



- Galyametdinov Y. G., Malykhina L. V., Haase W., Driesen K., Binnemans K. Luminescent lanthanide complexes with liquid crystalline properties // *Liquid Crystals*. 2002. Vol. 29, iss. 12. P. 1581–1584.
- Молостова Е. Ю., Князев А. А., Джабаров В. И., Хомяков Е. Г., Ланаев Д. В., Лобков В. С., Галяметдинов Ю. Г. Оптически изотропные люминесцентные материалы на основе комплексов лантаноидов // *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2010. Вып. 7. С. 64–67.
- Roca-Sabio A., Regueiro-Figueroa M., Esteban-Gómez D., Blas A. de, Rodríguez-Blas T., Platas-Iglesias C. Density functional dependence of molecular geometries in lanthanide(III) complexes relevant to bioanalytical and biomedical applications // *Computational and Theoretical Chemistry*. 2012. Vol. 999. P. 93–104.
- Freire R. O., Rocha G. B., Simas A. M. Sparkle model for the calculation of lanthanide complexes : AM1 parameters for Eu(III), Gd(III), and Tb(III) // *Inorganic Chemistry*. 2005. Vol. 44. P. 3299–3310.
- Freire R. O., Rocha G. B., Simas A. M. Theoretical design of highly luminescent europium (III) complexes : A factorial study // *J. Braz. Chem. Soc*. 2009. Vol. 20. P. 1638–1645.
- Freire R. O., Simas A. M. Sparkle/PM6 parameters for all lanthanide trications from La(III) to Lu(III) // *J. of Chem. Theory and Computation*. 2010. Vol. 6. P. 2019–2023.
- Rodrigues D. A., Costa N. B. da, Freire R. O. Experimental and Theoretical Studies on the Structure and Photoluminescent Properties of New Mononuclear and Homodinuclear Europium(III) β -Diketonate Complexes // *J. Chem. Inf. Model*. 2010. Vol. 51. P. 45–51.
- Rodrigues M. O., Dutra J. D. L., Nunes L. A. O., Sá G. F. de, Azevedo W. M. de, Silva P., Paz F. A. A., Freire R. O., Júnior S. A. Inkjet Printing of Lanthanide–Organic Frameworks for Anti-Counterfeiting Applications // *J Phys. Chem. C*. 2012. Vol. 116. P. 19951–19957.
- Oliveira C. A. F. de, Silva F. F. da, Malvestiti I., Malta V. R. dos S., Dutra J. D. L., Costa Jr. N. B. da, Freire R. O., Alves S. Jr. Synthesis, characterization, luminescent properties and theoretical study of two new coordination polymers containing lanthanide Ce(III) or Yb(III) and succinate ions // *J. of Molec. Structure*. 2013. Vol. 1041. P. 61–67
- Пиркес С. Б., Лапицкая А. В., Макушова Г. Н. Исследование термического разложения о-метоксibenзоатов цериевой подгруппы // *Журн. неорг. химии*. 1976. Т. 21, № 6. С. 1494–1497
- Макушова Г. Н., Лапицкая А. В., Гонне С. О., Пиркес С. Б. Термографическое и термогравиметрическое исследование соединений РЗЭ иттриевой подгруппы // *Журн. неорг. химии*. 1979. Т. 24, № 10. С. 2828–2830.
- Maia J. D. C., Carvalho G. A. U., Manguiera C. P. Jr., Santana S. R., Cabral L. A. F., Rocha G. B. GPU Linear Algebra Libraries and GPGPU Programming for Accelerating MOPAC Semiempirical Quantum Chemistry Calculations // *J. of Chem. Theory and Computation*. 2012. Vol. 8. P. 3072–3081.
- Dutra J. D. L., Filho M. A. M., Rocha G. B., Freire R. O., Simas A. M., Stewart J. J. P. Sparkle PM7 Lanthanide Parameters for the Modeling of Complexes and Materials // *J. Chem. Theory Comput*. 2013. Vol. 13, iss. 9 (8). P. 3333–3341.

УДК 544.344.2 :544.344.012-16-14

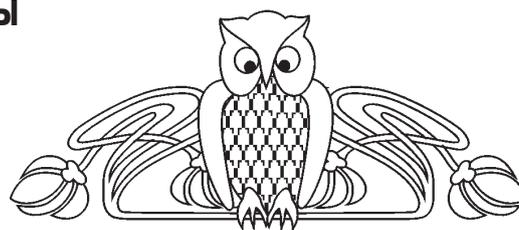
ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ ВОДА–*i*-МАСЛЯНАЯ КИСЛОТА

М. П. Смотров

Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: ilinkk@info.sgu.ru

Визуально-политермическим методом в интервале -10 – 30°C изучены фазовые равновесия и критические явления в двойной системе вода–*i*-масляная кислота. Система характеризуется расщеплением с верхней критической температурой растворения (ВКТР), равной 25.8°C . При -1.8°C в системе осуществляется невариантное монотектическое равновесие, твердой фазой которого являются кристаллы льда. Построена фазовая диаграмма системы.

Ключевые слова: фазовые равновесия, критические явления, двойная система, фазовая диаграмма, монотектическое состояние, расслоение, *i*-масляная кислота.



Phase Equilibria and Critical Phenomena in the Water–*i*-Butyric Acid Binary System

M. P. Smotrov

Phase equilibria and critical phenomena in the water–*i*-butyric acid binary system were studied by the visual polythermal method over the temperature range -10 – 30°C . The system is characterized by delamination with an upper critical solution temperature (UCST) equal 25.8°C . In the system at -1.8°C , there occurs a nonvariant monotectic equilibrium whose solid phase are ice crystals. The phase diagram of the system is plotted.



Key words: phase equilibria, critical phenomena, binary system, phase diagram, monotectic state, delamination, *i*-butyric acid.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-1-21-24

i-Масляная кислота находит широкое применение в качестве растворителя в лакокрасочной промышленности, для экстракции щелочноземельных металлов, при производстве пластификаторов для лаков на основе эфиров целлюлозы, для синтеза душистых веществ в парфюмерии и ароматизирующих веществ в пищевой промышленности [1]. Поэтому актуальной задачей является определение растворимости *i*-масляной кислоты в различных растворителях, в частности в воде.

Двойная система вода–*i*-масляная кислота относится к расслаивающимся системам с ВКТР. В работе [2] С. Грир измерила плотности сосуществующих фаз ниже ВКТР и плотности гомогенных растворов выше ВКТР. Измерения проводили в окрестностях ВКТР в пределах 3.5°C. Были построены диаграммы в координатах температура–плотность растворов и температура–молярная доля, построен прямолинейный диаметр Алексева. Определены ВКТР – 26.0°C и состав критического раствора – 0.115 мольных долей *i*-бутиловой кислоты (38.85 мас.%). Сделан вывод, что лучше строить диаграмму в мольных долях, так как в этом случае кривая сосуществующих фаз является симметричной.

В работе [3] приводятся данные по исследованию поверхностного натяжения в системе вода–*i*-масляная кислота, а также диаграмма данной двойной системы в интервале от 8 до ВКТР равной 26.3°C. Авторы установили, что между компонентами в этой двойной системе существует эффективное поверхностное натяжение (ЭПН). Значение ЭПН составляет 0.01 мН/м. Если каплю чистой изомаляной кислоты поместить в водную фазу, то со временем внутри этой капли будут образовываться маленькие капельки. Это явление наблюдается как выше, так и ниже ВКТР. Объяснить этот феномен авторы статьи не смогли.

Введение небольшого количества KCl приводит к значительному увеличению критической температуры расслоения в системе вода–*i*-масляная кислота [4, 5]. Всего ~0.7 мас.% KCl увеличивает ВКТР на 16°C. Авторы этих работ определили мольный объем, вязкость и проводимость растворов *i*-масляной кислоты и воды с добавлением различных концентраций хлорида калия (10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} , $5 \cdot 10^{-2}$ и 10^{-1} моль/л) при температурах, близких к критическим. Добавление хлорида калия приводит к увеличению мольных объемов, проводимости и к уменьшению вязкости. Также в работе приводятся коор-

динаты ВКТ: температура – 26.945°C, состав – 38.00 мас.% *i*-масляной кислоты.

Обзор литературы показал, что растворимость в двойной системе вода–*i*-масляная кислота изучена только при температурах вблизи ВКТР. Результаты определения координат верхней критической точки (ВКТ), полученные разными авторами, немного различаются. Полная фазовая диаграмма не определена, не найдены составы равновесных жидких фаз монотектического состояния и его температура.

Настоящее исследование посвящено поли-термическому изучению фазовых равновесий в двойной системе вода–*i*-масляная кислота в интервале –10–30°C с целью определения координат критической точки растворимости равновесия жидкость–жидкость, температуры и составов равновесных жидких фаз монотектического состояния.

Экспериментальная часть

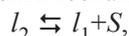
В работе в качестве растворителей были использованы вода и *i*-масляная кислота. Бидистиллированную воду ($n_D^{20}=1.3330$) получали на аппарате DEM-20 «MERA-POLNA». Препарат *i*-масляной кислоты («Вектон») квалификации «ч.» ($n_D^{20}=1.3934$) брали уже готовый к применению. Растворители идентифицировали по температуре кипения, показателю преломления n_D^{20} и плотности; их физические константы совпали в пределах погрешности измерений со справочными данными [1].

Фазовые равновесия в смесях компонентов двойной системы H_2O –*i*- $C_4H_8O_2$ изучали визуально-политермическим методом [6] в стеклянных ампулах при давлении паров в интервале температур –10–30°C. Состав раствора, соответствующий критической точке растворимости, определяли экспериментально методом отношения объемов жидких фаз [7] и подтверждали графически путем построения диаметра Алексева [6] на поле расслоения фазовой диаграммы системы. Необходимую температуру поддерживали при помощи термостата Lauda A-100 и низкотемпературного термостата «Крио-вист-Т-05» с погрешностью 0.1°C и измеряли с той же самой погрешностью калиброванными десятичными ртутными термометрами. Равновесие жидкость–жидкость в смесях компонентов устанавливалось в течение 1 ч, равновесие жидких и твердой фаз достигалось через 3 ч при непрерывном перемешивании смеси. Признаком установления равновесия являлась воспроизводимость результатов измерений температур фазовых переходов при подходе к ним со стороны как более низких, так и более высоких температур.

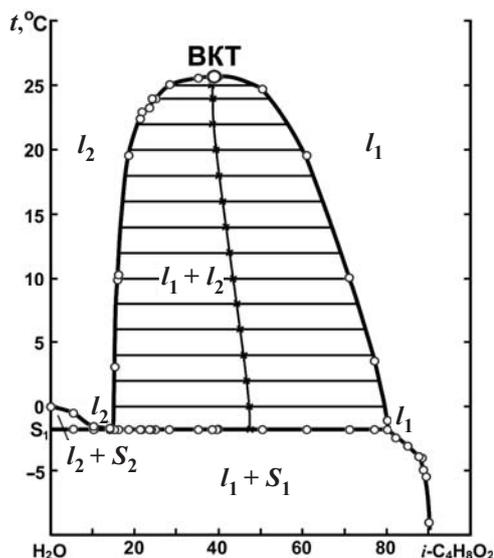


Результаты и их обсуждение

Фазовая диаграмма двойной системы вода–*i*-масляная кислота в интервале –10–25.8°С представлена на рисунке. Температуры переходов фазовых состояний в зависимости от содержания кислоты в смесях компонентов приведены в табл. 1. В системе при –1.8°С происходит невариантная монотектическая фазовая реакция:



где l_1 – органическая фаза, l_2 – водная фаза, S – твердая фаза, представляющая собой кристаллы льда. Ниже невариантной температуры осуществляется двухфазное моновариантное состояние $l_1 + S$, представляющее собой насыщенный в отношении кристаллов льда раствор. Выше невариантной температуры осуществляются два моновариантных состояния: насыщенный в отношении кристаллов льда раствор с большим содержанием воды в жидкой фазе $l_2 + S$ и равновесие двух жидких фаз $l_1 + l_2$.



Фазовая диаграмма двойной системы вода–*i*-масляная кислота в интервале температур –10–30°С

Таблица 1

Температуры переходов фазовых состояний в зависимости от содержания *i*-масляной кислоты в двойной системе вода–*i*-масляная кислота

| $i\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ мас. % | $l_2 + S \leftrightarrow l$ | $l_1 + S \leftrightarrow l_2 + S$ | $l_2 + S \leftrightarrow l_1 + l_2$ | $l_1 + l_2 \leftrightarrow l$ | $l_1 + S \leftrightarrow l$ |
|---|-----------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 0.00 | 0.0 | | | | |
| 5.23 | –0.5 | –1.8 | | | |
| 10.06 | –1.6 | –1.8 | | | |
| 14.20 | –1.7 | –1.8 | | | |
| 15.13 | | | –1.8 | 3.1 | |
| 16.00 | | | –1.8 | 9.9 | |
| 16.17 | | | –1.8 | 10.3 | |
| 18.57 | | | –1.8 | 19.6 | |
| 21.15 | | | –1.8 | 22.4 | |
| 21.64 | | | –1.8 | 22.9 | |
| 23.43 | | | –1.8 | 23.3 | |
| 24.10 | | | –1.8 | 24.0 | |
| 24.92 | | | –1.8 | 24.0 | |
| 28.18 | | | –1.8 | 25.1 | |
| 35.05 | | | –1.8 | 25.6 | |
| 38.50 | | | –1.8 | 25.7 | |
| 39.51* | | | –1.8 | 25.8* | |
| 39.66 | | | –1.8 | 25.7 | |
| 39.86 | | | –1.8 | 25.7 | |
| 50.38 | | | –1.8 | 24.7 | |
| 61.01 | | | –1.8 | 19.6 | |
| 71.05 | | | –1.8 | 10.1 | |
| 77.06 | | | –1.8 | 3.6 | |
| 80.10 | | | –1.8 | –1.1 | |
| 82.03 | | | | | –2.6 |
| 84.97 | | | | | –3.1 |
| 87.53 | | | | | –3.9 |
| 88.20 | | | | | –4.0 |
| 88.85 | | | | | –4.9 |
| 89.49 | | | | | –5.4 |
| 89.99 | | | | | –9.0 |

Примечание. * – верхняя критическая температура растворения (ВКТР).



Область расслоения ограничена бинодальной кривой с экспериментально найденной ВКТ, соответствующей температуре 25.8°C и содержанию кислоты в растворе 39.51 мас.%. Бинодальная кривая отделяет поле расслоения l_1+l_2 от поля гомогенно-жидкого состояния, индексированного как l_1 или l_2 . На поле двухжидкофазного равновесия построены ноды (см. рисунок) и определены графически составы равновесных жидких фаз

при пятнадцати температурах (табл. 2). В табл. 2 приведены также составы равновесных жидких фаз монотектического состояния, полученные методом графической экстраполяции линий кристаллизации и ветвей бинодальной кривой на монотектическую прямую. Через середины нод проведен диаметр Алексева, который позволил графически подтвердить состав и температуру критического раствора (ВКТ).

Таблица 2
Составы равновесных жидких фаз в системе вода–*i*-масляная кислота

| Температура, °С | Содержание <i>i</i> -C ₄ H ₈ O ₂ в равновесных жидких фазах, мас.% | |
|-----------------|---|-------------------|
| | водная фаза | органическая фаза |
| -1.8 | 14.4* | 80.4* |
| 0.0 | 14.6 | 79.4 |
| 2.0 | 14.8 | 78.2 |
| 4.0 | 15.0 | 76.8 |
| 6.0 | 15.2 | 75.4 |
| 8.0 | 15.6 | 73.6 |
| 10.0 | 16.0 | 71.9 |
| 12.0 | 16.4 | 70.0 |
| 14.0 | 16.8 | 67.8 |
| 16.0 | 17.4 | 65.4 |
| 18.0 | 18.0 | 62.8 |
| 20.0 | 19.0 | 60.2 |
| 22.0 | 21.4 | 56.4 |
| 24.0 | 25.0 | 52.6 |
| 25.0 | 27.6 | 49.6 |

Примечание. * – содержание *i*-масляной кислоты в равновесных жидких фазах монотектического состояния.

Полученные нами результаты по координатам ВКТ двойной системы вода–*i*-масляная кислота в целом хорошо согласуются с данными работы [2].

Из рисунка видно, что данная двойная система имеет область расслоения. Одним из перспективных способов увеличения растворимости двух жидких фаз является введение солей-всаливателей. Такие соли в своем составе имеют ионы больших размеров. Полагают [8, 9], что они разрыхляют структуру воды и облегчают внедрение в нее малополярных молекул органического растворителя. Поэтому следующим этапом работы будет изучение влияния солей-всаливателей на взаимную растворимость компонентов, состав и температуру критического раствора двойной системы вода–*i*-масляная кислота.

Список литературы

1. Химическая энциклопедия / гл. ред. И. Л. Кнунянц : в 5 т. М. : Сов. энцикл., 1988–1998.
2. Greer S. C. Coexistence curves at liquid-liquid critical

points : Ising exponents and extended scaling // Phys. Rev. 1976. Vol. 14, № 5. P. 1770–1780.

3. Pojman J. A., Whitmore C., Liveri M. L., Lombardo R. Evidence for the Existence of an Effective Interfacial Tension between Miscible Fluids : Isobutyric Acid-Water and 1-Butanol-Water in a Spinning-Drop Tensiometer // Langmuir. 2006. Vol. 22. P. 2569–2577.
4. Cherif E., Bouanz M. Density, viscosity and electrical conductivity of isobutyric acid–water with added ions in the critical regions // Phys. and Chem. of Liq. 2009. Vol. 47, № 6. P. 626–637.
5. Cherif E., Bouanz M. Electrical Conductivity along Phase Diagram of the Critical Mixture Isobutyric Acid – Water with Added (K⁺, Cl⁻) Ions // Intern. J. of Mol. Sci. 2003. Vol. 4. P. 326–334.
6. Аносов В. Я., Озерова М. И., Филалков Ю. Я. Основы физико-химического анализа. М. : Наука, 1976. 504 с.
7. Трейбал Р. Жидкостная экстракция / пер. с англ. ; под ред. С. З. Кагана. М. : Химия, 1966. 724 с.
8. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1957. 182 с.
9. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л. : Химия. Ленингр. отд-ние, 1984. 272 с.