояния системы (давления, температуры, концентрации компонентов). Установление указанных закономерностей представляет сложную задачу, решение которой позволяет прогнозировать и объяснять фазовое поведение сложных смесей, а также вести целенаправленный поиск новых систем и условий осуществления технологических процессов.

Вывод новых типов фазовых диаграмм может осуществляться путем решения различных уравнений состояния и экспериментального исследования систем, при этом теоретический подход не может быть использован даже для качественного описания фазовых диаграмм сложных многокомпонентных систем. Наиболее приемлемым способом для описания и вывода фазовых диаграмм является метод топологической трансформации фазовых диаграмм, на протяжении ряда лет разрабатываемый Саратовской научной школой физико-химического анализа [117, 125–128].

Термин топология фазовой диаграммы введен Н.С. Курнаковым и обозначает наиболее общие черты строения фазовой диаграммы, например число и взаимное расположение геометрических элементов фазовой диаграммы [129]. Понятие топология базируется на правиле фаз Гиббса, правилах Схрейнемакера и принципе непрерывности [117]. Под топологической трансформацией фазовых диаграмм понимается изменение числа и взаиморасположения геометрических элементов диаграммы. Основное положение метода заключается в том, что трансформация элементов диаграммы осуществляется через граничные варианты, отвечающие соприкосновению трансформируемых элементов [130].

Реализация метода топологической трансформации для вывода Р-Т-х-диаграмм тройных систем разработана В.М. Валяшко. На треугольнике состава тройной системы АВС из одной вершины (например, А) строят ряд сечений на противоположающую сторону ВС (рис. 3.1а), которые рассматриваются как псевдобинарные системы. При этом крайними членами указанного ряда сечений являются бинарные системы АВ и ВС. Используя известную систематику типов фазовых диаграмм бинарных систем, определяют строение фазовых диаграмм полученных псевдобинарных систем и получают набор фазовых диаграмм, включая граничные варианты, описывающих закономерности их трансформации [130].

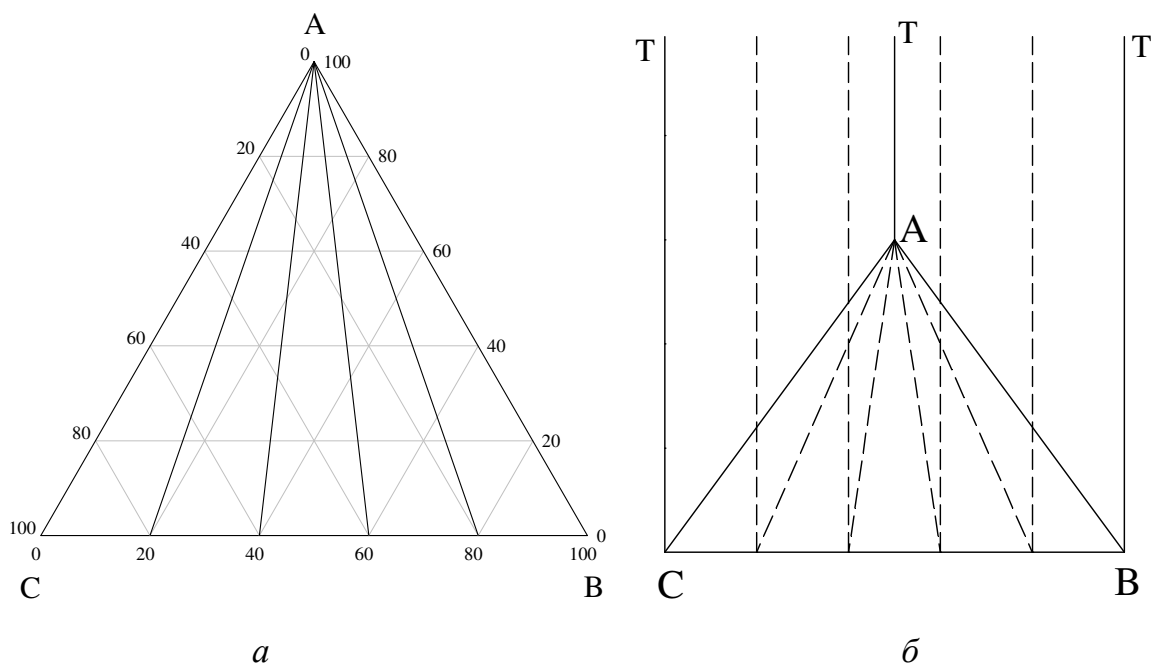


Рис. 3.1. Применение метода топологической трансформации для вывода диаграмм тройных систем

Метод топологической трансформации используется при выводе фазовых диаграмм тройных и четверных конденсированных систем при постоянном давлении. Рассмотрим применение указанного метода к выводу фазовых диаграмм тройных систем, являющихся разрезами тетраэдра состава четверных систем или «метода псевдобинарных сечений псевдотройных систем» [117], который в дальнейшем будет использован для вывода схем топологической трансформации псевдотройных систем неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода с изменением температуры.

На концентрационном треугольнике проводят сечения, которые являются псевдобинарными системами. Затем выводят или изучают экспериментально политермические фазовые диаграммы полученных псевдобинарных систем, являющихся разрезами температурно-концентрационной призмы состава (рис. 3.1б). Совокупность полученных фазовых диаграмм псевдобинарных систем образуют объемную фазовую диаграмму псевдотрехкомпонентной системы.

Затем, на основании полученных данных, строят изотермические разрезы температурно-концентрационной призмы при выбранных температурах, в том числе отвечающих граничным состояниям. Практически для этих построений используют политермические диаграммы псевдобинарных сечений тройной системы. Полученная последовательность изотермических разрезов будет представлять схему топологической трансформации фазовой диаграммы псевдотройной системы с изменением температуры [117].

3.2. Растворимость в системах КВг – оксиэтилированный ПАВ – вода

3.2.1. Характеристика бинарных систем

Фазовая диаграмма системы КВг – вода построена по данным [131, 132] хорошо согласующимся между собой (рис. 3.2). Эвтектика: минус 12,5 °С (31,2 % КВг). Бромид калия хорошо растворяется в воде, в системе не наблюдается образования кристаллогидратов, соль имеет положительный температурный коэффициент растворимости. Выбор в качестве высаливателя бромида калия обусловлен его средней высаливающей способностью и минимальным взаимодействием ионов соли с молекулами исследуемых ПАВ.

Растворимость в системах оксифос Б – вода и синтанол ДС-10 – вода изучена впервые (рис. 3.3). Система оксифос Б – вода характеризуется НКТР: 79 °С (3,0 мас. % оксифоса Б). Область расслаивания существует в узком температурном (79–100 °С) и концентрационном (0,1–13,0 %) интервале. Система синтанол ДС-10 – вода является гомогенной во всем интервале жидкого состояния.

Экспериментально установлено, что бромид калия практически не растворяется в исследуемых ПАВ. Очевидно, растворимость с ростом температуры увеличивается незначительно.

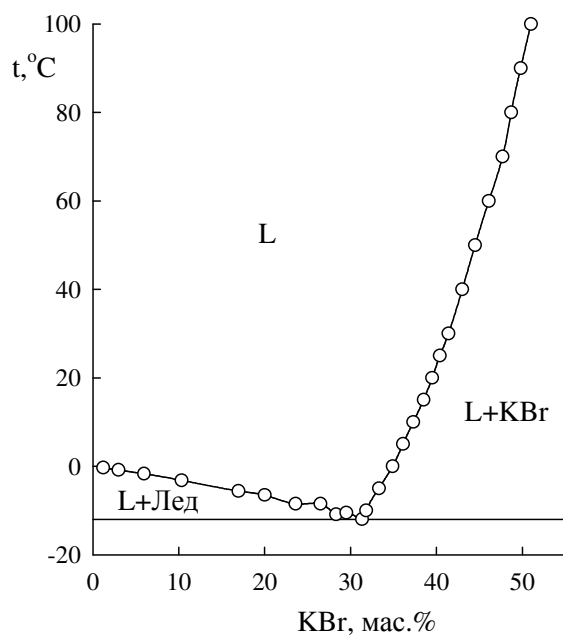


Рис. 3.2. Диаграмма состояния системы KBr – вода

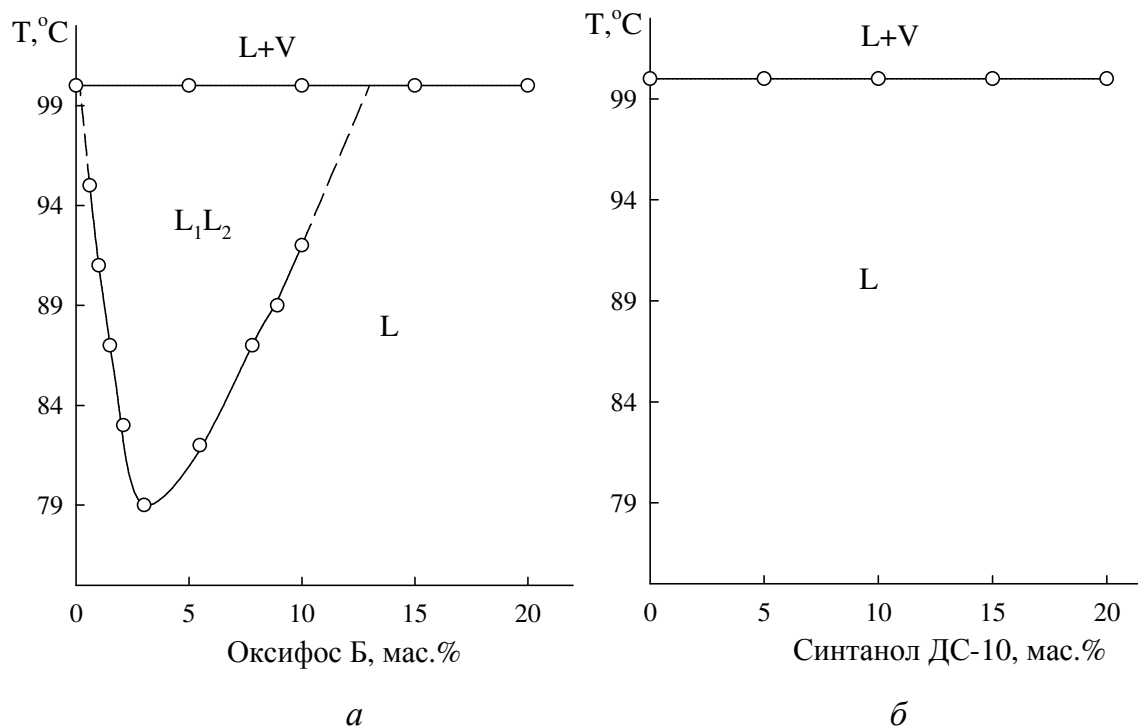
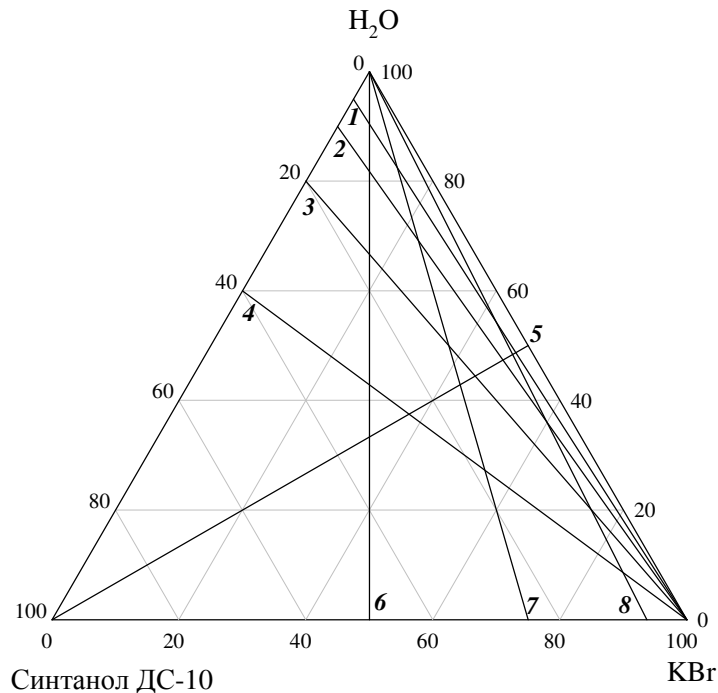


Рис. 3.3. Диаграмма растворимости системы оксифос Б – вода (а) и синтанол ДС-10 – вода (б)

3.2.2. Растворимость в системе KBr – синтанол ДС-10 – вода

Растворимость в системе KBr – синтанол ДС-10 – вода изучена политермически по шести сечениям (3–5, 6–8) и изотермическим методом сечений при 25, 35, 43, 60, 70 и 75°C по сечениям 1–4. Сечения 1–4 характеризовались переменным содержанием бромида калия и постоянным соотношением синтанол ДС-10 : вода: 5,0:95,0; 10,0:90,0; 20,0:80,0; 40,0:60,0. Сечение 5 характеризовалось переменным содержанием синтанола ДС-10 и постоянным соотношением KBr : вода = 50,0:50,0. Смеси компонентов сечений 6–8 имели постоянное соотношение KBr : синтанол ДС-10: 50,0:50,0; 75,0:25,0; 93,5:6,25 и переменное содержание воды. Положение всех сечений на концентрационном треугольнике представлено на рис. 3.4.



*Рис. 3.4. Расположение сечений на треугольнике состава системы
KBr – синтанол ДС-10 – вода*

Политермы сечений 3, 4, 6–8 аналогичны и представлены на примере политермы сечения 3 (рис. 3.5а) состоящей из четырех ветвей, разделяющих области ненасыщенных растворов (L), расслаивания (L_1+L_2), монотектического равновесия (L_1+L_2+S) и кристаллизации бромида калия (L+S). Положение ветвей отве-

чающих фазовым переходам $L_1+L_2+S \leftrightarrow L_1+L_2$ и $L \leftrightarrow L+S$ установить не удалось в связи с высокой вязкостью смесей и медленным установлением равновесия.

Политерма сечения 5 (рис. 3.5б) состоит из трех ветвей, разграничивающих области кристаллизации бромида калия ($L+S$), монотектического равновесия (L_1+L_2+S), расслаивания (L_1+L_2) и ненасыщенных растворов (L). Положение ветвей отвечающих фазовым переходам $L \leftrightarrow L+S$ и $L_1+L_2+S \leftrightarrow L_1+L_2$ не установлено, так как они лежат при температурах выше 80°C . Ветвь политермы, отвечающая фазовому переходу $L_1+L_2+S \leftrightarrow L+S$ характеризуется критической точкой KS (43°C , 2,5 мас.% синтанол ДС-10) и определяет температуру начала расслаивания в системе.

Экспериментальные данные по изучению растворимости представлены в приложении А.1.

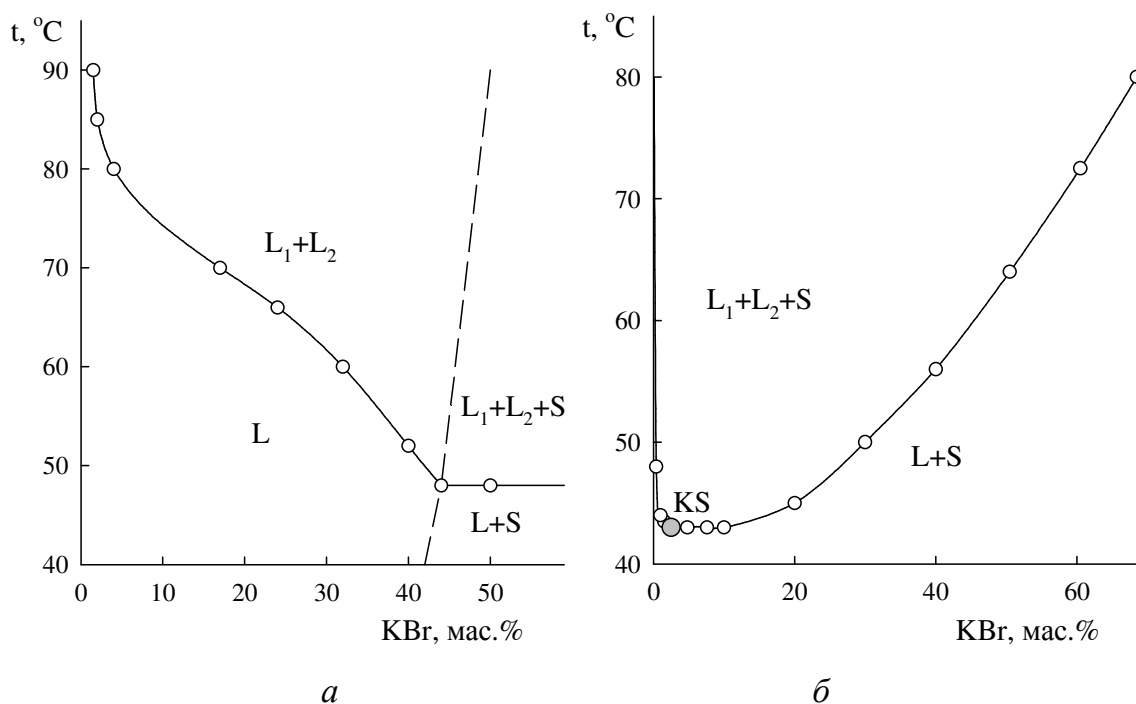


Рис. 3.5. Политерма сечений 3 (а) и 5 (б) диаграммы растворимости системы KBr – синтанол ДС-10 – вода

На основании полученных данных был построен ряд изотермических разрезов температурной призмы состава системы KBr – синтанол ДС-10 – вода при 25 , 43 , 60 и 80°C с целью выявления схемы топологической трансформации фазовой диаграммы системы с изменением температуры (рис. 3.6).

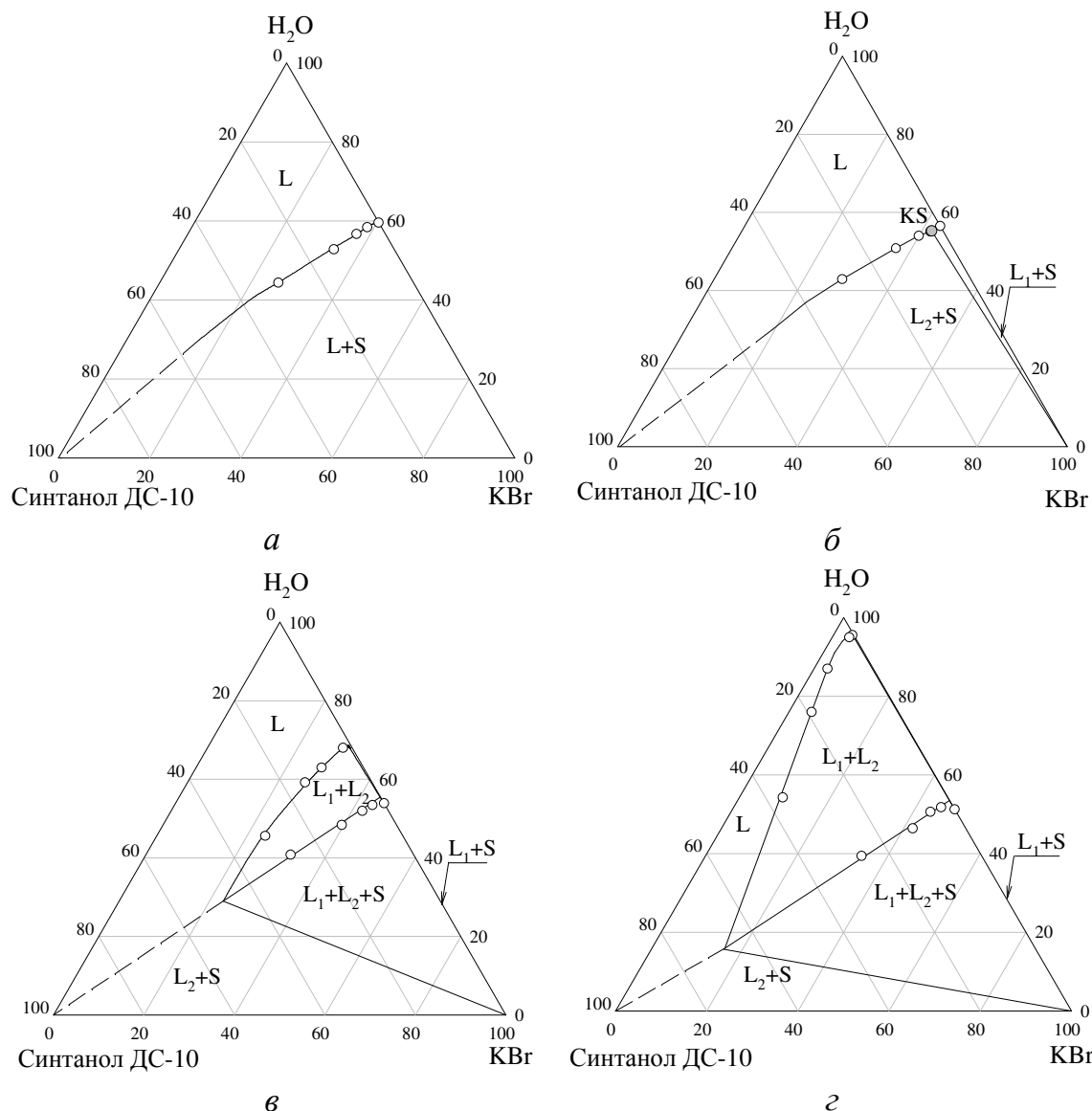


Рис. 3.6. Диаграмма растворимости системы КВr – синтанол ДС-10 – H₂O при 25°C(а), 43°C(б), 60°C(в), 80°C(г)

В интервале температур 25–43°C в системе КВr – синтанол ДС-10 – вода (рис. 3.6а) существуют две области: ненасыщенных растворов (L) и кристаллизации бромида калия (L+S). С ростом температуры растворимость соли в растворах синтанолола ДС-10 увеличивается, при этом ПАВ оказывает незначительное высаливающее действие на бромид калия.

При температуре 43 °C на линии растворимости КВr наблюдается появление критической точки KS и критической ноды монотектического равновесия KS-КВr (рис. 3.6б). Состав критической точки: 42,25 % КВr, 2,50 % синтанолола ДС-10, 55,25 % воды. Рост температуры приводит к появлению областей расслаивания и

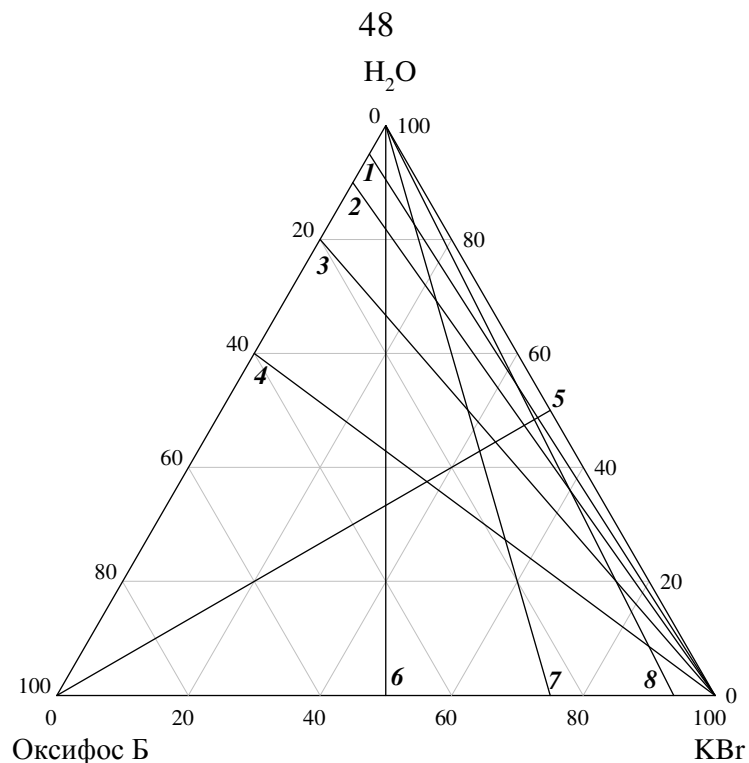
монотектического равновесия. Диаграмма растворимости (рис. 3.6в) характеризуется пятью областями: ненасыщенных растворов (L), расслаивания (L_1+L_2), монотектического равновесия (L_1+L_2+S), кристаллизации бромида калия (L_1+S и L_2+S).

Дальнейшее увеличение температуры не приводит к качественным изменениям диаграммы растворимости, наблюдается лишь расширение области расслаивания и уменьшение области ненасыщенных растворов (рис. 3.6г).

3.2.2. Растворимость в системе KBr – оксифос Б – вода

Растворимость в системе KBr – оксифос Б – вода изучена политермически по шести сечениям (3–5, 6–8) и изотермическим методом сечений при 25, 33, 60 и 70 °С по сечениям 1–4. Сечения 1–4 характеризовались переменным содержанием бромида калия и постоянным соотношением оксифос Б : вода: 4,5:95,5; 8,8:91,2; 19,0:81,0; 39,8:60,2. Сечение 5 характеризовалось переменным содержанием оксифоса Б и постоянным соотношением KBr : вода = 50,0:50,0. Смеси компонентов сечений 6–8 имели постоянное соотношение KBr : оксифос Б: 50,0:50,0; 75,0:25,0; 93,5:6,25 и переменное содержание воды (рис. 3.7). Для уточнения границы второй области расслаивания дополнительно политермически изучена растворимость в пяти изогидрических сечениях (9–13) характеризующихся переменным содержанием оксифоса Б и бромида калия и постоянным содержанием воды (мас.%): 98,0; 97,0; 96,0; 95,0 и 92,0 (на рис. 3.7 не обозначены).

Политермы сечений 3, 4, 6–8 аналогичны рассмотренным ранее (рис. 3.2.4а). Политерма сечения 5 представлена на рис. 3.8а и характеризуется тремя ветвями, разграничивающими области кристаллизации бромида калия ($L+S$), монотектического равновесия (L_1+L_2+S), расслаивания (L_1+L_2) и ненасыщенных растворов (L). Положение ветвей, отвечающих фазовым переходам $L \leftrightarrow L+S$ и $L_1+L_2+S \leftrightarrow L_1+L_2$ не установлено, так как они лежат при температуре выше 80 °С. Ветвь политермы, отвечающая фазовому переходу $L_1+L_2+S \leftrightarrow L+S$ характеризуется точкой перегиба и критической точкой KS отвечающей минимальной температуре образования расслаивания в исследуемой системе (33 °С).



*Рис. 3.7. Расположение сечений на треугольнике состава системы
KBr – оксифос Б – вода*

Политермы изогидрических сечений аналогичны и представлены на примере сечения 95,0 % воды (рис. 3.8б). Политерма характеризуется двумя ветвями. Первой, начинающейся в бинарной системе оксифос Б – вода и разграничивающей области ненасыщенных растворов (L) и область расслаивания II (L_1+L_2 (II)) и второй, разграничивающей области ненасыщенных растворов (L) и область расслаивания I (L_1+L_2 (I)). Положение ветви отвечающей равновесию $L \leftrightarrow L_1+L_2$ (I) не определялось.

Экспериментальные данные по изучению растворимости представлены в приложении А.2.

На основании данных растворимости с целью выявления особенностей топологической трансформации фазовой диаграммы системы KBr – оксифос Б – вода с изменением температуры построен ряд изотермических разрезов температурной призмы системы при 25, 33, 60, 79 и 90 °С (рис. 3.9).

При температурах 25–33 °С в системе наблюдается простая растворимость бромида калия в растворах оксифоса Б (рис. 3.9а). Линия насыщенных растворов делит концентрационный треугольник на две фазовые области – ненасыщенных

растворов (L) и кристаллизации бромида калия (L+S). С ростом температуры растворимость бромида калия увеличивается, при этом оксифос Б оказывает слабый высаливающий эффект.

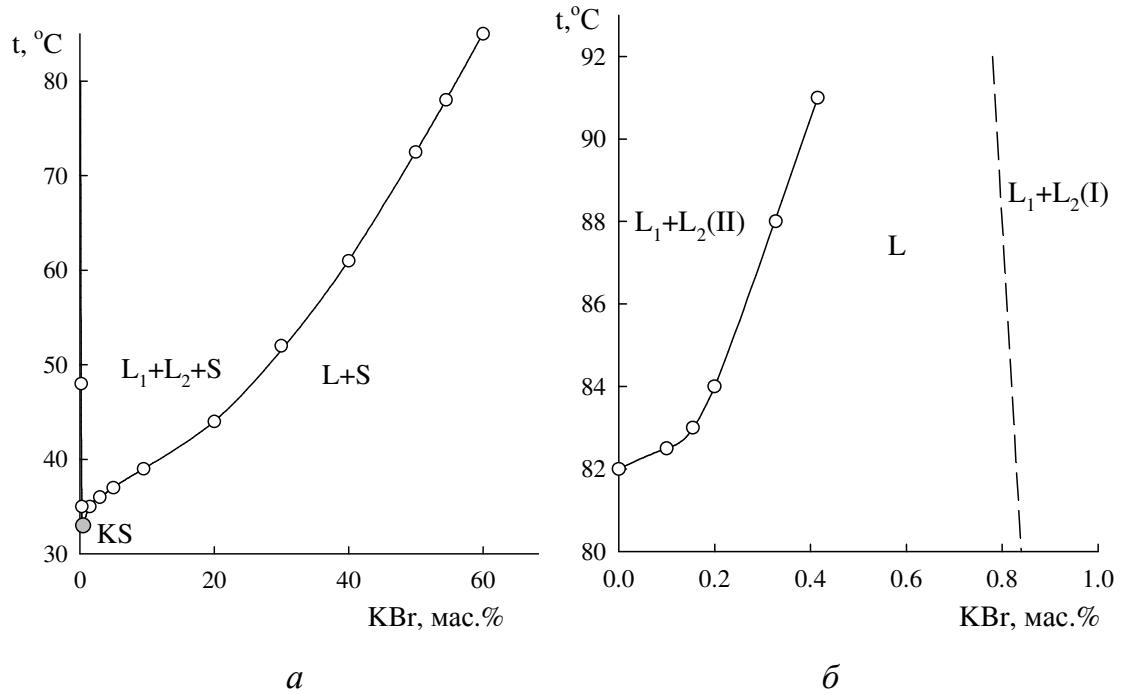


Рис. 3.8. Политерма сечения 5(а) и 11(б) диаграммы растворимости системы KBr – оксифос Б - вода

При 33°C на линии растворимости соли возникает критическая точка KS и предельная нода монотектического равновесия KS-KBr (рис. 3.9б). Критической точке отвечает следующий состав: 41,50 % KBr, 0,50 % оксифоса Б, 58,0 % воды. Рост температуры приводит к развитию критической точки и предельной ноды монотектического равновесия в область расслаивания с примыкающей к ней областью монотектического равновесия. Фазовая диаграмма характеризуется пятью областями: ненасыщенных растворов (L), расслаивания (L₁+L₂), монотектического равновесия (L₁+L₂+S), кристаллизации бромида калия (L+S). Рост температуры приводит к расширению границы области расслаивания и сокращению области ненасыщенных растворов (рис. 3.9 в).

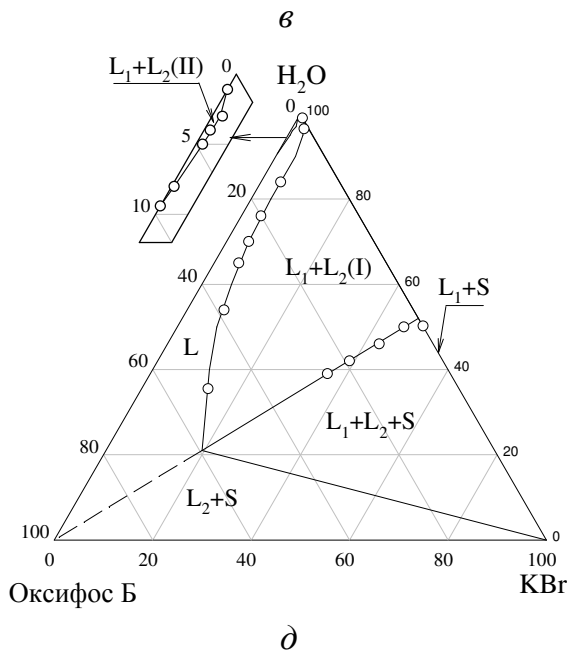
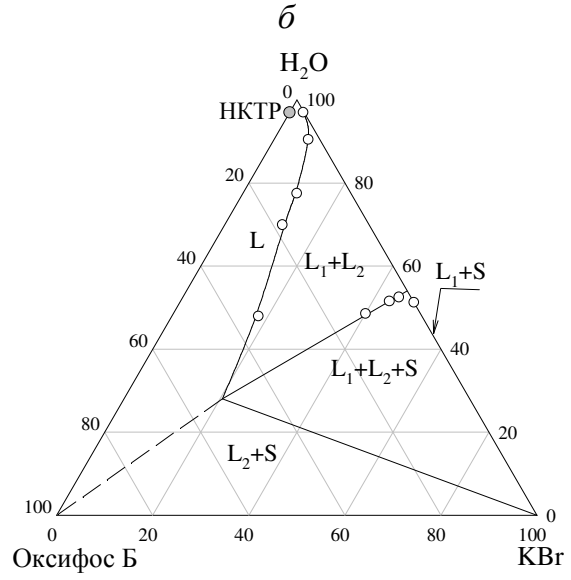
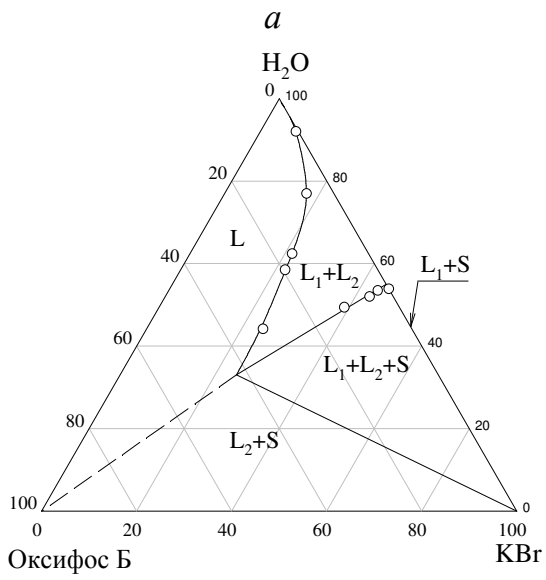
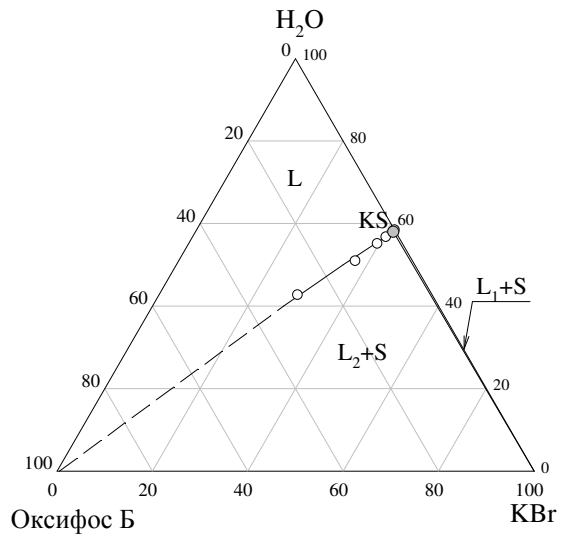
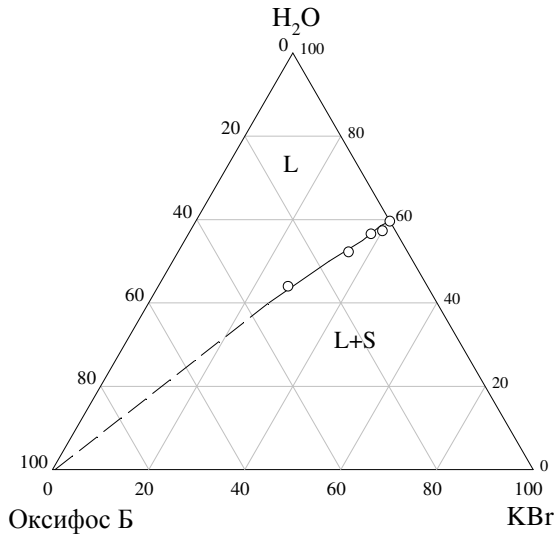


Рис. 3.9. Диаграмма растворимости системы KBr – оксифос Б – H₂O при 25°C(а), 33°C(б), 60°C(в), 79°C(г), 90°C(д)

Температура 79 °С отвечает НКТР бинарной системы оксифос Б – вода (рис. 3.9г), выше которой в тройной системе существует вторая область расслаивания ($L_1+L_2(II)$), примыкающая к бинарной системе оксифос Б – вода (рис. 3.9д). Дальнейший рост температуры приводит к расширению границ обеих областей расслаивания и их сближению. Образование второй области расслаивания связано с проявлением всаливающего действия бромида калия.

3.3. Растворимость в системах $MgCl_2$ – оксиэтилированный ПАВ – вода

3.3.1. Характеристика бинарных систем

Диаграмма растворимости системы $MgCl_2$ – вода представлена на рис. 3.10 [131, 132]. Система характеризуется двумя эвтектическими равновесиями при минус 33,6 °С (20,6 мас.% $MgCl_2$), минус 19,4 °С (33,3 мас.% $MgCl_2$) и тремя перитектическими равновесиями при минус 3,4 °С (34,5 мас.% $MgCl_2$), 116,7 °С (46,2 мас.% $MgCl_2$) и 181,5 °С (55,8 мас.% $MgCl_2$). В системе существует 5 кристаллогидратов. В исследуемом интервале температур стабильным является кристаллогидрат $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

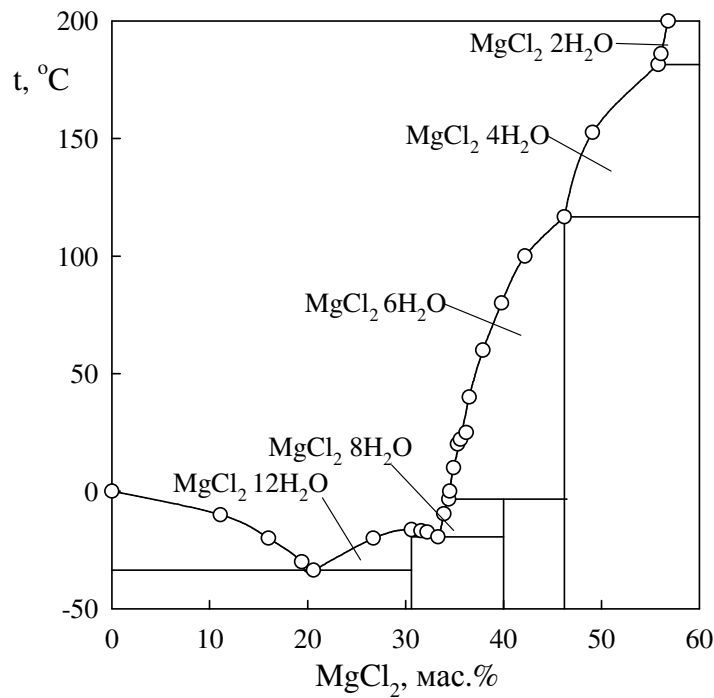


Рис. 3.10. Диаграмма состояния системы $MgCl_2$ – вода

Бинарные системы оксифос Б – вода и синтанол ДС-10 вода рассмотрены ранее в разделе 3.2.1.

Экспериментально установлено, что безводный $MgCl_2$ и кристаллогидрат $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ в исследуемых ПАВ практически не растворяются. С ростом температуры растворимость солей в ПАВ практически не меняется.

3.3.2. Растворимость в системе $MgCl_2$ – синтанол ДС-10 – вода

Растворимость в системе $MgCl_2$ – синтанол ДС-10 – вода изучена политермически по шести сечениям (1–6) [37]. Сечения 1, 2 характеризовались переменным содержанием воды и постоянным соотношением $MgCl_2$: синтанол ДС-10 = 50,0:50,0; 75,0:25,0. Сечения 3–5 являлись изогидрическими с содержанием воды 80,0; 72,5; 65,0 мас.%. Сечение 6 характеризовалось постоянным соотношением синтанол ДС-10 : вода = 8,0:92,0 и переменным содержанием $MgCl_2$.

Изотермическим методом сечений при 75 °С растворимость изучена по шести сечениям (6–11) [133]. Сечения 6–10 характеризовались постоянным соотношением синтанол ДС-10 : вода = 8,0:92,0; 5,0:95,0; 20,0:80,0; 30,5:69,5; 38,0:62,0 и переменным содержанием $MgCl_2$. Смеси отвечающие сечению 11 имели постоянное соотношение $MgCl_2$: вода = 15,0:85,0 и переменное содержание синтанола ДС-10.

Расположение сечений на концентрационном треугольнике системы представлены на рис. 3.11. Экспериментальные данные по изучению растворимости представлены в приложении А.3.

Политермы сечений 1, 2, 6 аналогичны и представлены на примере сечения 1 (рис. 3.12а). Политерма состоит из четырех ветвей разделяющих области ненасыщенных растворов (L), расслаивания (L_1+L_2), монотектического равновесия (L_1+L_2+S) и кристаллизации гексагидрата хлорида магния (L+S). Положение ветвей, отвечающих фазовым переходам с участием твердых фаз, установить не удалось в связи с высокой вязкостью смесей и медленным установлением равновесия. Обращает на себя внимание ветвь политермы, отвечающая фазовому переходу $L \leftrightarrow L_1+L_2$, характеризующаяся минимумом. Если в рассмотренных ранее в разд. 3.2 политермах аналогичных сечений наблюдается снижение температуры

фазового перехода $L \leftrightarrow L_1+L_2$ с ростом концентрации воды в смесях, то в случае хлорида магния, при высокой концентрации воды температура снижается, а затем увеличивается, что свидетельствует о всаливающем действии вводимой соли. Политермы сечений 3–5 состоят из одной ветви отвечающей фазовому переходу $L \leftrightarrow L_1+L_2$ и представлены на примере политермы сечения 3 на рис. 3.12б.

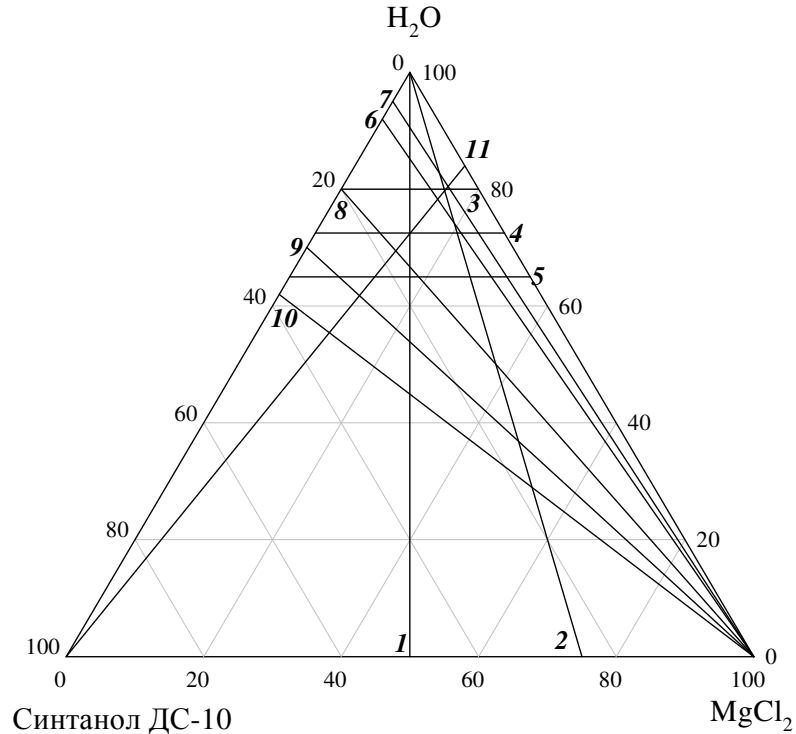
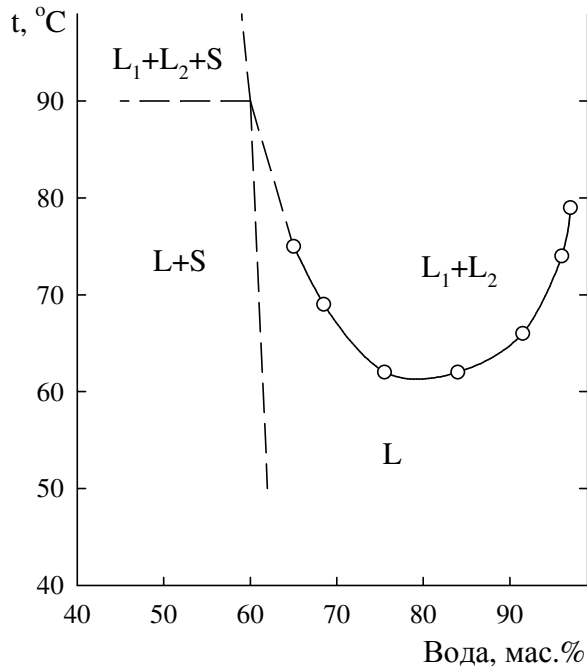
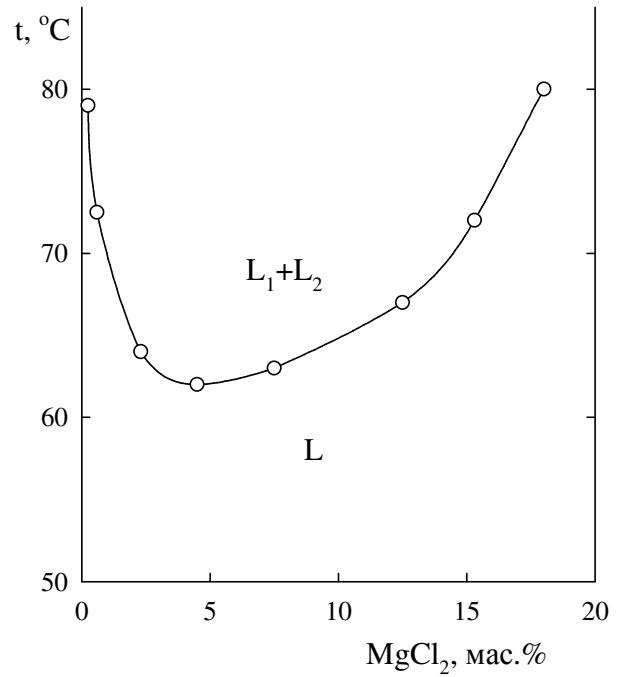


Рис. 3.11. Расположение сечений на треугольнике состава системы $MgCl_2$ – синтанол ДС-10 – вода

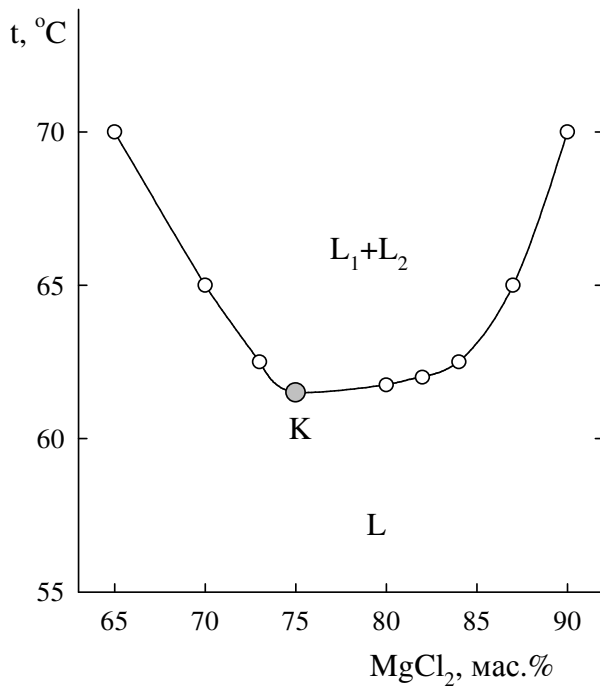
Для определения минимальной температуры при которой наблюдается расслаивание в указанной системе дополнительно исследовано сечение 12 с постоянным содержанием синтанола ДС-10 равным 7,0%. Политерма указанного сечения представлена на рис. 3.12в. Точка K_1 отвечает минимальной температуре (61,5 °С) при которой в данной системе существует область расслаивания в системе $MgCl_2$ – синтанол ДС-10 – вода.



a



б



в

Рис. 3.12. Политерма сечения 1 (а),
3 (б) и 12 (в) системы
 $MgCl_2$ – синтанол ДС-10 – вода

Полученные экспериментальные данные позволили определить особенности топологической трансформации фазовой диаграммы системы $MgCl_2$ – синтанол ДС-10 – вода с изменением температуры (рис. 3.13).

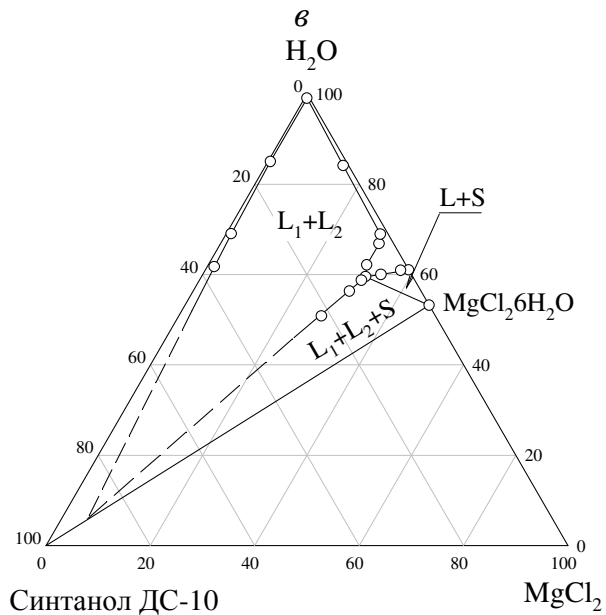
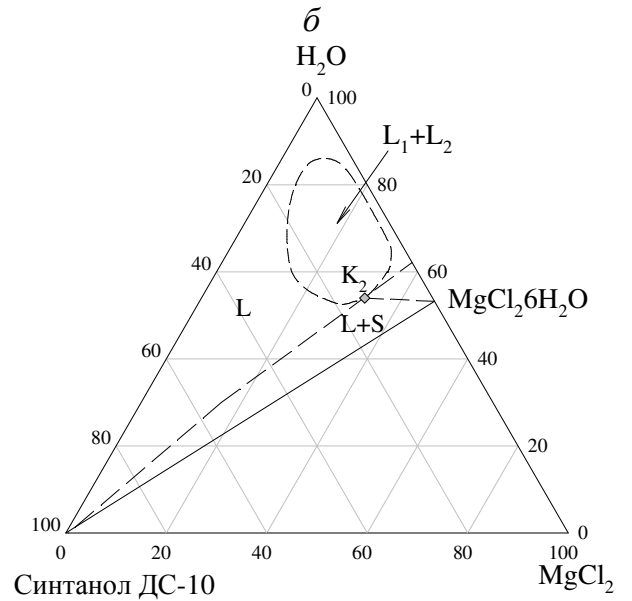
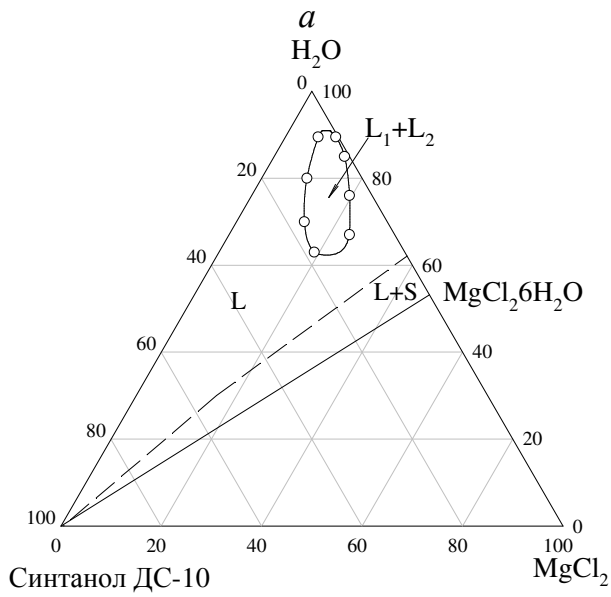
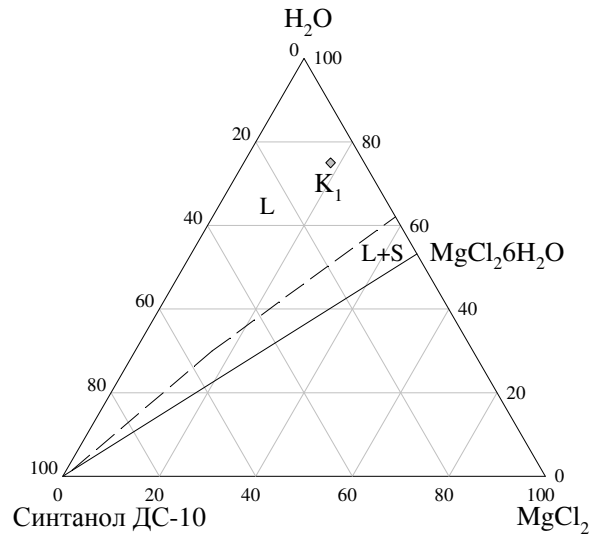
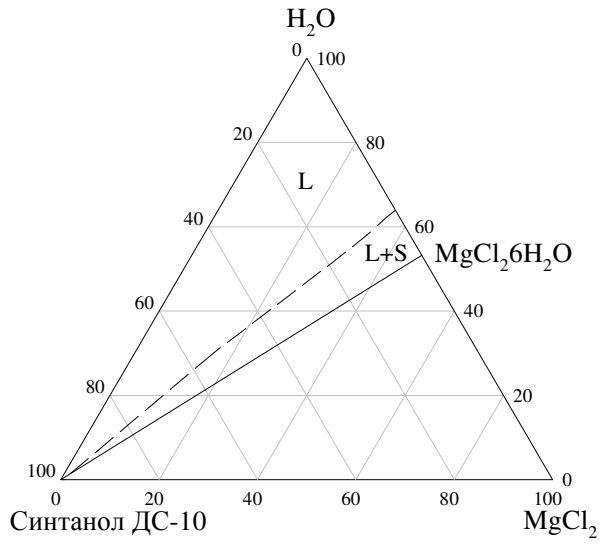


Рис. 3.13.

Диаграмма растворимости системы MgCl_2 – синтанол ДС-10 – вода при различных температурах (описание в тексте)

При температуре ниже 61,5 °С диаграмма растворимости системы имеет простой вид (рис. 3.13а). Линия кристаллизации гексагидрата хлорида магния делит жидкофазную часть диаграммы на две области – ненасыщенных растворов (L) и кристаллизации $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (L+S). При температуре 61,5 °С в области ненасыщенных растворах наблюдается возникновение области расслаивания (L_1+L_2), которая расширяется с дальнейшим увеличением температуры (рис. 3.13б). На рис. 3.13в представлена изотерма системы при 65°С. Положение линии отвечающей фазовому переходу $L \leftrightarrow L+S$ не уточнялось, в связи с чем на рисунках она обозначена пунктирной линией.

При некоторой температуре, значение которой установить не удалось в связи с трудностью фиксирования фазовых переходов с участием кристаллогидратов хлорида магния, происходит соприкосновение критической точки бинадальной кривой (K_2) и линии растворимости гексагидрата хлорида магния, вследствие чего возникает критическая нода области монотектического равновесия K_2 – $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3.13в), которая при повышении температуры образует область монотектического равновесия (L_1+L_2+S). Дальнейший рост температуры сопровождается увеличением области расслаивания и монотектического равновесия. Качественного изменения фазового состояния системы не наблюдается. На рис. 3.13г представлена диаграмма растворимости системы при 75°С.

3.3.3. Растворимость в системе MgCl_2 – оксифос Б – вода

Растворимость в системе MgCl_2 – оксифос Б – вода изучена политермически по семи сечениям (1–7). Сечение 1 характеризовались переменным содержанием оксифоса Б и постоянным соотношением MgCl_2 : вода = 16,0:84,0. Сечения 2, 3 характеризовались переменным содержанием воды и постоянным соотношением MgCl_2 : оксифос Б = 50,0:50,0 и 75,0:25,0. Смеси компонентов сечений 4–6 имели постоянное содержание воды: 90,0; 80,0; 70,0. Положение всех сечений на концентрационном треугольнике представлено на рис. 3.14. Для уточнения границы второй области расслаивания дополнительно политермически изучена растворимость в сечении 7 характеризующимся переменным содержанием оксифоса Б и

хлорида магния с постоянным содержанием воды 95,0 мас.% (на рис. 3.14 не показано).

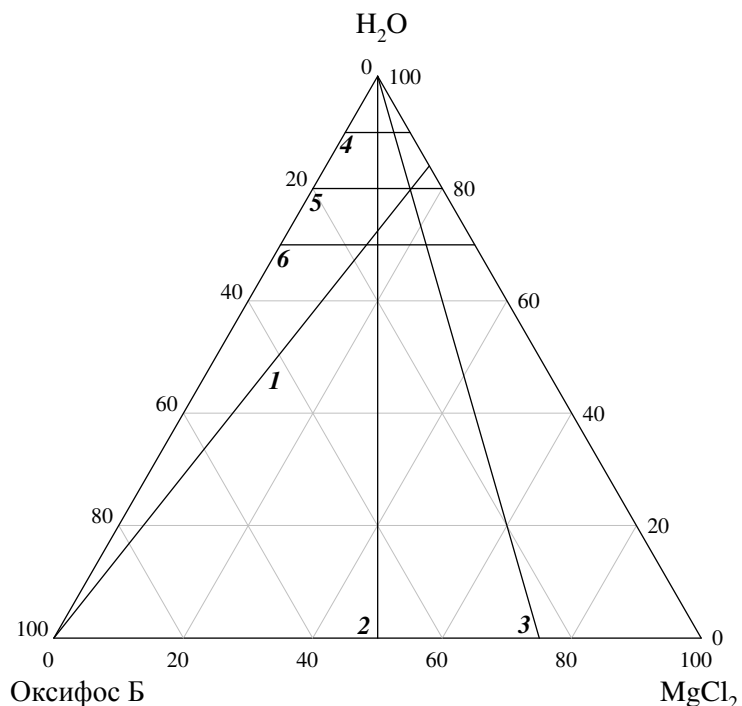


Рис. 3.14. Расположение сечений на треугольнике состава системы $MgCl_2$ – оксифос Б – вода

Политермы сечений 1–6 аналогичны рассмотренным ранее для системы $MgCl_2$ – синтанол ДС-10 – вода (рис. 3.15). Политерма сечения 7 представлена на рис. 3.15 и характеризуется двумя ветвями, первой, начинающейся в бинарной системе оксифос Б – вода и разграничивающей области ненасыщенных растворов (L) и область расслаивания II (L_1+L_2 (II)) и второй, разграничивающей области ненасыщенных растворов (L) и область расслаивания I (L_1+L_2 (I)). Положение ветви отвечающей равновесию $L \leftrightarrow L_1+L_2$ (I) не определялось.

Экспериментальные данные по изучению растворимости представлены в приложении А.4.

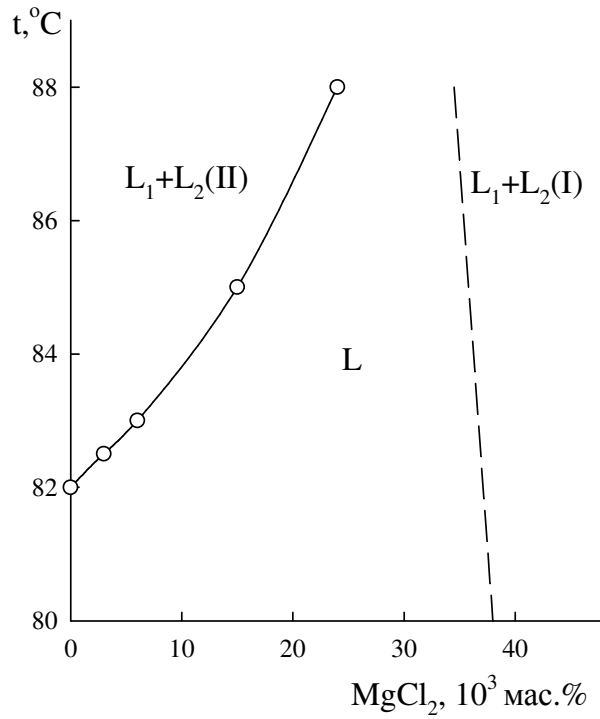


Рис. 3.15. Политерма сечения 7 диаграммы растворимости системы $MgCl_2$ – оксифос Б – вода

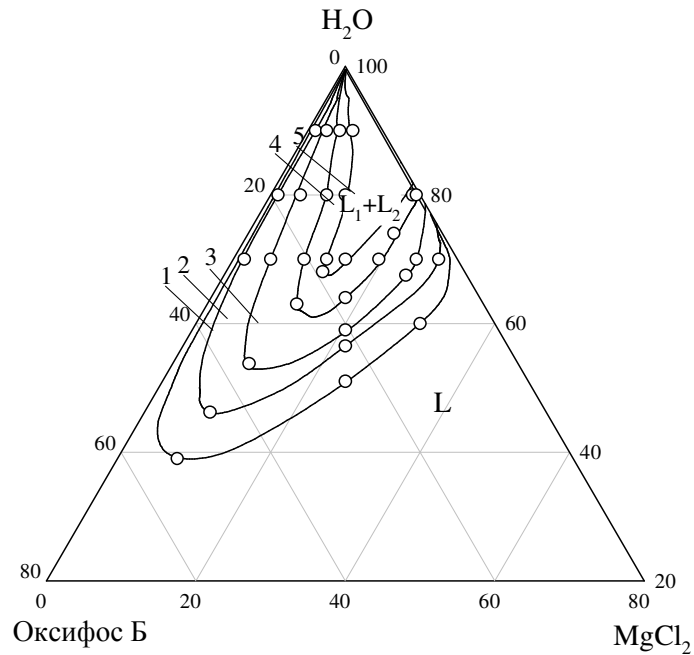


Рис. 3.16. Границы области раслаивания в системе $MgCl_2$ – оксифос Б – вода при различных температурах, °C: 1 – 60, 2 – 55, 3 – 50, 4 – 45, 5 – 43

Полученные экспериментальные данные позволили определить особенности топологической трансформации фазовой диаграммы системы MgCl_2 – оксифос Б – вода с изменением температуры. В целом, она идентична схеме рассмотренной для системы MgCl_2 – синтанол ДС-10 – вода в предыдущем подразделе, однако, вследствие того что область расслаивания смещена к бинарной системе MgCl_2 – вода, температуру начала расслаивания установить не удалось, но ход политерма свидетельствует, что она лежит в интервале 30–40 °С (рис. 3.16). Другой особенностью данной системы является существование второй области расслаивания при температуре выше 79 °С аналогично системе КВг – оксифос Б – вода, что свидетельствует о том, что хлорид магния проявляет не только высаливающее, но и всаливающее действие по отношению к оксифосу Б.

3.4. Обобщенная схема топологической трансформации фазовых диаграмм систем неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода с изменением температуры

Анализ диаграмм растворимости псевдотрехкомпонентных систем неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода при различных температурах позволил получить обобщенную схему их топологической трансформации с изменением температуры. Полученная схема содержит 10 типов изотермических диаграмм растворимости, которые характеризуют все возможные фазовые состояния исследуемых систем (рис. 3.17). Стрелки на схеме обозначают возможные направления перехода при изменении температуры.

В зависимости от природы соли (высаливающее, слабое высаливающее, высаливающее – всаливающее и слабое высаливающее – всаливающее) и свойств псевдобинарной системы ПАВ – вода (характеризуется НКТР или является гомогенной во всем температурном интервале жидкого состояния) возможны восемь вариантов схем топологической трансформации (табл. 3.1).

Схемы 1 и 2 отвечают случаю, когда бинарная система ПАВ – вода характеризуется НКТР, а соль обладает только высаливающим (схема 1) и слабым высаливающим (схема 2) действием и описываются следующей последовательностью изотерм:

схема 1: (1) ↔ (2) ↔ (3) ↔ (9) ↔ (10);

схема 2: (1) ↔ (6) ↔ (7) ↔ (8) ↔ (3) ↔ (9) ↔ (10).

Схема 1 соответствует схеме топологической трансформации фазовых диаграмм систем соль – бинарный растворитель, установленной К.К. Ильиным [125].

Схема 3 отвечает случаю, когда бинарная система ПАВ – вода характеризуется НКТР, а соль обладает высаливающим – высаливающим действием и описывается следующей последовательностью изотерм: (1) ↔ (2) ↔ (3) ↔ (4) ↔ (5).

Схема 4 характеризует случай слабого высаливающего – всаливающего действия соли и наличия в бинарной системе ПАВ – вода НКТР. Схема отвечает следующей последовательности изотерм: (1) ↔ (6) ↔ (7) ↔ (8) ↔ (3) ↔ (4) ↔ (5).

Схема 5 описывает случай гомогенной во всем температурном интервале жидкого состояния подсистемы ПАВ – вода и соли, обладающей только высаливающим действием. Схема отвечает последовательности (1) ↔ (2) ↔ (3) и является фрагментом схемы топологической трансформации фазовой диаграммы систем соль – бинарный растворитель для случая, когда двойная жидкостная подсистема является гомогенной, а соль оказывает только высаливающее действие [125].

Схема 6 отвечает случаю слабого высаливающего действия соли, гомогенной во всем температурном интервале жидкого состояния бинарной системы ПАВ – вода и описывается последовательностью изотерм (1) ↔ (6) ↔ (7) ↔ (8) ↔ (3).

Реализация схем 7 и 8 не возможна, так как соль не может проявлять всаливающее действие, если двойная система ПАВ – вода является гомогенной.

В настоящей работе экспериментально подтверждены схемы 1 и 5 и частично подтверждены схемы 2 и 6. Соответствие исследованных систем предложенным схемам представлено в табл. 3.1.

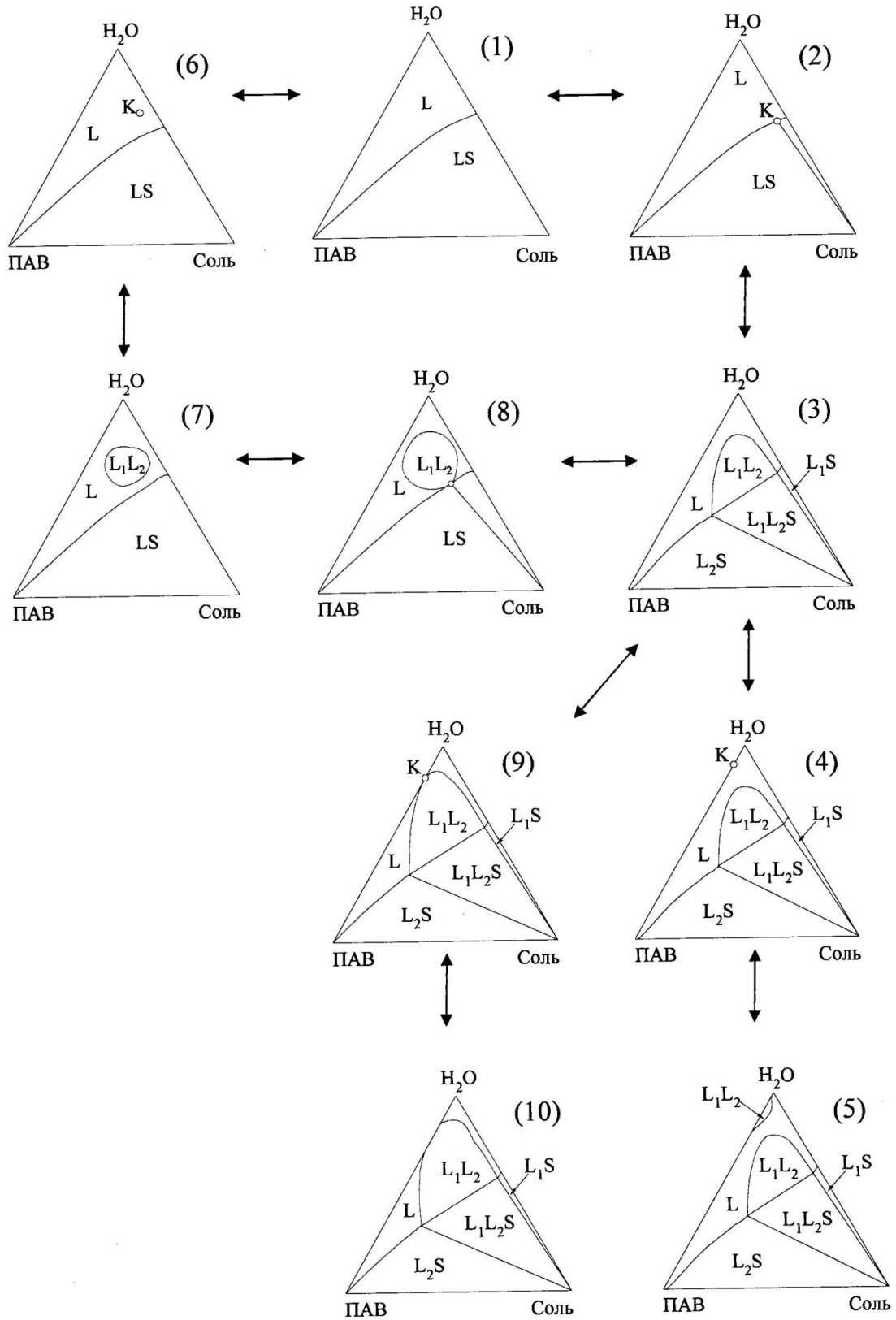


Рис. 3.17. Обобщенная схема топологической трансформации фазовых диаграмм систем неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода с изменением температуры

Таблица 3.1.

Соответствие изученных систем схемам топологической трансформации
фазовых диаграмм систем неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода

№ схемы	Свойства бинарной системы ПАВ – вода	Действие соли	Изученные системы	Последовательность изотерм на рис. 3.17
1	Характеризуется НКТР	Высаливающее	-	(1) ↔ (2) ↔ (3) ↔ (9) ↔ (10)
2		Слабое высаливающее	-	(1) ↔ (6) ↔ (7) ↔ (8) ↔ (3) ↔ ↔ (9) ↔ (10).
3		Всаливающее – высаливающее	KBr – оксифос Б – вода	(1) ↔ (2) ↔ (3) ↔ (4) ↔ (5)
4		Слабое высаливающее – всаливающее	MgCl ₂ – оксифос Б – вода	(1) ↔ (6) ↔ (7) ↔ (8) ↔ (3) ↔ ↔ (4) ↔ (5).
5	Гомогенна во всем интервале жидкого состояния	Высаливающее	KBr – синтанол ДС-10 – вода	(1) ↔ (2) ↔ (3)
6		Слабое высаливающее	MgCl ₂ – синтанол ДС-10 – вода	(1) ↔ (6) ↔ (7) ↔ (8) ↔ (3)
7		Всаливающее – высаливающее	-	не реализуются
8		Слабое высаливающее – всаливающее	-	

Описанные схемы 1 и 5 являются частными случаями обобщенной схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем соль – бинарный растворитель [117, 125, 126, 134, 135], что позволяет говорить о возможности рассмотрения псевдотройных систем на основе технических оксиэтилированных ПАВ как тройных систем с чистыми компонентами. Экспериментально доказать полное соответствие схемы не представляется возможным вследствие высокой температуры плавления используемых высаливателей.

Схемы 2, 3, 4, 6 для систем с высаливанием установлены впервые. По Р.В. Мерцлину возникновение замкнутой области расслаивания обусловлено химическим взаимодействием между компонентами одной из двойных систем, однако в исследованных системах основным процессом вызывающим расслаивание является высаливание. В диссертации Д.Г. Черкасова [117] обобщены исследованные ранее системы с замкнутой областью расслаивания, среди которых отсутствуют системы с неорганическим высаливателем. В диссертации М.П. Смотрова [127] приведена схема топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль – бинарный растворитель с высаливанием-высаливанием и конгруэнтно плавящегося кристаллосольвата для случая, когда двойная жидкостная система характеризуется ВКТР. Схема топологической трансформации для случая солей с слабым высаливающим действием и двойной жидкостной системой гомогенной во всем интервале жидкого состояния и для солей, обладающих слабым высаливающим-высаливающим действием, и двойной жидкостной системой с НКТР установлены впервые.

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СОЛИ И СТРОЕНИЯ ПАВ НА ПРОЦЕСС ВЫСАЛИВАНИЯ

4.1. Применение теории О.Я. Самойлова к высаливанию оксиэтилированных ПАВ неорганическими солями.

Растворимость оксиэтилированных ПАВ в воде, как указывалось в главе 1, связывают с образованием водородных связей между молекулами воды и атомом кислорода фрагментов оксида этилена. При этом в первом приближении наличие точки помутнения у оксиэтилированных ПАВ можно объяснить конформационными перестройками оксиэтиленовых фрагментов ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) с ростом температуры, в результате чего уменьшается количество водородных связей с ближайшими молекулами воды, то есть увеличивается гидрофобность молекул ПАВ и возрастает их склонность к ассоциации.

Действие высаливателя должно быть эквивалентно действию температуры, то есть уменьшать гидратацию оксиэтиленовых фрагментов молекул ПАВ. В работах Лонга и Мак-Девита [136], О.Я. Самойлова [137], Е.Е. Виноградова [138] показано, что неэлектролиты основного характера высаливаются анионами и всаливаются катионами. Данная зависимость связана с ориентацией первого слоя гидратной оболочки высаливаемой частицы (ориентацией ближайшего слоя молекул воды). Молекулы воды, которые следует рассматривать как диполи, ориентированы отрицательным полюсом к высаливаемому катиону (неэлектролиту кислотного типа) и положительным полюсом к высаливаемому аниону (неэлектролиту основного типа) [137].

На рис. 4.1 представлена общая схема, иллюстрирующая действие иона высаливателя на гидратированную высаливаемую частицу [137, 139, 140], где M – высаливаемая частица, W – молекула воды, расположенная в ближайшем окружении высаливаемой частицы на расстоянии s , B – ион высаливателя, расположенный на расстоянии S от высаливаемой частицы или на расстоянии $S_l = S - s$ от молекулы воды. В работах О.Я. Самойлова подробно описано действие высаливателей, если M является катионом или электролитом кислотного типа, в то время как

оксиэтилированные ПАВ следует рассматривать как неэлектролиты основного типа, то есть имеющие частичный отрицательный заряд.

Примем, что M является анионом или неэлектролитом основного типа (оксиэтиленовым фрагментом молекулы ПАВ), Если B является анионом, то между W и B действуют силы отталкивания. Увеличение расстояния s приводит к разориентированию положения молекулы W , в результате чего должна уменьшаться степень гидратации частицы M . Если B является катионом, то электростатическое взаимодействие W и B приводит к увеличению степени ориентирования молекулы W и усилению гидратации M .

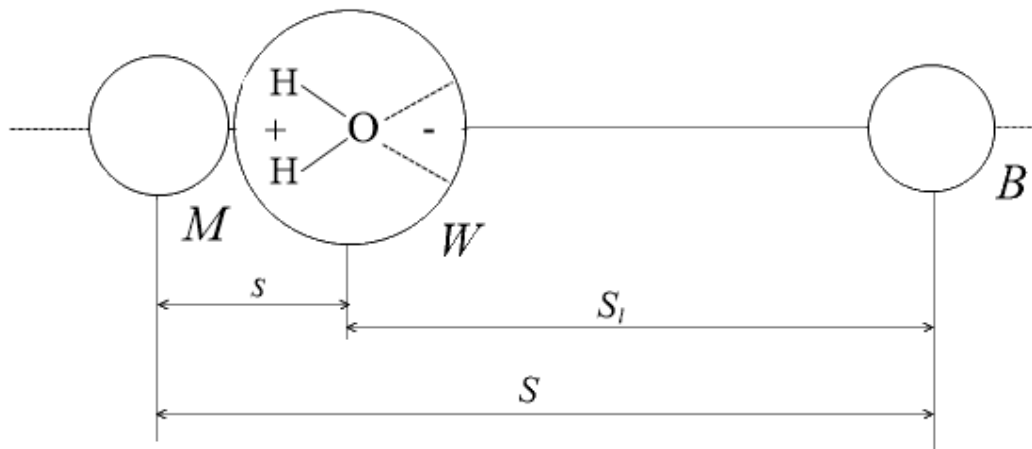


Рис. 4.1. Схема расположения высаливаемой частицы, ближайшей к ней молекулы воды и иона высаливателя (описание в тексте)

Указанные процессы можно описать с помощью формулы, полученной аналогично работе [137]:

$$\Delta E_{\text{выс}} = K\delta_k - A\delta_a,$$

где $\Delta E_{\text{выс}}$ – величина равная уменьшению энергии выхода молекулы воды из ближайшего окружения высаливаемой частицы под действием высаливателя [2, 5];

δ_k и δ_a – обобщенная характеристика степени гидратации высаливаемой частицы под действием катиона и аниона высаливания соответственно. Эти величины равны доле разупорядоченного состояния молекул воды на расстоянии s соответствующем вершине потенциального барьера выхода молекулы воды из ближайшего окружения высаливаемой частицы [137];

K и A – величины, характеризующие степень взаимодействия молекулы воды с катионом и анионом высаливателя соответственно [137].

При этом высаливанию соответствует величина $\Delta E_{\text{выс}} < 0$, а всаливанию $\Delta E_{\text{выс}} > 0$.

Соответственно, если анион высаливателя вызывает разупорядочивание ориентации ближайших к высаливаемой частице молекул воды, то $\delta_a > \delta_k$ и $A\delta_a > K\delta_k$, допуская что A и K вносят меньший вклад, чем δ_k и δ_a . Отсюда следует, что высаливание превалирует над всаливанием.

Величины K и A определяется зарядом иона высаливателя (Z_k и Z_a), величиной дипольного момента воды (μ) и расстоянием между M и W , соответствующему ближайшему окружению частицы A (\bar{S}_k и \bar{S}_a для катиона и аниона высаливателя соответственно):

$$K \sim \frac{\mu e Z_k}{\bar{S}_k} \text{ и } A \sim \frac{\mu e Z_a}{\bar{S}_a} \text{ [137].}$$

Так как расстояние между частицами в растворе определяется их концентрацией, то на величину K и A оказывает влияние концентрация высаливателя. В области низких концентрации расстояние S (рис. 4.1) для катионов и анионов близко, однако вследствие разориентирующего действия анионов высаливателя на молекулы воды ближайшего окружения высаливаемой частицы $\bar{S}_k < \bar{S}_a$, тогда $K > A$ и при малой величине параметра δ_a может превалировать всаливание, то есть $A\delta_a < K\delta_k$.

С ростом концентрации наблюдается уменьшение расстояния S и соответственно сближение величин \bar{S}_k и \bar{S}_a , в результате чего K и A становятся близким, а высаливание начинает превалировать над всаливанием.

Очевидно, что при постоянной концентрации высаливателя величины δ_k и δ_a связаны со степенью гидратации иона высаливателя. Чем больше заряд катиона и меньше его радиус, то есть больше абсолютная величина энергии гидратации аниона $|\Delta G_{\text{hyd}}|$, тем больше величина δ_a [137] и меньше значение $\Delta E_{\text{выс}}$, то есть выше высаливающая способность аниона. Аналогично можно показать, что рост $|\Delta G_{\text{hyd}}|$ катиона приводит к увеличению значения $\Delta E_{\text{выс}}$, то есть возрастанию всаливающего действия катиона.

4.2. Обоснование подхода к сравнению высаливающей способности неорганических солей

Для оценки высаливающей способности солей в политермических условиях по отношению к оксиэтилированным ПАВ предложен следующий подход, базирующийся на схемах топологической трансформации систем неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода. Исследовалась зависимость температуры фазовых переходов $L \leftrightarrow L_1+L_2$, $L+S \leftrightarrow L_1 + L_2$ и $L+S \leftrightarrow L_1+L_2+S$ (далее температура помутнения) от концентрации высаливателя по изоконцентрате ПАВ в треугольнике состава соответствующей псевдотрехкомпонентной системы. Для изучения была выбрана изоконцентрата содержащая 5 мас.% ПАВ [141].

При этом политерма, построенная в координатах температура помутнения (T_{Π}) как функция моляльной концентрации ионов соли (C_{ion}), позволяет определить высаливающую способность индивидуальных ионов. В зависимости от типа схемы топологической трансформации фазовых диаграмм систем неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода для области расслаивания I возможны два вида политерм, которые изображены на рис. 4.2.

Системам, отвечающим схемам 1, 3 и 5, соответствует политерма изображенная на рис. 4.2а. Она содержит два участка: АВ – участок высаливания и участок ВС, отвечающий температуре образования области монотектического равновесия. Характеристикой высаливающей способности на участке АВ служит концентрация ионов соли, достаточная для образования области расслаивания. Очевидно, чем меньше эта величина при выбранной температуре, тем выше высаливающая способность рассматриваемого иона. Участок политермы ВС, характеризует минимальную температуру, при которой соль влияет на растворимость ПАВ в данном сечении диаграммы растворимости.

Системам, отвечающим схемам 2, 4 и 6, соответствует политерма изображенная на рис. 4.2б и состоящая из трех ветвей. На ветви АВ политермы доминирует высаливание, обусловленное действием анионов, а на ветви ВС, вследствие существенного увеличения концентрации катионов в растворе, доминирующим становится всаливание, которое сохраняется вплоть до насыщения и образования

области монотектического равновесия (участок CD). При этом высаливающая способность характеризуется аналогично по участку AB и минимальной температуре, отвечающей образованию области расслаивания (точка B).

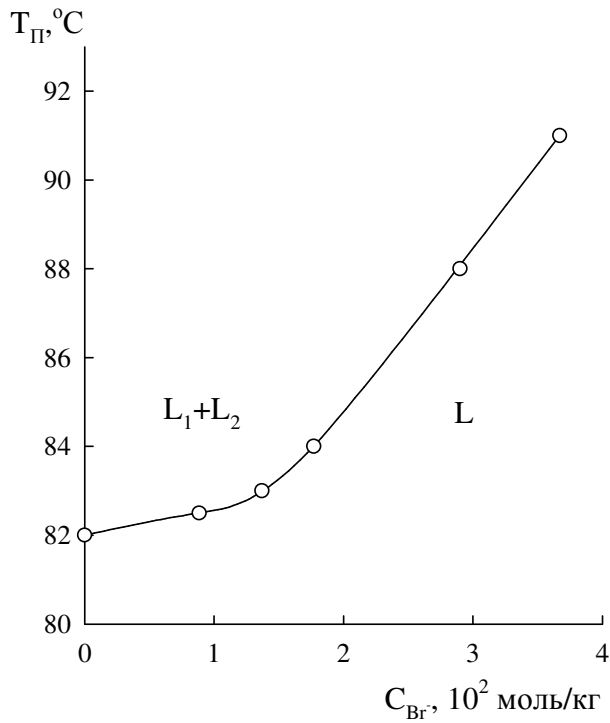
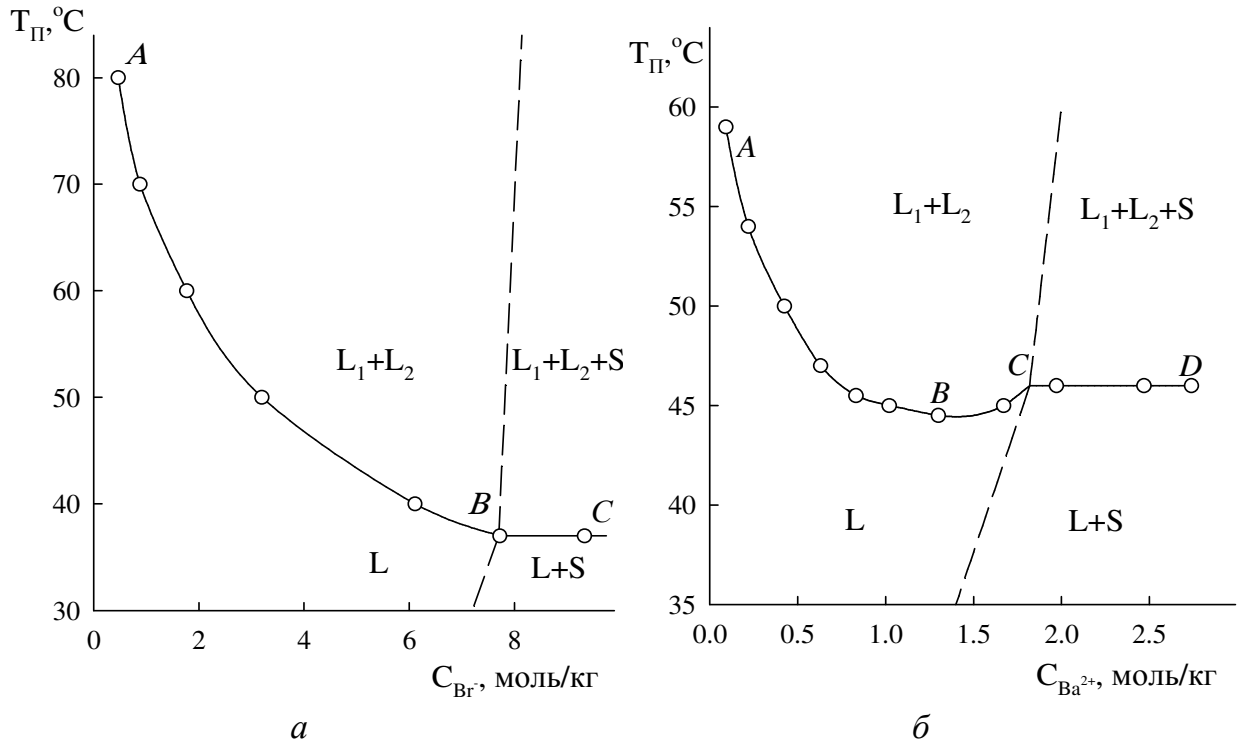


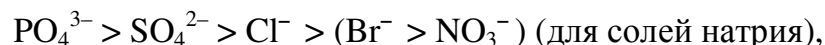
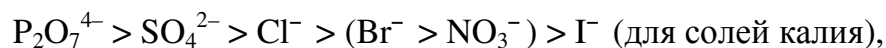
Рис. 4.2. Общий вид политерм, использованных для оценки высаливающей способности на примере систем KBr – оксифос Б – вода (а, в) и $BaCl_2$ – оксифос Б – вода (б)

Всаливающую способность солей в области II для систем, отвечающих схемам 4 и 6, сравнивали по изогидрическим сечениям, содержащим 95% воды (рис. 4.2в). При этом мерой всаливания служит температура образования области расщепления при фиксированной концентрации ионов высаливателя – чем она выше, тем выше всаливающая способность исследуемого иона.

4.3. Влияние природы аниона неорганической соли на ее высаливающую способность по отношению к оксиэтилированным ПАВ

На рис. 4.3а представлены политермы иллюстрирующие высаливающую способность анионов на примере солей калия по отношению к оксифосу Б [141]. Соли калия выбраны с целью минимизации возможного взаимодействия фосфатной группы оксифоса Б с катионом высаливателя, поскольку этот ион входит в состав ПАВ. На рис. 4.3б показано влияние анионов на примере солей натрия на температуру помутнения 5% раствора синтанола ДС-10.

В целом высаливающая способность уменьшается в ряду:



что хорошо коррелирует с абсолютной величиной энергии гидратации рассматриваемых анионов (табл. 4.1). При этом рост температуры приводит к сближению политерм, то есть нивелированию влияния природы соли на температуру помутнения. В области температур близких к температуре помутнения раствора ПАВ без высаливателя определяющую роль в процессе высаливания начинает играть температурная дегидратация мицелл ПАВ, а не действие аниона высаливателя.

Особо следует отметить бромид- и нитрат-ионы, положение которых в ряду зависит от температуры. При температурах близких к комнатной нитраты являются более сильными высаливателями, в то время как бромиды высаливают оксиэтилированные ПАВ эффективнее при более высоких температурах. Наблюдаемая зависимость связана с возможностью адсорбции бромид-ионов на поверхности оксиэтиленовых фрагментов молекул ПАВ. Следует также учесть, что адсорбция легкополяризуемых ионов, имеющих большой радиус и малый заряд, приводит к появлению отрицательного поверхностного заряда мицелл и росту температуры

помутнения [91]. Максимальный эффект наблюдается для иодид-ионов, в результате чего они обладают слабым всаливающим действием по отношению к оксифосу Б при концентрации менее 3 моль/кг.

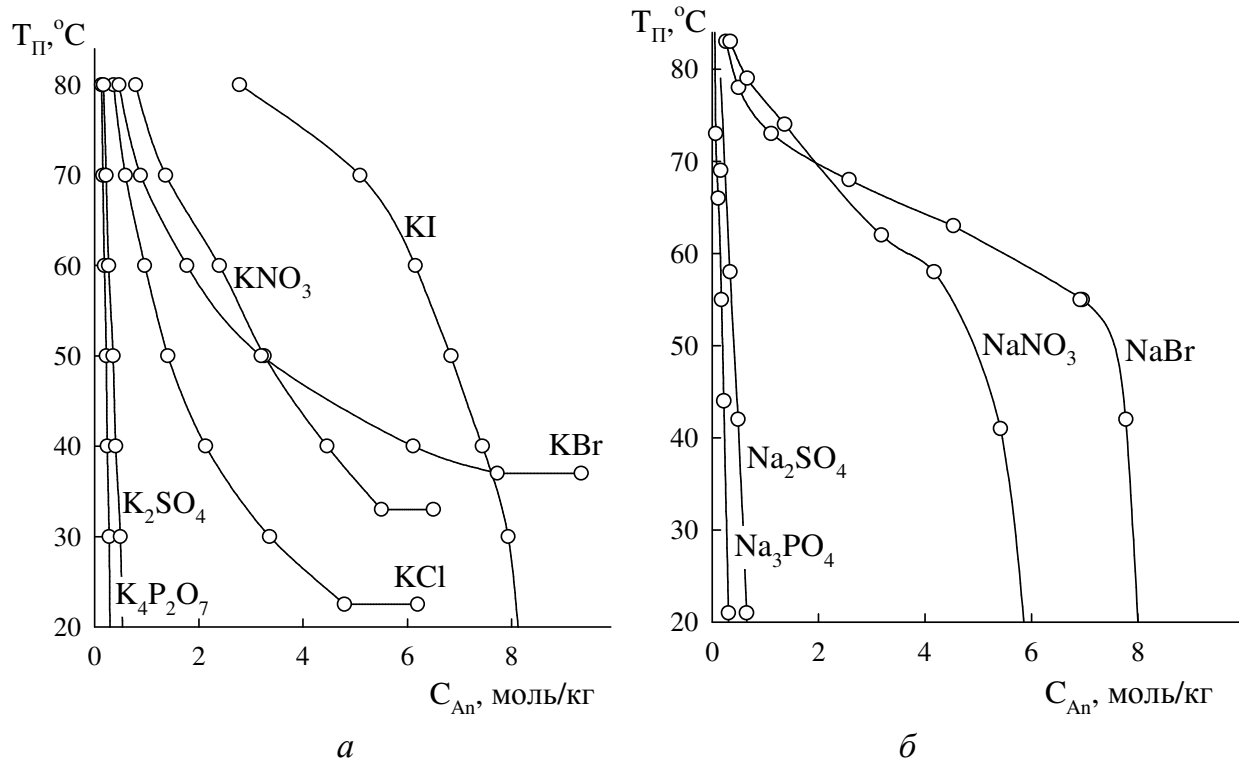
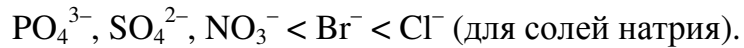
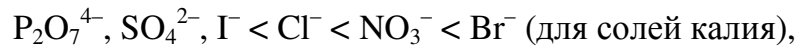


Рис. 4.3. Влияние природы аниона высаливателя на его высаливающую способность на примере солей калия по отношению к оксифосу Б (а) и солей натрия по отношению к синтанолу ДС-10 (б)

Ряд анионов, расположенных по увеличению температуры образования области монотектического равновесия, отличается от аналогичного ряда для высаливающей способности:



Точные значения температуры образования монотектической области для пирофосфата, сульфата, иодида калия, ортофосфата, сульфата и нитрата натрия определить не удалось, так как они лежат значительно ниже 20 °С.

Установленная зависимость связана с особенностью слабогидратирующихся анионов, таких как нитрат-, бромид- и иодид-ион, связанной резким увеличением

высаливающей способности с ростом концентрации. Обнаруженное явление описано для солей, обладающих всаливающим действием по отношению к неионным оксиэтилированным ПАВ в работах Н. Schotta [94, 96].

Таблица 4.1.

*Радиус (r_{ion}), ширина гидратной оболочки (Δr)
и энергия гидратации (ΔG_{hyd}) ионов [142]*

Ион	r_{ion} , нм	Δr , нм	ΔG_{hyd} , кДж/моль
PO_4^{3-}	0,238	0,054	-2765
SO_4^{2-}	0,230	0,043	-1080
NO_3^-	0,179	0,044	-300
Cl^-	0,181	0,043	-340
Br^-	0,196	0,035	-315
I^-	0,220	0,026	-275

Таким образом, лучшими высаливателями при температурах близкой к комнатной являются соли многоосновных кислородсодержащих кислот, обладающие структурирующим действием на водные растворы. При более высоких температурах оптимальными высаливателями являются хлориды, характеризующиеся минимальным взаимодействием с молекулами ПАВ и имеющее среднюю высаливающую способность. В ряду галогенидов увеличение радиуса иона приводит к снижению высаливающей способности.

Влияние аниона высаливателя по отношению к оксифосу Б для области расслаивания II представлена на рис. 4.4 [141]. Установлено, что природа аниона практически не оказывает влияния на температурно-концентрационные границы существования области расслаивания II. Доминирующим эффектом, обуславливающим образование указанной области расслаивания, является температурная дегидратация мицелл ПАВ, в то время как действие неорганической соли сводится к дополнительной гидратации мицелл ПАВ и гомогенизации системы. Основное всаливающее действие оказывает катион высаливателя, как будет показано в следующем разделе.

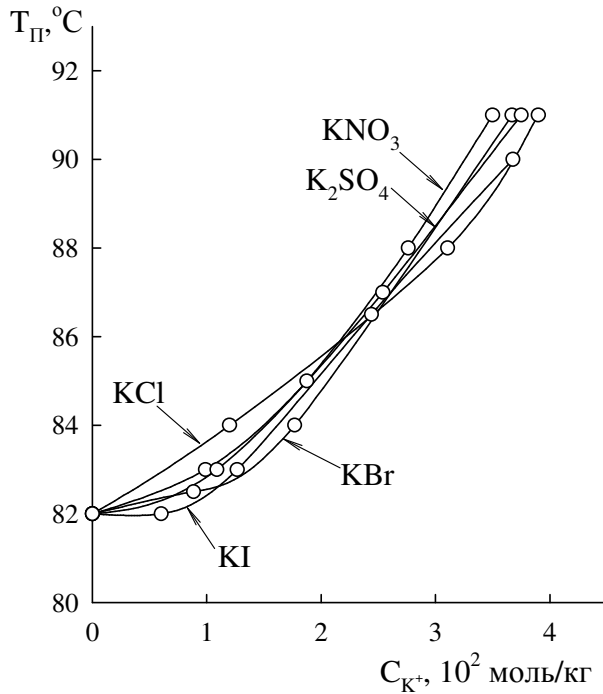


Рис. 4.4. Всаливающая способность солей калия (а) по отношению к оксифосу Б для области расслаивания II.

4.4. Влияние природы катиона неорганической соли на ее высаливающую способность по отношению к оксиэтилированным ПАВ

Влияние природы катиона неорганической соли на ее высаливающую способность изучено на примере хлоридов металлов IA – IIIA-группы и аммония (рис. 4.5). Выбор хлорид-иона обусловлен, с одной стороны его средней высаливающей способностью, а с другой стороны минимальным взаимодействием с мицеллами ПАВ.

В соответствии с теорией О.Я. Самойлова катионы обладают всаливающим действием по отношению к оксиэтилированным ПАВ. Величина этого действия во многом определяется концентрацией. В области низких концентраций, как правило до 1-3 моль/кг, катионы не обладают выраженным всаливающим действием, наблюдаемое снижение температуры помутнения обусловлено действием аниона высаливателя. Различия в поведении катионов зависят от возможности ион-дипольного взаимодействия с оксиэтиленовыми фрагментами молекул ПАВ [91]. Критерием возможности данного взаимодействия является близость радиуса катиона и витка спирали оксиэтиленового фрагмента молекул ПАВ равного 0,133 нм. Отмеченное взаимодействие приводит к появлению положительного заряда мицелл ПАВ и росту температуры помутнения. По этой причине высаливающая

способность хлоридов лития и магния в области низких концентраций выше, чем для хлоридов бария, натрия и калия.

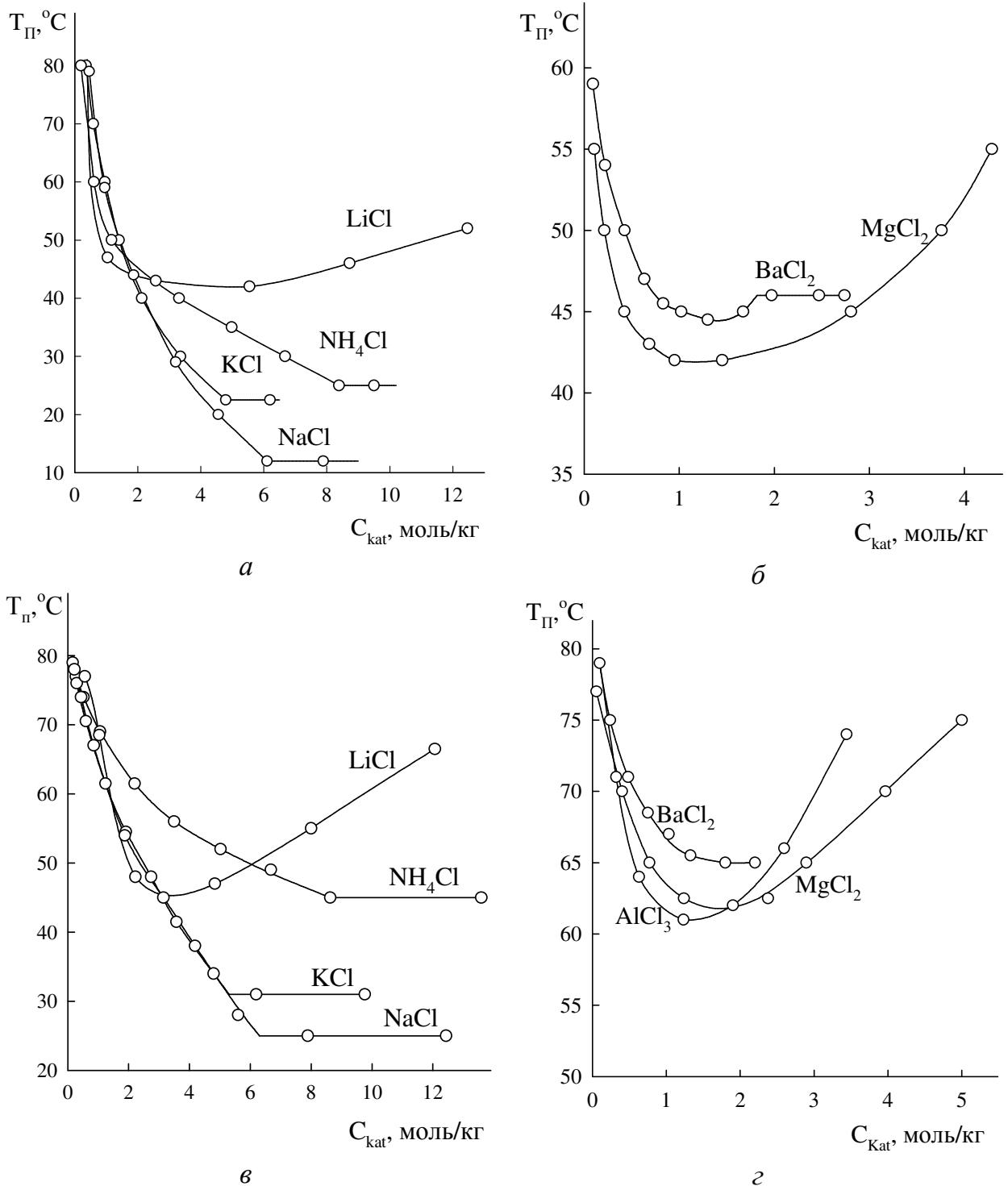
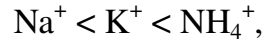


Рис. 4.5. Влияние природы катиона высаливателя на его высаливающую способность на примере хлоридов по отношению к оксифосу Б (а, б)

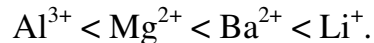
и синтанолу ДС-10 (в, г)

Рост концентрации высаливателя для катионов имеющих низкую энергию гидратации (Na^+ , K^+ , NH_4^+) приводит к увеличению степени ион-дипольного взаимодействия с оксиэтиленовыми фрагментами, в результате чего различие между катионами увеличивается. Указанное взаимодействие влияет на температуру образования области монотектического равновесия, она увеличивается в ряду:



что хорошо коррелирует с радиусом катиона.

Для остальных катионов рост концентрации приводит к росту температуры помутнения, в результате чего на политермах наблюдается минимум. Концентрация катиона, отвечающая минимальной температуре помутнения, зависит от энергии гидратации и всаливающей способности соли. Чем выше всаливающая способность и, соответственно, энергия гидратации катиона, тем при меньшей концентрации наблюдается переход к всаливанию. Концентрация соли, отвечающая минимуму температуры помутнения, растет в ряду:



Важно отметить, что возможность ион-дипольного взаимодействия ионов бария с оксиэтиленовыми фрагментами молекул ПАВ приводит к более высоким значениям температуры помутнения, чем у магния и алюминия, несмотря на меньшее значение энергии гидратации и, следовательно, меньшей всаливающей способности (табл. 4.2).

Таблица 4.2.

*Радиус (r_{ion}), ширина гидратной оболочки (Δr)
и энергия гидратации (ΔG_{hyd}) ионов [142]*

Ион	r_{ion} , нм	Δr , нм	ΔG_{hyd} , кДж/моль
Li^+	0,069	0,172	-475
Na^+	0,102	0,116	-365
K^+	0,138	0,074	-295
NH_4^+	0,148	0,065	-285
Mg^{2+}	0,072	0,227	-1830
Ba^{2+}	0,136	0,118	-1250
Al^{3+}	0,053	0,324	-4525

Полученные данные подтверждают известное правило, что переход от одного высаливающего иона к другому вызывает большие изменения в высаливании неэлектролитов, чем от одного всаливающего иона к другому [138]. Несмотря на большую разницу энергий гидратации катионов ПА- и ША-группы их всаливающая способность меняется незначительно.

Особый интерес представляют соли алюминия, вследствие еще большего всаливающего действия иона алюминия по сравнению с двухзарядными катионами. Изученные ранее системы соль алюминия – оксифос Б – вода при 25 °С [143] характеризуются наличием областей расщепления, занимающих большую часть диаграммы растворимости (рис. 4.6).

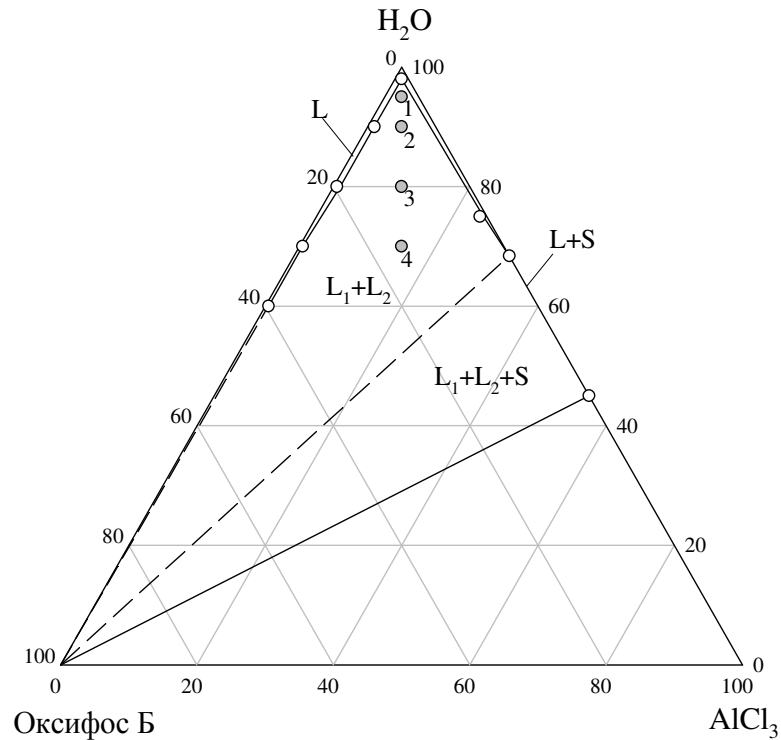


Рис. 4.6. Диаграмма растворимости системы $AlCl_3$ – оксифос Б – вода при 25°C [11]

Резкое увеличение высаливающей способности в этом случае можно связать с возможностью взаимодействия катиона алюминия с фосфатной группой ПАВ и образованием водорастворимых, но более гидрофобных соединений, чем оксифос Б. В работе [13] методом ИК-спектроскопии изучено малорастворимое соединение оксифоса Б и циркония (IV). Высказано предположение, что молекулы окси-

фоса Б за счет фосфатной группы координируют один ион Zr^{4+} посредством образования ковалентной связи Zr-O и координационной связи P=O...Zr.

С целью доказательства образования подобных соединений было изучено межфазное распределение катиона алюминия в четырех гетерогенных смесях системы $AlCl_3$ – оксифос Б – вода при $25^\circ C$, обозначенных на рис. 4.6 как 1, 2, 3, 4. Установлено, что фаза ПАВ содержит значительную концентрацию алюминия (табл. 4.3), что противоречит фазовой диаграмме (рис. 4.6). Обнаруженный факт свидетельствует о том, что алюминий способен к взаимодействию с фосфатными группами оксифоса Б. При этом по отношению к синтанолу ДС-10, не способному к подобному взаимодействию, катион алюминия проявляет всаливающее действие (рис. 4.5).

Таблица 4.3.
Межфазное распределение Al^{3+} в системе $AlCl_3$ – оксифос Б – вода при $25^\circ C$

№ точки	$AlCl_3$, мас. %	
	Водная фаза	Фаза ПАВ
1	10,59	5,15
2	12,29	6,52
3	22,15	8,57
4	25,97	9,65

Влияние природы катиона высаливателя на температурно-концентрационные границы области расслаивания II показано на рис. 4.8. В целом всаливающая способность катионов увеличивается в ряду



что хорошо коррелирует с энергией гидратации катионов (табл. 4.2).

Так как образование области расслаивания II связано с температурной дегидратации мицелл ПАВ и с их последующей агрегацией, то действие катиона, создающего в растворе собственную гидратную оболочку, приводит к усилению гидратации оксиэтиленовых фрагментов молекул ПАВ и, соответственно, гомогенизации системы. Чем выше энергия гидратации катиона, тем сильнее оводняющее действие катиона на мицеллы ПАВ.

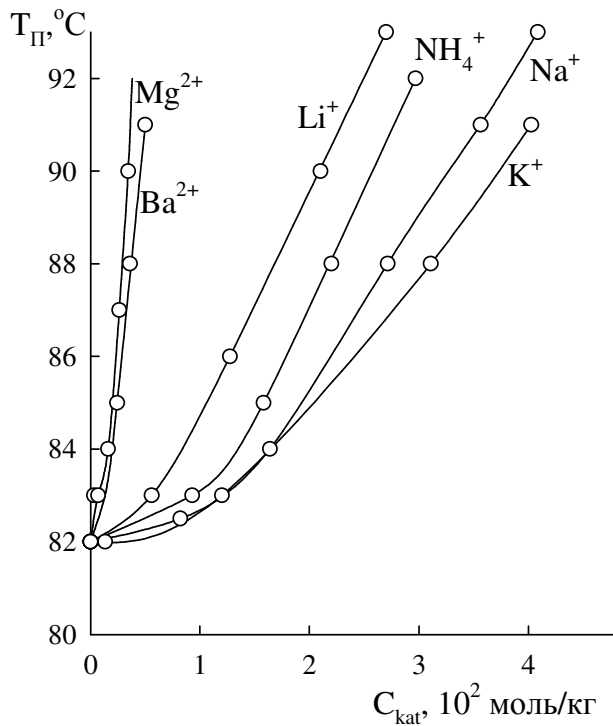


Рис. 4.8. Всаливающая способность хлоридов металлов(а) по отношению к оксифосу В для области расщепления II.

4.5. Влияние строения ПАВ на способность к высаливанию при действии неорганических солей

Представляло интерес изучить влияние строения ПАВ на его способность к высаливанию действием неорганических солей. Как указывалось выше, определяющую роль в процессе высаливания играет гидратация ПАВ, которая в свою очередь зависит от строения его гидрофильной части. Гидрофобный фрагмент ПАВ влияет на высаливающую способность в меньшей степени. Косвенно оценку способности к высаливанию можно провести на основании гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ), который для исследуемых ПАВ был вычислен по правилам предложенным Девисом [144]. Однако число ГЛБ может характеризовать лишь степень гидратации ПАВ, но не учитывает взаимодействия, обусловленные природой гидрофобного и гидрофильного фрагмента.

На рис. 4.9 представлены результаты сравнения высаливающей способности хлоридов по отношению к синтанолом ДС-10 и АЛМ-10. Отличие указанных ПАВ заключается в гомологическом составе их алкильных радикалов: для синтанола ДС-10 (среднее ГЛБ = 4,95) гидрофобный фрагмент представлен алкильными фрагментами спиртов нормального строения от деканола до октадеканолола, для

синтанола АЛМ-10 (среднее ГЛБ = 6,14) – от деканола до тридеканола. Для сильных высаливателей (NaCl , NH_4Cl) различия в способности к высаливанию у синтанолов наблюдаются только в температуре образования области монотектического равновесия, для более гидрофильного синтанола АЛМ-10 она несколько выше, чем для синтанола ДС-10.

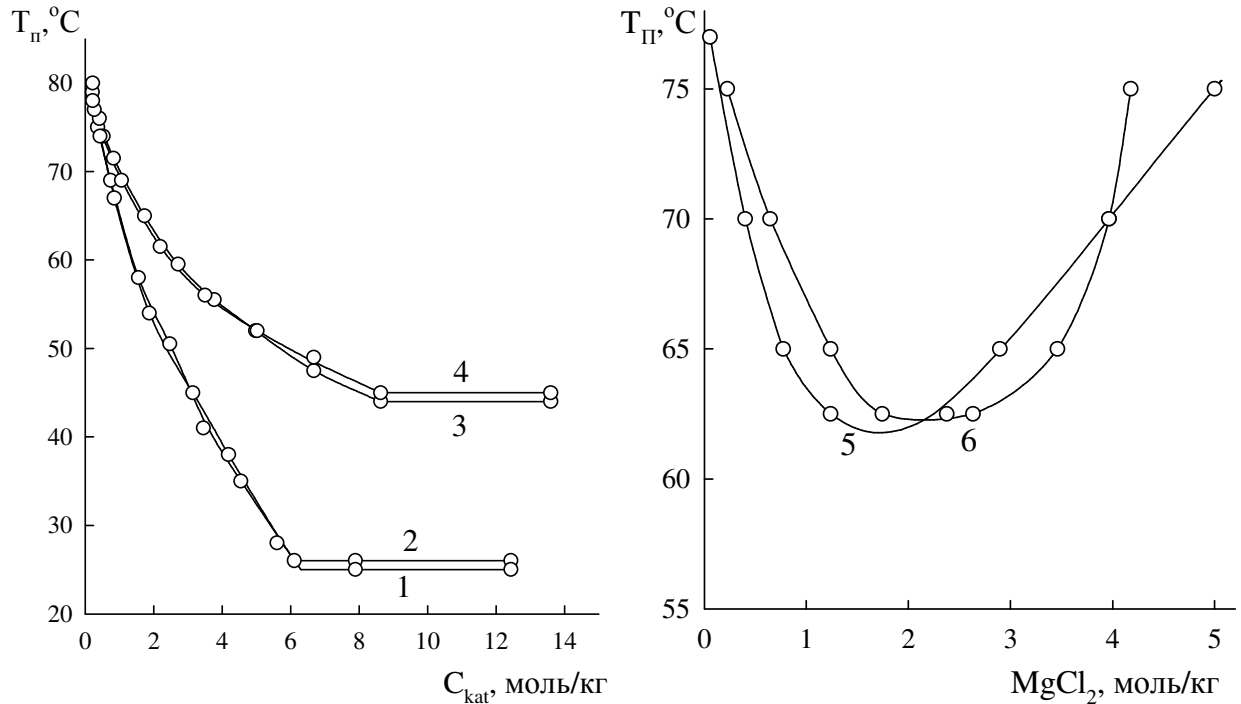


Рис. 4.9. Высаливающая способность хлоридов металлов по отношению к синтанолу ДС-10 (1,3,5) и синтанолу АЛМ-10 (2,4,6):

1, 2 – NaCl , 3, 4 – KCl , 5, 6 – MgCl_2 .

Для слабых высаливателей (на примере MgCl_2) различия также несущественны, однако минимум температуры помутнения для более гидрофильного синтанола АЛМ-10 смещен в сторону больших концентраций высаливателя, чем для синтанола ДС-10. Наблюдаемые эффекты подтверждают вывод о том, что с ростом гидрофильности ПАВ уменьшается его способность к высаливанию, при этом строение гидрофобного фрагмента не оказывает существенного влияния на способность к высаливанию ПАВ.

На рис. 4.10а представлено сравнение способности к высаливанию синтанола ДС-10 и оксифоса Б действием бромиды калия. В целом оксифос Б высаливается легче чем синтанол ДС-10, что может свидетельствовать о его большей гидро-

фобности. Расчет ГЛБ оксифоса Б по Девису оказался невозможным вследствие отсутствия в литературе данных о вкладе фосфатной группы в величину ГЛБ. Обращает на себя внимание факт снижения способности к высаливанию оксифоса Б при температуре близкой к температуре НКТР двойной системы оксифос Б – вода. При указанных температурах наблюдается максимальное всаливающее действие бромида калия.

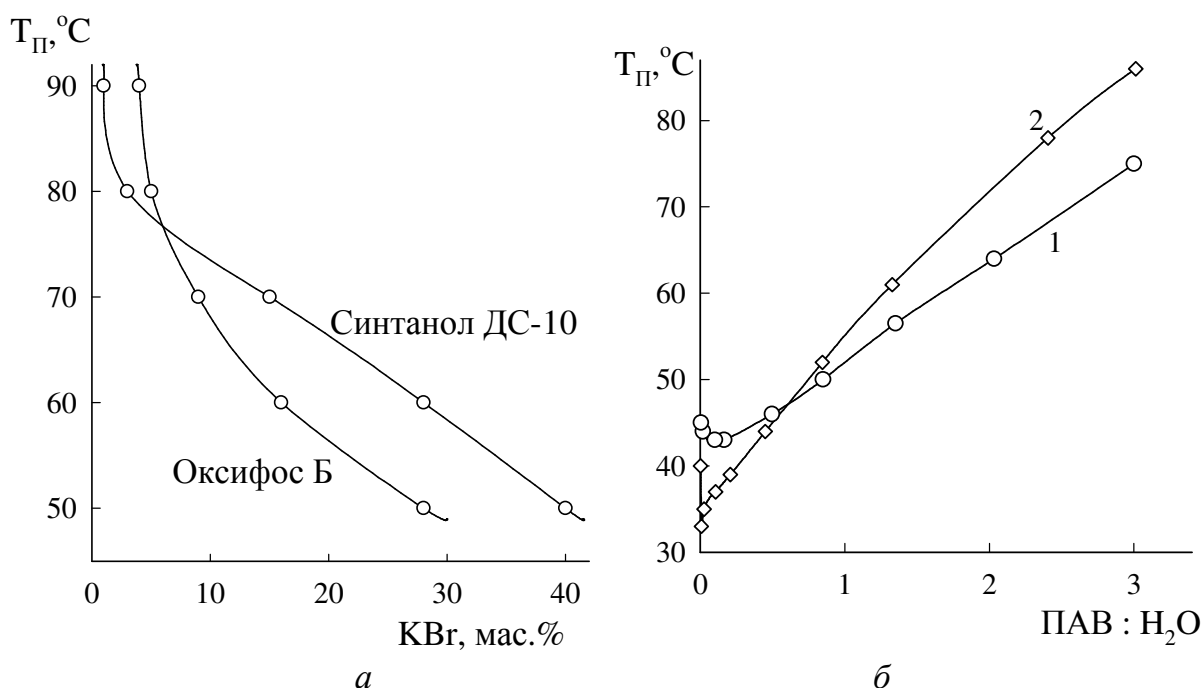


Рис. 4.10. Влияние бромида калия на температуру помутнения смесей, содержащих $5,5 \cdot 10^{-3}$ моль ПАВ (а) и смесей с постоянным соотношением $KBr : H_2O = 50:50$ (б)

На высаливание оксифоса Б значительное влияние оказывает также концентрация катионов высаливателя в растворе. При большом их избытке наблюдается склонность молекул ПАВ к ассоциации, в результате чего увеличивается гидрофобность мицелл ПАВ. По этой причине область расслаивания в системах высаливатель – оксифос Б – вода смещена к бинарной системе KBr – вода, а зависимость $T_{п} = f_{(ПАВ/H_2O)}$ характеризуется перегибом при низких концентрациях оксифоса Б (рис. 4.10б). Склонность к ионизации оксифоса Б при увеличении концентрации ПАВ или уменьшении концентрации бромида калия приводит к гомогенизации системы, что подтверждается формой бинальной кривой (рис. 3.9). Лишь

при температурах близких к НКТР двойной системы оксифос Б – вода, когда процесс ассоциации мицелл начинает превалировать над ионизацией, форма бинодальной кривой становится выпуклой.

Взаимодействие многозарядных катионов с фосфатной группой оксифоса Б также влияет на высаливающую способность. Образование более гидрофобных соединений приводит к тому, что оксифос Б солями магния и алюминия высаливается легче, чем синтанол ДС-10.

Таким образом, наличие в молекуле оксифоса Б анионной группы приводит к ряду отличий от неионных оксиэтилированных ПАВ, таких как:

1. Вогнутая форма бинодальной кривой;
2. Резкий рост способности к высаливанию при достаточно высоком избытке высаливателя;
3. Наличие второй области расслаивания при температурах выше чем температура НКТР двойной системы оксифос Б – вода;

Наблюдаемые отличия могут быть связаны с различиями в строении двойного электрического слоя мицелл ПАВ оксифоса Б и синтанолола ДС-10, которые в настоящей работе не изучены.

4.6. Закономерности высаливания оксиэтилированных ПАВ неорганическими солями. Оптимизация подбора высаливателя при разработке экстракционных систем

Полученные закономерности изменения высаливающей способности неорганических солей по отношению к оксиэтилированным ПАВ в сочетании со схемами топологической трансформации фазовых диаграмм неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода с изменением температуры позволяют целенаправленно выбирать высаливатели и оптимизировать температурно-концентрационные параметры осуществления экстракционных процессов в системах на основе ПАВ.

Образование области расслаивания в системах неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода определяются рядом специфических взаимодействий:

- частичной дегидратацией мицелл ПАВ с ростом температуры за счет конформационных перестроек оксиэтиленовых фрагментов молекул ПАВ;
- гидратацией ионов соли, сопряженной с дегидратацией мицелл ПАВ или их гидратацией, в зависимости от природы катиона и аниона;
- возможностью адсорбции слабогидратирующихся легкополяризуемых анионов на поверхности мицелл ПАВ;
- возможностью взаимодействия ионов высаливателя с функциональными группами ПАВ с образованием более гидрофобных соединений;
- возможностью ион-дипольного взаимодействия катиона высаливателя с атомами кислорода оксиэтиленовых фрагментов молекул ПАВ.

При этом вклад каждого из факторов в наблюдаемые температурно-концентрационные границы существования области расслаивания и закономерности трансформации фазовых областей определяется температурой, природой и концентрацией соли в смесях.

Основной вклад в высаливание оксиэтилированных ПАВ вносит анион неорганической соли, причем величина высаливающей способности прямопропорциональна его энергии гидратации. Установлено, что соли многоосновных кислот (сульфаты, фосфаты) являются эффективными высаливателями при температурах близких к комнатной.

Анионы обладающие низкой энергией гидратации проявляют слабый высаливающий эффект, причем возможность адсорбции бромид- и в особенности иодид-ионов на поверхности оксиэтиленовых фрагментов молекул ПАВ приводит к дополнительному снижению высаливающей способности. Другой особенностью слабогидратирующихся анионов является резкое возрастание высаливающей способности с ростом концентрации, наблюдаемый эффект определяется не только природой аниона, но и катиона. Например, для бромида калия данный эффект не характерен, в то время как высаливающая способность бромида натрия резко увеличивается при концентрации более 7–8 моль/кг.

Анионы, имеющие средние значения энергии гидратации, например хлорид-ионы, практически не участвуют в специфических взаимодействиях с молекулами

ПАВ и являются оптимальными высаливателями при температурах выше комнатной.

Катионы проявляют всаливающее действие, которое прямо пропорционально зависит от величины их энергии гидратации. Однозарядные катионы переходных металлов и аммония за исключением лития практически не оказывают влияние на высаливающую способность неорганических солей. Различия наблюдаются лишь при температурах близких к комнатной, когда определяющим эффектом в различии их высаливающей способности является ион-дипольное взаимодействие с атомами кислорода оксиэтиленовых фрагментов ПАВ.

Многочарядные катионы и катион лития обладают выраженным всаливающим эффектом, что приводит к появлению замкнутых областей расслаивания в системах неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода. При этом переход от одного многозарядного иона к другому не вызывает существенного изменения всаливающей способности.

Температурно-концентрационные границы существования области расслаивания во многом определяются сочетанием катиона и аниона соли. Например, сульфаты многозарядных катионов, например сульфат магния и алюминия, являются эффективными высаливателями уже при комнатной температуре, что подтверждает вывод об определяющем влиянии аниона на высаливание оксиэтилированных ПАВ.

Природа ПАВ также оказывает влияние на условия образования области расслаивания в системах неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода. В первом приближении это влияние можно оценить величиной ГЛБ, чем выше его значение ПАВ, тем выше его гидрофильность и ниже способность к высаливанию. При этом важно учесть наличие функциональных групп способных к химическому взаимодействию с ионами высаливателя, что может приводить к образованию продуктов с большей или меньшей гидрофильностью, чем исходный ПАВ, а также влияние природы функциональных групп на строение мицеллы ПАВ в водном растворе, что также влияет на его способность к высаливанию.

Полученные закономерности носят качественный характер, количественное их описание возможно после расширения перечня исследованных ПАВ, чтобы более детально оценить влияние строения ПАВ на высаливающую способность неорганических солей. Однако, несмотря на отсутствие количественной характеристики их можно использовать для целенаправленного подбора высаливателя, исходя из строения и свойств ПАВ (величина НКТР двойной системы ПАВ – вода, величина ГЛБ, природа функциональных групп).

Исходя из вышесказанного, предложен алгоритм оптимизации температурно-концентрационных параметров процессов мицеллярной экстракции в системах неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода заключающийся в следующем:

1. теоретический анализ строения ПАВ и экспериментальное определение его свойств (температуры НКТР и вычисление ГЛБ);
2. обоснованный подбор солей и экспериментальная оценка их высаливающей способности;
3. выбор оптимального высаливателя на основании требований, предъявляемых к экстракционной системе;
4. исследование растворимости визуально-политермическим методом системы неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода и выбор оптимальной температуры осуществления экстракции;
5. построение изотермы растворимости системы при выбранной температуре и оптимизация концентрационных параметров экстракции в системе.

ГЛАВА 5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИСТЕМ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ СОЛЬ – ПАВ – ВОДА В МИЦЕЛЛЯРНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

5.1. Распределение борной кислоты в расслаивающихся системах высаливатель – ПАВ – вода

Бор и его соединения находят широкое применение в промышленности [145]. Элементарный бор используется в качестве легирующего элемента для придания сплавам высоких механических и антикоррозионных свойств. Бинарные соединения бора с углеродом, азотом и рядом тугоплавких металлов (титан, цирконий, молибден, вольфрам) характеризуются высокими температурами плавления, твердостью и применяются в качестве абразивных материалов и компонентов жаростойких конструкций. Борная кислота применяется в стекольной промышленности для производства оптического и химического стекла, в качестве поглотителя нейтронов в ядерных реакторах. Кроме того, фторид бора является ценным катализатором в органическом синтезе, ряд бороводородов являются компонентами ракетного топлива. Помимо этого, соединения бора являются важным микроудобрением.

Основным методом получения борной кислоты является кислотное разложение минералов (ашарит, гидроборацит), отгонка борной кислоты с водяным паром и ее дальнейшая кристаллизация. В результате данного процесса часть бора (0,5–1,1 %) остается в маточном растворе, содержащем обычно большое количество хлорида или сульфата магния и некоторое количество серной или хлороводородной кислоты. Маточный раствор возвращают на стадию разложения для разбавления кислоты или перерабатывают в бормагниевые твердые удобрения. Другим потенциальным источником бора являются природные рассолы бишофита – гексагидрата хлорида магния (содержание бора до 0,08 %), а также морская вода (содержание бора до 4,5 г/м³) [145]. Учитывая высокую потребность бора в промышленности представляет интерес изучение возможности получения соединений бора из различных природных и техногенных источников.

Наибольшее распространение в научных исследованиях получила экстракция соединений бора различными органическими растворителями, несмешивающимися с водой, в том числе одноатомными спиртами. Значения коэффициента распределения борной кислоты для большинства органических растворителей не превышают 0,5. Углеводороды и их хлорпроизводные не экстрагируют борную кислоту, незначительно экстрагируют простые и сложные эфиры. Более выгодными экстрагентами являются спирты. Эффективность экстракции в ряду спиртов зависит от их молекулярной массы (спирты с меньшей молекулярной массой извлекают борную кислоту лучше), а также от строения (эффективность разветвленных спиртов несколько ниже). Лучшими экстрагентами в отсутствие высаливателя являются фосфорсодержащие соединения, такие как трибутилфосфат (ТБФ) и диизоамилметилфосфонат (ДАМФ), которые осуществляют комплексообразование за счет кислорода при атоме фосфора [146, 147]. В табл. 5.1. приведены данные по экстракции борной кислоты ($C_{об} = 0,16$ моль/л) различными органическими растворителями в присутствии высаливателя – $MgCl_2$ [145].

Таблица 5.1.

*Экстракция борной кислоты органическими растворителями
в присутствии высаливателя*

Экстрагент	C_{MgCl_2} , моль/л	$D_{H_3BO_3}$	Экстрагент	C_{MgCl_2} , моль/л	$D_{H_3BO_3}$
н-бутиловый спирт	0,00	0,42	н-нониловый спирт	0,00	0,16
	2,18	0,84		2,18	0,50
	4,94	4,00		5,10	1,78
н-амиловый спирт	0,00	0,30	ТБФ	0,00	0,28
	2,21	0,82		2,14	0,55
	5,07	4,29		4,61	0,82
изо-амиловый спирт	0,00	0,28	ДАМФ	0,00	0,52
	2,17	0,71		1,73	1,00
	4,65	5,66		4,68	0,59

Другим перспективным направлением извлечения бора, позволяющим избежать использования органических растворителей, является экстракция в системах с водорастворимыми полимерами. В работах М.М. Курсиной и Е.М. Шварц изучена растворимость в системах ПЭГ – высаливатель – H_2O и экстракция бор-

ной кислоты в этих системах. В системе ПЭГ-1500 – Na_2CO_3 – H_2O борная кислота концентрируется преимущественно в водной фазе, коэффициент ее распределения не превышает единицы [148]. В четверной системе ПЭГ-1000 – MgSO_4 – H_3BO_3 – H_2O борная кислота вплоть до насыщения распределяется с коэффициентом больше единицы. Небольшие концентрации борной кислоты извлекаются полностью, увеличение содержания ПЭГ-1000 сдвигает область полного извлечения в сторону больших концентраций борной кислоты. Полученные данные свидетельствуют о взаимодействии борной кислоты с концевыми гидроксильными группами ПЭГ, полное извлечение соответствует соотношению $\text{H}_3\text{BO}_3 : \text{ПЭГ-1000} = 1:3$ [149]. В системе ПЭГ-1500 – FeSO_4 – H_2O коэффициент распределения борной кислоты не превышает двух [150].

Представляет интерес установить возможность концентрирования борной кислоты из растворов магниевых солей с использованием технических поверхностно-активных веществ.

5.1.1. Растворимость в системах борная кислота – ПАВ – вода

Теоретически обосновать выбор экстрагента можно путем изучения растворимости в системе образованной водой, экстрагентом и распределяемым компонентом. При этом фазовая диаграмма позволяет установить образование в системе химических соединений между распределяемым компонентом и экстрагентом, определить влияние распределяемого компонента на фазовое состояние системы вода – экстрагент и осуществить расчет процесса экстракции.

Для установления возможности использования ПАВ в экстракции борной кислоты изотермическим методом сечений изучена растворимость в системах H_3BO_3 – ПАВ – вода при 25 и 75 °С [151]. В качестве ПАВ использованы:

- катионный – катамин АБ, $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]\text{Cl}^-$ ($n = 10-18$) – алкил-бензилдиметиламмоний хлорид водный раствор (ТУ 9392-003-48482528-99): основного вещества 48,0 %, третичных аминов 0,6 %, солей третичных аминов 1,6 %;

- анионный – оксифос Б, $[C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_m]_2POOK$ ($n = 8-10$, $m = 6$) – калий бис(алкилполиоксиэтилен)фосфат (ТУ 2484-344-05763441-2001): основного вещества 98,0 %, воды 1,0 %;
- неионные – синтаמיד-5 и синтаמיד-5к, $C_nH_{2n+1}CONH(C_2H_4O)_mH$ ($n = 10-16$ для синтамида-5, $n = 7-17$ для синтамида 5к, $m = 5-6$) – полиэтиленгликолевые эфиры моноэтаноламидов синтетических жирных кислот (ТУ 2483-064-0580977-2003): основного вещества 90,0 %, воды 7,0 %;
- неионные – синтанолы ДС-10 и АЛМ-10, $C_nH_{2n-1}O(C_2H_4O)_mH$ ($n = 10-18$ для синтанола ДС-10, $n = 10-12$ для синтанола АЛМ-10, $m = 8-10$) – моноалкиловые эфиры полиэтиленгликоля (ТУ 2483-003-71150986-2012): основного вещества 99,0 %, воды 0,5 %.

Растворимость борной кислоты взята из справочника [131]: при 25 °С – 5,5 мас.%, при 75 °С – 17,4 мас.%.

Определение растворимости осуществляли следующим образом. К водным растворам ПАВ различной концентрации (2,5; 5,0; 10,0; 12,5; 20,0; 25,0; 30,0; 40,0; 50,0; 60,0; 75,0; 80,0; 100,0 мас.% ПАВ) добавляли твердую борную кислоту отдельными навесками, перемешивали, термостатировали и визуально фиксировали фазовое состояние системы. Массу навески борной кислоты подбирали таким образом, чтобы погрешность определения растворимости не превышала 0,5 мас.%. На основании усредненных данных по нескольким параллельным опытам строили диаграмму растворимости системы.

В большинстве случаев диаграммы растворимости имеют простой вид. Ветвь кристаллизации борной кислоты делит треугольник состава на две области – кристаллизации борной кислоты (L+S) и ненасыщенных растворов (L). Растворимость борной кислоты в растворах катамина АБ, оксифоса Б и синтанолов при 25 °С не зависит от концентрации ПАВ в растворе и его строения (рис. 5.1). В твердой фазе присутствует борная кислота, образования новых соединений не происходит.

Повышение температуры несколько изменяет ход кривой кристаллизации борной кислоты. С увеличением содержания ПАВ наблюдается высаливающий

эффект ПАВ в отношении борной кислоты (рис. 5.1). При этом высаливающее действие синтанолов АЛМ-10 и ДС-10 и оксифоса Б при повышенной температуре выражено несколько сильнее, чем у катамина АБ.

В первом приближении растворение борной кислоты сопровождается образованием водородных связей с ближайшими молекулами воды и как следствие способствует увеличению общей структурированности системы. Если в случае катамина АБ отсутствие высаливающего действия ПАВ в отношении борной кислоты можно объяснить высоким содержанием воды в ПАВ (за вершину ПАВ принят технический продукт – катамин АБ, содержащий 52 мас. % воды), то отсутствие высаливающего действия оксиэтилированных ПАВ связано с возможностью образования водородных связей между ОН-группами борной кислоты и атомами кислорода $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ групп молекул ПАВ. При этом рост температуры приводит к ослаблению данного взаимодействия вследствие конформационных перестроек оксиэтиленовых фрагментов молекул ПАВ, увеличения их гидрофобности, усиления теплового движения частиц, в результате чего ПАВ начинает оказывать выраженное высаливающее действие.

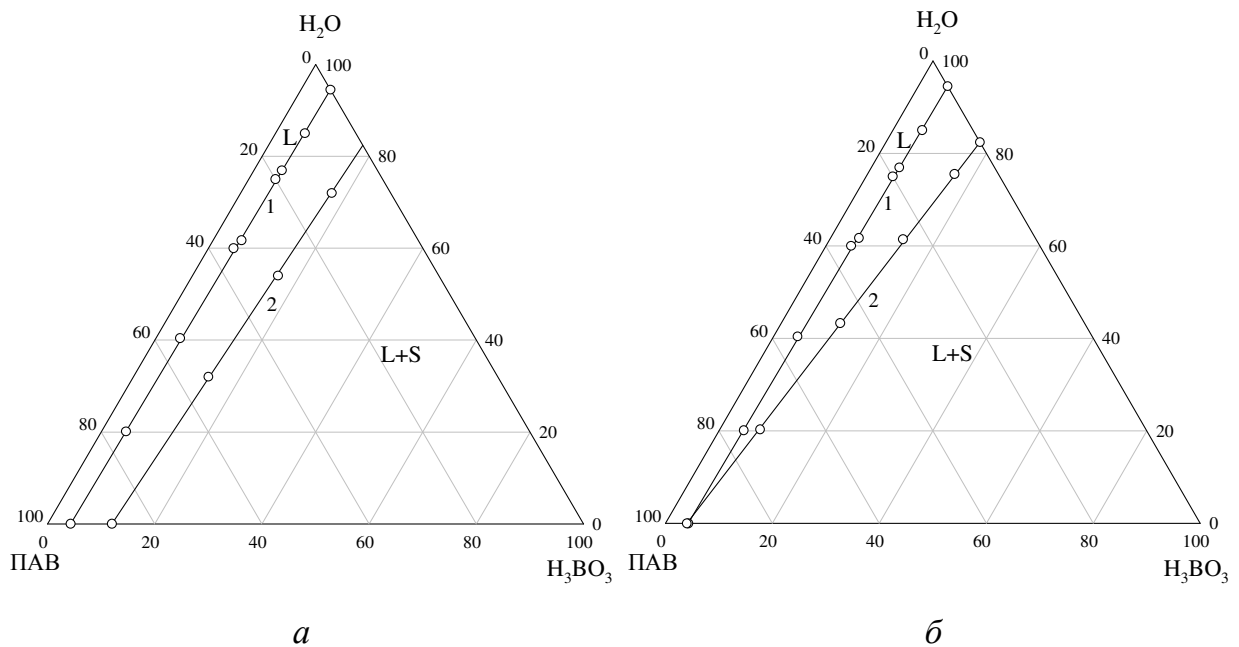


Рис. 5.1. Растворимость в системах H_3BO_3 – катамин АБ – вода (а) и H_3BO_3 – оксифос Б (синтанол ДС-10 или АЛМ-10) – вода (б) при 25°C (изотерма 1) и 75°C (изотерма 2)

Диаграммы растворимости систем с синтамидами имеют более сложную топологию (рис. 5.2). Наряду с областями ненасыщенных растворов (L) и кристаллизации борной кислоты (L+S) появляются области двухфазного жидкого (L_1+L_2) и монотектического равновесий (L_1+L_2+S).

Область расслаивания расположена вблизи вершины воды и имеет небольшую площадь, что свидетельствует о незначительном высаливающем действии борной кислоты в отношении синтамидов. С ростом концентрации ПАВ наблюдается сужение области расслаивания. Для характеристики высаливающей способности борной кислоты вычислены коэффициенты распределения синтамида в области монотектического равновесия. Для системы с синтамидом-5 он равен 23,4, с синтамидом-5к – 20,4, что свидетельствует о том, что синтамид-5 высаливается борной кислотой легче, чем синтамид-5к. В отличие от других ПАВ синтамиды при содержании более 50% оказывают незначительный всаливающий эффект на борную кислоту.

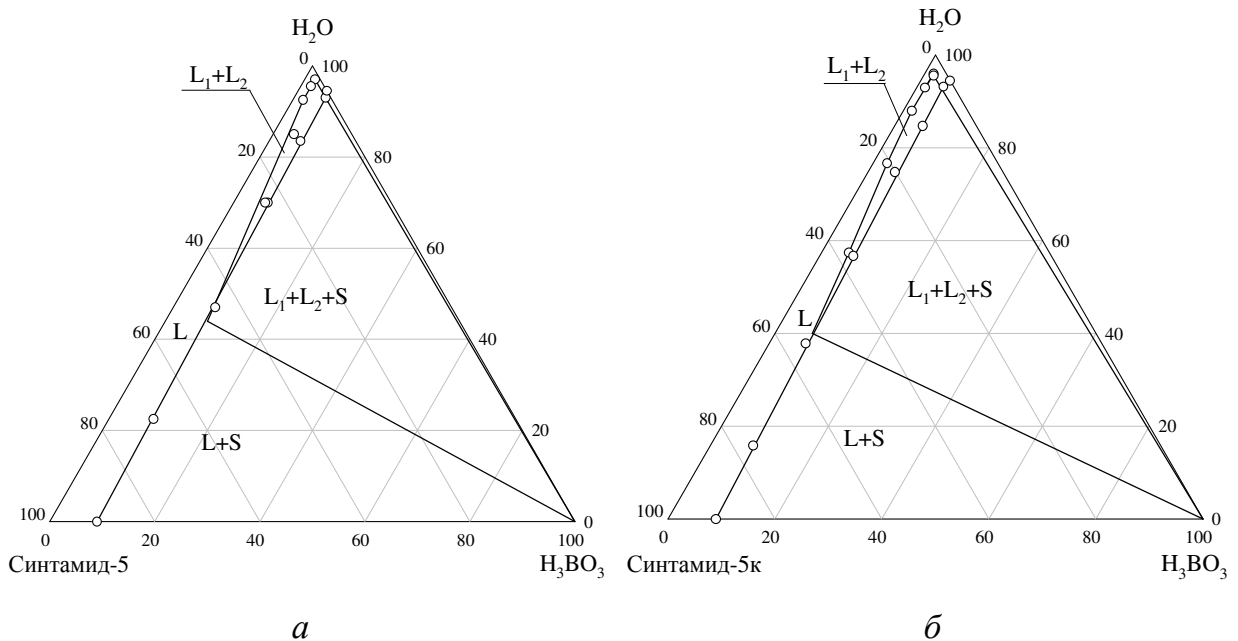


Рис. 5.2. Растворимость в системах H_3BO_3 – синтамид-5 – вода (а) и H_3BO_3 – синтамид-5к – вода (б) при 25°C.

Косвенным показателем степени гидрофобности ПАВ является температура помутнения его водных растворов. Для синтамида-5к она составляет $45\pm 2^\circ\text{C}$ (для 1% р-ра), для остальных ПАВ выше 70°C , то есть синтамиды высаливаются зна-

чительно легче, чем другие исследованные ПАВ, что подтверждается наличием областей расслаивания на фазовых диаграммах. При этом синтаמיד-5к, содержащий гомологи с длиной алкильного радикала менее 10 атомов углерода является более гидрофильным, чем синтаמיד-5, алкильный радикал гомологов которого содержит от 10 до 16 атомов углерода. По Девису [144] увеличение алкильного радикала на одну метильную или метиленовую группу приводит к уменьшению числа ГЛБ на 0,475. Соответственно, ГЛБ синтамида-5к несколько выше, чем у синтамида-5, что подтверждается экспериментальными данными.

Таким образом, отсутствие химического взаимодействия борной кислоты с исследованными ПАВ свидетельствует о том, что ПАВ не являются специфическими экстрагентами для борной кислоты. При этом возможность неспецифического взаимодействия борной кислоты и оксиэтиленовых фрагментов молекул ПАВ создает предпосылки осуществления экстракции путем простого физического распределения.

Высаливающее действие борной кислоты по отношению к синтамидам свидетельствует об отсутствии перспектив использования синтамидов в экстракции, так как борная кислота будет концентрироваться преимущественно в водной фазе.

5.1.2. Подбор экстракционных систем

В связи с тем, что бор встречается в магнийсодержащих природных и техногенных растворах, например маточных растворах кристаллизации борной кислоты (21–22,5 % $MgSO_4$), рассолах бишофита ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) представляет интерес изучение его концентрирования в системах соль магния – ПАВ – вода. Исследованы сульфат, хлорид и нитрат магния, как одни из наиболее растворимых и имеющих важное технологическое значение солей магния.

На основании закономерностей установленных в разделе 4.6 можно выделить три группы систем, по степени их применимости в мицеллярной экстракции:

- группа I – системы пригодные для экстракции при комнатной температуре;
- группа II – системы пригодные для экстракции при температурах выше комнатной (25–80 °C);

- группа III – системы пригодные для экстракции при температурах более 80 °С.

Так как катион магния оказывает сильное всаливающее действие по отношению к оксиэтилированным ПАВ, то к группе I будут относиться соли магния с многозарядными анионами ($MgSO_4$). Ко II группе следует отнести соли магния с однозарядными катионами среднего радиуса ($MgCl_2$) и к III группе – нитрат магния, для которого высаливающее действие выражено крайне слабо.

При этом следует учитывать способность к высаливанию самого оксиэтилированного ПАВ. Расположим в ряд исследованные оксиэтилированные ПАВ по увеличению температуры помутнения 1% водного раствора (табл. 5.2):

синтамид-5 < оксифос Б < синтанол ДС-10 < синтанол АЛМ-10.

При этом примем, что синтанол ДС-10 является более гидрофобным, чем синтанол АЛМ-10, так как он содержит в своем составе гомологи с более длинными алкильными радикалами.

Сопоставление гидрофобности ПАВ показывает, что солями магния легче всего будет высаливаться синтамид-5, поэтому следует учесть возможность использования системы $MgCl_2$ – синтамид-5 – вода для экстракции при комнатной температуре.

Исключение составляет катамин АБ. Являясь солью четвертичного аммониевого основания, он должен высаливаться катионами и всаливаться анионами. Так как катион магния, является сильным высаливателем по отношению к катамину АБ, то системы, содержащие однозарядные катионы, будут пригодны для экстракции при комнатной температуре, в то время как сульфат магния, содержащий анион, обладающий сильным всаливающим действием, можно использовать только при температурах выше комнатной. Результаты приведенных рассуждений обобщены в табл. 5.1.

Для дальнейшего изучения изотермическим методом сечений при 25°С выбраны системы [133, 153]:

- $MgCl_2$ – синтамид-5 – вода;
- $MgCl_2$ – катамин АБ – вода;

- $MgSO_4$ – синтанол ДС-10 (синтанол АЛМ-10) – вода;

Таблица 5.2.

*Характеристика применимости систем соль магния – ПАВ – вода
для экстракции (описание в тексте)*

Высаливатель	ПАВ				
	Синтанол ДС-10	Синтанол АЛМ-10	Синтаמיד 5	Оксифос Б	Катамин АБ
$MgSO_4$	I*	I*	I	I [151]**	II
$MgCl_2$	II*	II*	I*	II*	I*
$Mg(NO_3)_2$	III*	III*	II	II*	I [14]
T_{II} (1% p-ра), °C	-	-	45±2	79,0±0,5	-

* система изучена впервые

** ссылка на работу, где упоминается растворимость в данной системе

Визуально-политермическим методом исследованы системы [37]:

- $MgSO_4$ – синтанол ДС-10 (синтанол АЛМ-10) – вода;
- $MgCl_2$ – синтанол ДС-10 (синтанол АЛМ-10) – вода;
- $Mg(NO_3)_2$ – синтанол ДС-10 (синтанол АЛМ-10) – вода;
- $MgCl_2$ – оксифос Б – вода;
- $Mg(NO_3)_2$ – оксифос Б – вода;

5.1.2.1. Изотермические диаграммы растворимости систем

$MgCl_2$ ($MgSO_4$) – ПАВ – вода при 25°C

Растворимость во всех системах изучена изотермическим методом сечений при 25°C. Диаграмма растворимости система $MgCl_2$ – катамин АБ – вода (рис. 5.3а) построена по семи сечениям, исходящим из вершины $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ с соотношением ПАВ : H_2O = 10,0:90,0; 20,0:80,0; 32,0:68,0; 54,0:46,0; 83,0:17,0; 94,0:6,0 и сечения из вершины катамина АБ с соотношением $MgCl_2$: H_2O = 23,0:77,0.

Растворимость в системе $MgCl_2$ – синтаמיד-5 – вода (рис. 5.3б) изучена по семи сечениям, исходящим из вершины $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ с соотношением ПАВ : H_2O = 5,0:95,0; 10,0:90,0; 30,0:70,0; 40,0:60,0; 50,0:50,0; 60,0:40,0; 70,0:30,0; трем сечениям из вершины синтаמיד-5 с соотношением $MgCl_2$: H_2O = 31,75:68,25; 23,5:76,5; 9,5:90,5 и одного сечения исходящего из вершины воды с соотношением $MgCl_2$: ПАВ = 50,0:50,0.

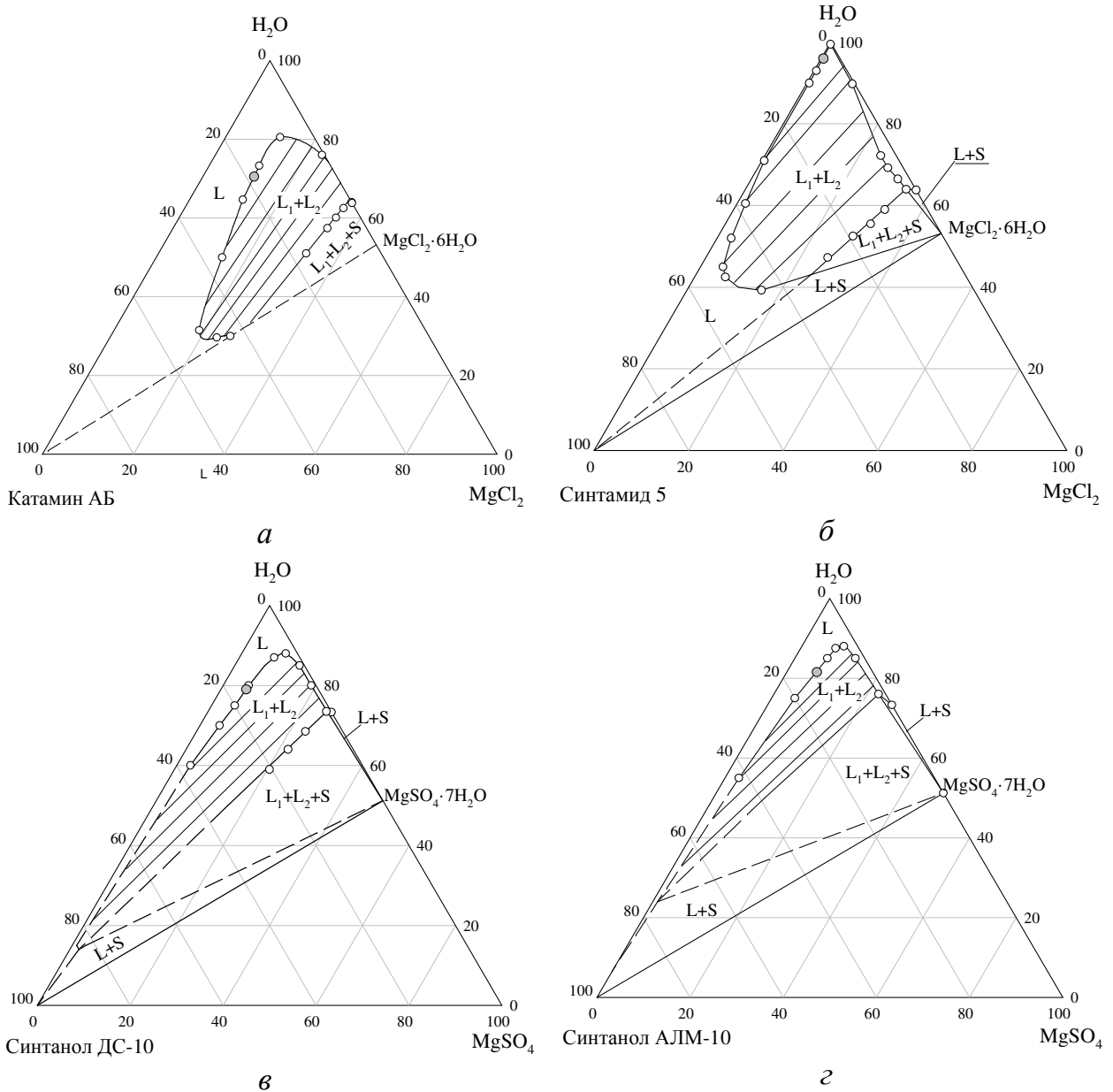


Рис. 5.3. Растворимость в системах $MgCl_2$ – ПАВ – вода (а, б)

и $MgSO_4$ – ПАВ – вода (в, г) при 25°C:

а – катамин АБ, б – синтаמיד-5, в – синтанол ДС-10, г – синтанол АЛМ-10

Система $MgSO_4$ – синтанол ДС-10 – вода (рис. 5.3в) изучена по четырем сечениям исходящим из вершины $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ с соотношением ПАВ : вода = 5,0:95,0; 14,7:85,3, 25,7:74,3, 35,3:64,7, система $MgSO_4$ – синтанол АЛМ-10 – вода (рис. 5.3г) изучена по четырем аналогичным сечениям с соотношением ПАВ : вода = 6,0:94,0; 16,5:13,5; 26,0:74,0; 35,8:64,2.

Все изученные системы имеют одинаковую топологию. Обнаружены области ненасыщенных растворов (L), кристаллизации гексагидрата хлорида магния или гептагидрата сульфата магния (L+S), расслаивания (L_1+L_2), монотектического равновесия (L_1+L_2+S). Критические точки области расслаивания отмечены серым цветом. Область расслаивания во всех системах расположена вблизи бинарной системы соль – вода, область кристаллизации кристаллогидратов высаливателей незначительны. Отдельно следует отметить систему с синтамидом-5, область расслаивания в которой расположена максимально близко к вершине воды, что свидетельствует о максимальной способности к высаливанию синтамида-5.

Экспериментальные данные по растворимости в указанных системах представлены в приложении А.5, А.6.

5.1.2.2. Политермические диаграммы растворимости систем

MgCl₂ (MgSO₄) – ПАВ – вода

Для установления закономерностей изменения границ области расслаивания с ростом температуры визуально-политермическим методом изучена растворимость в системах MgSO₄ – синтанол ДС-10 (синтанол АЛМ-10) – вода.

Система MgSO₄ – синтанол ДС-10 – вода изучена по 5 сечениям: сечения 1-2 характеризовались постоянным соотношением MgSO₄ : синтанол ДС-10 = 50,0:50,0; 75,0:25,0 и переменным содержанием воды; сечения 3 – 5 – постоянным соотношением синтанол ДС-10 : вода = 5,0:95,0; 14,7:85,3; 25,7:74,3 и переменным содержанием MgSO₄.

Система MgSO₄ – синтанол АЛМ-10 – вода изучена по 4 сечениям: сечения 1-2 характеризовались постоянным соотношением MgSO₄ : синтанол АЛМ-10 = 50,0:50,0; 75,0:25,0; сечения 3 – 4 имели постоянное соотношение синтанол АЛМ-10 : вода = 6,0:94,0 и 16,5:83,5 и переменное содержание MgSO₄.

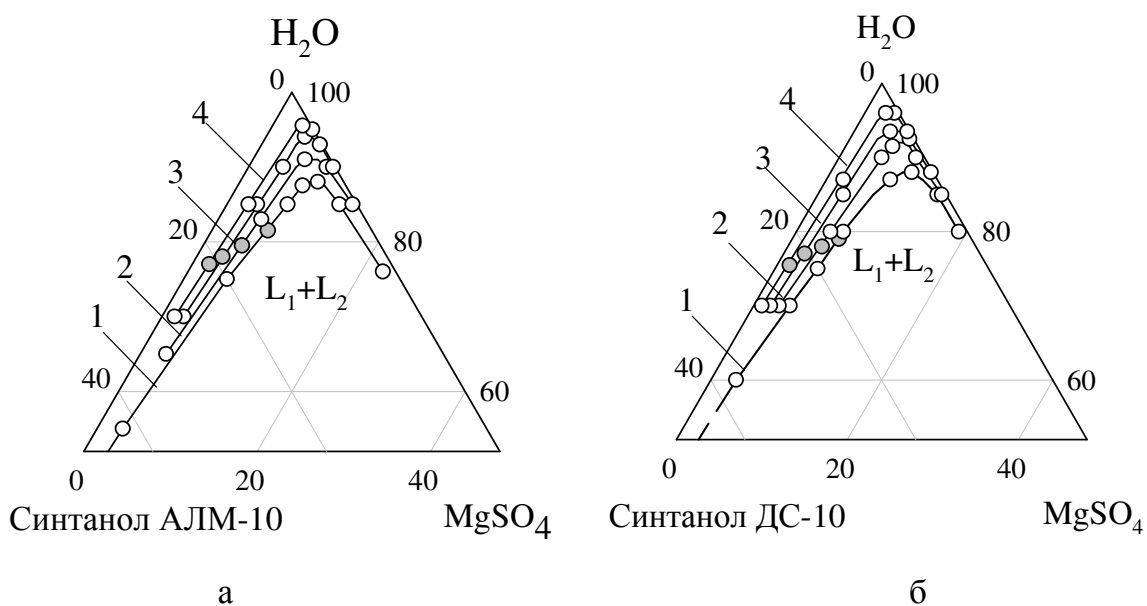


Рис. 5.4. Границы области расслаивания систем

$MgCl_2$ – синтанол ДС-10 – вода (а) и $MgCl_2$ – синтанол АЛМ-10 – вода (б) при различных температурах ($^{\circ}C$): 1 – 25, 2 – 40, 3 – 55, 4 – 70.

На рис. 5.4 представлена ортогональная проекция границ области расслаивания систем $MgSO_4$ – синтанол ДС-10 (синтанол АЛМ-10) – вода при различных температурах на изотерму при $25^{\circ}C$. Установлено, что рост температуры приводит к незначительному увеличению размера области расслаивания, поэтому экстракцию в данных системах выгоднее осуществлять при температурах близких к комнатной.

Исследование растворимости в системах $MgCl_2$ – синанол ДС-10 – вода и $MgCl_2$ – оксифос Б – вода подробно описано в разделе 3.3. Растворимость в системе $MgCl_2$ – синанол АЛМ-10 – вода изучена визуально-политермическим методом по пяти сечениям. Сечения 1,2 характеризовались постоянным соотношением $MgCl_2$: синтанол АЛМ-10 = 50,0:50,0 и 75,0:25,0 и переменным содержанием воды; сечения 3–5 являлись изогидрическими с содержанием воды 80,0; 70,0 и 65,0 мас.%. На рис. 5.5 представлены границы области расслаивания в системах $MgCl_2$ – оксиэтилированный ПАВ – вода при различных температурах. Серыми точками обозначены критические точки области расслаивания, серым треугольником точка, отвечающая координатам начала образования расслаивания в системе.

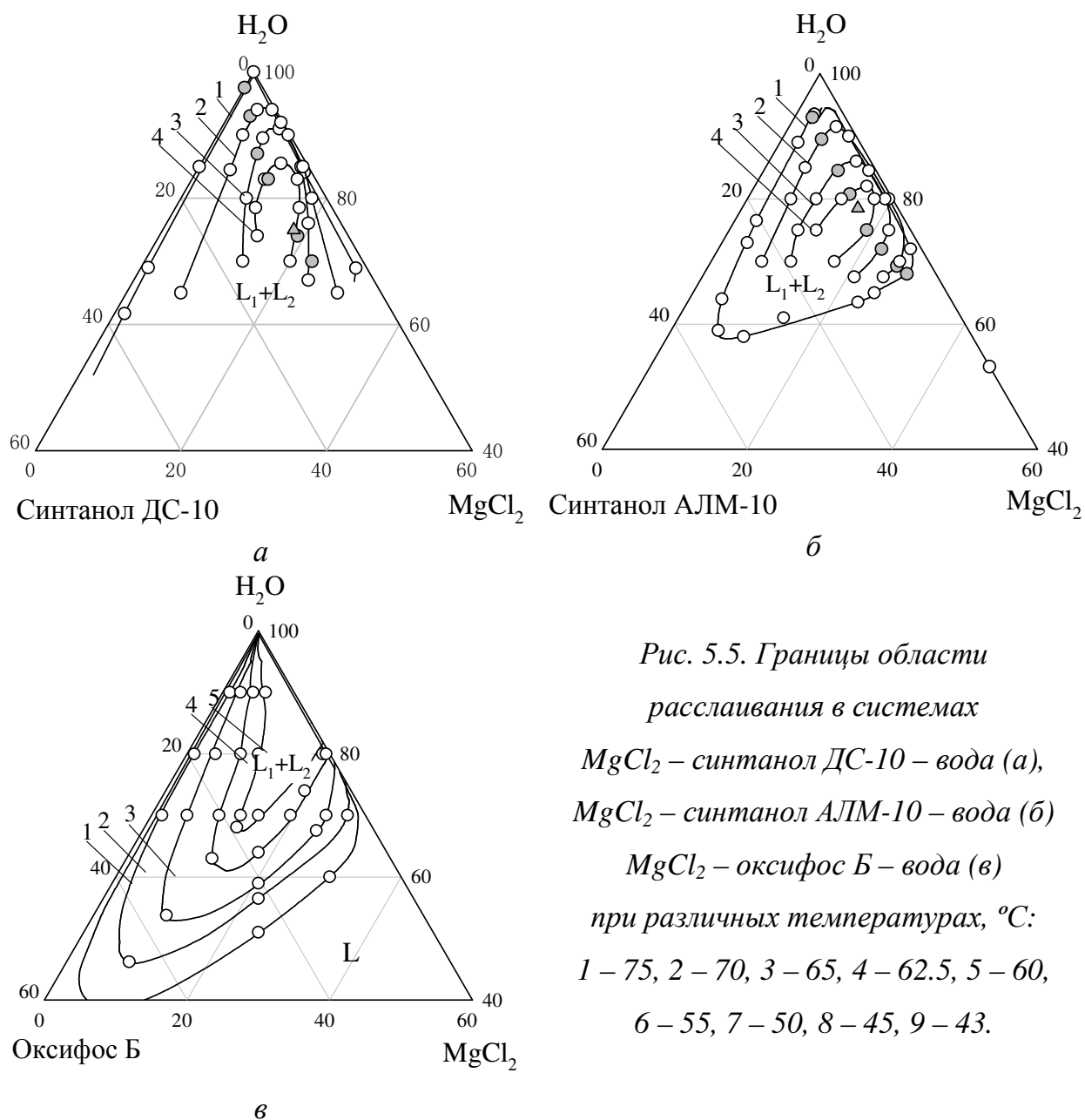


Рис. 5.5. Границы области
 расщепления в системах
 $MgCl_2$ – синтанол ДС-10 – вода (а),
 $MgCl_2$ – синтанол АЛМ-10 – вода (б)
 $MgCl_2$ – оксифос Б – вода (в)
 при различных температурах, °С:
 1 – 75, 2 – 70, 3 – 65, 4 – 62.5, 5 – 60,
 6 – 55, 7 – 50, 8 – 45, 9 – 43.

В табл. 5.3 представлены координаты точки, отвечающей началу образования расщепления в системах. Для системы $MgCl_2$ – оксифос Б – вода указанная точка не была определена в связи со сложностью визуального фиксирования фазовых переходов вблизи бинарной системы $MgCl_2$ – вода. Однако ход политерм свидетельствует, что она лежит в интервале 30–40 °С и смещена к бинарной системе $MgCl_2$ – вода.

Как видно из рис. 5.5 с ростом температуры область расщепления в системах $MgCl_2$ – ПАВ – вода расширяется, причем температурные границы существования области расщепления в системе с оксифосом Б ниже, чем с синтанолами.

Ранее отмечалось, что по Девису увеличение алкильного радикала на одну метильную или метиленовую группу приводит к уменьшению числа ГЛБ на 0,475. Соответственно, ГЛБ синтанола ДС-10 несколько ниже, чем синтанола АЛМ-10, поэтому синтанол ДС-10 высаливается легче, чем синтанол АЛМ-10. Различие между синтанолами особенно заметно при температуре более высокой, чем температура начала расслаивания, что связано с различной скоростью укрупнения мицелл. Ввиду большей гидрофобности молекул синтанола ДС-10 при равной температуре степень агрегации мицелл у синтанола ДС-10 выше, чем у синтанола АЛМ-10, поэтому температура помутнения его растворов ниже.

Таблица 5.3.

Координаты точки, отвечающей началу расслаивания
в системах $MgCl_2$ – синтанол – вода

ПАВ	w($MgCl_2$), мас.%	w(ПАВ), мас.%	w(H_2O), мас.%	T, °C
Синтанол ДС-10	18,0	7,0	75,0	61,5
Синтанол АЛМ-10	16,0	5,5	78,5	61,5

Для дальнейшего осуществления процессов экстракции в системах $MgCl_2$ – синтанол ДС-10 (синтанол АЛМ-10) – вода выбрана температура 75°C, а для системы $MgCl_2$ – оксифос Б – вода – 60°C.

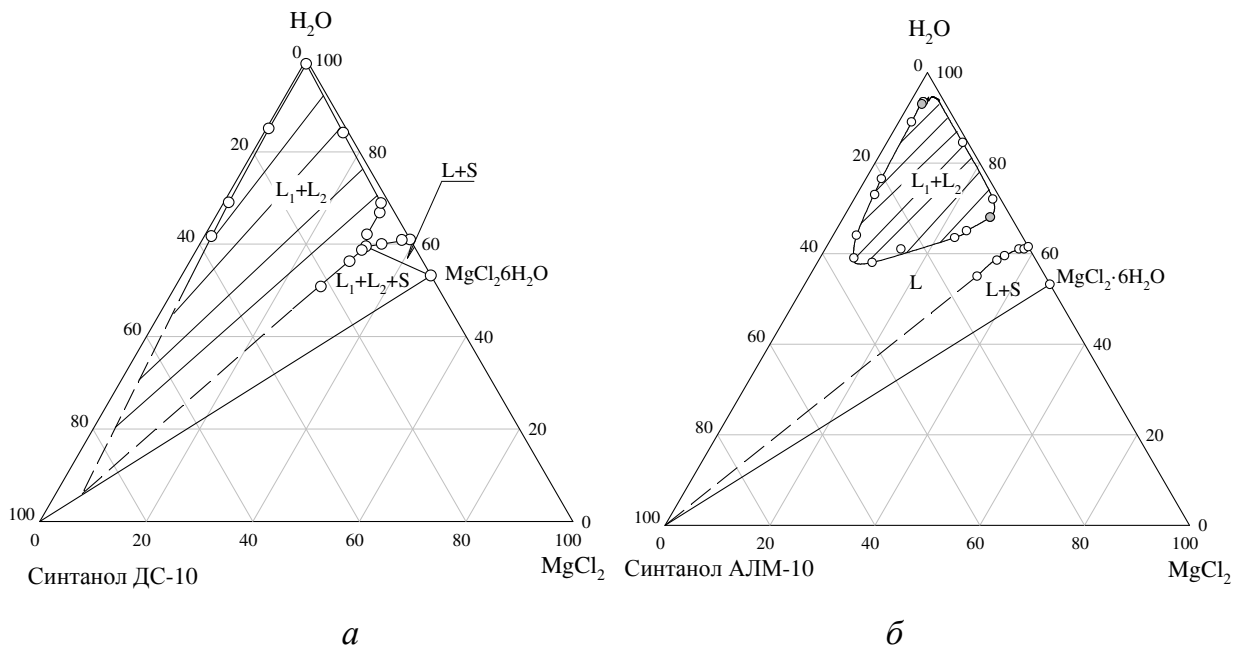


Рис. 5.6. Диаграммы растворимости систем $MgCl_2$ – синтанол ДС-10 – вода (а) и $MgCl_2$ – синтанол АЛМ-10 – вода (б) при 75°C

При указанных температурах область расслаивания имеет достаточную площадь, наблюдается стабильность образующихся фаз и относительно быстрое установление равновесия. На рис. 5.6 представлены изотермы растворимости систем MgCl_2 – синтанол ДС-10 (синтанол АЛМ-10) – вода при 75°C , которые использованы для оптимизации параметров экстракции.

Растворимость в системе $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ – синтанол ДС-10 – вода изучена визуально-политермическим методом по 6 сечениям. Сечения 1, 2 имели переменное содержание воды и постоянное соотношение $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: синтанол ДС-10 = 50,0:50,0 и 75,0:25,0, сечения 3, 4 характеризовались постоянным соотношением синтанол ДС-10 : вода = 5,1:94,9 и 10,1:89,9 и переменным содержанием $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Сечения 5, 6 являлись изогидрическими с содержанием воды 70,0 и 80,0 мас. %.

Растворимость в системе $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ – оксифос Б – вода изучена визуально-политермическим методом по 6 сечениям. Сечения 1, 2 являлись изогидрическими с содержанием воды 60,0 и 80,0%. Сечения 3–6 характеризовались постоянным соотношением $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: оксифос Б = 25,0:75,0; 50,0:50,0; 75,0:25,0; 93,75:6,25 и переменным содержанием воды.

Границы области расслаивания в системах $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ – синтанол ДС-10 (оксифос Б) – вода при различных температурах представлены на рис. 5.7. Характер бинодальных кривых и форма политерм свидетельствует, о том, что изученные системы отвечают четвертой (для оксифоса Б) и шестой (для синтанола ДС-10) схеме топологической трансформации фазовых диаграмм систем высаливатель – оксиэтилированный ПАВ – вода (раздел 3.4).

Координаты точки, отвечающей началу образования расслаивания в системе не определяли, однако обращает на себя внимание факт различия температуры и координат указанной точки, для системы с оксифосом Б она лежит при температуре $40\text{--}50^\circ\text{C}$ и смещена к бинарной системе $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ – вода, в то время как для системы с синтанолом ДС-10 она смещена к бинарной системе ПАВ – вода и имеет температуру около 80°C . Указанное различие может быть связано с природой доминирующего взаимодействия в системе. Для системы содержащей слабый вы-

саливатель – нитрат магния, в случае неионного ПАВ – синанола ДС-10 образование области расслаивания является результатом, в первую очередь, температурной дегидратации мицелл ПАВ, поэтому область расслаивания смещена к бинарной системе ПАВ – вода. В тоже время в высаливании оксифоса Б, содержащего анионную группу определяющую роль играет катион магния, который вследствие взаимодействия с анионной группой ПАВ образует более гидрофобное соединение, высаливающееся легче чем оксифос Б. По этой причине область расслаивания смещена к бинарной системе $Mg(NO_3)_2$ – вода, то есть в ту часть диаграммы где наблюдается избыток высаливателя. Аналогичным образом можно объяснить характер бинодальных кривых в системе $MgCl_2$ – оксифос Б – вода (рис. 5.5).

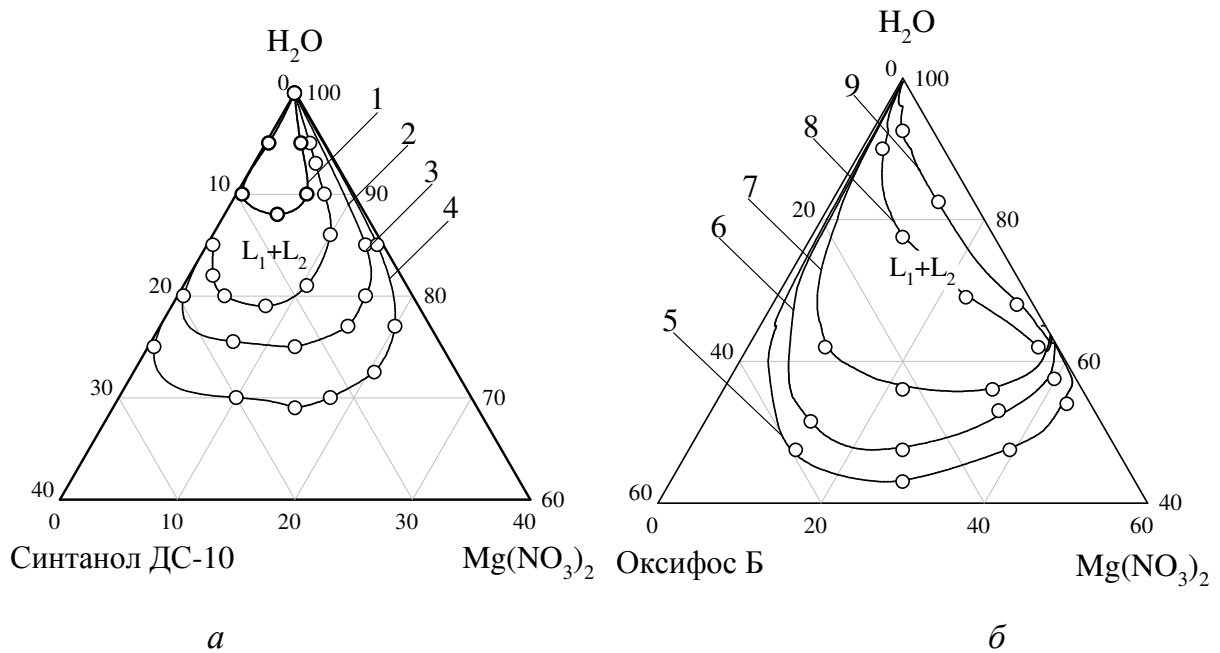


Рис. 5.7. Границы области расслаивания в системах

$Mg(NO_3)_2$ – синтанол ДС-10 – вода (а) и $Mg(NO_3)_2$ – синтанол АЛМ-10 – вода (б)
при различных температурах, °С:

1 – 75, 2 – 70, 3 – 65, 4 – 62.5, 5 – 70, 6 – 65, 7 – 60, 8 – 55, 9 – 50.

Система $Mg(NO_3)_2$ – синтанол ДС-10 – вода будет иметь ограниченное применение в экстракции, так как введение соли не приводит к существенному понижению температуры помутнения, однако система характеризуется относительно быстрым разделением фаз при повышенной температуре и, кроме этого, с ростом

температуры значительно расширяется концентрационный интервал существования области расслаивания.

Экспериментальные данные по изучению растворимости в системах, описанных в данном разделе приведены в приложениях А.6 – А.8.

5.1.3. Закономерности экстракции борной кислоты в системах соль магния – оксиэтилированный ПАВ – вода

Исследовано распределение борной кислоты в системах $MgCl_2$ – синтаמיד-5 – вода, $MgCl_2$ – катамин АБ – вода, $MgSO_4$ – синтанол ДС-10 – вода при 25°C; $MgCl_2$ – оксифос Б – вода при 60°C и $MgCl_2$ – синтанол ДС-10 – вода при 75°C. Выбранные системы позволили определить влияние природы высаливателя и ПАВ на распределение борной кислоты.

Для каждой системы изучены зависимости относительного объема фазы ПАВ ($V_{отн}$) и степени извлечения борной кислоты от концентрации высаливателя и ПАВ в экстракционной системе. На рис. 5.8 приведены указанные зависимости для системы $MgSO_4$ – синтанол ДС-10 – вода.

Показано, что в системе $MgSO_4$ – синтанол ДС-10 – вода при фиксированной концентрации синтанола ДС-10 объем фазы ПАВ, а также степень извлечения борной кислоты мало зависит от концентрации высаливателя. В тоже время увеличение концентрации синтанола ДС-10, при фиксированном содержании $MgSO_4$ приводит к росту фазы ПАВ и соответственно степени извлечения борной кислоты. В целом указанные зависимости относительного объема фазы ПАВ соответствуют характеру расположения нод в системе (рис. 5.3в).

Экспериментально установлено, что во всех системах наблюдается корреляция между относительным объемом фазы ПАВ и степенью извлечения борной кислоты. На рисунках 5.9 и 5.10 представлены указанные корреляционные зависимости, полученные при проведении экстракции в широком концентрационном интервале. Следует отметить, что для систем $MgCl_2$ – синтаמיד-5 – вода и $MgSO_4$ – синтанол ДС-10 – вода не удалось исследовать распределение борной кислоты при высоких концентрациях ПАВ и высаливателя вследствие медленного установления равновесия.

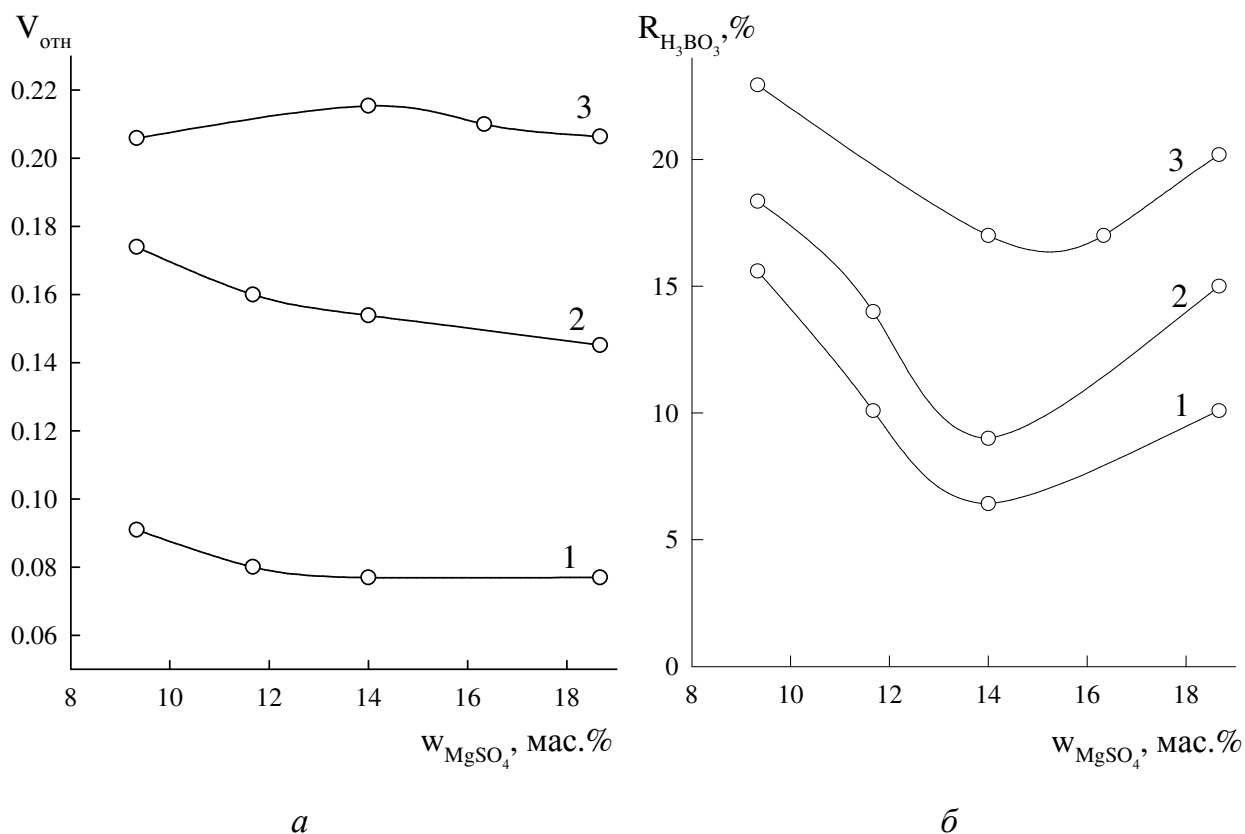
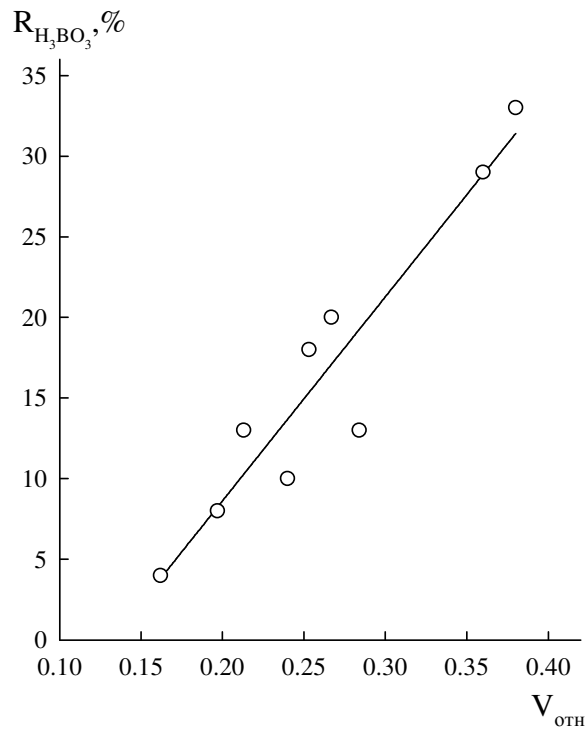


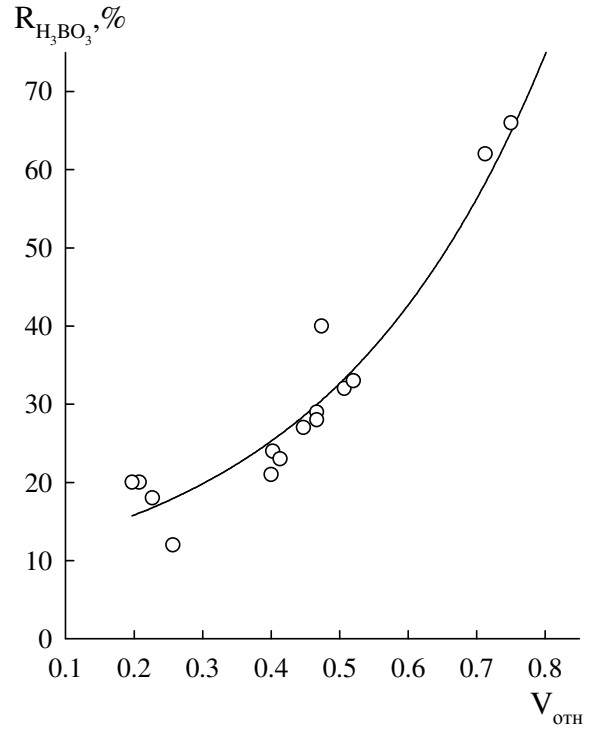
Рис. 5.8. Зависимость относительного объема фазы ПАВ (а) и степени извлечения борной кислоты (б) в системе $MgSO_4$ – синтанол ДС-10 – вода от концентрации $MgSO_4$: 1 – 4,7, 2 – 9,3, 3 – 14,0 мас. % синтанола ДС-10

На экстракцию борной кислоты в системах высаливатель – ПАВ – вода могут оказывать влияние три фактора: взаимодействия борная кислота – ПАВ, борная кислота – высаливатель, и содержание воды в фазе ПАВ.

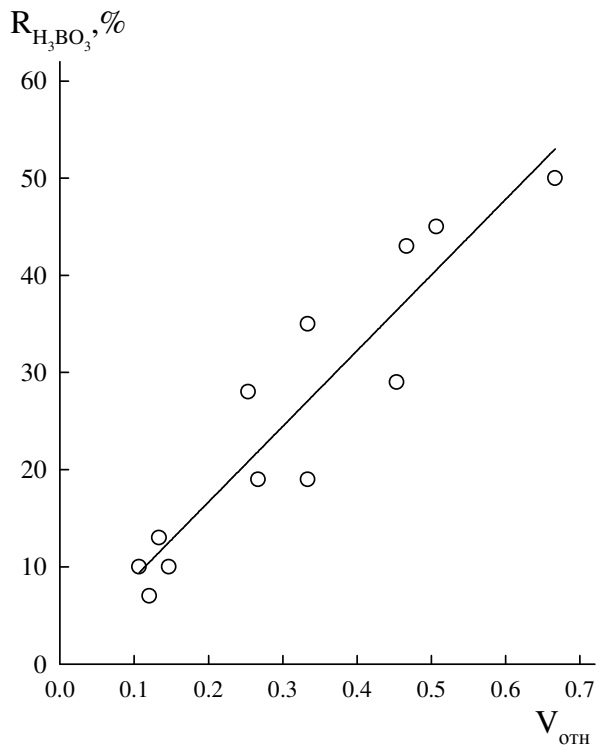
Известно, что экстракция борной кислоты спиртами сопровождается значительной соэкстракцией воды [146]. Увеличение объема фазы ПАВ, при прочих равных условиях, способствует увеличению количества воды в экстракте, что приводит к росту степени извлечения. Данный фактор связан напрямую с высаливающей способностью соли – чем выше её высаливающая способность, тем ниже содержание воды в экстракте и меньше степень извлечения борной кислоты. При равном объеме фаз, степень извлечения борной кислоты в системе $MgCl_2$ – синтанол ДС-10 – вода выше, чем в системе $MgSO_4$ – синтанол ДС-10 – вода, что связано с различием в высаливающей способности сульфата и хлорида магния (рис. 5.10).



a



б



в

Рис. 5.9. Зависимость степени извлечения борной кислоты от относительного объема фазы ПАВ в системах $MgCl_2$ – синтаמיד-5 – вода (а), $MgCl_2$ – оксифос Б – вода (б), $MgCl_2$ – катамин АБ – вода (в)

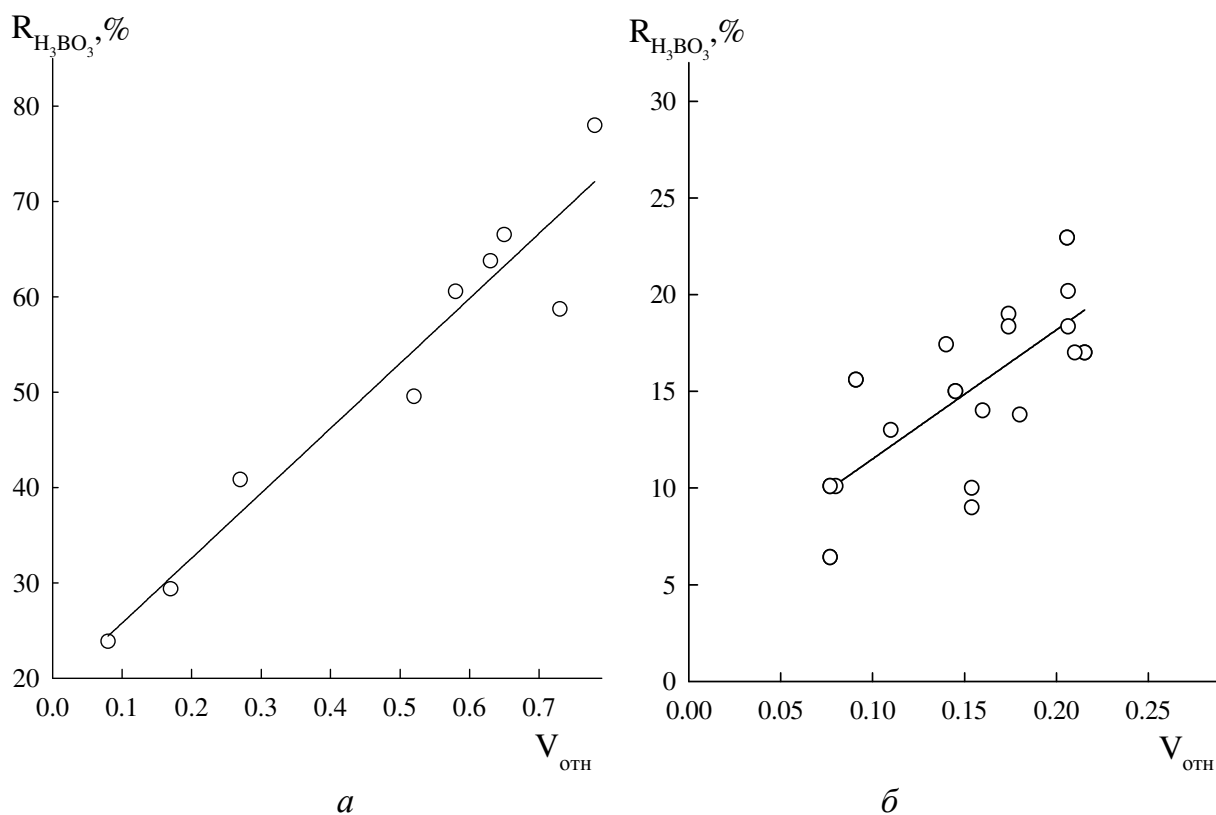


Рис. 5.10. Зависимость степени извлечения борной кислоты от относительного объема фазы ПАВ в системах

$MgCl_2$ – синтанол ДС-10 – вода (а), $MgSO_4$ – синтанол ДС-10 – вода (б)

Важно отметить, что соли магния способны высаливать не только ПАВ, но и борную кислоту из растворов. В соответствии с теорией О.Я. Самойлова, борная кислота высаливается катионами и всаливается анионами, поэтому степень извлечения ее в системе с $MgSO_4$ должна быть ниже, так как сульфат-анион обладает большим всаливающим действием по сравнению с хлорид-ионом. Описанные закономерности подтверждаются как в системах с ПАВ (рис. 5.10) так и в системах соль магния – спирт – вода [154–156].

Возможные типы взаимодействия борной кислоты и исследованных ПАВ описаны в разделе 5.1.1. Стоит отметить, что высаливающее действие борной кислоты по отношению к синтаמידу-5 должно приводить к низкой степени его извлечения в системе $MgCl_2$ – синтаמיד-5 – вода, однако вследствие низкой концентрации борной кислоты данный эффект не наблюдается (рис. 5.9). Известно, что в рассолах солей магния степень диссоциации борной кислоты увеличивается [157],

следует ожидать роста степени ее извлечения в системе с катионным ПАВ – катамином АБ, однако, высокая энергия гидратации образующихся борат-ионов препятствует протеканию обмена с хлорид-ионами катамина АБ.

Проведенные исследования показали, что, несмотря на отсутствие специфического взаимодействия борной кислоты с исследуемыми ПАВ, возможно их использование для ее выдедения из рассолов магнийсодержащих солей, при этом для повышения степени извлечения следует использовать многоступенчатую экстракцию или введение комплексообразующих реагентов, среди которых наибольший интерес представляют фенолы.

5.2. Использование систем неорганическая соль – оксифос Б – вода в мицеллярной экстракции неорганических соединений

Ранее исследованы закономерности высаливания и экстракционная способность оксифоса Б при комнатной температуре [13, 145, 154, 158–161]. Показано, что оксифос Б способен концентрировать катионы металлов из нейтральных и слабокислых растворов по катионнообменному механизму (Zr^{IV} , Sc^{3+} , Fe^{3+}), из сильнокислых растворов по анионообменному в присутствии анионокомплексообразователей (Cu^+ , Tl^{3+} , Fe^{3+}), а также комплексы металлов с некоторыми органическими комплексообразующими реагентами, например галлия с пирокатехиновым фиолетовым или кобальта с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом. Представляло интерес установить влияние температуры на экстракционную способность оксифоса Б.

5.2.1. Подбор экстракционных систем

В работах [13, 160, 161] показано, что лучшими высаливателями по отношению к оксифосу Б при комнатной температуре являются фториды (NH_4F), сульфаты ($(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4 , Li_2SO_4 , $MgSO_4$) и соли алюминия ($AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $Al(NO_3)_3$), а также кислоты (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , $HClO_4$), что соответствует объяснениям приведенным в разделе 4. При этом кислоты являются сильными высаливателями вследствие кислотно-основного взаимодействия с анионной группой

ПАВ и образованием слабой кислоты, диссоциация которой подавляется в присутствии избытка сильных кислот



и способность к высаливанию у которой выше, чем у оксифоса Б.

Для дальнейшего исследования выбраны соли аммония и калия (хлорид, нитрат и сульфат). Соли аммония активно используются в качестве высаливателя в экстракционных системах на основе ПЭГ и различных типов ПАВ [86, 160, 162–164]. Соли калия выбраны с целью минимизации возможного взаимодействия катиона высаливателя и анионной группы ПАВ. Выбор анионов обусловлен их различной высаливающей способностью, что позволяет проследить влияние аниона на температурно-концентрационные границы существования области расслаивания.

На рис. 5.11 представлены границы области расслаивания в системах высаливатель – оксифос Б – вода при различной температуре. Растворимость в системе $(NH_4)_2SO_4$ – оксифос Б – H_2O изучена ранее при $25^\circ C$ [160], поэтому исследование велось при более высоких температурах. Для системы NH_4Cl – оксифос Б – H_2O имеются данные по температурам помутнения смесей вблизи вершины воды [165], однако в целом растворимость в системе не изучена. Система NH_4NO_3 – оксифос Б – H_2O изучена впервые.

Растворимость в системе $(NH_4)_2SO_4$ – оксифос Б – H_2O изучена политермически по пяти сечениям: сечения 1–3 характеризовались постоянным соотношением $(NH_4)_2SO_4$: оксифос Б = 25,0:75,0; 50,0:50,0; 75,0:25,0 и переменным содержанием воды; сечения 4 и 5 имели постоянное соотношение оксифос Б : вода = 10,0:90,0; 30,0:70,0 и переменное количество сульфата аммония.

Система NH_4Cl – оксифос Б – H_2O была изучена политермически по семи сечениям: сечения 1–4 имели переменное содержание воды и постоянное соотношение NH_4Cl : оксифос Б = 75,0:25,0; 87,5:12,5; 93,75:6,25; 96,87:3,13; сечения 5–7 имели постоянное соотношение оксифос Б : вода = 11,0:89,0; 25,0:75,0; 41,0:59,0 и переменное содержание хлорида аммония. Дополнительно по сечениям 5–7 система изучена изотермическим методом сечений при $60^\circ C$.

Система NH_4NO_3 – оксифос Б – H_2O исследована визуально-политермическим методом по 7 сечениям: сечения 1–4 характеризовались постоянным соотношением NH_4NO_3 : оксифос Б = 50,0:50,0; 75,0:25,0; 87,5:12,5; 93,75:6,25 и переменным содержанием воды; сечения 5–7 имели постоянное соотношение оксифос Б : вода = 11,0:89,0; 21,0:79,0; 41,0:59,0 и переменное содержание нитрата аммония.

Системы соль калия (K_2SO_4 , KCl , KNO_3) – оксифос Б – вода изучены по пяти сечениям. Сечения 1–3 были общими для всех систем и характеризовались постоянным соотношением соль калия : оксифос Б = 50,0:50,0, 75,0:25,0, 93,75:6,25 и переменным содержанием воды; сечения 4, 5 имели переменное количество соли калия и постоянное соотношение оксифос Б : вода = 14,0:86,0 и 22,0:78,0 (для K_2SO_4), 20,5:79,5 и 41,5:58,5 (для KCl), 20,0:80,0 и 40,0:60,0 (для KNO_3).

Экспериментальные данные по изучению растворимости в системах соль аммония (соль калия) – оксифос Б – вода представлены в приложениях А.9 и А.10.

Область расслаивания в системе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – оксифос Б – вода при 25°C занимает большую часть диаграммы растворимости. Повышение температуры приводит к незначительному расширению области расслаивания, при этом бинодальная кривая приближается к бинарной системе соль – вода и вершине воды.

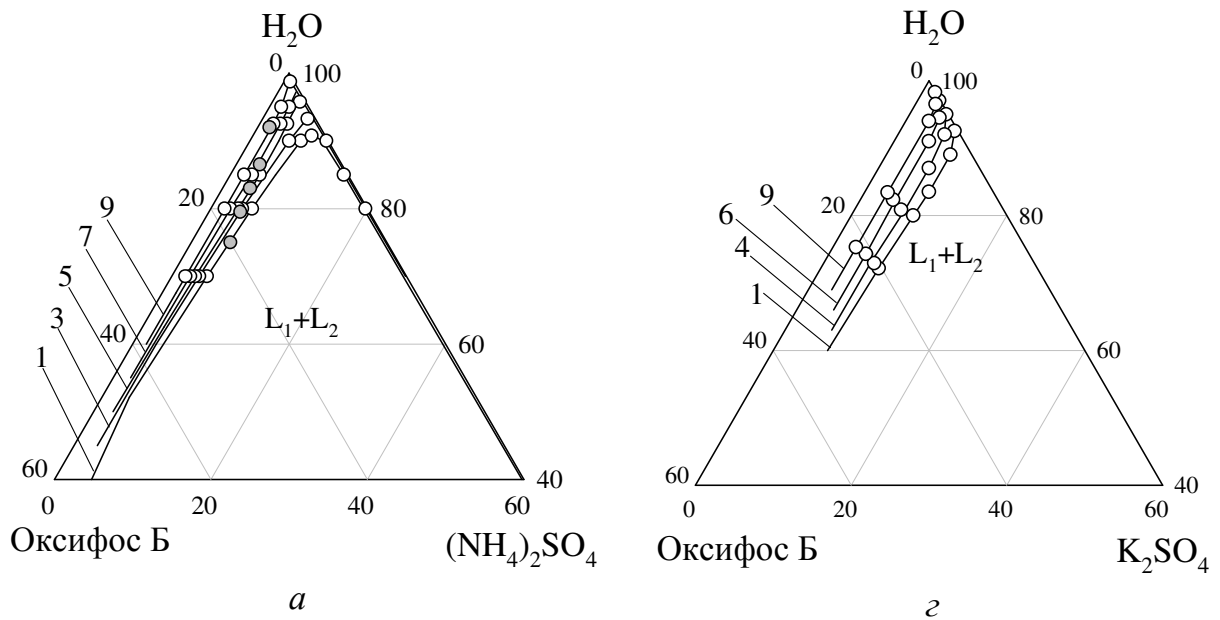
Форма бинодальной кривой в системах с хлоридом и нитратом аммония имеет одинаковый вид, несколько отличный от системы с сульфатом аммония. Вблизи вершины воды бинодальная кривая примыкает к бинарной системе соль – вода, что приводит к её перегибу. Указанный эффект связан с резким (аномальным) понижением температуры помутнения водных растворов оксифоса Б. Установлено, что размер аномальной области зависит от аниона высаливателя и уменьшается при переходе от нитрата к хлориду. Для системы с сульфатом аммония аномальной области не обнаружено, но вероятно она имеется при температурах ниже 25°C и по площади будет минимальной среди изученных систем.

Область расслаивания в системе K_2SO_4 – оксифос Б – вода при 25°C значительно меньше, что связано с высокой всаливающей способностью катиона калия вследствие ион-дипольного взаимодействия с атомами кислорода оксиэтиленовых

фрагментов ПАВ, а также низкой растворимостью высаливателя. Бинодальные кривые системы с сульфатом калия имеют перегиб, характерный для солей аммония.

В целом аналогичный вид бинодальных кривых в системах с солями калия и аммония свидетельствует о том, что взаимодействие между катионом высаливателя и анионной группой ПАВ не существенно сказывается на высаливающей способности соли. Следует отметить, что указанное замечание справедливо только для однозарядных катионов, в то время как катионы ПА и ША групп, вследствие подобного взаимодействия могут увеличивать высаливающую способность соли (разд. 4.5).

При выборе оптимального соотношения компонентов для экстракции учитывали ряд факторов, в том числе максимальную концентрацию воды при выбранном соотношении соль : оксифос Б, скорость установления равновесия, относительный объем фазы ПАВ ($V_{отн.}$), легкость разделения фаз после осуществления экстракции. Преимуществом систем с хлоридом и нитратом аммония является очень низкое содержание оксифоса Б в водной фазе, вследствие характерного расположения нод в области расслаивания.



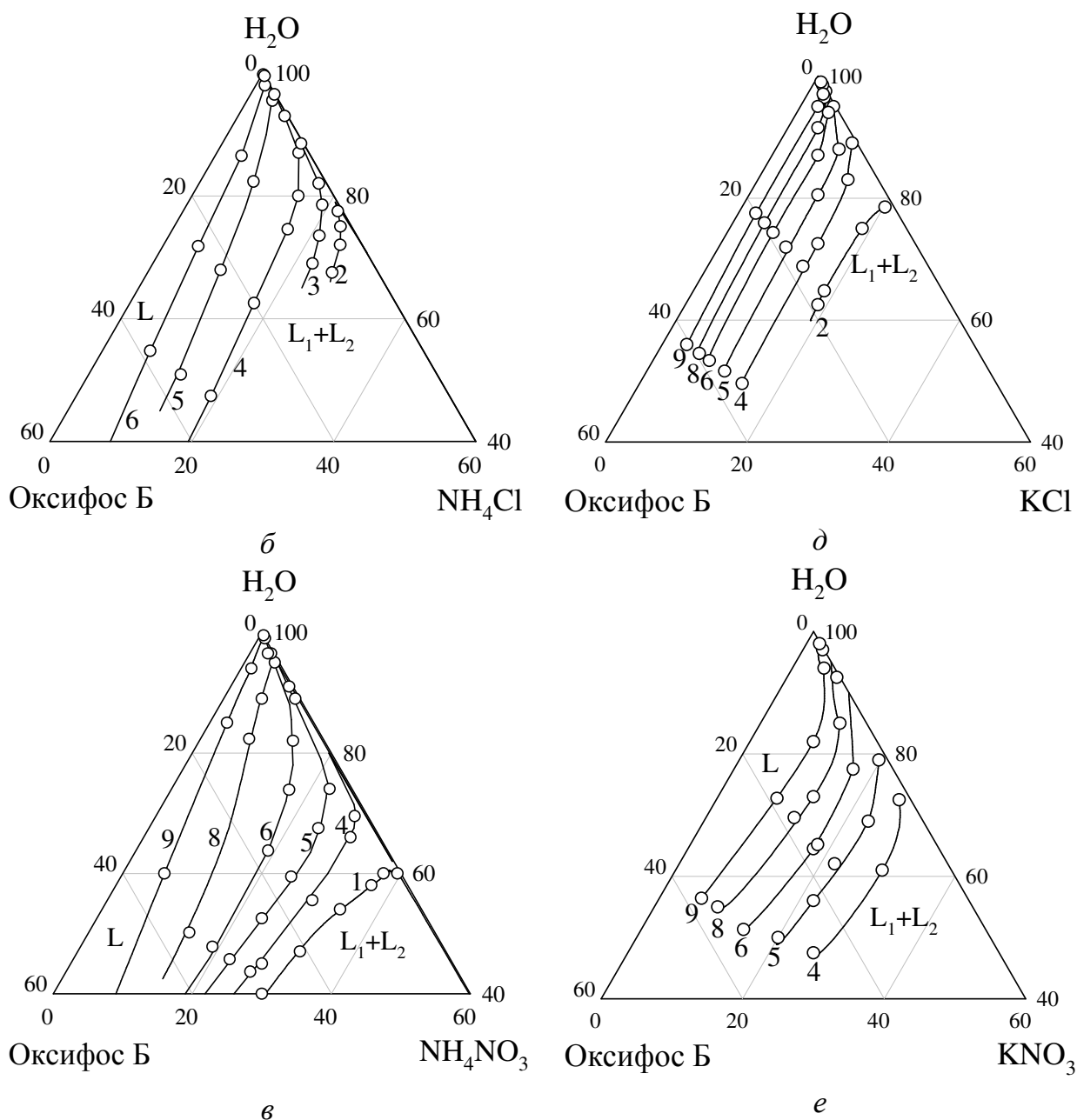


Рис. 5.11. Границы области раслаивания в системах
 высаливатель – оксифос Б – вода при различных температурах, °С:
 1 – 25, 2 – 30, 3 – 35, 4 – 40, 5 – 50, 6 – 60, 7 – 65, 8 – 70, 9 – 80;
 а – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, б – NH_4Cl , в – NH_4NO_3 , г – K_2SO_4 , д – KCl , е – KNO_3 .

В системе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – оксифос Б – H_2O не удалось подобрать соотношение компонентов, обеспечивающее подходящее значение $V_{\text{отн}}$ и устойчивость раслаивания во времени. Рост температуры не приводит к существенному измене-

нию $V_{\text{отн}}$, поэтому в данной системе выгоднее проводить экстракцию при температуре 25°C .

Система K_2SO_4 – оксифос Б – H_2O не представляет интереса для использования в экстракции вследствие малой площади области расслаивания даже при повышенной температуре.

В системе NH_4NO_3 – оксифос Б – H_2O и KNO_3 – оксифос Б – H_2O для осуществления экстракции требуется температура не ниже 70°C , так как при меньшей температуре область расслаивания смещена к бинарной системе соль – вода, что потребует использования высокой концентрации высаливателя.

Оптимальными высаливателями для осуществления экстракции при температуре выше комнатной являются хлориды калия и аммония. Для дальнейших исследований выбран хлорид аммония по причине более высокой растворимости по сравнению с хлоридом калия и отсутствию области расслаивания при 25°C , что позволяет использовать для экстракции гомогенную тройную смесь, которая после разбавления и нагревания расслаивается на две жидкие фазы.

В системе NH_4Cl – оксифос Б – H_2O для проведения экстракции при 75°C выбрана смесь состава, мас. %: 5,0 NH_4Cl , 5,0 оксифоса Б и 90,0 H_2O . Экстракция в данной системе может осуществляться при температуре выше 60°C , однако при 75°C равновесие устанавливается быстрее, менее чем за час. На рис. 5.12 представлена фазовая диаграмма системы NH_4Cl – оксифос Б – H_2O при 60°C . Фаза, обогащенная ПАВ, расположена внизу, $V_{\text{отн.}} = 0,12$ [36].

Введение неорганических кислот (H_2SO_4 и HCl) приводит к инверсии фаз (при концентрации более 2 моль/л HCl или 1 моль/л H_2SO_4), вследствие увеличения плотности водной фазы. Увеличение кислотности сопровождается уменьшением $V_{\text{отн}}$ до 0,053 (при 4 моль/л HCl или H_2SO_4). При этом введение кислот приводит к резкому снижению температуры помутнения экстракционной смеси и увеличению времени установления равновесия, что может быть связано с взаимодействием анионной группы ПАВ с вводимой кислотой описанным в начале раздела. Введение аммиака приводит к незначительному увеличению $V_{\text{отн}}$ до 0,16 (при 2 моль/л $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

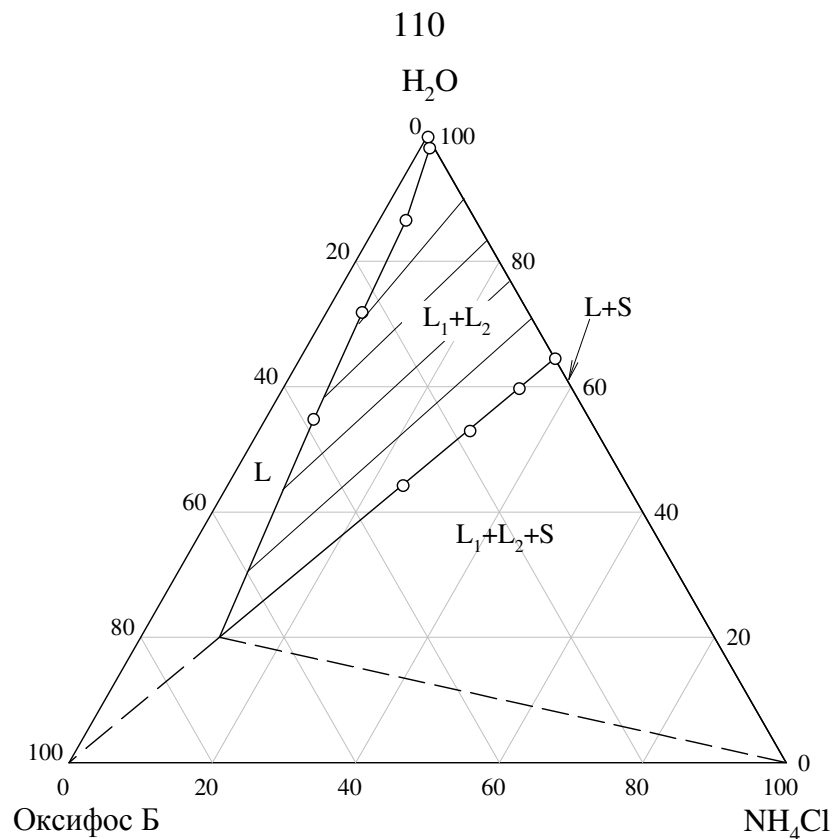
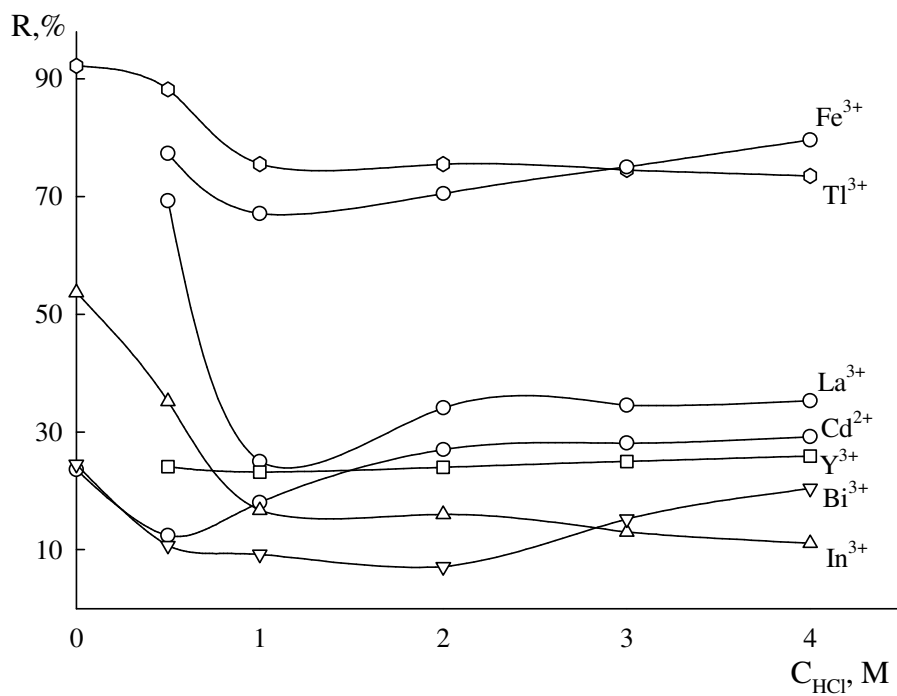


Рис. 5.12. Диаграмма растворимости системы NH₄Cl – оксифос Б – вода при 60°C

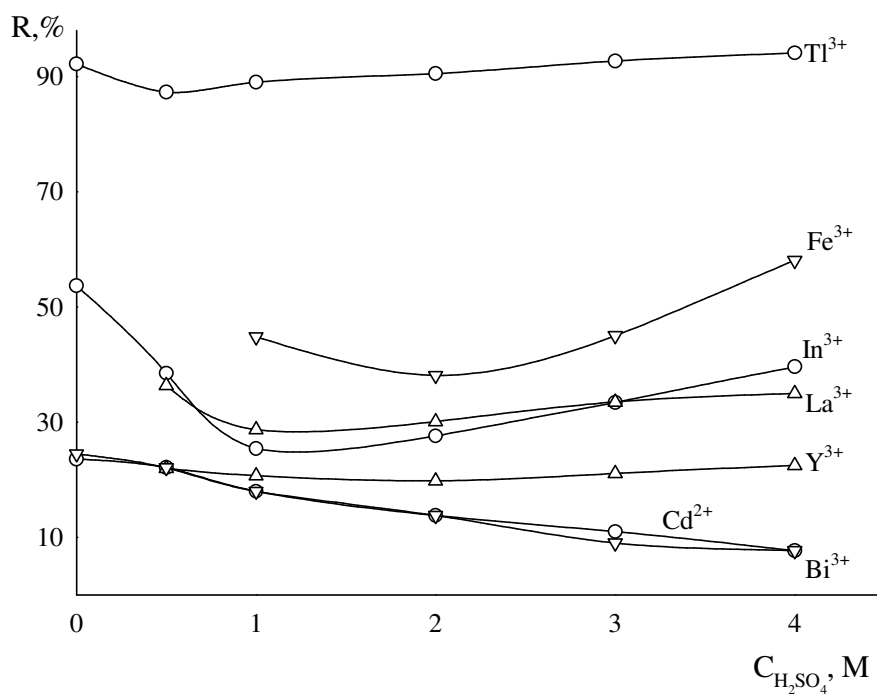
5.2.2. Экстракционная способность системы NH₄Cl – оксифос Б – вода

Изучено распределение $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль катионов металлов в системе NH₄Cl – оксифос Б – вода при 75°C в присутствии анионов-комплексообразователей и кислот (HCl, H₂SO₄, KI + H₂SO₄, KSCN + H₂SO₄) [36].

На рис. 5.13 представлена зависимость степени извлечения катионов металлов от концентрации кислоты в экстракционной системе. Экстракция металлов в отсутствие кислоты сопровождается образованием малорастворимых соединений извлекающихся металлов с оксифосом Б. Степень извлечения подобных соединений определяется их прочностью и гидрофильностью. Ряд металлов (Fe³⁺, La³⁺, Y³⁺) образуют настолько прочные соединения с оксифосом Б, что они подавляют процесс расслаивания. Соединения оксифоса Б с In³⁺ и Cd²⁺ менее прочные, однако соединение Cd²⁺ экстрагируется хуже, чем соединение In³⁺, что может быть связано с их различной гидрофильностью.



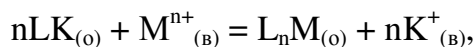
a



б

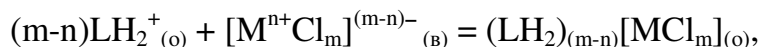
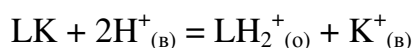
Рис. 5.13. Экстракция катионов металлов в системе NH_4Cl – неорганическая кислота – оксифос Б – вода при $75^\circ C$:
 а – HCl , б – H_2SO_4

В этом случае экстракция осуществляется по катионообменному механизму, который можно описать схемой:



где $L = [C_nH_{2n+1}O(CH_2CH_2O)_6]_2POO^-$

Введение неорганических кислот приводит к смене механизма экстракции с катионообменного на анионообменный с участием протонированной формы оксифоса Б для металлов способных извлекаться в виде ацидокомплексов (Cd^{2+} , Fe^{3+}). Соответствующие кривые извлечения характеризуются минимумом. Для остальных изученных металлов увеличение кислотности сопровождается незначительным падением степени извлечения за счет увеличения конкуренции с протоном за реагент. Экстракцию по анионообменному механизму можно описать следующей схемой:



где $L = [C_nH_{2n+1}O(CH_2CH_2O)_6]_2POO^-$

Особый интерес представляют Zr^{IV} и Sc^{3+} , введение солей которых приводит к появлению хлопьевидного осадка и исчезновению расслаивания во всем изученном интервале кислотности. Возможность экстракции этих металлов зависит от мольного соотношения оксифос Б : металл, необходим некоторый избыток оксифоса Б, обеспечивающий образование второй жидкой фазы, концентрирующей малорастворимое соединение металла и ПАВ.

Исследована возможность концентрирования $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль катионов металлов в виде иодидных ацидокомплексов в присутствии серной кислоты. В качестве источника иодид-ионов использовали иодид калия, концентрацию которого сохраняли постоянной и равной 0,5 моль/л. На рис. 5.14 представлена зависимость степени извлечения катионов металлов в виде иодидных комплексов от кислотности среды. Установлено, что катионы Hg^{2+} , Vi^{3+} и Pb^{2+} во всем изученном интервале кислотности образуют осадки во всем объеме системы, что в ряде случаев приводит к отсутствию расслаивания в системе. Для остальных катионов с ростом концентрации кислоты наблюдается увеличение степени извлечения металлов.

Таллий (III) извлекается количественно даже без введения кислоты, кадмий при концентрации серной кислоты более 0,4 моль/л, максимальная степень извлечения индия составляет 90% при концентрации серной кислоты более 1,0 моль/л.

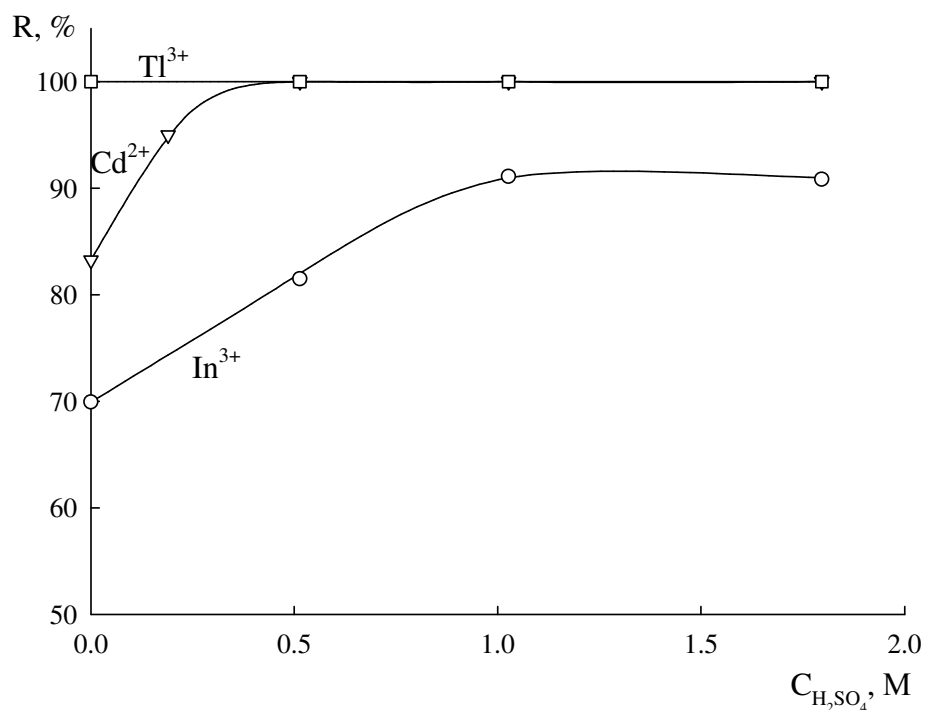
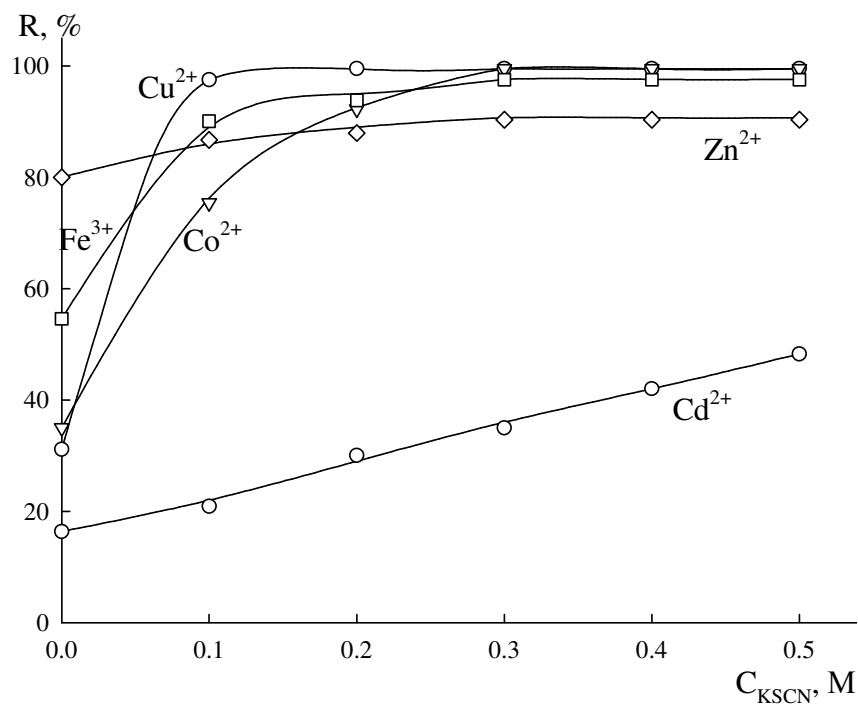


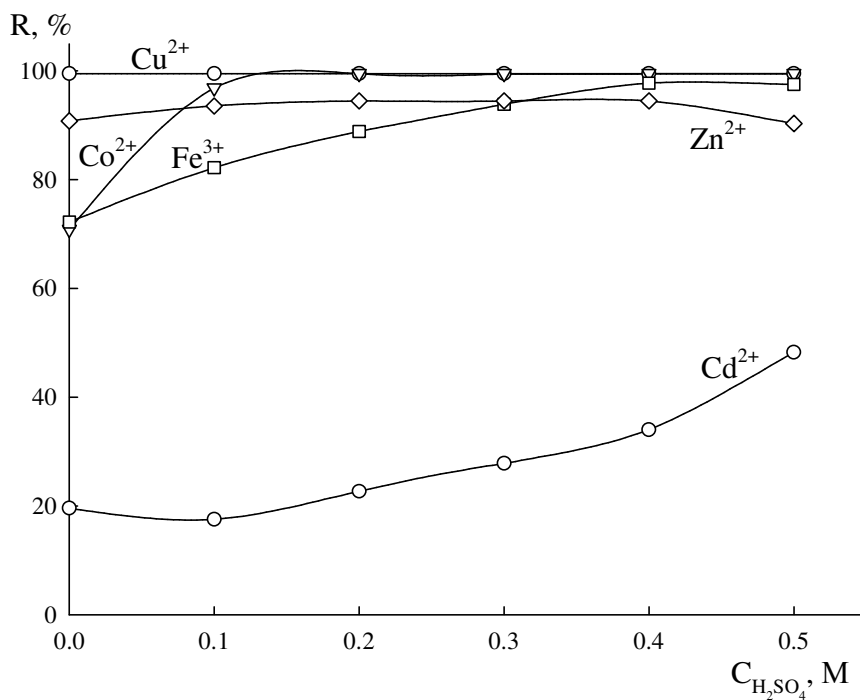
Рис. 5.14. Экстракция иодидных ацидокомплексов металлов в системе NH_4Cl — оксифос Б — вода при $75^\circ C$ ($C_M = 6,67 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{KI} = 0,5$ моль/л)

Изучено распределение тиоцианатных комплексов металлов в системе NH_4Cl – оксифос Б – вода при $75^\circ C$ в зависимости от концентрации лигандов ($KSCN$) и кислотности среды (рис. 5.15).

Увеличение концентрации тиоцианат-ионов в экстракционной системе приводит к росту степени извлечения всех исследованных металлов. Количественное извлечение меди (II) наблюдается уже при концентрации $KSCN$ 0,1 моль/л, кобальта – 0,3 моль/л. Максимальная степень извлечения железа (III) 96% при концентрации $KSCN$ более 0,25 моль/л, цинка – 90% при концентрации $KSCN$ более 0,3 моль/л. Для дальнейшего изучения была выбрана концентрация $KSCN$ равная 0,3 моль/л.



a



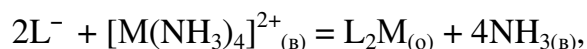
б

Рис. 5.13. Экстракция тиоцианатных ацидокомплексов металлов в системе NH_4Cl — оксифос Б — вода при 75°C в зависимости от:
 а — концентрации KSCN ($C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,5$ моль/л);
 б — концентрации H_2SO_4 ($C_{\text{KSCN}} = 0,3$ моль/л).

При фиксированной концентрации KSCN количественно извлекаются медь (II) во всем исследованном интервале кислотности, кобальт (II) при концентрации H₂SO₄ более 0,15 моль/л. Максимальная степень извлечения железа составляет 98% при концентрации кислоты более 0,4 моль/л, цинка – 94% в интервале кислотности 0,1–0,4 М H₂SO₄. Степень извлечения кадмия во всех случаях не превышает 50%.

Таким образом, система NH₄Cl – оксифос Б – вода может быть пригодна для группового концентрирования катионов железа (III), кобальта (II) и меди (II) в виде тиоцианатных комплексов в следующих условиях: C_{KSCN} = 0,3 М, C_{H₂SO₄} = 0,2–0,4 М.

Исследована возможность экстракции аминоккомплексов некоторых металлов (Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺). Ранее показано, что степень извлечения катионов металлов, образующих аминоккомплексы в системе (NH₄)₂SO₄ – оксифос Б – вода при комнатной температуре не превышает 16% [13]. Наличие отрицательного заряда в молекуле оксифоса Б теоретически делает возможной экстракцию положительно заряженных аминоккомплексов, однако экстракция указанных металлов осуществляется по катионнообменному механизму с разрушением аминоккомплексов (рис. 5.16). Косвенно об этом свидетельствует изменение окраски экстракта, свидетельствующей об отсутствии аминоккомплексов металлов в экстракте. Таким образом, увеличение концентрации аммиака в экстракционной системе приводит к возникновению конкуренции между образованием аммиачного комплекса и комплекса с оксифосом Б, в результате чего наблюдается падение степени извлечения. Экстракцию можно описать следующей схемой:



где L = [C_nH_{2n+1}O(CH₂CH₂O)₆]₂POO⁻

Исключение составляет кобальт, экстракция которого мало зависит от концентрации аммиака в системе и никель, степень извлечения которого незначительно увеличивается в присутствии аммиака.

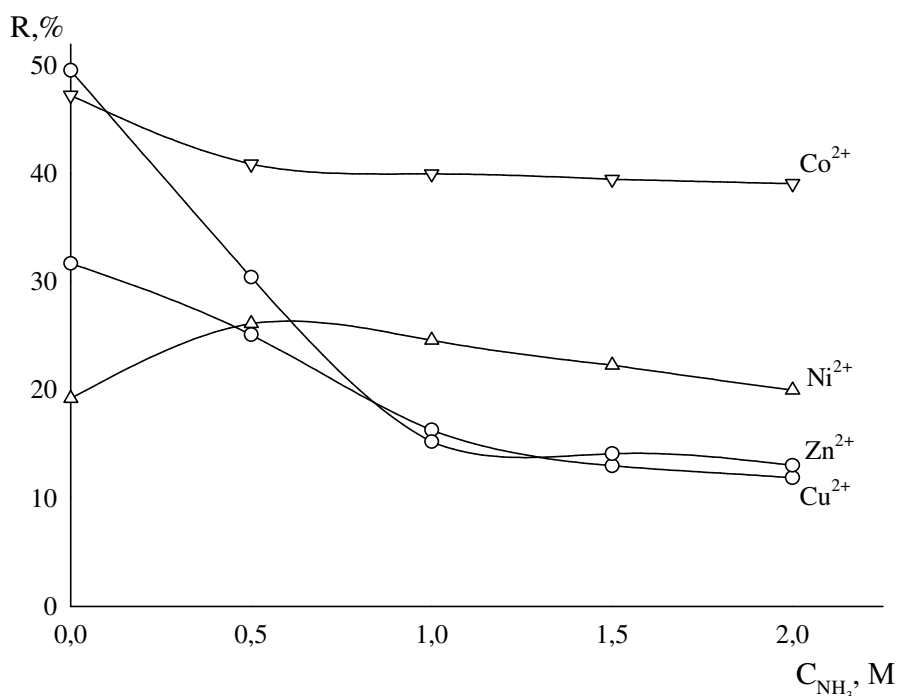


Рис. 5.16. Экстракция катионов металлов в системе NH_4Cl – оксифос Б – вода при $75^\circ C$ в присутствии аммиака

Полученные данные позволяют сравнить параметры экстракции в системах $(NH_4)_2SO_4$ – оксифос Б – H_2O при $25^\circ C$ и NH_4Cl – оксифос Б – H_2O при $75^\circ C$ (табл. 5.4). Увеличение температуры позволило существенно повысить концентрацию воды в экстракционной системе, уменьшив при этом соотношение фаз, уменьшить время установления равновесия в несколько раз, что значительно увеличивает скорость процесса экстракции.

Установлено, что интервал кислотности существования расслаивания для системы с NH_4Cl несколько шире, чем для $(NH_4)_2SO_4$. В то же время перечень экстрагируемых металлов в целом подобен, что свидетельствует о возможности использования оксифоса Б, как экстрагента в методе мицеллярной экстракции.

Показано, что при повышенной температуре существенно увеличивается экстракционная способность оксифоса Б по отношению к аминоккомплексам переходных металлов, в то время как в кислых средах экстракция металлов мало зависит от температуры.

Сравнение экстракции в системах соль аммония – оксифос Б – вода

Высаливатель		$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	NH_4Cl
Концентрация компонентов, мас. %	Соль	12,5	5,0
	Оксифос Б	12,5	5,0
	H_2O	75,0	90,0
Температура, °С		25	75
$V_{\text{отн}}$		0,22	0,12
Интервал кислотности существования расщепления, М	HCl	< 4	> 6
	H_2SO_4	< 6	> 8
	NH_3	> 3	> 3
Экстрагируемые металлы ($R > 70\%$)	HCl	$\text{Zr}^{4+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Tl}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+}, \text{Tl}^{3+}$
	H_2SO_4	$\text{Sc}^{3+}, \text{Zr}^{4+}$	Tl^{3+}

Перечень неорганических солей, способных высаливать ПАВ с образованием двух жидких фаз, пригодных для целей экстракции, при комнатной температуре относительно узок. Для оксифоса Б он ограничивается сульфатами щелочных металлов, аммония и магния, фторидом аммония. Увеличение температуры позволяет существенно расширить этот перечень, в первую очередь за счет хлоридов щелочных металлов и аммония. Рост температуры приводит к ряду положительных эффектов: увеличение высаливающей способности приводит к уменьшению остаточной концентрации ПАВ в водной фазе и относительного объема фазы ПАВ, что положительно скажется на степени концентрирования. Близость результатов мицеллярной экстракции металлов в системе NH_4Cl – оксифос Б – H_2O при 75°C с данными экстракции в системе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – оксифос Б – H_2O при 25°C свидетельствуют о возможности использования оксифоса Б как экстрагента при температуре выше 25°C . Повышение температуры позволяет уменьшить концентрацию экстрагента и высаливателя и время установления равновесия, расширить концентрационную область существования двухфазного равновесия при добавлении кислот или оснований.

ВЫВОДЫ

1. Показано соответствие схем топологической трансформации фазовых диаграмм систем неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода с изменением температуры обобщенной схеме топологической трансформации фазовых диаграмм систем соль – бинарный растворитель для случаев, когда система ПАВ – вода является гомогенной во всем температурном интервале существования жидкого состояния, а соль обладает высаливающим действием (KBr – синтанол ДС-10 – вода). Установлены схемы топологической трансформации фазовых диаграмм систем неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода с изменением температуры, когда система ПАВ – вода характеризуется НКТР, а соль обладает всаливающим-высаливающим действием (KBr – оксифос Б – вода), когда двойная система ПАВ – вода является гомогенной во всем интервале жидкого состояния, а соль обладает слабым высаливающим действием ($MgCl_2$ – оксифос Б – вода); в случае, когда двойная система ПАВ – вода характеризуется НКТР, а соль обладает слабым всаливающим-высаливающим действием ($MgCl_2$ – синтанол ДС-10 – вода).
2. Предложен подход к экспериментальной оценке высаливающей способности неорганических солей по отношению к оксиэтилированным ПАВ путем построения политерм сечений, содержащих фиксированную концентрацию ПАВ, и способ интерпретации полученных данных.
3. Исследовано влияние природы катиона и аниона неорганической соли на её высаливающую способность по отношению к оксиэтилированным ПАВ. Экспериментально доказано, что катионы обладают всаливающим действием, а анионы – высаливающим. Лучшими высаливателями являются соли катионов непереходных металлов с многозарядными анионами (фосфаты, сульфаты, карбонаты) и анионами имеющими высокую энергию гидратации (хлориды, фториды).
4. Предложен подход к выбору высаливателя и оптимизации температурно-концентрационных параметров процесса экстракции в системах неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода основанный на теоретическом и экспериментальном анализе высаливающей способности неорганических солей по отно-

шению к исследуемому ПАВ и выбору параметров экстракции на основе физико-химического анализа экстракционных систем. Предложенный подход апробирован для оптимизации параметров экстракции борной кислоты в системах соль магния – ПАВ – вода и катионов металлов в системах неорганическая соль – оксифос Б – вода.

5. Исследована растворимость в системах соль магния (сульфат, хлорид, нитрат) – оксифос Б (синтаמיד-5, катамин АБ, синтанол ДС-10, синтанол АЛМ-10) – вода при различных температурах и исследовано распределение борной кислоты в указанных системах. Показана возможность использования систем на основе ПАВ для выделения борной кислоты из рассолов магнийсодержащих солей.

6. Изучена растворимость в системах соль калия или аммония (сульфат, хлорид, нитрат) – оксифос Б – вода при различных температурах и оптимизированы параметры экстракции катионов металлов в системе NH_4Cl – оксифос Б – вода. Установлено, что в присутствии анионов-комплексообразователей (хлорид-, иодид-, тиоцианат-ионов) оксифос Б экстрагирует в фазу ПАВ катионы металлов, в частности, Tl^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , образующие соответствующие ацидокомплексы.

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПАВ	поверхностно-активное вещество;
КПАВ	катионное ПАВ;
НПАВ	неионное ПАВ;
АПАВ	анионное ПАВ ;
ОЭ-ПАВ	оксиэтилированное ПАВ;
ПЭГ	полиэтиленгликоль;
НКТР	нижняя критическая температура растворения;
ВКТР	верхняя критическая температура растворения;
ГЛБ	гидрофильно-липофильный баланс;
D	коэффициент распределения;
ККМ	критическая концентрация мицеллообразования;
n_D	показатель преломления жидкой фазы;
L	символ жидкой фазы;
S	символ твердой фазы;
L+S	равновесие жидкой и твердой фаз, кристаллизация соли;
K	критическая точка;
T_{II}	температура помутнения
$V_{отн}$	относительный объем фазы ПАВ;
R	степень извлечения, %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трейбал, Р. Жидкостная экстракция / Р. Трейбал. – М.: Химия, 1966.– 724 с.
2. Петров, Б.И. Фазовые и экстракционные равновесия в водных расслаивающихся системах с протолитическим взаимодействием / Б.И. Петров, А.Е. Леснов, С.А. Денисова // Журнал аналитической химии. – 2015. – Т. 70. – № 6. – С. 563–569.
3. Петров, Б.И. Водные расслаивающиеся системы с протолитическим взаимодействием: физико-химический анализ и аналитические возможности / Б.И. Петров, А.Е. Леснов, С.А. Денисова. – Барнаул: изд-во Алтайского гос. ун-та, 2014. – 131 с.
4. Плетнев, И.В. Ионные жидкости – новые растворители для экстракции и анализа / И.В. Плетнев, А.А. Формановский, С.В. Смирнова, И.И. Торочешникова, К.С. Хачатрян, Н.В. Шведене, М.Ю. Немилова // Журнал аналитической химии. – 2003. – Т. 58. – № 7. – С. 710–711.
5. Albertsson, P.Å. Particle fractionation in liquid two-phase systems. The composition of some phase systems and the behaviour of some model particles in them application to the isolation of cell walls from microorganisms / P.Å Albertsson // *Biochimica et Biophysica Acta*. – 1958. – V. 27. – P. 378–395.
6. Зварова, Т.И. Жидкостная экстракция в системах водный раствор соли–водный раствор полиэтиленгликоля / Т.И. Зварова, В.М. Шкинев, Б.Я. Спиваков, Ю.А. Золотов // Доклады АН СССР. – 1983. – Т. 273. – № 1. – С. 107–110.
7. Watanabe, H. A non-ionic surfactant as a new solvent for liquid–liquid extraction of zinc (II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol / H. Watanabe, H. Tanaka // *Talanta*. – 1978. – V. 25. – №. 10. – P. 585–589.
8. Bezerra, M.A. Cloud point extraction as a procedure of separation and preconcentration for metal determination using spectroanalytical techniques: a review / M.A. Bezerra, M.A.Z. Arruda, S.L.C. Ferreira // *Applied Spectroscopy Reviews*. – 2005. – V. 40. – №. 4. – P. 269–299.

9. Silva, M.F. Coupling cloud point extraction to instrumental detection systems for metal analysis / M.F. Silva, E.S. Cerutti, L.D. Martinez // *Microchimica Acta*. – 2006. – V. 155. – №. 3-4. – P. 349–364.
10. Ojeda, C.B. Separation and preconcentration by a cloud point extraction procedure for determination of metals: an overview / C.B. Ojeda, F.S. Rojas // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2009. – V. 394. – №. 3. – P. 759–782.
11. Ojeda, C.B. Separation and preconcentration by cloud point extraction procedures for determination of ions: recent trends and applications / C.B. Ojeda, F.S. Rojas // *Microchimica Acta*. – 2012. – V. 177. – №. 1-2. – P. 1–21.
12. Головкина, А.В. Фазовые и экстракционные равновесия в системах синтаמיד-5 – высаливатель – вода: дис. ...канд. хим. наук: 02.00.04 / Головкина Анна Владимировна. – Пермь, 2011. – 154 с.
13. Останина, Н.Н. Фазовые и экстракционные равновесия в системах вода – оксифос Б – высаливатель: дис. ...канд. хим. наук: 02.00.04 / Останина Надежда Николаевна. – Пермь, 2013. – 137 с.
14. Чухланцева, Е.Ю. Фазовые и экстракционные равновесия в системах вода – катамин АБ – высаливатель: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Чухланцева Елена Юрьевна. – Пермь, 2016. – 170 с.
15. Штыков, С.Н. Поверхностно-активные вещества в анализе. Основные достижения и тенденции развития / С.Н. Штыков // *Журнал аналитической химии*. – 2000. – Т. 55. – № 7. – С. 679–686.
16. Саввин, С.В. Поверхностно-активные вещества / С.В. Саввин, Р.К.Чернова, С.Н. Штыков. – М: Наука, 1991. –250 с.
17. Chromy, V. Reactions of metallochromic indicators on micelles – II Application of xylenol orange to chelatometric titrations in an alkaline medium / V. Chromy, V. Svoboda // *Talanta*. – 1965. – V. 12. – P.437–440.
18. Mikhelson, K.N. Development of ion-selective electrodes in Russia in 1991–2010 / K.N. Mikhelson // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2012. – V. 67. – Is. 1. – P. 1–5.

19. Armstrong, D.W. Differential partitioning of tRNAs between micellar and aqueous phases: A convenient gel filtration method for separation of tRNAs. / D.W. Armstrong, J.H. Fendler // *Biochimica et Biophysica Acta*. – 1977. – V. 478. – Is.1. – P. 75–80.
20. Штыков, С.Н. Аналитические возможности мицеллярных подвижных фаз в ТСХ 1,3-дикетонатов некоторых металлов / С.Н Штыков, Е.Г. Сумина // *Журнал аналитической химии*. – 1998. – Т. 53. – № 5. – С. 508–513.
21. Deng, F.Z. Determination of extraction separation of Pd(II), U(VI) and Mo(VI) in PEG – Na₂SO₄ – PAR system using spectrophotometry / F.Z. Deng, Y. Shi, Y.M. Liu // *Spectroscopy and spectral analysis*. – 2000. – V. 20. – № 3. – P. 440–442.
22. Шкинев, В.М. Экстракция биологически активных веществ в двухфазных водных системах на основе поли-N-винилпирролидона / В.М. Шкинев, Н.Я. Мокшина, В.Ю. Хохлов // *Доклады РАН, Сер. Химическая*. – 2013. – Т. 448. – № 4. – С. 427–429.
23. Сафиулина, А.М. Экстракция U(VI) в двухфазных водных системах с применением полиэтиленгликоля в различных средах / А.М. Сафиулина, И.Г. Тананаев // *Радиохимия*. – 2004. – Т. 46. – № 5. – С. 423–426.
24. Nakai, T. Ion-pair formation of a copper(II)-amine complex with an anionic surfactant and the recovery of copper(II) from ammonia medium by the surfactant gel extraction method / T. Nakai, Y. Murakami, Y. Sasaki, I. Fujiwara, S. Tagashira // *Analytical sciences*. – 2004. – V. 20. – Is. 1. – P. 235–237.
25. Nakai, T. The ion-pair formation between dodecylsulfate and ammine-complexes of copper(II), nickel(II), zinc(II), palladium(II) and platinum(II), and the extraction behavior of the ammine-complexes by using sodium dodecylsulfate / T. Nakai., Y. Murakami., Y. Sasaki., S. Tagashira // *Talanta*. – 2005. – V. 66. – Is. 1. – P. 45–50.
26. Tagashira, S. Surfactant gel extraction of gold(III), palladium(II), platinum(II) and lead(II) as thiourea-complexes / S. Tagashira, S. Kimoto, K. Nozaki, Y. Murakami // *Analytical sciences*. – 2009. – V. 25. – Is. 5. – P. 723–726.
27. Murakami, Y. An X-ray Study of the Surfactant Gel Extraction Method Separation Mechanism and Its Application to Separate Nickel(II) from Copper(II) and as Am-

- mine-Complexes Using the Anionic Surfactant SDS / Y. Murakami, A. Kajii, Y. Sasaki, K. Nozaki, I. Fujiwara, S. Tagashira // Solvent extraction research and development – Japan. – 2010. – V.17. – P. 237–242.
28. Tagashira, S. Surfactant Gel Extraction of Metal Ammine Complexes using SDS and KCl at Room Temperature, and a Small-angle X-ray Diffraction Study of the Surfactant Phase / S. Tagashira, T. Ichimaru, K. Nozaki, Y. Murakami // Solvent extraction research and development – Japan. – 2013. – V.20. – P. 39–52.
29. Murakami, Y. Surfactant gel adsorption of platinum(II), (IV) and palladium(II) as chloro-complexes and kinetic separation of palladium from platinum using EDTA / Y. Murakami, K. Hiraiwa, Y. Sasaki, I. Fujiwara, S. Tagashira // Analytical sciences. – 2007. – V. 23. – Is. 9. – P. 1147–1149.
30. Murakami, Y. The separation of platinum(II), palladium(II) and rhodium(III) by surfactant gel extraction and an abnormal dependence of metal concentrations on the extractability of chloro-complexes into the cationic surfactant phase / Y. Murakami, Y. Dobashi, Y. Sasaki, I. Fujiwara, N. Abe, S. Tagashira // Solvent extraction research and development – Japan. – 2008. – V. 15. – P. 121–126.
31. Dobashi, Y. The separation of platinum(II) and palladium(II) by surfactant gel extraction (part II) / Y. Dobashi, Y. Murakami, I. Fujiwara, N. Abe, S. Tagashira // Solvent extraction research and development – Japan. – 2009 – V. 16. – P. 133–138.
32. Teng, H. Extraction separation of BSA in aqueous two-phase systems of anionic and cationic surfactant mixtures / H. Teng, N. Li, X. Zhu, Y. Chen // Journal of dispersion science and technology. – 2011. – V. 32. – Is. 6. – P. 828–833.
33. Леснов, А.Е. Применение расслаивающихся систем вода – поверхностно-активное вещество – высаливатель для целей экстракции / А.Е. Леснов, А.В. Чепкасова, Е.Ю. Катаева, Н.Н. Мохнаткина, С.А. Денисова, О.С. Кудряшова // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83. – № 8. – С. 1379–1382.
34. Леснов, А.Е. Гель-экстракция поверхностно-активными веществами / А.Е. Леснов, С.А. Денисова // Вестник Пермского университета. Серия Химия. – 2014. – Вып. 1 (13). – С. 79–93.

35. Леснов, А.Е. Гель-экстракция тиоцианатных комплексов металлов в расслаивающихся системах “вода – катамин АБ – хлорид калия” и “вода – оксифос Б – сульфат аммония” / А.Е. Леснов, С.А. Денисова, Е.Ю. Чухланцева, С.А. Заболотных, Н.Н. Останина // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2015. – Т. 23. – № 4. – С. 361–366.
36. Елохов, А.М. Высаливание бис(алкилполиоксиэтилен)фосфата калия солями аммония как основа разработки процессов мицеллярной экстракции / А.М. Елохов, А.Е. Леснов, О.С. Кудряшова // *Журнал общей химии*. – 2015. – Т. 85. – № 11. – С. 1918–1923.
37. Елохов, А.М. Возможность использования систем соль магния – моноалкилполиэтиленгликоль – вода в мицеллярной экстракции / А.М. Елохов, А.Е. Леснов, О.С. Кудряшова // *Журнал неорганической химии*. – 2016. – Т. 61. – № 2. – С. 256–262.
38. Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник / Под. ред. М.Ю. Плетнева. – М.: ООО «Фирма Клавель», 2002. – 715 с.
39. Шенфельд, Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена / Н. Шефельд. – М.: Химия, 1982. – 749 с.
40. Karlström, G.A. New Model for Upper and Lower Critical Solution Temperatures in Poly(ethyleneoxide) Solutions / G.A. Karlström // *Journal of Physical Chemistry*. – 1985. – V. 89. – P. 4962–4964.
41. Goldstein, R.E. On the theory of lower critical solution points in hydrogen bonded mixtures / R.E. Goldstein // *Journal of Physical Chemistry*. – 1984. – V. 80. – P. 5340–5341.
42. Morini, M.A. The interaction of electrolytes with non-ionic surfactant micelles / M.A. Morini, P.V. Messina, P.C. Schulz // *Colloid and Polymer Science*. – 2005. – V. 283. – P. 1206–1218.
43. Bae, Y.C. Cloud-Point Curves of Polymer Solutions from Thermo-optical Measurements / Y.C. Bae, S.M. Lambert, D.S. Soane, J.M. Prausnitz // *Macromolecules*. – 1991. – V. 24. – P. 4403–4407.

44. Saraiva, A. An experimental investigation of cloud-point curves for the poly(ethylene glycol) – water system at varying molecular weight distributions / A. Saraiva, O. Persson, A. Fredenslund // *Fluid Phase Equilibria*. – 1993. – V. 91. – P. 291–311.
45. Mitchell, D.J. Phase Behaviour of Polyoxyethylene Surfactants with Water / D.J. Mitchell, G.J. Tiddy, L. Waring, T. Bostock, M.P. McDonald // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. – 1983. – V. 79. – P. 975–1000.
46. Wartewig, S. Spectroscopic investigations on aqueous solution of poly(oxyethylene)-poly(oxypropylene)-poly(oxyethylene) triblock-copolymers / S. Wartewig, I. Alig, W.D. Hergeth, J. Lange, R. Lochmann, T. Scherzer // *Journal of Molecular Structure*. – 1990. – V. 219. – P. 365–370.
47. Jellanderan, R. Water Structure and Changes in Thermal Stability of the System Poly(ethylene oxide) – Water / R. Jellanderan, D.E. Florin // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. – 1981. – V. 77. – P. 2053–2077.
48. Staples, E.J. Nuclear magnetic resonance technique to distinguish between micelle size changes and secondary aggregation in anionic and nonionic surfactant solutions // E.J. Staples, G.J.T. Tiddy // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. – 1978. – V. 74. – P. 2530–2541.
49. Nilsson, P.G. Structure of Micellar Solutions of Nonionic Surfactants. Nuclear Magnetic Resonance Self-Diffusion and Proton Relaxation Studies of Poly(ethyleneoxide) Alkyl Ethers / P.G. Nilsson, H. Wennerström, B. Lindman // *Journal of Physical Chemistry*. – 1983. – V. 87. – P. 1377–1385.
50. Corti, M. Cloud Point Transition in Nonionic Micellar Solutions / M. Corti, C. Minero, V. Degiorgio // *Journal of Physical Chemistry*. – 1984. – V. 88. – P. 309–311.
51. Nilsson, P.G. Nuclear Magnetic Resonance Self-Diffusion and Proton Relaxation Studies of Nonionic Surfactant Solutions. Aggregate Shape in Isotropic Solutions above the Clouding Temperature / P.G. Nilsson, B. Lindman // *Journal of Physical Chemistry*. – 1984. – V. 88. – P. 4764–4769.

52. Lang, P. Small-Angle X-ray Scattering from Aqueous Solutions of Tetra(oxyethylene)-n-octyl Ether / P. Lang, O. Glatter // *Langmuir*. – 1996. – V. 12. – P. 1193–1198.
53. Hayter, J.B. Attractive interactions in critical scattering from non-ionic micelles / J.B. Hayter, M. Zulauf // *Colloid & Polymer Science*. – 1982. – V. 260. – P. 1023–1028.
54. Bernheim-Groswasser, A. Micellar Growth, Network Formation, and Criticality in Aqueous Solutions of the Nonionic Surfactant C₁₂E₅ / A. Bernheim-Groswasser, E. Wachtel, Y. Talmon // *Langmuir*. – 2000. – V. 16. – P. 4131–4140.
55. Zana R. Effect of temperature on the aggregation behaviour of nonionic surfactants in aqueous solutions / R. Zana, C. Weill // *Journal de Physique Lettres*. – 1985. – V. 46. – P. 953–960.
56. Triol, R. Small-Angle Neutron Scattering from Aqueous Micellar Solutions of a Nonionic Surfactant as a Function of Temperature / R. Triol, L.J. Magid, J.S. Johnson, H.R. Child // *Journal of Physical Chemistry*. – 1982. – V. 86. – P. 3689–3695.
57. Safran, S.A. *Statistical Thermodynamics of Surfaces and Interfaces* / S.A. Safran. – Addison-Wesley: Reading, MA, 1994.
58. Zilman, A. Temperature Dependence of the Thermodynamics and Kinetics of Micellar Solutions / A. Zilman, S.A. Safran, T. Sottmann, R. Strey // *Langmuir*. – 2004. – V. 20. – P. 2199–2207.
59. Zilman, A. Entropic networks in colloidal, polymeric and amphiphilic systems / A. Zilman, T. Tlusty, S.A. Safran // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2003. – V. 15. – P. 57–64.
60. Mukherjee, P. Clouding behaviour in surfactant systems / P. Mukherjee, S.K. Padhan, S. Dash, S. Patel, B.K. Mishra // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2011. – V. 162. – P. 59–79.
61. Desai, M. Temperature and Salt-Induced Micellization of Some Block Copolymers in Aqueous Solution / M. Desai, N.J. Jain, R. Sharma, P. Bahadur // *Journal of Surfactants and Detergents*. – 2000. – V. 3. – P. 193–199.

62. Gu, T. Surfactant structure and its relation to the Krafft point, cloud point and micellization: Some empirical relationships / T. Gu, J. Sjöblom // *Colloids and Surfaces*. – 1992. – V. 64. – P. 39–46.
63. Huibers, P.D.T. Predicting Surfactant Cloud Point from Molecular Structure. / P.D.T. Huibers, D.O. Shah, A.R. Katritzky // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1997. – V. 193. – P. 132–136.
64. Schott, H. A linear relation between the cloud point and the number of oxyethylene units of water-soluble nonionic surfactants valid for the entire range of ethoxylation / H. Schott // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2003. – V. 260. – P. 219–224.
65. Yao, H.-L. Quantitative Structure-Property Relationship on Prediction of Cloud Point of Surfactants / H.-L. Yao, Y.-Ch. Shi, Sh.-L. Yuan // *Journal of Dispersion Science and Technology*. – 2009. – V. 30. – P. 1223–1230.
66. Schott, H. Effect of inorganic additives on solutions of nonionic surfactants – XVI. Limiting cloud points of highly polyoxyethylated surfactants / H. Schott // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2001. – V. 186. – P. 129–136.
67. Inoue, T. Cloud point temperature of polyoxyethylene-type nonionic surfactants and their mixtures / T. Inoue, H. Ohmura, D. Murata // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2003. – V. 258. – P. 374–382.
68. Koshy, L. The effects of various foreign substances on the cloud point of Triton X 100 and Triton X 114 / L. Koshy, A.H. Saiyad, A.K. Rakshit // *Colloid & Polymer Science*. – 1996. – V. 274. – P. 582–587.
69. Akbas, H. Spectrometric studies on the cloud points of Triton X-405 / H. Akbas, C. Batıgöç // *Fluid Phase Equilibria*. – 2009. – V. 279. – P. 115–119.
70. Arai, H. The Relationship between the Cloud Points and the Properties of Micelles of Nonionic Detergents / H. Arai // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1967. – V. 93. – P. 348–351.

71. Shaheen, A. Influence of various series of additives on the clouding behavior of aqueous solutions of triblock copolymers / A. Shaheen, N. Kaur, R.K. Mahajan // *Colloid & Polymer Science*. –2008 –V. 286. –P. 319–325.
72. Конник, Э.И. Высаливание – всаливание газообразных неэлектролитов в водных растворах электролитов / Э.И. Конник // *Успехи химии*. 1977. – Т. 46. – № 6. – С. 1097–1121.
73. Каблуков, И.А. Об упругости пара водно-спиртовых растворов солей / И.А. Каблуков // *Журнал русского физико-химического общества*. – 1891. – Т. 23. – С. 388–391.
74. Коновалов, Д.П. Об упругости паров растворов / Д.П. Коновалов. – Л.: АН СССР, 1928. – 67 с.
75. Hofmeister, F. On the understanding of the effect of salts. Second report. On regularities in the precipitating effect of salts and their relationship to their physiological behavior / F. Hofmeister // *Naunyn-Schmiedebergs Archiv fuer Experimented Pathologie und Pharmakologie*. – 1888. –V. 24. – P. 247-260.
76. Химическая энциклопедия / Гл. ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Советская энциклопедия, 1988. –Т. 1. – 625 с.
77. Соловкин, А.С. Высаливание и количественное описание экстракционных процессов / А.С. Соловкин. – М.: Атомиздат, 1969. –124 с.
78. Schott, H. Salting in of nonionic surfactants by complexation with inorganic salts / H. Schott // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1973. – V. 43. – № 1. – P. 150–155.
79. Schott, H. Comparing the surface chemical properties and the effect of salts on the cloud point of a conventional nonionic surfactant, octoxynol 9 (Triton X-100), and of its oligomer, tyloxapol (Triton WR-1339) / H. Schott // *Journal of colloid and interface science*. – 1998. – V. 205. – № 2. – P. 496–502.
80. Архипов, В.П. Экстракция фенола из водных растворов с помощью оксиэтилированных изонилфенолов АФ-9-9, АФ-9-10 в присутствии хлорида натрия / В.П. Архипов, З.Ш. Идиятуллин // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2016. – Т. 19. – № 5. – С. 8–11.

81. Schott, H. Effect of Inorganic Additives on Solutions of Nonionic Surfactants. VII. Cloud Point Shift Values of Individual Ions / H. Schott, A.E. Royce, S.K. Hant // Journal of Colloid and Interface Science. – 1984. – V. 98. – № 1. – P. 196–201.
82. Шестопалова, Н.Б. Влияние солей натрия на фазовое разделение в системе «(ОП-10) – H₂O» / Н.Б. Шестопалова, Р.К. Чернова // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2014. – Т. 20. – № 2. – С. 322–328.
83. Ягодин, Г.А. Основы жидкостной экстракции / Г.А. Ягодин. – М.: Химия, 1980. – 400 с.
84. Харнед, Г. Физическая химия растворов электролитов / Г. Харнед, Б. Оуэн. – М.: Издательство ИЛ, 1952. – 628 с.
85. Сергеева, В.Ф. Высаливание и всаливание неэлектролитов / В.Ф. Сергеева. // Успехи химии. – 1965. – Т. 34. – № 4. – С. 717–733.
86. Нифантьева, Т.И. Двухфазные водные системы на основе полиэтиленгликоля и неорганических солей / Т.И. Нифантьева, В. Матоушова, З. Адамцова, В.М. Шкинев // Высокомолекулярные соединения. – 1989. – Т. (A) 31. – № 10. – С. 2131–2135.
87. Самойлов, О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов / О.Я. Самойлов. – М.: Издательство АН СССР, 1957. – 179 с.
88. Schott, H. Effect of inorganic additives on solutions of nonionic surfactants II / H. Schott, S.K. Han // Journal of pharmaceutical sciences. – 1975. – V. 64. – № 4. – P. 658–664.
89. Schott, H. Effect of inorganic additives on solutions of nonionic surfactants VI: further cloud point relations / H. Schott, A.E. Royce // Journal of pharmaceutical sciences. – 1984. – V. 73. – № 6. – P. 793–799.
90. Delduca, P.G. Tetraphenylborate salts of alkali and alkaline earth metal complex cations / P.G. Delduca, A.M.Y. Jaber, G.J. Moody, J.D.R. Thomas // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1978. – V. 40. – № 2. – P. 187–193.
91. Чернова, Р.К. Некоторые аспекты влияния электролитов на фазовое разделение и «cloud point» экстракцию азорубина в системе (ОП-10) – H₂O / Р.К. Чер-

- нова, Н.Б. Шестопалова, Л.М. Козлова // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. – 2012. – Т. 12. – № 4. – С. 11–16.
92. Schott, H. Effect of inorganic additives on solutions of nonionic surfactants: X. micellar properties / H. Schott // Journal of colloid and interface science. – 1995. – V. 173. – №. 2. – P. 265–277.
93. Collins, K.D. The Hofmeister effect and the behaviour of water at interfaces / K.D. Collins, M.W. Washabaugh // Quarterly reviews of biophysics. – 1985. – V. 18. – № 4. – P. 323–422.
94. Schott, H. Effect of inorganic additives on solutions of nonionic surfactants. XIV. Effect of Chaotropic Anions on the Cloud Point of Octoxynol 9 (Triton X-100) / H. Schott // Journal of Colloid and Interface Science. – 1997. – V. 189. – № 1. – P. 117–122.
95. Schick, M.J. Surface films of nonionic detergents – I. Surface tension study. / M.J. Schick // Journal of Colloid Science. – 1962. – V. 17. – № 9. – P. 801–813.
96. Schott, H. Lyotropic numbers of anions from cloud point changes of nonionic surfactants / H. Schott // Colloids and Surfaces. – 1984. – V. 11. – № 1-2. – P. 51–54.
97. Komaromy-Hiller, G. Changes in polarity and aggregation number upon clouding of a nonionic detergent: effect of ionic surfactants and sodium chloride / G. Komaromy-Hiller, N. Calkins, R. von Wandruszka // Langmuir. – 1996. – V. 12. – № 4. – P. 916–920.
98. Deguchi, K. The effects of inorganic salts and urea on the micellar structure of nonionic surfactant / K. Deguchi, K. Meguro // Journal of Colloid and Interface Science. – 1975. – V. 50. – № 2. – P. 223–227.
99. Koshy, L. The effects of various foreign substances on the cloud point of Triton X 100 and Triton X 114 / L. Koshy, A.H. Saiyad, A.K. Rakshit // Colloid and Polymer Science. – 1996. – V. 274. – № 6. – P. 582–587.
100. Mahajan, R.K. Organic additives and electrolytes as cloud point modifiers in octylphenol ethoxylate solutions / R.K. Mahajan, K.K. Vohra, N. Kaur, V.K. Aswal // Journal of Surfactants and Detergents. – 2008. – V. 11. – № 3. – P. 243–250.

101. Schott, H. Effect of Inorganic Additives on Solutions of Nonionic Surfactants XV. Effect of Transition Metal Salts on the Cloud Point of Octoxynol 9 (Triton X-100) / H. Schott // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1997. – V. 192. – P. 458–462.
102. Rocha, S.A.N. Effect of Additives on the Cloud Point of the Octylphenol Ethoxylate (30EO) Nonionic Surfactant / S.A.N. Rocha, C.R. Costa, J.J. Celino, L.S. Teixeira // *Journal of Surfactants and Detergents*. – 2013. – V. 16. – № 3. – P. 299–303.
103. Shinoda, K. The effect of added salts in water on the hydrophile-lipophile balance of nonionic surfactants: the effect of added salts on the phase inversion temperature of emulsions / K. Shinoda, H. Takeda // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1970. – V. 32. – № 4. – P. 642–646.
104. Batıgöç, Ç. Spectrophotometric determination of cloud point of Brij 35 nonionic surfactant / Ç. Batıgöç, H. Akbaş // *Fluid Phase Equilibria*. – 2011. – V. 303. – № 1. – P. 91–95.
105. Corti, M. Effect of electrolytes and hydrocarbons on the cloud point transition of $C_{12}E_8$ solutions / M. Corti, C. Minero, L. Cantù, V. Degiorgio, R. Piazza // *Surfactants in Solution*. – Springer US, 1986. – P. 233–242.
106. Sharma, K.S. Study of the cloud point of $C_{12}E_n$ nonionic surfactants: effect of additives / K.S. Sharma, S.R. Patil, A.K. Rakshit // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2003. – V. 219. – № 1. – P. 67–74.
107. Weckström, K. Lower consolute boundaries of a poly (oxyethylene) surfactant in aqueous solutions of monovalent salts. / K. Weckström, M. Zulauf // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. – 1985. – V. 81. – №. 12. – P. 2947–2958.
108. Chai, J.L., Effects of various additives on the cloud point of dodecyl polyoxyethylene polyoxypropylene ether / J.L. Chai, J.H. Mu // *Colloid Journal*. – 2002. – V. 64. – № 5. – P. 550–555.

109. Xiuli, L. Effect of additives on the cloud points of two tri-block copolymers in aqueous solution / L. Xiuli, X. Jian, H. Wanguo, S. Dejun // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2004. – V. 237. – № 1. – P. 1–6.
110. Bahadur, P. Effect of inorganic salts on the micellar behaviour of ethylene oxide-propylene oxide block copolymers in aqueous solution / P. Bahadur, K. Pandya, M. Almgren, P. Li, P. Stilbs // *Colloid and Polymer Science*. – 1993. – V. 271. – № 7. – P. 657–667.
111. Sharma, R. Effect of different additives on the cloud point of a polyethylene oxide-polypropylene oxide-polyethylene oxide block copolymer in aqueous solution / R. Sharma, P. Bahadur // *Journal of Surfactants and Detergents*. – 2002. – V. 5. – № 3. – P. 263–268.
112. Shaheen, A. Influence of various series of additives on the clouding behavior of aqueous solutions of triblock copolymers / A. Shaheen, N. Kaur, R.K. Mahajan // *Colloid and Polymer Science*. – 2008. – V. 286. – № 3. – P. 319–325.
113. Patel, K. Micellization and clouding behavior of EO–PO block copolymer in aqueous salt solutions. / K. Patel, B. Bharatiya, Y. Kadam, P. Bahadur // *Journal of surfactants and detergents* – 2010. – V. 13. – № 1. – P. 89–95.
114. Ataman, M. Properties of aqueous salt solutions of poly (ethylene oxide). Cloud points, θ -temperatures / M. Ataman // *Colloid and polymer science*. – 1987. – V. 265. – № 1. – P. 19–25.
115. Ataman, M. Properties of aqueous salt solutions of poly(ethylene oxide). / M. Ataman, E.A. Boucher // *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. – 1982. – V. 20. – № 9. – P. 1585–1592.
116. Абрамзон, А.А. Поверхностно-активные вещества. Справочник / А.А. Абрамзон, В.В. Бочаров, Г.М. Гаев. – Л.: Химия, 1979. – 376 с.
117. Черкасов Д.Г. Топология фазовых диаграмм трех- и четырехкомпонентных конденсированных систем с всаливанием-высаливанием: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.04 / Черкасов Дмитрий Геннадьевич. – Саратов, 2013. – 413 с.
118. Аносов, В.Я. Основы физико-химического анализа / В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков. – М.: Наука, 1976. – 504 с.

119. Мерцлин, Р.В. Приложение метода сечений к определению состава твердых фаз, слагающих равновесия в трехкомпонентных системах / Р.В. Мерцлин // Ученые записки Пермского университета. – 1939. – Т. 3. – вып. 4. – С. 37.
120. Никурашина, Н.И. Метод сечений. Приложение к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем / Н.И. Никурашина, Р.В. Мерцлин. – Саратов: Саратовск. ун-т, 1969. – 122 с.
121. Мерцлин, Р.В. О методах нахождения коннод для равновесий с жидкими фазами / Р.В. Мерцлин // Изв. биолог. НИИ при Пермск. ун-те. – 1937. – Т. 11. – вып. 1-2. – С. 1–14.
122. Мерцлин, Р.В. Приложение метода сечений к определению равновесий в трехкомпонентных системах с твердыми фазами / Р.В. Мерцлин, И.Л. Крупаткин // Журнал общей химии. – 1940. – Т. 22. – Вып. 10. – С. 1999–2004.
123. Шварценбах, Г. Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
124. Немодрук, А.А. Аналитическая химия бора / А.А. Немодрук, З.К. Каралова – М.: Наука, 1964. – 285 с.
125. Ильин, К.К. Топология фазовых диаграмм трех- и четырехкомпонентных систем с равновесиями конденсированных фаз: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.04 / Ильин Константин Кузьмич. – Саратов, 2000. – 383 с.
126. Черкасов, Д.Г. Равновесия конденсированных фаз и критические явления в трех- и четырехкомпонентных системах: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Черкасов Дмитрий Геннадьевич. – Саратов, 1999. – 299 с.
127. Смотров, М.П. Топологическая трансформация фазовых диаграмм тройных систем соль – бинарный растворитель с всаливанием-высаливанием: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Смотров Максим Павлович. – Саратов, 2012. – 216 с.
128. Чепурина, З.В. Влияние солей на фазовое поведение тройных жидкостных систем с замкнутой областью расслоения: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Чепурина Зинаида Валерьевна. – Саратов, 2015. – 342 с.

129. Курнаков, Н.С. Введение в физико-химический анализ / Н.С. Курнаков. – М.-Л.: АН СССР, 1940. – 564 с.
130. Валяшко, В.М. Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем / В.М. Валяшко. – М.: Наука, 1990. – 270 с.
131. Киргинцев, А.Н. Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник / А.Н. Киргинцев, Л.Н. Трушникова, В.Г. Лаврентьева. – Л.: Химия, 1972. – 248 с.
132. Коган, В.Б. Справочник по растворимости. В 6 т. / В.Б. Коган, В.М. Фридман, В.В. Кафаров. – М.-Л.: АН СССР.
133. Елохов, А.М. Фазовые равновесия и экстракция бора в системах хлорид магния – синтанол – вода при 75°C / А.М. Елохов, О.С. Кудряшова, А.Е. Леснов // Вестник Пермского университета. Серия Химия. – 2014. – Вып. 2 (14). – С. 124–130.
134. Ильин, К.К. Обобщенная схема топологической трансформации фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем соль – бинарный растворитель с высаливанием / К.К. Ильин // Известия Саратовского университета. Сер. Химия. Биология. Экология. – 2009. – Т. 9. – Вып. 1. – С. 3–7.
135. Черкасов, Д.Г. Топология фазовых диаграмм тройных конденсированных систем соль – бинарный растворитель с всаливанием–высаливанием / Д.Г. Черкасов, К.К. Ильин // X Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу: сборник трудов в 2 томах. – Том 1. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013. – С. 58–62.
136. Long, F.A. Activity Coefficients of Nonelectrolyte Solutes in Aqueous Salt Solutions / F.A. Long, F.W. McDevit // Chemical Reviews. – 1952. – V. 51. – № 1. – P. 119–169.
137. Самойлов, О.Я. К теории высаливания из водных растворов. I. Общие вопросы / О.Я. Самойлов // Журнал структурной химии. – 1966. – Т. 7. – № 1. – С. 15–23.

138. Виноградов, Е.Е. Влияние взаимной ориентации молекул воды и неэлектролита на высаливание из водных растворов / Е.Е. Виноградов, В.И. Яшкичев // Журнал структурной химии. – 1966. – Т. 7. – № 1. – С. 103–105.
139. Носова, Т.А. Зависимость обезвоживания и оводнения от гидратации высаливаемого иона / Т.А. Носова, О.Я. Самойлов // Журнал структурной химии. – 1964. – Т. 5. – № 3. – С. 365–370.
140. Самойлов, О.Я. Высаливание и обмен ближайших к ионам молекул воды в водных растворах / О.Я. Самойлов, В.И. Тихомиров // Радиохимия. – 1960. – Т. 2. – № 2. – С. 183–191.
141. Елохов, А.М. Влияние природы аниона высаливателя на расслаивание в системах соль калия – бис(алкилполиокси-этилен)фосфат калия – вода / А.М. Елохов, А.Е. Леснов, О.С. Кудряшова // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90. – № 10. – С. 1491–1496.
142. Marcus, Y. Thermodynamics of solvation of ions. Part 5 – Gibbs free energy of hydration at 298.15 K / Y. Marcus // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1991. – V. 87. – №. 18. – P. 2995–2999.
143. Кудряшова, О.С. Фазовые равновесия в системах вода – оксифос Б – соли алюминия / О.С. Кудряшова, А.Е. Леснов, С.А. Денисова, В.В. Некрасова, Н.Н. Останина // Вестник Пермского университета. Серия: Химия. – 2012. – № 3 (7). – С. 108–111.
144. Davies, J.T. Interfacial Phenomena / J.T. Davies, R.K. Rideal. – New York, London: Academic Press, 1961. – 461 p.
145. Позин, М.Е. Технология минеральных солей / М.Е. Позин. – Л.: Госхимиздат, 1961. – 1008 с.
146. Виноградов, Е.Е. Экстракция борной кислоты органическими растворителями / Е.Е. Виноградов, Л.А. Азарова // Журнал неорганической химии. – 1967. – Т. 13. – № 6. – С. 1624–1627.
147. Танашева, М.Р. Фазовое равновесие в системах H_3BO_3 – вода – спирты / М.Р. Танашева, Б.А. Беремжанов, И.И. Цыганкова, М.С. Казымбетова // Журнал неорганической химии. – 1987. – Т. 32. – № 5. – С. 992–995.

148. Курсина, М.М. Распределение борной кислоты в системе полиэтиленгликоль-1500 – Na_2CO_3 – H_2O при 25°C / М.М. Курсина, Е.М. Шварц // Известия АН Латв. ССР. Сер. химическая. – 1988. – № 5. – С. 547–551.
149. Курсина, М.М. Взаимная растворимость и фазовые равновесия в системе MgSO_4 – полиэтиленгликоль-1000 – H_2O при 25°C и распределение борной кислоты в области расслоения / М.М. Курсина, Е.М. Шварц // Известия АН Латв. ССР. Сер. химическая. – 1988. – № 6. – С. 654–658.
150. Курсина, М.М. Растворимость и фазовые равновесия в системе FeSO_4 – полиэтиленгликоль-1500 – H_2O и FeSO_4 – H_3BO_3 – полиэтиленгликоль-1500 – H_2O при 25°C / М.М. Курсина, Е.М. Шварц // Известия АН Латв. ССР. Сер. химическая. – 1990. – № 2. – С. 181–185.
151. Елохов, А.М. Возможность использования поверхностно-активных веществ для экстракции борной кислоты / А.М. Елохов, О.С. Кудряшова, А.Е. Леснов // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 60. – № 5. – С. 698–700.
152. Денисова, С.А. Применение расслаивающейся системы вода – оксифос Б – сульфат магния для экстракции органических красителей и их комплексов с ионами металлов / С.А. Денисова, А.Е. Леснов, О.С. Кудряшова, В.В. Некрасова, Н.Н. Останина, К.А. Бортник // Вестник Пермского университета. Серия: Химия. – 2015. – № 1 (17). – С. 23–29.
153. Елохов, А.М. Фазовые равновесия в системах вода – хлорид магния – ПАВ. / А.М. Елохов, О.С. Кудряшова // Современные проблемы науки и образования. – №5. – 2012. – URL: [https://www.science-education.ru /ru/article/view?id=7278](https://www.science-education.ru/ru/article/view?id=7278) (Дата обращения: 15.07.2017).
154. Виноградов, Е.Е. Исследование экстракционных равновесий в системах H_3BO_3 – H_2SO_4 – H_2O – $i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ и H_3BO_3 – H_2SO_4 – MgSO_4 – H_2O – $i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ при 25°C / Е.Е. Виноградов, Л.А. Азарова // Журнал неорганической химии. – 1978. – Т. 23. – № 11. – С. 3127–3133.
155. Виноградов, Е.Е. Экстракция борной кислоты изоамиловым спиртом из магнийсодержащих водных растворов / Е.Е. Виноградов // Журнал неорганической химии. – 1967. – Т. 12. – № 7. – С. 1930–1936.

156. Боровик Г.Р. Экстракция бора из хлормagneйевых растворов спиртами / Г.Р. Боровик // Изв. СО АН СССР. Сер. химическая. – 1966. – № 3. – Вып. 1. – С. 142–143.
157. Виноградов, Е.Е. О влиянии состава водного раствора на диссоциацию борной кислоты / Е.Е. Виноградов, С.Н. Зайцева, О.Я. Самойлов, В.И. Яшкичев // Журнал физической химии. – 1966. – Т.40. – № 10. – С. 2519–2521.
158. Денисова, С.А. Экстракция тиоцианатных комплексов металлов в расслаивающейся системе вода – калий бис(алкилполиоксиэтилен)фосфат – сульфат аммония / С.А. Денисова, А.Е. Леснов, О.С. Кудряшова, Н.Н. Останина // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 60. – № 8. – С. 1124–1128.
159. Денисова, С.А. Экстракционные возможности расслаивающейся системы вода – оксифос Б – сульфат натрия / С.А. Денисова, Н.Н. Останина, А.Е. Леснов, О.С. Кудряшова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2013. – Т. 21. – № 5. – С. 475–478.
160. Кудряшова, О.С. Фазовые равновесия в системах вода – сульфаты щелочных металлов или аммония – оксифос Б / О.С. Кудряшова, Н.Н. Мохнаткина, А.Е. Леснов, С.А. Денисова // Журнал неорганической химии. – 2010. – Т. 55. № 10. – С. 1712–1714.
161. Кудряшова, О.С. Фазовые равновесия в системах вода – оксифос Б – неорганический высаливатель / О.С. Кудряшова, Н.Н. Останина, А.Е. Леснов, С.А. Денисова // Вестник Пермского университета. Серия: Химия. – 2013. – № 2 (10). – С. 9–15.
162. Леснов А.Е. Фазовые и экстракционные равновесия в системах вода – алкилсульфаты или алкилсульфонат – неорганический высаливатель / А.Е. Леснов, О.С. Кудряшова, С.А. Денисова // Вестник Пермского университета. Серия: Химия. – 2011. – № 1. – С. 71–75.
163. Головкина, А.В. Фазовые и экстракционные равновесия в системе вода – синтаמיד-5 – сульфат аммония и вода – синтаמיד-5к – сульфат аммония / А.В. Головкина, О.С. Кудряшова, А.Е. Леснов, С.А. Денисова // Журнал физической химии. – 2013. – Т. 87. – № 9. – С. 1518–1521.

164. Кудряшова О.С. Фазовые равновесия в системах вода – сульфат щелочного металла или аммония – синтанол / О.С. Кудряшова, С.А. Денисова, М.А. Попова, А.Е. Леснов // Журнал неорганической химии. – 2013. – Т. 58. – № 2. – С. 286–289.
165. Гусев, С.В. Влияние температуры и концентрации неорганической соли на фазовое состояние водных систем с ПАВ оксифос Б / С.В. Гусев // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6.; URL: <https://www.science-education.ru/ru/article/view?id=7988> (дата обращения: 21.07.2017)

ПРИЛОЖЕНИЕ А
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО РАСТВОРИМОСТИ
В СИСТЕМАХ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ СОЛЬ – ПАВ – ВОДА

А.1. Растворимость в системе KBr – синтанол ДС-10 – H₂O

Таблица А.1.1.

Политермическое исследование растворимости в системе
KBr – синтанол ДС-10 – H₂O

H ₂ O, мас. %	T _п , °C	H ₂ O, мас. %	T _п , °C
KBr : синтанол ДС-10 = 93,75 : 6,25		KBr : синтанол ДС-10 = 75 : 25	
2,0	85,0	2,3	83,0
4,1	80,0	4,5	80,0
8,1	77,0	9,3	76,0
16,2	70,0	18,2	71,0
24,1	66,0	27,2	67,0
32,1	59,5	36,0	61,0
40,0	52,0	45,0	53,5
KBr, мас. %	T _п , °C	KBr, мас. %	T _п , °C
синтанол ДС-10: H ₂ O = 40 : 60		синтанол ДС-10: H ₂ O = 20 : 80	
5,0	86,0	2,5	
10,2	79,0	5,5	79,0
20,3	67,0	10,2	74,5
23,4	61,0	19,8	66,0
30,1	52,0	30,0	58,0
		35,3	51,0

Таблица А.1.2.

Зависимость показателя преломления от состава смесей-навесок
в системе KBr – синтанол ДС-10 – H₂O

KBr, мас. %	25°C		35°C		43°C	
	n _D ²⁵ (в.ф.)	Фазовое состояние	n _D ³⁵ (в.ф.)	Фазовое состояние	n _D ⁴³ (в.ф.)	Фазовое состояние
синтанол ДС-10 : H ₂ O = 5,0 : 95,0						
14,9	1,357	L	1,3560	L	1,3545	L
20,2	1,3630	L	1,3630	L	1,3620	L
24,9	1,3705	L	1,3695	L	1,3690	L
30,3	1,3780	L	1,3785	L	1,3770	L
35,0	1,3875	L	1,3850	L	1,3840	L
39,7	1,3920	LS	1,3940	L	1,3925	L
44,8	1,3920	LS	1,3960	L+S	1,3965	L+S
49,6	1,3920	LS	1,3960	L+S	1,3965	L+S
синтанол ДС-10 : H ₂ O = 10,0 : 90,0						
15,0	1,3640	L	1,3620	L	1,3610	L
19,8	1,3700	L	1,3685	L	1,3675	L
25,1	1,3780	L	1,375	L	1,3745	L
30,2	1,3845	L	1,3830	L	1,3830	L
34,8	1,3920	L	1,3885	L	1,3910	L

<i>KBr</i> , мас. %	25°C		35°C		43°C	
	n_D^{25} (в.ф.)	Фазовое состояние	n_D^{35} (в.ф.)	Фазовое состояние	n_D^{43} (в.ф.)	Фазовое состояние
39,7	1,3960	LS	1,3945	L	1,3955	L
44,8	1,3960	LS	1,3980	L+S	1,3995	L+S
49,8	1,3960	LS	1,3980	L+S	1,3995	L+S
синтанол ДС-10 : H ₂ O = 20,0 : 80,0						
10,2	1,37	L	1,3680	L	1,3670	L
15,3	1,375	L	1,3750	L	1,3735	L
19,8	1,382	L	1,3810	L	1,3800	L
24,9	1,388	L	1,3875	L	1,3870	L
30,0	1,396	L	1,3945	L	1,3940	L
27,5	1,392	L	1,3915	L	1,3910	L
35,3	1,4035	LS	1,4015	L	1,4010	L
39,4	1,4035	LS	1,4035	L+S	1,4040	L+S
49,5	1,4035	LS	1,4035	L+S	1,4040	L+S
синтанол ДС-10 : H ₂ O = 40,0 : 60,0						
10,2	1,3995	L	1,3985	L	1,3955	L
14,9	1,401	L	1,4015	L	1,4020	L
20,3	1,4075	L	1,4055	L	1,4065	L
23,4	1,413	L	1,4115	L	1,4105	L
30,1	1,4155	L+S	1,4170	L+S	1,4180	L+S
32,6	1,4155	L+S	1,4170	L+S	1,4180	L+S
35,1	1,4155	L+S	1,4170	L+S	1,4180	L+S
39,5	1,4155	L+S	1,4170	L+S	1,4180	L+S
49,7	1,4155	L+S	1,4170	L+S	1,4180	L+S

Продолжение таблицы А.1.2.

<i>KBr</i> , мас. %	60°C		70°C		75°C	
	n_D^{60} (в.ф.)	Фазовое состояние	n_D^{70} (в.ф.)	Фазовое состояние	n_D^{75} (в.ф.)	Фазовое состояние
синтанол ДС-10 : H ₂ O = 5,0 : 95,0						
20,2	-	L	1,3560	L ₁ +L ₂	1,3470	L ₁ +L ₂
24,9	-	L	1,3640	L ₁ +L ₂	1,3550	L ₁ +L ₂
30,3	1,3755	L ₁ +L ₂	1,3720	L ₁ +L ₂	1,3640	L ₁ +L ₂
35,0	1,3850	L ₁ +L ₂	1,3800	L ₁ +L ₂	1,3720	L ₁ +L ₂
39,7	1,3940	L ₁ +L ₂	1,3900	L ₁ +L ₂	1,3800	L ₁ +L ₂
44,8	1,3950	L ₁ +L ₂ +S	1,3970	L ₁ +L ₂ +S	1,3905	L ₁ +L ₂
49,6	1,3950	L ₁ +L ₂ +S	1,3970	L ₁ +L ₂ +S	1,3970	L ₁ +L ₂ +S
синтанол ДС-10 : H ₂ O = 10,0 : 90,0						
19,8	-	L	-	L	-	L
25,1	-	L ₁ +L ₂	1,3610	L ₁ +L ₂	1,3530	L ₁ +L ₂
30,2	1,3770	L ₁ +L ₂	1,3690	L ₁ +L ₂	1,3610	L ₁ +L ₂
34,8	1,3840	L ₁ +L ₂	1,3700	L ₁ +L ₂	1,3680	L ₁ +L ₂

<i>KBr</i> , мас. %	60°C		70°C		75°C	
	n_D^{60} (в.ф.)	Фазовое состояние	n_D^{70} (в.ф.)	Фазовое состояние	n_D^{75} (в.ф.)	Фазовое состояние
39,7	1,3910	L ₁ +L ₂	1,3870	L ₁ +L ₂	1,3775	L ₁ +L ₂
44,8	1,3950	L ₁ +L ₂ +S	1,3970	L ₁ +L ₂ +S	1,3865	L ₁ +L ₂
49,8	1,3950	L ₁ +L ₂ +S	1,3970	L ₁ +L ₂ +S	1,3970	L ₁ +L ₂ +S
синтанол ДС-10 : H ₂ O = 20,0 : 80,0						
15,3	-	L	-	L	1,3515	L ₁ +L ₂
19,8	-	L	1,3615	L ₁ +L ₂	1,3605	L ₁ +L ₂
24,9	-	L	1,3680	L ₁ +L ₂	1,3680	L ₁ +L ₂
27,5	-	L	1,3730	L ₁ +L ₂	1,3720	L ₁ +L ₂
30,0	1,381	L ₁ +L ₂	1,3760	L ₁ +L ₂	1,3755	L ₁ +L ₂
35,3	1,3895	L ₁ +L ₂	1,3850	L ₁ +L ₂	1,3840	L ₁ +L ₂
39,4	1,395	L ₁ +L ₂ +S	1,3970	L ₁ +L ₂ +S	1,3950	L ₁ +L ₂
49,5	1,395	L ₁ +L ₂ +S	1,3970	L ₁ +L ₂ +S	1,3970	L ₁ +L ₂ +S
синтанол ДС-10 : H ₂ O = 40,0 : 60,0						
14,9	-	L	-	L	-	L
20,3	-	L	1,3750	L ₁ +L ₂	1,3715	L ₁ +L ₂
23,4	-	L	1,3800	L ₁ +L ₂	1,3795	L ₁ +L ₂
30,1	-	L	1,3915	L ₁ +L ₂	1,3920	L ₁ +L ₂
32,6	-	L	1,3960	L ₁ +L ₂	1,3970	L ₁ +L ₂ +S
35,1	-	L	1,3970	L ₁ +L ₂ +S	1,3970	L ₁ +L ₂ +S
39,5	1,3950	L ₁ +L ₂ +S	1,3970	L ₁ +L ₂ +S	1,3970	L ₁ +L ₂ +S
49,7	1,3950	L ₁ +L ₂ +S	1,3970	L ₁ +L ₂ +S	1,3970	L ₁ +L ₂ +S

А.2. Растворимость в системе KBr – оксифос Б – H₂O

Таблица А.2.1.

Политермическое исследование растворимости в системе
KBr – оксифос Б – H₂O

H ₂ O, мас. %	T _п , °C	H ₂ O, мас. %	T _п , °C	H ₂ O, мас. %	T _п , °C
KBr : оксифос Б = 93,75 : 6,25		KBr : оксифос Б = 75 : 25		KBr : оксифос Б = 50 : 50	
1,0	90,0	2,5	> 95,0	5,0	>95,0
3,0	71,0	5,9	78,0	9,9	87,0
4,8	65,5	10,8	68,0	20,1	72,0
10,9	57,5	19,4	62,0	29,4	66,0
19,5	53,0	29,3	57,0	38,5	61,0
29,6	50,0	39,5	50,0	49,9	57,0
39,3	43,0	45,2	45,0	54,9	56,0
46,0	37,5	50,0	41,0	65,0	53,0
KBr, мас. %		KBr, мас. %			
T _{CP} , °C		T _{CP} , °C			
оксифос Б : H ₂ O = 20,5 : 79,5		оксифос Б : H ₂ O = 41,5 : 58,5			
5,0	86,0	7,5	92,0		
10,2	74,0	10,0	84,0		
15,1	65,0	15,1	74,0		
20,0	61,0	20,0	66,0		
25,0	56,0	25,0	59,0		
30,0	51,0	30,0	51,0		
35,0	43,0	40,0	51,0		
40,0	39,0				

Таблица А.2.2.

Зависимость показателя преломления от состава смесей-навесок
в системе KBr – оксифос Б – H₂O

KBr, мас. %	25°C		33°C	
	n _D ²⁵ (в.ф.)	Фазовое состояние	n _D ³³ (в.ф.)	Фазовое состояние
оксифос Б : H ₂ O = 4,5 : 95,5				
10,3	1,3515	L	1,3505	L
20,0	1,3645	L	1,3635	L
25,0	1,3710	L	1,3700	L
30,1	1,3785	L	1,3775	L
34,9	1,3870	L	1,3855	L
40,2	1,3940	L+S	1,3945	L
44,7	1,3940	L+S	1,3945	L+S
49,7	1,3940	L+S	1,3945	L+S
54,9	1,3940	L+S	1,3945	L+S

<i>KBr</i> , мас. %	25°C		33°C	
	n_D^{25} (в.ф.)	Фазовое состояние	n_D^{33} (в.ф.)	Фазовое состояние
оксифос Б : H ₂ O = 8,8 : 91,2				
9,9	1,3560	L	1,3550	L
19,9	1,3700	L	1,3680	L
24,9	1,3765	L	1,3750	L
29,7	1,3840	L	1,3820	L
35,0	1,3915	L	1,3905	L
39,8	1,3960	L+S	1,3975	L
44,7	1,3960	L+S	1,3985	L+S
50,6	1,3960	L+S	1,3985	L+S
55,0	1,3960	L+S	1,3985	L+S
оксифос Б : H ₂ O = 19,0 : 81,0				
10,2	1,3690	L	1,3675	L
20,3	1,3810	L	1,3800	L
24,7	1,3875	L	1,3860	L
30,5	1,3950	L	1,3940	L
35,3	1,4015	L+S	1,4010	L
41,7	1,4015	L+S	1,4035	L+S
44,9	1,4015	L+S	1,4035	L+S
50,0	1,4015	L+S	1,4035	L+S
54,7	1,4015	L+S	1,4035	L+S
оксифос Б : H ₂ O = 39,8 : 60,2				
15,4	1,3990	L	1,3980	L
19,5	1,4040	L	1,4015	L
24,8	1,4100	L	1,4085	L
29,7	1,4130	L+S	1,4140	L+S
36,7	1,4130	L+S	1,4140	L+S
32,6	1,4130	L+S	1,4140	L+S
39,6	1,4130	L+S	1,4140	L+S
45,1	1,4130	L+S	1,4140	L+S
49,3	1,4130	L+S	1,4140	L+S

Продолжение таблицы А.2.2.

<i>KBr</i> , мас. %	60°C		70°C	
	n_D^{60} (в.ф.)	Фазовое состояние	n_D^{70} (в.ф.)	Фазовое состояние
оксифос Б : H ₂ O = 4,5 : 95,5				
10,3	-	L	-	L
20,0	1,3575	L ₁ +L ₂	1,3565	L ₁ +L ₂
25,0	1,3640	L ₁ +L ₂	1,3640	L ₁ +L ₂
30,1	1,3730	L ₁ +L ₂	1,3710	L ₁ +L ₂
34,9	1,3825	L ₁ +L ₂	1,3820	L ₁ +L ₂

<i>KBr</i> , мас. %	60°C		70°C	
	n_D^{60} (в.ф.)	Фазовое состояние	n_D^{70} (в.ф.)	Фазовое состояние
40,2	1,3895	L ₁ +L ₂	1,3890	L ₁ +L ₂
44,7	1,3970	L ₁ +L ₂ +S	1,3980	L ₁ +L ₂ +S
49,7	1,3970	L ₁ +L ₂ +S	1,3980	L ₁ +L ₂ +S
54,9	1,3970	L ₁ +L ₂ +S	1,3980	L ₁ +L ₂ +S
оксифос Б : H ₂ O = 8,8 : 91,2				
9,9	-	L	-	L
19,9	-	L	-	L
24,9	1,3670	L ₁ +L ₂	1,3650	L ₁ +L ₂
29,7	1,3760	L ₁ +L ₂	1,3750	L ₁ +L ₂
35,0	1,3860	L ₁ +L ₂	1,3835	L ₁ +L ₂
39,8	1,3940	L ₁ +L ₂	1,3940	L ₁ +L ₂
44,7	1,3970	L ₁ +L ₂ +S	1,3980	L ₁ +L ₂ +S
50,6	1,3970	L ₁ +L ₂ +S	1,3980	L ₁ +L ₂ +S
55,0	1,3970	L ₁ +L ₂ +S	1,3980	L ₁ +L ₂ +S
оксифос Б : H ₂ O = 19,0 : 81,0				
10,2	-	L	-	L
20,3	-	L	1,3680	L ₁ +L ₂
24,7	1,3715	L ₁ +L ₂	1,3760	L ₁ +L ₂
30,5	1,3805	L ₁ +L ₂	1,3845	L ₁ +L ₂
35,3	1,3900	L ₁ +L ₂	1,3910	L ₁ +L ₂
41,7	1,3970	L ₁ +L ₂ +S	1,3980	L ₁ +L ₂ +S
44,9	1,3970	L ₁ +L ₂ +S	1,3980	L ₁ +L ₂ +S
50,0	1,3970	L ₁ +L ₂ +S	1,3980	L ₁ +L ₂ +S
54,7	1,3970	L ₁ +L ₂ +S	1,3980	L ₁ +L ₂ +S
оксифос Б : H ₂ O = 39,8 : 60,2				
19,5	-	L	-	L
24,8	-	L	1,3835	L ₁ +L ₂
29,7	1,3940	L ₁ +L ₂	1,3925	L ₁ +L ₂
36,7	1,3970	L ₁ +L ₂ +S	1,3980	L ₁ +L ₂ +S
32,6	1,3970	L ₁ +L ₂ +S	1,3980	L ₁ +L ₂ +S
39,6	1,3970	L ₁ +L ₂ +S	1,3980	L ₁ +L ₂ +S
45,1	1,3970	L ₁ +L ₂ +S	1,3980	L ₁ +L ₂ +S

А.3. Растворимость в системе $MgCl_2$ – синтанол ДС-10 – H_2O

Таблица А.3.1.

Политермическое исследование растворимости в системе
 $MgCl_2$ – синтанол ДС-10 – H_2O

H_2O , мас. %	$T_{пв}$, °С	H_2O , мас. %	$T_{пв}$, °С
MgCl ₂ : синтанол ДС-10 = 50 : 50		MgCl ₂ : синтанол ДС-10 = 75 : 25	
75,0	63,0	97,0	79,0
80,5	65,0	96,0	74,0
84,5	67,0	91,5	66,0
89,0	69,0	84,0	62,0
97,0	74,0	75,5	62,0
99,0	78,0	68,5	69,0
		65,0	75,0
Синтанол ДС-10, мас. %	$T_{пв}$, °С	Синтанол ДС-10, мас. %	$T_{пв}$, °С
H ₂ O = 80,0 мас. %		H ₂ O = 65,0 мас. %	
0,5	72,5	4,3	82,0
2,3	64,0	7,0	68,0
4,5	62,0	14,0	65,0
7,5	63,0	21,0	66,0
12,5	67,0	28,0	71,0
15,3	72,0	31,0	74,0

Таблица А.3.2.

Зависимость показателя преломления от состава смесей-навесок
в системе $MgCl_2$ – синтанол ДС-10 – H_2O при 75°С

$MgCl_2$, мас. %	n_D^{75} (в.ф.)	Фазовое состояние	$MgCl_2$, мас. %	n_D^{75} (в.ф.)	Фазовое состояние
ПАВ : H ₂ O = 8,0 : 92,0			ПАВ : H ₂ O = 20,0 : 80,0		
10,0	1,3390	L ₁ +L ₂	10,0	1,3460	L ₁ +L ₂
19,9	1,3520	L ₁ +L ₂	20,0	1,3590	L ₁ +L ₂
30,0	1,3670	L ₁ +L ₂	29,9	1,3725	L ₁ +L ₂
40,0	1,3800	L ₁ +L ₂	40,0	1,3860	L ₁ +L ₂
50,0	1,3935	L ₁ +L ₂	50,1	1,3990	L ₁ +L ₂
59,1	1,4050	L ₁ +L ₂	60,0	1,4200	L
64,8	1,4140	L	70,2	1,4270	L
69,7	1,4230	L	74,8	1,4310	L+S
76,4	1,4290	L	80,2	1,4360	L+S
79,5	1,4310	L+S			
85,0	1,4310	L+S			
ПАВ : H ₂ O = 30,5 : 69,5			ПАВ : H ₂ O = 38,0 : 62,0		
0,0	1,3470	L	0,0	1,3670	L
2,2	1,3670	L	2,1	1,3740	L

<i>MgCl₂</i> , <i>мас. %</i>	<i>n_D⁷⁵</i> (<i>в.ф.</i>)	<i>Фазовое</i> <i>состояние</i>	<i>MgCl₂</i> , <i>мас. %</i>	<i>n_D⁷⁵</i> (<i>в.ф.</i>)	<i>Фазовое</i> <i>состояние</i>
5,5	1,3380	L ₁ +L ₂	5,3	1,3440	L ₁ +L ₂
6,8	1,3460	L ₁ +L ₂	7,0	1,3485	L ₁ +L ₂
10,2	1,3635	L ₁ +L ₂	10,3	1,3530	L ₁ +L ₂
20,2	1,3765	L ₁ +L ₂	20,2	1,3700	L ₁ +L ₂
29,7	1,3920	L ₁ +L ₂	30,0	1,3820	L ₁ +L ₂
40,7	1,4040	L ₁ +L ₂	40,1	1,3955	L ₁ +L ₂
50,1	1,4160	L ₁ +L ₂	49,8	1,4085	L ₁ +L ₂
59,8	1,4285	L ₁ +L ₂	59,7	1,4205	L ₁ +L ₂
69,6	1,4280	L ₁ +L ₂ +S	69,8	1,4290	L ₁ +L ₂ +S
74,6	1,4300	L ₁ +L ₂ +S	74,9	1,4300	L ₁ +L ₂ +S

А.4. Растворимость в системе $MgCl_2$ – оксифос Б – H_2O

Таблица А.4.1.

Политермическое исследование растворимости в системе
 $MgCl_2$ – оксифос Б – H_2O

$MgCl_2$, мас. %	$T_{ПВ}$, °C	$MgCl_2$, мас. %	$T_{ПВ}$, °C	$MgCl_2$, мас. %	$T_{ПВ}$, °C
H ₂ O = 90 мас. %		H ₂ O = 80 мас. %		H ₂ O = 70 мас. %	
0,6	60,0	1,1	58,0	1,9	56,0
1,1	53,0	4,2	49,0	3,2	52,0
2,2	50,0	6,0	46,0	6,3	47,0
4,0	45,0	10,0	43,0	9,0	45,0
6,0	42,0	14,0	42,0	12,0	43,0
8,1	39,0	16,0	42,0	15,0	43,0
9,0	37,0	19,0	41,0	18,0	44,0
9,5	34,0			21,1	46,5
				24,3	50,0
				26,5	53,0
				28,3	55,0
$100 - H_2O$, мас. %	$T_{ПВ}$, °C	$100 - H_2O$, мас. %	$T_{ПВ}$, °C	$MgCl_2$, мас. %	$T_{ПВ}$, °C
MgCl ₂ : оксифос Б = 50 : 50		MgCl ₂ : оксифос Б = 75 : 25		Оксифос Б : H ₂ O = 16,0 : 84,0	
10,0	44,5	4,2	40,0	5,7	41,0
20,6	43,0	8,1	41,0	10,3	42,0
29,8	43,0	16,1	42,0	19,8	43,0
35,4	45,0	20,1	42,0	30,2	47,0
39,7	49,5	24,3	44,0	39,8	53,0
44,0	59,0	31,8	50,0	50,3	58,0
		40,0	62,0		

А.5. Растворимость в системе $MgCl_2$ – ПАВ – H_2O при $25^\circ C$

Таблица А.5.1.

Зависимость показателя преломления от состава жидкой фазы
в системе $MgCl_2$ – синтаמיד-5 – H_2O при $25^\circ C$

№	$MgCl_2$ (ПАВ), мас. %	Равновесные фазы	$n_D^{25^\circ}$	
			Фаза ПАВ	Водная фаза
Синтаמיד-5 : H_2O = 5,0 : 95,0				
1	0,0	L		1,3420
2	0,5	L		1,4100
3	1,1	L_1+L_2	1,3580	1,3395
4	2,1	L_1+L_2	1,3590	1,3410
5	4,9	L_1+L_2	1,3680	1,3440
6	9,9	L_1+L_2	1,3700	1,3510
7	19,9	L_1+L_2	-	1,3620
8	40,1	L_1+L_2	-	1,3880
9	49,9	L_1+L_2	-	1,4015
10	55,0	L_1+L_2	1,4400	1,4300
11	59,9	L_1+L_2	-	1,4345
12	64,9	L_1+L_2	1,4470	1,4380
13	75,0	L		1,4340
	80,0	L+S		1,4360
Синтаמיד-5 : H_2O = 10,0 : 90,0				
1	0	L		1,3460
2	1,3	L_1+L_2	-	1,3440
3	2,5	L_1+L_2	1,3650	1,3440
4	5,0	L_1+L_2	1,3720	1,3470
5	6,25	L_1+L_2	-	1,3465
6	10,1	L_1+L_2	-	1,3530
7	20,1	L_1+L_2	-	1,3650
8	30,1	L_1+L_2	-	1,3780
9	40,0	L_1+L_2	-	1,3900
10	50,1	L_1+L_2	-	1,4040
11	60,0	L_1+L_2	-	1,4170
12	70,0	L_1+L_2	-	1,4300
13	80,0	L_1+L_2+S	-	1,4360
14	90,1	L_1+L_2+S	-	1,4375
Синтаמיד-5 : H_2O = 30,0 : 70,0				
1	0	L		1,3730
2	0,7	L		1,3770
3	1,3	L_1+L_2	1,3930	1,3615
4	2,5	L_1+L_2	-	1,3630
5	5,0	L_1+L_2	1,3650	1,3470
6	10,1	L_1+L_2	-	1,3720
7	20,0	L_1+L_2	-	1,3835

№	MgCl ₂ (ПАВ), мас. %	Равновесные фазы	$n_D^{25^\circ}$	
			Фаза ПАВ	Водная фаза
8	30,1	L ₁ +L ₂	-	1,3950
9	40,1	L ₁ +L ₂	1,4190	1,4060
10	49,9	L ₁ +L ₂	1,4132	1,4150
11	55,0	L ₁ +L ₂	-	1,4220
12	60,2	L ₁ +L ₂	-	1,4280
13	69,9	L ₁ +L ₂ +S	-	1,4390
14	74,9	L ₁ +L ₂ +S	-	1,4420
15	81,3	L ₁ +L ₂ +S	-	1,4425
Синтаמיד-5 : H ₂ O = 40,0 : 60,0				
1	0	L		1,3870
2	1,0	L		1,3890
3	2,1	L		1,3920
4	5,0	L ₁ +L ₂	1,4150	1,3775
5	10,0	L ₁ +L ₂	1,4180	1,3820
6	20,1	L ₁ +L ₂	1,4270	1,3925
7	30,0	L ₁ +L ₂	1,4300	1,4030
8	39,9	L ₁ +L ₂	1,4330	1,4125
9	49,9	L ₁ +L ₂	1,4360	1,4230
10	60,0	L ₁ +L ₂	1,4390	1,4335
11	69,9	L ₁ +L ₂ +S	-	1,4410
12	80,0	L ₁ +L ₂ +S	-	1,4445
Синтаמיד-5 : H ₂ O = 60,0 : 40,0				
1	1,3	L		1,3980
2	2,6	L		1,4150
3	5,1	L		1,4155
4	6,0	L		1,4165
5	7,5	L ₁ +L ₂	1,4120	1,3910
6	10,1	L ₁ +L ₂	-	1,3940
7	20,1	L ₁ +L ₂	-	1,4040
8	32,7	L ₁ +L ₂	1,4300	1,4140
9	40,0	L ₁ +L ₂	-	1,4220
10	45,1	L ₁ +L ₂	1,4410	1,4275
11	50,0	L ₁ +L ₂	-	1,4330
12	60,0	L ₁ +L ₂ +S	-	1,4400
13	65,1	L ₁ +L ₂ +S	-	1,4440
14	69,8	L ₁ +L ₂ +S	-	1,4450
Синтаמיד-5 : H ₂ O = 70,0 : 30,0				
1	0	L		1,4160
2	10,0	L		1,4290
3	20,1	L		1,4350
4	25,0	L ₁ +L ₂	1,4420	1,4230
5	29,9	L ₁ +L ₂	1,4460	1,4265

№	MgCl ₂ (ПАВ), мас. %	Равновесные фазы	$n_D^{25^\circ}$	
			Фаза ПАВ	Водная фаза
6	35,1	L ₁ +L ₂	-	1,4340
7	39,9	L ₁ +L ₂	1,4500	1,4360
8	50,1	L ₁ +L ₂	-	1,4410
9	54,8	L ₁ +L ₂	1,4540	1,4440
MgCl ₂ : H ₂ O = 9,5 : 90,5				
1	0,0	L	-	1,3580
2	0,5	L ₁ +L ₂	-	1,3580
3	1,1	L ₁ +L ₂	-	1,3585
4	2,7	L ₁ +L ₂	-	1,3600
5	5,0	L ₁ +L ₂	-	1,3610
6	45,1	L ₁ +L ₂	1,4300	1,4000
7	47,4	L ₁ +L ₂	1,4310	1,4020
8	50,1	L ₁ +L ₂	1,4320	1,4050
9	53,0	L	-	1,4290
MgCl ₂ : H ₂ O = 28,0 : 72,0				
1	0	L	-	1,4120
2	2,4	L	-	1,4140
3	5,2	L ₁ +L ₂	-	1,4130
4	15,0	L ₁ +L ₂	1,4320	1,4180
5	25,5	L ₁ +L ₂	1,4390	1,4245
6	34,4	L ₁ +L ₂	1,4410	1,4300
7	40,4	L ₁ +L ₂	1,4500	1,4330
8	44,3	L ₁ +L ₂	1,4550	1,4360
MgCl ₂ : H ₂ O = 31,75 : 68,25				
1	0	L	-	1,4220
2	0,9	L	-	1,4230
3	2,0	L	-	1,4235
4	2,6	L ₁ +L ₂	-	1,4230
5	5,2	L ₁ +L ₂	-	1,4250
6	9,8	L ₁ +L ₂	-	1,4270
7	15,4	L ₁ +L ₂	-	1,4270
8	16,9	L ₁ +L ₂	-	1,4380
9	19,7	L ₁ +L ₂	-	1,4310

Зависимость показателя преломления от состава жидкой фазы
в системе $MgCl_2$ – катамин АБ – H_2O

№	$MgCl_2$ (ПАВ), мас. %	Равновесные фазы	$n_D^{25^\circ}$	
			Фаза ПАВ	Водная фаза
Катамин АБ : H_2O = 10,0 : 90,0				
1	0,0	L		1,3420
2	1,3	L		1,3470
3	10,1	L		1,3540
4	16,2	L		1,3610
5	20,6	L		1,3660
6	24,8	L		1,3710
7	27,4	L		1,3750
8	32,3	L ₁ +L ₂	1,3935	1,3740
9	34,7	L ₁ +L ₂	1,3970	1,3780
10	38,8	L ₁ +L ₂	1,4005	1,3820
11	44,9	L ₁ +L ₂	1,4120	1,3915
12	50,3	L ₁ +L ₂	1,4200	1,3990
13	53,4	L ₁ +L ₂	1,4240	1,4035
14	60,5	L ₁ +L ₂	-	1,4130
15	64,0	L ₁ +L ₂	-	1,4180
16	70,7	L ₁ +L ₂	-	1,4270
17	74,4	L ₁ +L ₂	-	1,4320
18	79,0	L ₁ +L ₂ +S	-	1,4330
19	89,8	L ₁ +L ₂ +S	-	1,4330
Катамин АБ : H_2O = 20,0 : 80,0				
1	0,0	L		1,3520
2	9,0	L		1,3615
3	18,9	L		1,3725
4	22,4	L		1,3780
5	25,0	L ₁ +L ₂	1,3870	1,3720
6	27,5	L ₁ +L ₂	1,3910	1,3690
7	29,1	L ₁ +L ₂	1,3980	1,3710
8	33,8	L ₁ +L ₂	1,4050	1,3785
9	39,1	L ₁ +L ₂	1,4120	1,3850
10	44,8	L ₁ +L ₂	1,4185	1,3930
11	49,1	L ₁ +L ₂	1,4250	1,3990
12	54,5	L ₁ +L ₂	1,4305	1,4060
13	59,6	L ₁ +L ₂	1,4350	1,4130
14	65,2	L ₁ +L ₂	1,4420	1,4215
15	70,4	L ₁ +L ₂	1,4500	1,4280
16	74,7	L ₁ +L ₂ +S	-	1,4330
17	80,0	L ₁ +L ₂ +S	-	1,4330

№	MgCl ₂ (ПАВ), мас. %	Равновесные фазы	$n_D^{25^\circ}$	
			Фаза ПАВ	Водная фаза
Катамин АБ : H ₂ O = 32,0 : 68,0				
1	0,0	L		1,3620
2	10,6	L		1,3720
3	15,1	L		1,3730
4	19,8	L		1,3820
5	25,3	L ₁ +L ₂	1,3905	1,3720
6	27,0	L ₁ +L ₂	1,3950	1,3730
7	29,6	L ₁ +L ₂	1,4010	1,3750
8	35,4	L ₁ +L ₂	1,4090	1,3820
9	39,4	L ₁ +L ₂	1,4140	1,3870
10	45,1	L ₁ +L ₂	1,4260	1,3955
11	49,9	L ₁ +L ₂	1,4320	1,4020
12	55,1	L ₁ +L ₂	1,4380	1,4090
13	60,7	L ₁ +L ₂	1,4440	1,4170
14	64,7	L ₁ +L ₂	1,4470	1,4220
15	69,9	L ₁ +L ₂	1,4530	1,4300
16	79,9	L ₁ +L ₂ +S	-	1,4330
Катамин АБ : H ₂ O = 54,0 : 46,0				
1	0,0	L		1,3830
2	10,5	L		1,3920
3	20,2	L		1,4000
4	27,7	L		1,4065
5	30,2	L		1,4075
6	35,0	L		1,4140
7	36,9	L ₁ +L ₂	1,4200	1,3905
8	40,3	L ₁ +L ₂	1,4240	1,3950
9	50,3	L ₁ +L ₂	1,4380	1,4095
10	59,9	L ₁ +L ₂	1,4460	1,4210
11	69,9	L ₁ +L ₂ +S	1,4530	1,4330
12	79,7	L ₁ +L ₂ +S	1,4560	1,4330
Катамин АБ : H ₂ O = 83,0 : 17,0				
1	0,0	L		1,4100
2	10,1	L		1,4160
3	20,1	L		1,4230
4	30,0	L		1,4290
5	35,0	L		1,4315
6	37,5	L		1,4340
7	40,1	L ₁ +L ₂	-	1,4020
8	49,9	L ₁ +L ₂	-	1,4160
Катамин АБ : H ₂ O = 94,0 : 6,0				
1	0,0	L		1,4200
2	10,2	L		1,4250

№	$MgCl_2$ (ПАВ), мас. %	Равновесные фазы	$n_D^{25^\circ}$	
			Фаза ПАВ	Водная фаза
3	20,1	L		1,4310
4	30,1	L		1,4365
5	35,0	L		1,4400
6	40,0	L		1,4410
7	47,5	L		1,4470
8	50,1	L ₁ +L ₂	1,4500	1,4200
9	71,7	L ₁ +L ₂	1,4580	1,4350
$MgCl_2 : H_2O = 23,4 : 76,6$				
1	0,0	L		1,3980
2	0,3	L ₁ +L ₂	-	1,3970
3	1,1	L ₁ +L ₂	-	1,3970
4	2,4	L ₁ +L ₂	-	1,3960
5	4,8	L ₁ +L ₂	-	1,3950
6	10,6	L ₁ +L ₂	1,4270	1,3930

А.6. Растворимость в системах $MgSO_4$ – ПАВ – H_2O

Таблица А.6.1.

Политермическое исследование растворимости в системе
 $MgSO_4$ – синтанол ДС-10 – H_2O

$MgSO_4$, мас. %	$T_{ПВ}$, °C	$MgSO_4$, мас. %	$T_{ПВ}$, °C	$MgSO_4$, мас. %	$T_{ПВ}$, °C
ПАВ : H_2O = 5 : 95		ПАВ : H_2O = 14,7 : 85,3		ПАВ : H_2O = 25,7 : 74,3	
2,5	78,0	3,0	70,0	2,5	78,0
6,0	63,0	6,0	58,0	4,0	63,0
10,5	46,0	11,0	37,0	6,5	40,0
15,3	25,0	14,0	25,0	8,0	25,0
H_2O , мас. %	$T_{ПВ}$, °C	H_2O , мас. %	$T_{ПВ}$, °C		
MgSO ₄ : синтанол ДС-10 = 50 : 50		MgSO ₄ : синтанол ДС-10 = 75 : 25			
96,8	70,0	94,0	75,0		
95,0	60,0	92,5	55,0		
93,0	50,0	90,0	35,0		
91,2	37,0	86,0	25,0		
90,5	30,0				
89,5	25,0				

Таблица А.6.2.

Зависимость показателя преломления от состава смесей-навесок
в системе $MgSO_4$ – синтанол ДС-10 – H_2O при 25°C

$MgSO_4$, мас. %	n_D^{25} (в.ф.)	Фазовое состояние	$MgSO_4$, мас. %	n_D^{25} (в.ф.)	Фазовое состояние
ПАВ : H_2O = 5 : 95			ПАВ : H_2O = 14,7 : 85,3		
0,0	1,3400	L	0,0	1,3650	L
6,3	1,3470	L	6,0	1,3590	L
10,0	1,3520	L	12,0	1,3630	L
14,8	1,3540	L ₁ +L ₂	15,0	1,3560	L ₁ +L ₂
21,5	1,3610	L ₁ +L ₂	20,0	1,3630	L ₁ +L ₂
29,0	1,3720	L ₁ +L ₂	28,5	1,3740	L ₁ +L ₂
40,5	1,3845	L ₁ +L ₂	35,0	1,3815	L ₁ +L ₂
50,0	1,3960	L ₁ +L ₂ +S	40,0	1,3960	L ₁ +L ₂ +S
55,0	1,3960	L ₁ +L ₂ +S	50,5	1,3960	L ₁ +L ₂ +S
60,5	1,3960	L ₁ +L ₂ +S	59,5	1,3960	L ₁ +L ₂ +S
ПАВ : H_2O = 25,7 : 74,3			ПАВ : H_2O = 35,3 : 64,7		
0,0	1,3680	L	0,0		L,
2,3	1,3690	L	6,0	1,3565	L ₁ +L ₂
4,5	1,3710	L	10,5	1,3615	L ₁ +L ₂
8,0	1,3800	L	20,0	1,3740	L ₁ +L ₂
10,2	1,3550	L ₁ +L ₂	29,5	1,3855	L ₁ +L ₂

$MgSO_4$, мас. %	n_D^{25} (в.ф.)	Фазовое состояние	$MgSO_4$, мас. %	n_D^{25} (в.ф.)	Фазовое состояние
21,0	1,3795	L ₁ +L ₂	40,8	1,3960	L ₁ +L ₂ +S
29,0	1,3805	L ₁ +L ₂	50,0	1,3960	L ₁ +L ₂ +S
41,0	1,3940	L ₁ +L ₂	58,5	1,3960	L ₁ +L ₂ +S
51,0	1,3960	L ₁ +L ₂ +S			
68,0	1,3960	L ₁ +L ₂ +S			

Таблица А.6.3.

Политермическое исследование растворимости в системе
 $MgSO_4$ – синтанол АЛМ-10 – H_2O

H_2O , мас. %	$T_{лв}$, °C	H_2O , мас. %	$T_{лв}$, °C
MgSO ₄ : синтанол АЛМ-10 = 50 : 50		MgSO ₄ : синтанол АЛМ-10 = 75 : 25	
93,0	63,0	96,0	63,0
90,8	52,0	94,3	56,0
89,5	32,5	92,5	42,0
88,0	32,0	90,0	32,0
86,8	25,0	88,5	25,0
$MgSO_4$, мас. %	$T_{лв}$, °C	$MgSO_4$, мас. %	$T_{лв}$, °C
ПАВ : H ₂ O = 6,0 : 94,0		ПАВ : H ₂ O = 16,5 : 83,5	
5,0	68,0	5,0	74,0
10,5	49,0	7,5	55,0
13,0	33,0	10,0	37,0
15,5	25,0	11,5	25,0

Таблица А.6.4.

Зависимость показателя преломления от состава смесей-навесок
в системе $MgSO_4$ – синтанол АЛМ-10 – H_2O при 25°C

$MgSO_4$, мас. %	n_D^{25} (в.ф.)	Фазовое состояние	$MgSO_4$, мас. %	n_D^{25} (в.ф.)	Фазовое состояние
ПАВ : H ₂ O = 6,0 : 94,0			ПАВ : H ₂ O = 16,5 : 83,5		
0,0	1,3400	L	0,0	1,3540	L
5,0	1,3460	L	4,5	1,3590	L
10,5	1,3510	L	9,8	1,3645	L
13,0	1,3545	L	13,0	1,3555	L ₁ +L ₂
16,0	1,3540	L ₁ +L ₂	15,0	1,3575	L ₁ +L ₂
20,0	1,3590	L ₁ +L ₂	20,0	1,3640	L ₁ +L ₂
30,0	1,3710	L ₁ +L ₂	31,0	1,3775	L ₁ +L ₂
39,5	1,3830	L ₁ +L ₂	39,5	1,3880	L ₁ +L ₂
45,0	1,3885	L ₁ +L ₂ +S	45,5	1,3885	L ₁ +L ₂ +S
55,0	1,3885	L ₁ +L ₂ +S	55,0	1,3885	L ₁ +L ₂ +S

$MgSO_4$, мас. %	n_D^{25} (в.ф.)	Фазовое состояние	$MgSO_4$, мас. %	n_D^{25} (в.ф.)	Фазовое состояние
ПАВ : H ₂ O = 26,0 : 74,0			ПАВ : H ₂ O = 35,8 : 64,2		
0,0	1,3665	L	0,0	1,3795	L
5,0	1,3715	L	5,0	1,3850	L
10,2	1,3560	L ₁ +L ₂	7,5	1,3600	L ₁ +L ₂
20,0	1,3685	L ₁ +L ₂	10,5	1,3625	L ₁ +L ₂
26,0	1,3760	L ₁ +L ₂	20,0	1,3760	L ₁ +L ₂
30,0	1,3820	L ₁ +L ₂	30,0	1,3860	L ₁ +L ₂
35,0	1,3885	L ₁ +L ₂ +S	35,0	1,3885	L ₁ +L ₂ +S
45,0	1,3885	L ₁ +L ₂ +S	46,0	1,3885	L ₁ +L ₂ +S

А.7. Растворимость в системе $MgCl_2$ – синтанол АЛМ-10 – H_2O

Таблица А.7.1.

Политермическое исследование растворимости в системе
 $MgCl_2$ – синтанол АЛМ-10 – H_2O

ПАВ, мас. %	$T_{ПВ}$, °C	ПАВ, мас. %	$T_{ПВ}$, °C	ПАВ, мас. %	$T_{ПВ}$, °C
H ₂ O = 80 мас. %		H ₂ O = 70 мас. %		H ₂ O = 65 мас. %	
0,5	75,0	2,5	75,0	7,0	80,0
1,0	65,0	4,0	70,0	10,0	71,5
2,3	62,0	5,0	66,0	12,7	68,0
4,8	62,0	10,0	62,0	16,5	66,5
7,5	63,0	16,5	64,0	20,5	66,0
12,2	68,0	22,0	68,0	26,7	69,0
14,3	72,0	26,3	75,0	30,5	74,0
17,5	77,0				
H ₂ O, мас. %	$T_{ПВ}$, °C	H ₂ O, мас. %	$T_{ПВ}$, °C		
MgCl ₂ :синтанол АЛМ-10 = 50 :50		MgCl ₂ :синтанол АЛМ-10 = 75 : 25			
94,0	75,0	95,0	75,0		
88,5	71,0	91,5	70,0		
84,0	68,0	90,5	69,0		
78,5	65,0	86,0	65,0		
73,5	63,0	81,5	62,5		
70,0	62,5	75,7	62,5		
		70,0	65,0		

Таблица А.7.2.

Зависимость показателя преломления от состава смесей-навесок
в системе $MgCl_2$ – синтанол АЛМ-10 – H_2O при 75°C

MgCl ₂ , мас. %	n_D^{75} (в.ф.)	Фазовое состояние	MgCl ₂ , мас. %	n_D^{75} (в.ф.)	Фазовое состояние
ПАВ : H ₂ O = 4,0 : 96,0			ПАВ : H ₂ O = 9,5 : 90,5		
0,0	1,3315	L	0,0	1,3380	L
2,8	1,3350	L	5,0	1,3440	L
5,5	1,3370	L ₁ +L ₂	7,5	1,3375	L ₁ +L ₂
7,5	1,3390	L ₁ +L ₂	10,5	1,3425	L ₁ +L ₂
17,5	1,3485	L ₁ +L ₂	20,2	1,3555	L ₁ +L ₂
30,0	1,3665	L ₁ +L ₂	30,0	1,3680	L ₁ +L ₂
39,3	1,3775	L ₁ +L ₂	40,5	1,3800	L ₁ +L ₂
53,0	1,3980	L ₁ +L ₂	60,5	1,4080	L ₁ +L ₂
56,0	1,4010	L	64,3	1,4160	L
62,5	1,4100	L	70,0	1,4240	L
70,0	1,4205	L	75,0	1,4290	L

$MgCl_2$, мас. %	n_D^{75} (в.ф.)	Фазовое состояние	$MgCl_2$, мас. %	n_D^{75} (в.ф.)	Фазовое состояние
80,0	1,4350	L	80,0	1,4350	L
84,0	1,4370	L+S	82,5	1,4370	L+S
89,5	1,4370	L+S	87,5	1,4370	L+S
ПАВ : H ₂ O = 22,0 : 78,0			ПАВ : H ₂ O = 25,5 : 74,5		
0,0	1,3520	L	0,0	1,3570	L
5,5	1,3575	L	5,5	1,3610	L
8,5	1,3480	L ₁ +L ₂	7,5	1,3630	L
11,5	1,3460	L ₁ +L ₂	10,2	1,3490	L ₁ +L ₂
20,0	1,3575	L ₁ +L ₂	20,0	1,3610	L ₁ +L ₂
30,0	1,3730	L ₁ +L ₂	30,0	1,3750	L ₁ +L ₂
39,0	1,3860	L ₁ +L ₂	40,0	1,3895	L ₁ +L ₂
51,0	1,4000	L ₁ +L ₂	50,0	1,4100	L
55,0	1,4105	L	60,3	1,4190	L
60,2	1,4180	L	64,0	1,4230	L
65,5	1,4230	L	69,5	1,4290	L
69,0	1,4275	L	74,2	1,4330	L+S
73,5	1,4360	L+S	80,0	1,4330	L+S
80,0	1,4360	L+S			

А.8. Растворимость в системах $Mg(NO_3)_2$ – ПАВ – H_2O

Таблица А.8.1.

Политермическое исследование растворимости в системе
 $Mg(NO_3)_2$ – синтанол ДС-10 – H_2O

H_2O , мас. %	$T_{пв}$, °C	H_2O , мас. %	$T_{пв}$, °C
Mg(NO ₃) ₂ : синтанол ДС-10 = 50 : 50		Mg(NO ₃) ₂ : синтанол ДС-10 = 75 : 25	
95,8	83,0	97,0	79,0
91,5	83,0	96,0	74,0
83,0	85,0	91,5	66,0
77,0	87,0	84,0	62,0
70,0	90,0	75,5	62,0
66,5	92,0	68,5	69,0
		65,0	75,0
Синтанол ДС-10, мас. %	$T_{пв}$, °C	Синтанол ДС-10, мас. %	$T_{пв}$, °C
H ₂ O = 80,0 мас. %		H ₂ O = 70,0 мас. %	
3,0	88,0	3,5	94,5
10,0	85,0	6,3	92,0
14,5	85,0	12,8	90,0
17,8	86,0	19,0	90,0
		25,0	91
		27,8	92
Mg(NO ₃) ₂ , мас. %	$T_{пв}$, °C	Mg(NO ₃) ₂ , мас. %	$T_{пв}$, °C
синтанол : ДС-10 H ₂ O = 5,1 : 94,9		синтанол : ДС-10 H ₂ O = 10,1 : 89,9	
2,0	81,0	3,0	84,0
2,8	81,0	6,0	84,5
5,5	82,5	11,8	86,0
10,3	85,0	17,5	87,5
13,0	86,0		
18,0	89,0		

Таблица А.8.2.

Политермическое исследование растворимости в системе
 $Mg(NO_3)_2$ – оксифос Б – H_2O

100 – H_2O , мас. %	$T_{пв}$, °C	100 – H_2O , мас. %	$T_{пв}$, °C
Mg(NO ₃) ₂ : оксифос Б = 93,75 : 6,25		Mg(NO ₃) ₂ : оксифос Б = 75,0 : 25,0	
4,2	34,0	2,6	41,0
7,8	37,0	4,6	43,0
11,9	40,0	9,1	48,0
15,8	43,0	13,5	50,0
23,5	45,5	18,1	53,0

$100 - H_2O,$ мас. %	$T_{П}, ^\circ C$	$100 - H_2O,$ мас. %	$T_{П}, ^\circ C$
31,4	48,0	27,0	54,0
39,5	57,0	35,5	56,0
		45,0	64,0
Mg(NO ₃) ₂ : оксифос Б = 50,0 : 50,0		Mg(NO ₃) ₂ : оксифос Б = 25,0 : 75,0	
2,0	46,0	1,3	56,0
5,5	48,0	4,4	54,0
11,4	51,0	6,0	54,0
18,0	53,0	13,1	56,0
24,3	53,0	25,6	58,0
33,0	55,0	39,0	60,0
38,5	57,0	45,2	63,0
46,5	61,0	51,6	66,0
59,0	70,0		
Mg(NO ₃) ₂ , мас. %	$T_{П}, ^\circ C$	Mg(NO ₃) ₂ , мас. %	$T_{П}, ^\circ C$
H ₂ O = 80,0 мас, %		H ₂ O = мас, 60 %	
2,0	59,0	4,4	65,0
4,0	57,0	8,1	63,5
10,0	55,0	16,0	59,0
11,9	54,0	20,1	58,0
16,1	50,0	23,9	58,0
17,9	47,0	32,2	59,0
		35,6	59,5

А.9. Растворимость в системах соль аммония – оксифос Б – H₂O

Таблица А.9.1.

Политермическое исследование растворимости в системе
(NH₄)₂SO₄ – оксифос Б – H₂O

100 - H ₂ O, мас. %	T _п , °C	100 - H ₂ O, мас. %	T _п , °C	100 - H ₂ O, мас. %	T _п , °C
(NH ₄) ₂ SO ₄ : оксифос Б = 50 : 50		(NH ₄) ₂ SO ₄ : оксифос Б = 75 : 25		(NH ₄) ₂ SO ₄ : оксифос Б = 25 : 75	
3,2	80,0	1,0	81,0	7,5	78,0
4,3	67,0	1,8	69,0	10,0	69,0
6,2	56,5	3,7	52,0	12,6	57,0
7,5	52,0	4,8	45,5	14,8	49,0
9,4	42,0	6,7	36,0	20,0	29,0
10,5	35,0	9,1	25,0	22,0	25,0
(NH ₄) ₂ SO ₄ , мас. %	T _п , °C	NH ₄ NO ₃ , мас. %	T _п , °C		
оксифос Б : H ₂ O = 10,0 : 90,0		оксифос Б : H ₂ O = 30,0 : 70,0			
1,0	>90,0	1,0	>90,0		
2,0	76,5	2,0	78,0		
3,5	54,0	3,1	51,0		
4,5	42,5	3,5	40,0		
5,7	25,0	4,0	25,0		

Таблица А.9.2.

Политермическое исследование растворимости в системе
NH₄Cl – оксифос Б – H₂O

100 - H ₂ O, мас. %	T _п , °C	100 - H ₂ O, мас. %	T _п , °C
NH ₄ Cl : оксифос Б = 32 : 1		NH ₄ Cl : оксифос Б = 15 : 1	
2,5	43,0	2,1	49,0
5,5	37,0	5,7	42,0
11,6	35,0	11,1	37,0
17,1	35,0	16,2	36,0
18,1	35,0	20,3	34,0
27,3	26,0	24,5	31,0
NH ₄ Cl : оксифос Б = 8 : 1		NH ₄ Cl : оксифос Б = 4 : 1	
3,1	49,5	2,0	60,0
4,8	46,0	6,9	46,0
13,1	40,0	12,0	44,0
16,9	37,0	17,1	41,0
22,3	35,0	25,1	37,0
28,9	29,0	29,1	33,0
30,0	28,0		

NH_4Cl , мас. %	$T_{П}$, °C	NH_4Cl , мас. %	$T_{П}$, °C	NH_4Cl , мас. %	$T_{П}$, °C
оксифос Б : H_2O = 11 : 89		оксифос Б : H_2O = 25 : 75		оксифос Б : H_2O = 41 : 59	
5,1	57,0	5,0	58,0	5,0	74,0
9,8	47,0	9,9	49,0	10,0	53,0
14,9	42,0	15,0	42,0	12,5	49,0
19,4	37,0	20,0	37,0	17,2	42,0
24,8	33,0	24,8	34,0	25,0	37,0

Таблица А.9.3.

Зависимость показателя преломления от состава смесей-навесок
в системе NH_4Cl – оксифос Б – H_2O при 60°C

NH_4Cl , мас. %	n_D^{60} (в.ф.)	Фазовое состояние	NH_4Cl , мас. %	n_D^{60} (в.ф.)	Фазовое состояние
ПАВ : H_2O = 11,0 : 89,0			ПАВ : H_2O = 25,0 : 75,0		
9,8	1,3530	L_1+L_2	9,9	1,3750	L_1+L_2
14,9	1,3625	L_1+L_2	15,0	1,3680	L_1+L_2
19,4	1,3725	L_1+L_2	20,0	1,3780	L_1+L_2
24,8	1,3810	L_1+L_2	24,8	1,3855	L_1+L_2
30,2	1,3890	L_1+L_2	30,0	1,3955	L_1+L_2+S
40,5	1,3955	L_1+L_2+S	40,1	1,3955	L_1+L_2+S
50,1	1,3955	L_1+L_2+S	50,0	1,3955	L_1+L_2+S
ПАВ : H_2O = 41,0 : 59,0					
10,0	1,3670	L_1+L_2			
12,5	1,3705	L_1+L_2			
17,2	1,3825	L_1+L_2			
20,5	1,3880	L_1+L_2			
25,0	1,3955	L_1+L_2+S			
35,0	1,3955	L_1+L_2+S			

Таблица А.9.4.

Политермическое исследование растворимости в системе
 NH_4NO_3 – оксифос Б – H_2O

100 - H_2O , мас. %	$T_{П}$, °C	100 - H_2O , мас. %	$T_{П}$, °C
NH_4NO_3 : оксифос Б = 50 : 50		NH_4NO_3 : оксифос Б = 75 : 25	
6,2	76,0	2,6	73,0
9,5	72,0	6,5	64,0
15,0	68,0	9,2	62,0
20,2	67,0	15,9	61,0
31,1	63,0	20,3	58,0
40,0	57,0	29,8	52,0
50,0	47,0	40,5	39,0
59,0	25,0	45,0	25,0

$100 - H_2O, \text{ мас. \%}$		$T_{\text{п}}, \text{ }^\circ\text{C}$		$100 - H_2O, \text{ мас. \%}$		$T_{\text{п}}, \text{ }^\circ\text{C}$	
NH ₄ NO ₃ : оксифос Б = 87,5 : 12,5				NH ₄ NO ₃ : оксифос Б = 93,75 : 6,25			
3,7		62,0		1,5		61,0	
7,7		57,0		4,5		53,0	
16,0		55,0		9,2		50,0	
19,5		52,5		19,7		46,5	
29,2		46,0		25,1		44,0	
35,0		40,0		35,7		35,5	
40,0		29,0		40,0		25,0	
$NH_4NO_3,$ мас. \%	$T_{\text{п}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$NH_4NO_3,$ мас. \%	$T_{\text{п}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$NH_4NO_3,$ мас. \%	$T_{\text{п}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$NH_4NO_3,$ мас. \%	$T_{\text{п}}, \text{ }^\circ\text{C}$
оксифос Б : H ₂ O = 11 : 89		оксифос Б : H ₂ O = 21 : 79		оксифос Б : H ₂ O = 41 : 59			
5,0		75,0		4,9		78,0	
10,0		67,0		9,7		70,0	
20,0		57,0		20,1		57,0	
24,9		51,0		24,9		50,0	
35,0		31,0		30,1		40,0	
37,0		25,0		35,0		25,0	
				10,0		84,0	
				14,9		71,0	
				20,5		57,0	
				25,0		43,5	
				30,0		25,0	

А.10. Растворимость в системах соль калия – оксифос Б – H₂O

Таблица А.10.1.

Политермическое исследование растворимости в системе

*K*₂*S*O₄ – оксифос Б – H₂O

<i>100 - H</i> ₂ <i>O</i> , мас. %	<i>T</i> _П , °C	<i>100 - H</i> ₂ <i>O</i> , мас. %	<i>T</i> _П , °C	<i>100 - H</i> ₂ <i>O</i> , мас. %	<i>T</i> _П , °C
K ₂ SO ₄ : оксифос Б = 93,75 : 6,25		K ₂ SO ₄ : оксифос Б = 75 : 25		K ₂ SO ₄ : оксифос Б = 50 : 50	
1,6	87,0	2,1	>95,0	5,5	85,0
2,9	61,0	3,3	81,0	7,8	69,0
5,1	41,0	5,6	60,0	10,2	53,0
7,2	28,0	7,3	47,0	12,4	44,3
7,5	25,0	10,1	29,0	15,0	31,0
		11,0	25,0	16,5	25,0
<i>K</i> ₂ <i>S</i> O ₄ , мас. %		<i>T</i> _{СР} , °C		<i>K</i> ₂ <i>S</i> O ₄ , мас. %	
оксифос Б : H ₂ O = 14,0 : 86,0		оксифос Б : H ₂ O = 22,0 : 78,0			
2,6	83,0	2,5	92,0		
3,8	68,0	3,8	74,0		
5,0	49,5	5,1	53,0		
6,4	34,0	6,7	38,5		
7,0	25,0	7,5	25,0		

Таблица А.10.2.

Политермическое исследование растворимости в системе

*K*Cl – оксифос Б – H₂O

<i>100 - H</i> ₂ <i>O</i> , мас. %	<i>T</i> _П , °C	<i>100 - H</i> ₂ <i>O</i> , мас. %	<i>T</i> _П , °C	<i>100 - H</i> ₂ <i>O</i> , мас. %	<i>T</i> _П , °C
KCl : оксифос Б = 93,75 : 6,25		KCl : оксифос Б = 75 : 25		KCl : оксифос Б = 50 : 50	
1,8	70,0	2,7	81,0	2,7	>90,0
2,5	54,0	3,6	61,0	5,6	79,0
4,3	51,0	4,9	54,0	10,4	64,0
6,3	47,0	9,9	44,0	13,5	59,0
12,0	39,0	15,2	34,0	19,8	49,0
15,9	36,0	20,5	30,0	25,1	43,0
18,7	33,0	24,9	27,0	29,8	38,0
25,0	27,0	29,6	26,0	34,7	33,0
30,0	25,0			40,0	28,0
<i>K</i> Cl, мас. %		<i>T</i> _П , °C		<i>K</i> Cl, мас. %	
оксифос Б : H ₂ O = 20,5 : 79,5		оксифос Б : H ₂ O = 41,5 : 58,5			
2,5	80,0	2,5	87,0		
5,0	68,0	5,0	75,0		

<i>KCl</i> , мас. %	T_{II} , °C	<i>KCl</i> , мас. %	T_{II} , °C
10,0	48,0	10,0	52,0
15,1	36,0	12,4	46,0
20,0	28,0	14,9	38,0

Таблица А.10.3.

Политермическое исследование растворимости в системе
 KNO_3 – оксифос Б – H_2O

$100 - H_2O$, мас. %	T_{II} , °C	$100 - H_2O$, мас. %	T_{II} , °C	$100 - H_2O$, мас. %	T_{II} , °C
KNO ₃ : оксифос Б = 93,75 : 6,25		KNO ₃ : оксифос Б = 75 : 25		KNO ₃ : оксифос Б = 50 : 50	
2,6	79,0	2,8		5,0	>95
5,9	62,0	5,4	81,0	10,0	88,5
9,6	58,0	10,2	72,0	20,7	75,5
14,4	55,0	16,2	66,0	29,8	67,0
29,2	37,0	20,8	63,0	39,9	54,0
		24,7	57,0	45	48
		29,4	52,0		
KNO ₃ , мас. %		T_{II} , °C		KNO ₃ , мас. %	
оксифос Б : H ₂ O = 20,0 : 80,0		оксифос Б : H ₂ O = 40,0 : 60,0		оксифос Б : H ₂ O = 40,0 : 60,0	
10,0	87,0	4,5		90,0	
15,0	70,0	8,0		80,0	
19,7	51,0	10,0		77,0	
25,0	38,0	12,5		70,0	
29,5	38,0	20,0		56	
		25,5		41,0	
		30,0		36,0	