



Научная статья

УДК 544.344.016+536.44:544.344.013-16-14+544.344.3

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-169-178>

## Фазовые равновесия и высаливание 2-(2-бутоксиэтокси)этанола в тройной системе нитрат калия–вода–2-(2-бутоксиэтокси)этанол



М. П. Смотров<sup>✉</sup>, М. В. Годяева, А. В. Хрыкина, Д. Г. Черкасов

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Смотров Максим Павлович, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Института химии, [maxim-smotrov@yandex.ru](mailto:maxim-smotrov@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0003-0692-9139>

Годяева Мария Васильевна, магистрант 2-го курса Института химии, [mari.godyaeva@mail.ru](mailto:mari.godyaeva@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0001-6482-6547>

Хрыкина Анна Валериевна, магистрант 1-го курса Института химии, [khrykina2015@yandex.ru](mailto:khrykina2015@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0003-1198-0107>

Черкасов Дмитрий Геннадиевич, доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой общей и неорганической химии Института химии, [dgcherkasov@mail.ru](mailto:dgcherkasov@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-6862-1917>

**Аннотация.** Визуально-политермическим методом в двойной системе вода–2-(2-бутоксиэтокси)этанол в интервале  $-25\div 0^\circ\text{C}$  определена кривая плавления льда и исследованы фазовые равновесия в тройной системе нитрат калия–вода–2-(2-бутоксиэтокси)этанол в интервале  $10.0\div 90.0^\circ\text{C}$ . Линия плавления льда в двойной системе вода–2-(2-бутоксиэтокси)этанол представляет собой пологую, плавную линию. Такая форма кривой плавления указывает на скрытое расслоение в жидких смесях. Установлено, что нитрат калия высаливает 2-(2-бутоксиэтокси)этанол из водно-органических смесей и при  $31.7^\circ\text{C}$  в тройной системе нитрат калия–вода–2-(2-бутоксиэтокси)этанол начинается расслоение. Определены составы растворов, соответствующие критическим точкам растворимости при различных температурах. Построены изотермические фазовые диаграммы тройной системы при 10.0, 25.0, 30.0, 31.7, 35.0, 50.0, 90.0 $^\circ\text{C}$ . Рассчитаны коэффициенты распределения 2-(2-бутоксиэтокси)этанола между жидкими фазами монотектического состояния. Показано, что эффект высаливания 2-(2-бутоксиэтокси)этанола из водных растворов нитратом калия увеличивается с повышением температуры. Содержание 2-(2-бутоксиэтокси)этанола в органической фазе монотектики при  $90.0^\circ\text{C}$  составляет 90 мас.% при значении коэффициента распределения 897.

**Ключевые слова:** 2-(2-бутоксиэтокси)этанол, монобутиловый эфир диэтиленгликоля, разделение, растворимость, высаливание, фазовые равновесия, фазовая диаграмма, равновесие жидкость–жидкость, равновесие жидкость–жидкость–твердое

**Для цитирования:** Смотров М. П., Годяева М. В., Хрыкина А. В., Черкасов Д. Г. Фазовые равновесия и высаливание 2-(2-бутоксиэтокси)этанола в тройной системе нитрат калия–вода–2-(2-бутоксиэтокси)этанол // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 2. С. 169–178. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-169-178>

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

Article

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-169-178>

### Phase equilibria and salting out of butyric acid in the ternary system potassium nitrate + water + 2-(2-butoxyethoxy)ethanol

М. П. Smotrov<sup>✉</sup>, М. V. Godyaeva, A. V. Hrykina, D. G. Cherkasov

Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Maksim P. Smotrov, [maxim-smotrov@yandex.ru](mailto:maxim-smotrov@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0003-0692-9139>

Mariya V. Godyaeva, [mari.godyaeva@mail.ru](mailto:mari.godyaeva@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0001-6482-6547>

Anna V. Hrykina, [khrykina2015@yandex.ru](mailto:khrykina2015@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0003-1198-0107>

Dmitry G. Cherkasov, [dgcherkasov@mail.ru](mailto:dgcherkasov@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-6862-1917>

**Abstract.** Visual polythermal method in the binary system of water-2-(2-butoxyethoxy) ethanol in the range of  $-25\div 0^\circ\text{C}$  the ice melting line is determined and the phase equilibria in the ternary system potassium nitrate–water–2-(2-butoxyethoxy) ethanol are studied in the range of  $10.0\div 90.0^\circ\text{C}$ . The ice melting line in the water–2-(2-butoxyethoxy) ethanol binary system is a flat, smooth line. This form of the melting line shows a hidden separation in liquid mixtures. It has been found that potassium nitrate salts out 2-(2-butoxyethoxy)ethanol from water-organic



mixtures, and at 31.7° C in the ternary system of potassium nitrate–water–2-(2-butoxyethoxy)ethanol, separation begins. The compositions of the solutions corresponding to the critical solubility points at several temperatures have been determined. The isothermal phase diagrams of the ternary system at 10.0, 25.0, 30.0, 31.7, 35.0, 50.0, 90.0° C have been plotted. The distribution coefficients of 2-(2-butoxyethoxy) ethanol between the liquid phases of monotectic state have been calculated. It is shown that the effect of salting-out 2-(2-butoxyethoxy) ethanol from aqueous solutions with potassium nitrate increases with increasing temperature. The concentration of 2-(2-butoxyethoxy) ethanol in the organic phase of monotectics at 90.0° C is 90 wt.% with a distribution coefficient of 897.

**Keywords:** 2-(2-butoxyethoxy)ethanol, diethylene glycol monobutyl ether, separation, solubility, salting out effect, phase equilibria, phase diagram, equilibrium liquid–liquid, equilibrium liquid–solid

**For citation:** Smotrov M. P., Godyaeva M. V., Hrykina A. V., Cherkasov D. G. Phase equilibria and salting out of butyric acid in the ternary system potassium nitrate + water + 2-(2-butoxyethoxy)ethanol. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 2, pp. 169–178. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-169-178>

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

Моноэфиры диэтиленгликоля обладают амфифильными свойствами и могут растворять как воду, так и малополярные или даже неполярные вещества. Благодаря их смешиваемости с водой и органическими растворителями, а также удобным для практики свойствам: низкими давлением пара, токсичностью, вязкостью и высокой химической стабильностью, эфиры гликолей широко используются в качестве промышленных растворителей в различных областях, включая производства красок, чернил, тормозных жидкостей, чистящих средств, покрытий, гербицидов и пестицидов [1, 2]. Эти эфиры могут быть использованы в качестве промывочных жидкостей для абсорбции газов при очистке отработанного воздуха или газовых потоков промышленных установок [3], для увеличения нефтеотдачи при добыче нефти и процессов жидкостной экстракции [4, 5]. Одним из широко используемых эфиров гликоля является монобутиловый эфир диэтиленгликоля или 2-(2-бутоксипрокси)этанол.

Для промышленности необходимо знать физико-химические свойства как чистого растворителя при различных температурах и давлениях [6, 7], так и его водных растворов [8–11]. Помимо прикладного значения, исследование свойств водных растворов неэлектролитов имеет и фундаментальное значение. Исследование зависимостей плотности, изобарической сжимаемости, вязкости, скорости звука от состава бинарных смесей помогает понять природу и степень межмолекулярных взаимодействий между молекулами растворенного вещества и растворителя [12–15].

В работе [8] измерены плотность и показатель преломления для водных растворов 2-(2-метоксиэтокси)этанола, 2-(2-этоксиэтокси)этанола, 2-(2-бутоксиэтокси)этанола при 25° C. Зависимости показателя преломления от состава смешанного растворителя представляют собой практически прямые плавные линии для всех трех систем. Однако на графиках зависи-

мости плотности от состава двойных смесей наблюдаются максимум плотности для всех трех систем. С увеличением алкильного радикала эфира максимум уменьшается и смещается в область разбавленных растворов эфира. Так, в системах с 2-(2-метоксиэтокси)этанолом и 2-(2-этоксиэтокси)этанолом максимум ярко выражен и находится в диапазоне 61.14–68.98 мас.% (14.88–19.81 мол.%) эфира, а для моноэтилового эфира на 60.63 мас.% (14.61 мол.%), в системе с 2-(2-бутоксиэтокси)этанолом максимум слабо выражен и смещен в область разбавленных растворов. Точно установить положение максимума не представляется возможным, так как недостаточно данных в области экстремума.

В работе [9] авторы измерили плотность, вязкость и показатель преломления смесей компонентов двойных систем вода–2-бутоксипроксиэтанол и вода–2-(2-бутоксиэтокси)этанола, а также плотность в системе вода–2-(2-гексоксиэтокси)этанол при различных температурах. Приведенные величины вязкости смесей воды и 2-(2-бутоксиэтокси)этанола возрастают с увеличением мольной доли эфира и достигают максимума при 30 мол.%, после чего монотонно уменьшаются. С повышением температуры максимум вязкости смещается ближе к 40 мол.%. Из приведенных диаграмм состав–плотность видно, что плотность системы вода–2-(2-бутоксиэтокси)этанол также проходит через максимум. Область, где наблюдается максимум, исследована очень подробно, при увеличении температуры максимум плотности смещается в сторону более разбавленных растворов: так, при 10° C максимум приходится на 3.015 мол.%, при 20° C – на 2.380 мол.%, при 30° C – на 1.492 мол.%, а при 40° C – на 0.993 мол.% 2-(2-бутоксиэтокси)этанола. Следует отметить, что зависимости плотности водных растворов бутилового эфира этиленгликоля и гексилового эфира диэтиленгликоля от мольной доли не имеют максимумов и монотонно уменьшаются с увеличением содержания эфира.



А. Пал и Ю. П. Сингх [15] в своей работе измерили скорость звука и изоэнтروпическую сжимаемость диэтиленгликолей, в том числе и 2-(2-бутоксизтокси)этанола, в разных соотношениях с водой при 25° С. Из представленных данных видно, что избыточная изоэнтропическая сжимаемость является отрицательной для всех смесей во всем диапазоне составов. На графике наблюдается минимум, приходящийся на 80.03 мас.% (30.81 мол.%) 2-(2-бутоксизтокси)этанол, т. е. смесь менее сжимаема, чем индивидуальные компоненты. Авторы предполагают, что между молекулами возникают сильные водородные связи. На графике зависимости скорости звука от концентрации 2-(2-бутоксизтокси)этанола наблюдается резкий максимум, который приходится на 14.91 мас.% (1.91 мол.%). Если проанализировать состав максимума плотности при 20 и 30°С [9], то можно предположить, что максимум скорости звука при 25° С будет совпадать по составу с максимумом плотности при этой температуре. Возникновение максимума величины скорости звука авторы объясняют тем, что в водной среде имеется высокая степень гидрофобной кластеризации молекул 2-(2-бутоксизтокси)этанола.

Проведенный обзор литературы показал, что 2-(2-бутоксизтокси)этанол неограниченно растворяется в воде. При этом зависимость скорости звука, плотности от состава смесей 2-(2-бутоксизтокси)этанола и воды имеет выраженный максимум в области разбавленных растворов. Такое изменение величин можно объяснить образованием соединений клатратного типа между молекулами компонентов данной двойной системы. Молекулы 2-(2-бутоксизтокси)этанола занимают пространство внутри каркаса структуры воды, что и приводит к более плотной упаковке компонентов раствора. С увеличением содержания эфира увеличивается степень гидрофобной кластеризации, что, видимо, приводит к образованию мицеллоподобных структур. Таким образом, система вода–2-(2-бутоксизтокси)этанол является микрогетерогенной. Введение электролита в такую систему должно приводить к расслоению и по температуре начала расслоения в образовавшейся тройной системе можно качественно оценить степень взаимодействия между компонентами. В литературе нет данных о влиянии солей на смеси воды и 2-(2-бутоксизтокси)этанола. Цель нашего исследования – оценить эффективность использования нитрата калия для выделения 2-(2-бутоксизтокси)этанола из водных растворов с помощью изучения фазовых

равновесия и критических явлений в тройной системе нитрат калия–вода–2-(2-бутоксизтокси)этанол, построения и анализа фазовых диаграмм указанной системы при различных температурах.

### Материалы и методы

Бидистиллированную воду получали на аппарате DEM-20 «MERA-POLNA». Препарат 2-(2-бутоксизтокси)этанола предварительно очищали: осушали над прокаленным сульфатом магния в течение недели при периодическом встряхивании, далее отделяли от осадка декантацией, перегоняли на установке с «елочным» дефлегматором высотой 0.2 м и отбирали фракцию, кипящую в интервале 230–231° С. Показатель преломления при 20° С составил 1.4319, плотность 0.9542 г/мл. Физико-химические свойства очищенного 2-(2-бутоксизтокси)этанола в пределах погрешности согласуются с литературными данными [16].

Фазовые равновесия в смесях компонентов двойной системы вода–2-(2-бутоксизтокси)этанола и тройной системы нитрат калия–вода–2-(2-бутоксизтокси)этанола изучали визуально-политермическим методом в стеклянных ампулах при давлении паров. Состав раствора, соответствующий критической точке растворимости в тройной системе, определяли экспериментально методом отношения объемов жидких фаз [17]. Температуру выше 10° С поддерживали при помощи термостата Lauda A-100 с погрешностью 0.1° С. Температуру ниже 10°С поддерживали с помощью низкотемпературного термостата КРИО-ВИС-Т-05 с погрешностью 0.1°С. Температуру измеряли калиброванными десятичными ртутными термометрами с погрешностью 0.1° С. Равновесие жидкость–жидкость в смесях компонентов устанавливалось в течение 1 ч, равновесие жидких и твердой фаз достигалось через 4 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.

Равновесную твердую фазу в смесях компонентов тройной системы идентифицировали методами термического (дериватограф Paulik-Paulik-Erdey OD-102) и рентгенофазового (дифрактометр ДРОН-3) анализов. При всех температурах твердая фаза насыщенных растворов и монотектического состояния отвечала по составу индивидуальной соли. Методика обработки результатов политермического исследования и



построения изотермических фазовых диаграмм тройной системы изложена в [18]. Относительная погрешность определения составов смесей, отвечающих точкам фазовых переходов при выбранных температурах, была  $\pm 0.5-1.0\%$ .

**Результаты и их обсуждение**

Исследованы фазовые равновесия в смесях компонентов двойной системы вода–2-(2-бутоксизтокси)этанол визуально-политермическим методом. Политермическое исследование девяти смесей компонентов этой двойной системы показало, что в интервале 0–110° С наблюдалась неограниченная взаимная растворимость компонентов, т.е. смеси гомогенны. Ниже 0°С в смесях данной двойной системы происходило образование кристаллов льда. На диаграмме существует поле первичной кристаллизации льда  $l + S_1$  ( $l$  – жидкая фаза,  $S_1$  – твердая фаза, представляющая собой кристаллы льда). Поле  $l + S_1$  имеет большие размеры и отделено от поля гомогенно-жидкого состояния  $l$  пологой линией (рис. 1). Такая форма линии кристаллизации указывает на скрытое расслоение в жидких смесях.

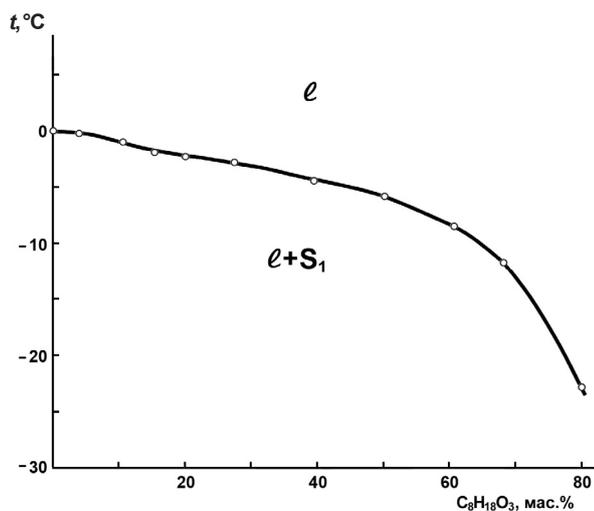


Рис. 1. Линия кристаллизации льда в двойной системе вода–2-(2-бутоксизтокси)этанол  
Fig. 1. Line of ice crystallization in the binary system water + 2-(2-butoxyethoxy)ethanol

В области больших концентраций 2-(2-бутоксизтокси)этанола определить температуры фазовых переходов не удалось, так как не получилось закристаллизовать смеси. Видимо, это связано с большим переохлаждением смесей, богатых 2-(2-бутоксизтокси)этанолом. Данные о температурах фазовых переходов представлены в табл. 1.

Таблица 1 / Table 1

**Температуры фазового перехода в зависимости от содержания 2-(2-бутоксизтокси)этанола в смесях компонентов системы вода–2-(2-бутоксизтокси)этанол**  
**Temperature of phase transitions depending on the concentration of 2-(2-butoxyethoxy)ethanol in mixtures of components of the binary system water + 2-(2-butoxyethoxy)ethanol**

$C_8H_{18}O_3$ , мас.% / wt.%	Температура фазового перехода / Phase transition temperature $l + S_1 \rightleftharpoons l$ , °C
3.97	0.2
10.50	-1.0
15.35	-2.0
20.00	-2.3
27.50	-2.8
39.44	-4.5
50.07	-5.8
60.70	-8.5
68.15	-11.7
80.00	-22.8

Фазовые равновесия и критические явления были изучены в смесях компонентов тройной системы нитрат калия–вода–2-(2-бутоксизтокси)этанол по десяти сечениям треугольника состава в интервале 10.0–90.0° С.

Смеси компонентов по сечениям I–VIII характеризовались переменным содержанием нитрата калия и постоянным соотношением масс 2-(2-бутоксизтокси)этанола и воды: 3:97 (I), 8:92 (II), 18:82 (III), 30:70 (IV), 48:52 (V), 60:40 (VI), 80:20 (VII), 90:10 (VIII). Политермы сечений I–VIII аналогичны друг другу, они состоят из четырех кривых, сходящихся в одной точке и отделяющих друг от друга поля следующих фазовых состояний: насыщенных растворов  $l+S$ , монотектического равновесия  $l_1+l_2+S$ , двух жидких фаз  $l_1+l_2$  и гомогенных растворов  $l$ . Политерма для сечения III представлена на рис. 2 (остальные рисунки не приводятся).

Смеси компонентов по сечениям IX и X характеризовались переменным содержанием 2-(2-бутоксизтокси)этанола и постоянным соотношением масс нитрата калия и воды: 45:55 (IX), 68:32 (X). Политерма сечения IX состоит из нескольких кривых (см. рис. 2). Они отделяют друг от друга поля следующих фазовых состояний: насыщенных растворов  $l_1+S$  и  $l_2+S$ , монотектического равновесия  $l_1+l_2+S$ , двух жидких фаз  $l_1+l_2$  и гомогенных растворов  $l$ . Кривая, разделяющая поля насыщенных растворов от поля моно-



тектики, состоит из двух ветвей, соединенных в критической точке KS. Критическая точка KS отвечает смеси с равными объемами двух жидких фаз, находящихся в равновесии с кристаллами нитрата калия при 31.7° С. Из политермы (см. рис. 2) видно, что нитрат калия расслаивает смеси воды и 2-(2-бутоксиэтокси)этанола. С повышением температуры высаливающее действие нитрата калия увеличивается, что, видимо,

связано с увеличением растворимости соли и повышением температуры. Смеси компонентов по сечению X были исследованы в интервале температур 40.0–90.0° С при небольших концентрациях 2-(2-бутоксиэтокси)этанола с целью уточнения положения стороны монотектического треугольника. Политерма этого сечения состоит из одной ветви, отделяющая поле насыщенного раствора l+S от поля монотектики l<sub>1</sub>+l<sub>2</sub>+S.

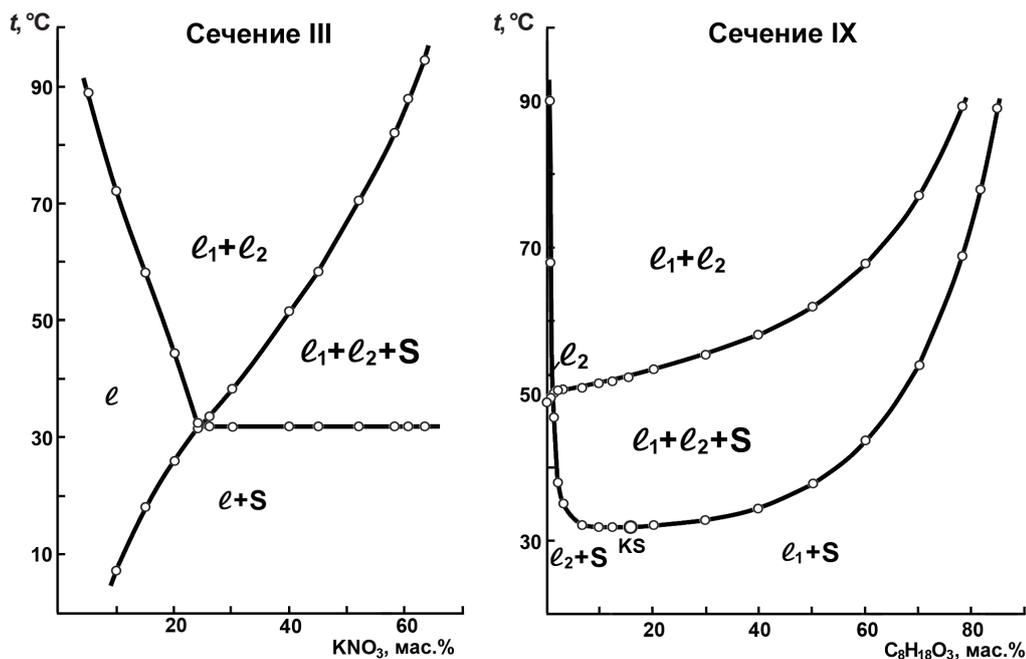


Рис. 2. Политермы фазовых состояний тройной системы нитрат калия–вода–2-(2-бутоксиэтокси)этанол по сечениям III и IX треугольника состава

Fig. 2. Polytherms of the phase states of the system potassium nitrate + water + 2-(2-butoxyethoxy)ethanol on sections III and IX of the composition triangle

Найдены зависимости температур переходов от составов растворов, соответствующих критическим точкам растворимости области расслоения (рис. 3). С этой целью исследовали смеси компонентов дополнительных сечений, характеризующиеся переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс 2-(2-бутоксиэтокси)этанола и воды: 25.13:74.87, 27.70:72.30, 28.42:71.58, 28.92:71.08, 29.49:70.51, 30.05:69.95, 30.80:69.20, 31.44:68.56. Критические кривые начинаются при температуре образования критической ноды монотектического равновесия (31.7° С) в критической конечной точке, отвечающей составу жидкой фазы критической ноды KS (S – KNO<sub>3</sub>). С повышением температуры содержание KNO<sub>3</sub> в критическом растворе монотонно уменьшается, а содержание 2-(2-бутоксиэтокси)этанола увеличивается.

Политермы фазовых состояний системы (см. рис. 2) и критические кривые (см. рис. 3), а также данные по растворимости нитрата калия в воде [19, 20] использовали для графического определения составов смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при выбранных температурах. Результаты определения растворимости компонентов представлены в табл. 2. На основе полученных данных были построены изотермические фазовые диаграммы. На рис. 4 и 5 изображены изотермы фазовых состояний при 10.0, 25.0, 30.0, 31.7, 35.0, 50.0 и 90.0° С.

В интервале 10.0–31.7° С фазовая диаграмма системы (см. рис. 4) характеризуется наличием линии растворимости, разделяющей поля гомогенно-жидкого состояния l и насыщенных растворов l+S. При 31.7° С на поле насыщен-

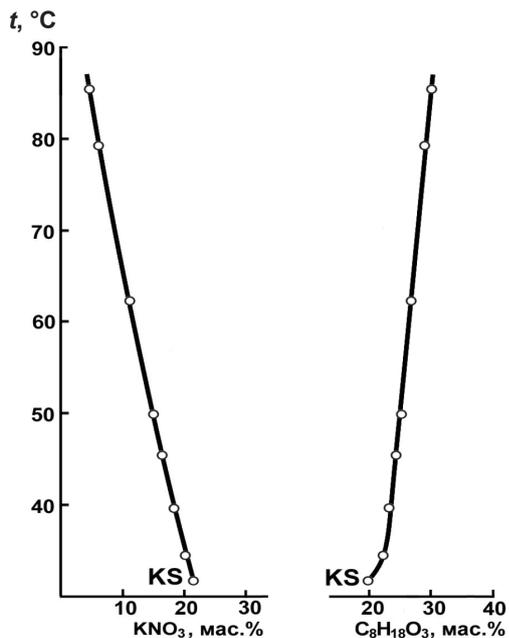


Рис. 3. Зависимости содержания KNO<sub>3</sub> и C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (мас.%) в критических растворах от температуры t (°C) в тройной системе нитрат калия–вода–2-(2-бутоксизтокси)этанол

Fig. 3. Dependences of the concentration of KNO<sub>3</sub> and C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (wt.%) in critical solutions on temperature t (°C) in the ternary system potassium nitrate + water + 2-(2-butoxyethoxy)ethanol

ных растворов возникает критическая нода KS монотектического состояния. В тройной системе появляется расслоение.

С повышением температуры происходит распад критического раствора и критическая нода KS трансформируется в монотектический треугольник. Например, на изотерме при 35.0° C (см. рис. 5) располагается треугольник монотектического равновесия I<sub>1</sub>+I<sub>2</sub>+S с примыкающими к нему полями насыщенных растворов I<sub>1</sub>+S и I<sub>2</sub>+S и небольшим полем расслоения I<sub>1</sub>+I<sub>2</sub> с критической точкой К. Размеры поля расслоения с повышением температуры увеличиваются; при этом оно приближается к стороне H<sub>2</sub>O–C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> концентрационного треугольника. С повышением температуры размеры поля насыщенных растворов уменьшаются, а поля расслоения увеличиваются. Это хорошо видно на изотермах при 50.0 и 90.0° C.

Полученные изотермы позволили графически определить состав равновесных фаз монотектического состояния и рассчитать коэффициенты распределения K<sub>p</sub> 2-(2-бутоксизтокси)этанола, температурах (табл. 3). Возрастание коэффициента распределения с повышением температуры свидетельствует об усилении эффекта высаливания 2-(2-бутоксизтокси)этанола

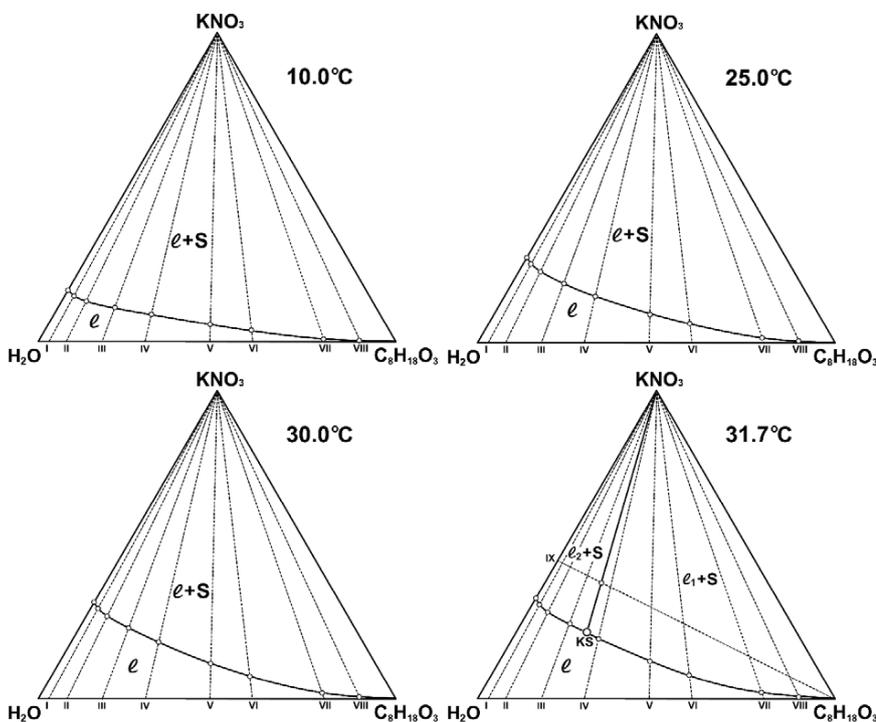


Рис. 4. Изотермы фазовых состояний (мас.%) тройной системы нитрат калия–вода–2-(2-бутоксизтокси)этанол при 10.0, 25.0, 30.0 и 31.7° C

Fig. 4. Isotherms of the phase states (wt %) of the ternary system potassium nitrate + water + 2-(2-butoxyethoxy)ethanol at 10.0, 25.0, 30.0 и 31.7° C



Таблица 2 / Table 2

**Растворимость компонентов тройной системы нитрат калия–вода–2-(2-бутоксипропилокси)этанол  
(состав насыщенного раствора, мас.%)**  
**Solubility of the components in the ternary system potassium nitrate + water + 2-(2-butoxyethoxy)ethanol**

$t, ^\circ\text{C}$	Состав насыщенного раствора, мас.% / Composition of saturated solution, wt. %					
	$\text{KNO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3$	$\text{KNO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3$
10.0	16.70	83.30	0.00	5.60	49.09	45.31
	14.80	82.64	2.56	3.70	38.52	57.78
	13.20	79.86	6.94	0.90	19.82	79.28
	11.00	72.98	16.02	0.50	9.95	89.55
	8.90	63.77	27.33			
25.0	27.60	72.40	0.00	9.40	47.11	43.49
	25.50	72.27	2.23	6.20	37.52	56.28
	23.00	70.84	6.16	1.60	19.68	78.72
	19.30	66.17	14.53	0.60	9.94	89.46
	15.10	59.43	25.47			
30.0	31.40	68.60	0.00	11.50	46.02	42.48
	29.30	68.58	2.12	7.40	37.04	55.56
	26.80	67.34	5.86	1.90	19.62	78.48
	23.10	63.06	13.84	0.70	9.93	89.37
	18.40	57.12	24.48			
31.7	32.70	67.30	0.00	19.50	56.35	24.15
	30.50	67.41	2.09	12.20	45.66	42.14
	28.00	66.24	5.76	7.80	36.88	55.32
	24.40	61.99	13.61	2.10	19.58	78.32
	21.40 <sup>a</sup>	58.85 <sup>a</sup>	19.75 <sup>a</sup>	0.70	9.93	89.37
35.0	35.00	65.00	0.00	18.60	56.98	24.42
	33.00	64.99	2.01	12.60	45.45	41.95
	28.40	65.87	5.73	8.60	36.56	54.84
	23.10	63.06	13.84	2.30	19.54	78.16
	19.90 <sup>b</sup>	57.90 <sup>b</sup>	22.20 <sup>b</sup>	0.80	9.92	89.28
50.0	45.20	54.80	0.00	14.20	60.06	25.74
	35.70	62.37	1.93	9.90	46.85	43.25
	22.90	70.93	6.17	7.30	37.08	55.62
	17.80	67.40	14.80	3.60	19.28	77.12
	14.80 <sup>b</sup>	60.10 <sup>b</sup>	25.10 <sup>b</sup>	1.00	9.90	89.10
90.0	67.20	32.80	0.00	2.60	50.65	46.75
	11.60	81.30	7.07	2.30	39.08	58.62
	4.60	78.23	17.17	2.20	19.56	78.24
	3.10	67.83	29.07	1.80	9.82	88.38
	3.35 <sup>b</sup>	66.00 <sup>b</sup>	30.65 <sup>b</sup>			

Примечание. <sup>a</sup> – состав критической точки критической ноды монотектики; <sup>b</sup> – критическая точка растворимости.  
Note. <sup>a</sup> – composition of the critical point of the critical node of the monotectic; <sup>b</sup> – critical solubility point.

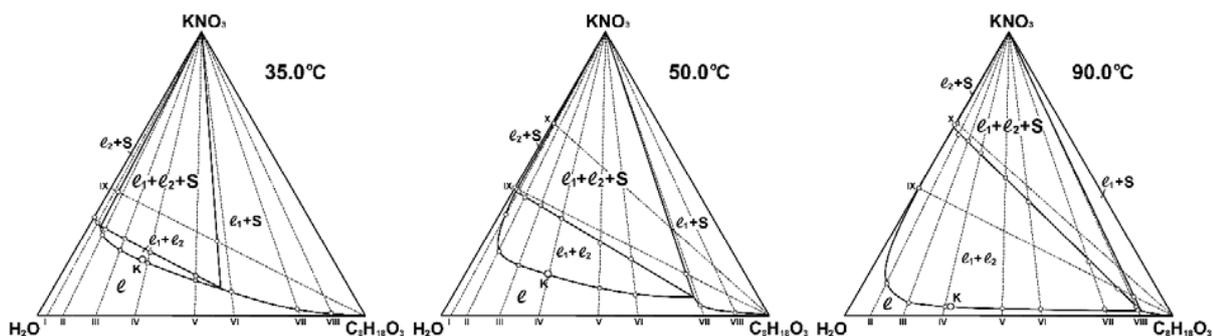


Рис. 5. Изотермы фазовых состояний (мас.%) тройной системы нитрат калия–вода–2-(2-бутоксизтокси)этанол при 35.0, 50.0 и 90.0°C

Fig. 5. Isotherms of the phase states (wt %) of the ternary system potassium nitrate + water + 2-(2-butoxyethoxy)ethanol at 35.0, 50.0 и 90.0°C

Таблица 3 / Table 3

**Составы жидких фаз монотектического состояния, находящихся в равновесии с твердым  $KNO_3$  (мас.%) и коэффициенты распределения  $K_p$  2-(2-бутоксизтокси)этанола в тройной системе нитрат калия–вода–2-(2-бутоксизтокси)этанол**  
**Compositions of the liquid phases of the monotectic state, equilibrating with solid  $KNO_3$  (wt. %), and the distribution coefficients  $K_d$  of 2-(2-butoxyethoxy)ethanol in the ternary system potassium nitrate + water + 2-(2-butoxyethoxy)ethanol**

$t, ^\circ C$	Водная фаза / Water phase			Органическая фаза / Organic phase			$K_p / K_d$
	$KNO_3$	$H_2O$	$C_8H_{18}O_3$	$KNO_3$	$H_2O$	$C_8H_{18}O_3$	
31.7	21.4	58.8	19.8	21.4	58.8	19.8	1.0
35.0	31.3	65.3	3.4	9.9	39.3	50.8	14.9
50.0	43.7	55.3	1.0	6.4	19.3	74.3	74.3
75.0	60.4	39.4	0.2	1.6	11.0	87.4	437.0
90.0	66.4	33.5	0.1	1.6	8.7	89.7	897.0

из водных растворов нитратом калия с повышением температуры. Можно предположить, что это связано с разрушением структур воды и 2-(2-бутоксизтокси)этанола клатратного типа, а также мицеллоподобных агрегатов, образуемых молекулами спиртоэфира. Органическая фаза при температурах выше 75° С значительно обогащена 2-(2-бутоксизтокси)этанолом, что позволяет концентрировать его из разбавленных водных растворов без применения перегонки.

2-(2-Бутоксизтокси)этанол и 2-бутоксизэтанол по своим физико-химическим свойствам достаточно близки. Обе молекулы имеют гидрофобный бутильный радикал и гидрофильную спиртовую группу. Однако, несмотря на свою большую молекулярную массу, 2-(2-бутоксизтокси)этанол смешивается с водой неограниченно в отличие 2-бутоксизэтанола, который ограниченно растворяется выше 47.7°С. Схожее поведение проявляется и при добавлении к их водным растворам нитрата калия. Смеси воды и 2-бутоксизэтанола под действием этой соли расслаиваются

уже при 18.3° С [19], а воды и 2-(2-бутоксизтокси)этанола – только при 31.7° С. При сравнении коэффициентов распределения органического растворителя в этих тройных системах видно, что в интервале температур 31.7–50.0° С коэффициент распределения в системе с 2-бутоксизэтанолом имеет большее значение. Например, при 31.7  $K_p$  2-(2-бутоксизтокси)этанола составляет 1, а для 2-бутоксизэтанол 29.4, а при 50° С они уже почти равны – 74.3 и 75.0. При дальнейшем повышении температуры коэффициент распределения в тройной системе с 2-(2-бутоксизтокси)этанолом резко возрастает и становится больше, чем в системе с 2-бутоксизэтанолом. При 90° С  $K_p$  2-(2-бутоксизтокси)этанола составляет 897.0, для 2-бутоксизэтанол 222.5. Видимо, 2-(2-бутоксизтокси)этанол смешивается неограниченно с водой вследствие образования более устойчивых мицелл по сравнению с 2-бутоксизэтанолом [20]. Поэтому введение электролита и повышение температуры сильнее уменьшает растворимость 2-(2-бутоксизтокси)этанола.



## Список литературы

- Marcus Y. Preferential solvation in mixed solvents X. Completely miscible aqueous co-solvents binary mixtures at 298.15 K // *Monatsh. Chem.* 2001. Vol. 132, № 11. P. 1387–1411.
- Stephenson R. M. Mutual solubilities: water-glycol ethers and water-glycol esters // *J. Chem. Eng. Data.* 1993. Vol. 38, № 1. P. 134–138. <https://doi.org/10.1021/je00009a033>
- Park S.-B., Shim C.-S., Lee H., Lee K.-H. Solubilities of carbon dioxide in the aqueous potassium carbonate and potassium carbonate-poly(ethylene glycol) solutions // *Fluid Phase Equilib.* 1997. Vol. 134. P. 141–149. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(97\)00052-6](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(97)00052-6)
- Fleming III P. D., Vinatieri J. E. The Role of Critical Phenomena in Oil Recovery Systems Employing Surfactants // *J. Colloid Interface Sci.* 1981. Vol. 81, № 2. P. 319–331. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(81\)90414-8](https://doi.org/10.1016/0021-9797(81)90414-8)
- Surfactant Based Separation Processes / N. D. Gullickson, J. F. Scamehorn, J. H. Harwell, eds. Surfactant Science Series 33. N.Y. : Marcel Dekker, 1989. Chapter 6.
- Lugo L., Lopez E. R., Comunas M. J. P., Garcia J., Fernandez J. ppT Measurements and EoS Predictions of Glycol Ethers from (283.15 to 353.15) K at Pressures up to 25 MPa // *J. Chem. Eng. Data.* 2004. Vol. 49. P. 1400–1405. <https://doi.org/10.1021/je049893r>
- Kang K., Wang X., Yang F., Prausnitz J. M. Densities of Diethylene Glycol, Monobutyl Ether, Diethylene Glycol Dibutyl Ether, and Ethylene Glycol Monobutyl Ether from (283.15 to 363.15) K at Pressures up to 60 MPa // *J. Chem. Eng. Data.* 2016. Vol. 61. P. 2851–2858. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00192>
- Tsu-Chiao. Densities and Refractive Indices of Diethylene Glycol Ether-Water Solutions. Diethylene Glycol Monomethyl, Monoethyl, and Monobutyl Ethers // *J. Chem. Eng. Data.* 1961. Vol. 6, № 2. P. 192–193. <https://doi.org/10.1021/je60010a006>
- Chiou D.-R., Chen S.-Y., Chen L.-J. Density, Viscosity, and Refractive Index for Water + 2-Butoxyethanol and + 2-(2-Butoxyethoxy)ethanol at Various Temperatures // *Chem. Eng. Data.* 2010. Vol. 55, № 2. P. 1012–1016. <https://doi.org/10.1021/je900478c>
- Dhondge S. S., Pandhurnekar C. P., Parwate D. V. Density, Speed of Sound, and Refractive Index of Aqueous Binary Mixtures of Some Glycol Ethers at T = 298.15 K // *Chem. Eng. Data.* 2010. Vol. 55, № 9. P. 3962–3968. <https://doi.org/10.1021/je901072c>
- Cibulka I., Morávek P. Partial molar volumes of organic solutes in water. XXX. Two poly(ethylene glycol) monoalkyl ethers, C<sub>4</sub>E<sub>2</sub> and C<sub>1</sub>E<sub>3</sub>, at temperatures T = 298 K to 573 K and pressures up to 30 MPa // *J. Chem. Thermodyn.* 2019. Vol. 139, № 105874 (9 p.). <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.07.016>
- Kaulgud M. V., Patil K. J. Volumetric and isentropic compressibility behavior of aqueous amine solutions. I // *J. Phys. Chem.* 1974. Vol. 78, № 7. P. 714–717. <https://doi.org/10.1021/j100600a014>
- Aminabhavi T. M., Gopalakrishna B. Density, Viscosity, Refractive Index, and Speed of Sound in Aqueous Mixtures of N,N-Dimethylformamide, Dimethyl Sulfoxide, N,N-Dimethylacetamide, Acetonitrile, Ethylene Glycol, Diethylene Glycol, 1,4-Dioxane, Tetrahydrofuran, 2-Methoxyethanol, and 2-Ethoxyethanol at 298.15 K // *J. Chem. Eng. Data.* 1995. Vol. 40, № 4. P. 856–861. <https://doi.org/10.1021/je00020a026>
- Matteoli E., Lepori L. Solute–solute interactions in water. II. An analysis through the Kirkwood–Buff integrals for 14 organic solutes // *J. Chem. Phys.* 1984. Vol. 80, № 6. P. 2856–2863. <https://doi.org/10.1063/1.447034>
- Pal A., Singh Y. P. Speeds of sound and isentropic compressibilities of {xH(CH<sub>2</sub>)<sub>v</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH+(1-x)H<sub>2</sub>O}, (v = 1, 2 and 4) at the temperature 298.15 K // *J. Chem. Thermodyn.* 1996. № 28. P. 143–151.
- Дьмент О. Н., Казанский К. С., Мирошников А. Н. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропелена. М. : Химия, 1976. 376 с.
- Трейбал Р. Жидкостная экстракция / пер. с англ. ; под ред. С. З. Кагана. М. : Химия, 1966. 724 с.
- Черкасов Д. Г., Курский В. Ф., Ильин К. К. Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы нитрат цезия – вода – ацетонитрил // *Журн. неорг. химии.* 2008. Т. 53, № 1. С. 146–152. <https://doi.org/10.1134/S0036023608010208>
- Черкасов Д. Г., Смотров М. П., Ильин К. К. Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы нитрат калия–вода–2-бутоксипроксиэтанол // *Журн. физ. химии.* 2010. Т. 84, № 6. С. 1030–1035.
- Quirion F., Magid L. J., Driffords M. Aggregation and Critical Behavior of 2-Butoxyethanol in Water // *Langmuir.* 1990. Vol. 6. P. 244–249.

## References

- Marcus Y. Preferential solvation in mixed solvents X. Completely miscible aqueous co-solvents binary mixtures at 298.15 K. *Monatsh. Chem.*, 2001, vol. 132, no. 11, pp. 1387–1411.
- Stephenson R. M. Mutual solubilities: water-glycol ethers and water-glycol esters. *J. Chem. Eng. Data*, 1993, vol. 38, no. 1, pp. 134–138. <https://doi.org/10.1021/je00009a033>
- Park S.-B., Shim C.-S., Lee H., Lee K.-H. Solubilities of carbon dioxide in the aqueous potassium carbonate and potassium carbonate-poly(ethylene glycol) solutions. *Fluid Phase Equilib.*, 1997, vol. 134, pp. 141–149. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(97\)00052-6](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(97)00052-6)
- Fleming III P. D., Vinatieri J. E. The Role of Critical Phenomena in Oil Recovery Systems Employing Surfactants. *J. Colloid Interface Sci.*, 1981, vol. 81, no. 2, pp. 319–331. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(81\)90414-8](https://doi.org/10.1016/0021-9797(81)90414-8)
- Gullickson N. D., Scamehorn J. F., Harwell J. H., eds. *Surfactant Based Separation Processes*. Surfactant Science Series 33. New York, Marcel Dekker, 1989, chapter 6.
- Lugo L., Lopez E. R., Comunas M. J. P., Garcia J., Fernandez J. ppT Measurements and EoS Predictions



- of Glycol Ethers from (283.15 to 353.15) K at Pressures up to 25 MPa. *J. Chem. Eng. Data*, 2004, vol. 49, pp. 1400–1405. <https://doi.org/10.1021/je049893r>
7. Kang K., Wang X., Yang F., Prausnitz J. M. Densities of Diethylene Glycol, Monobutyl Ether, Diethylene Glycol Dibutyl Ether, and Ethylene Glycol Monobutyl Ether from (283.15 to 363.15) K at Pressures up to 60 MPa. *J. Chem. Eng. Data*, 2016, vol. 61, pp. 2851–2858. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00192>
  8. Tsu-Chiao. Densities and Refractive Indices of Diethylene Glycol Ether-Water Solutions. Diethylene Glycol Monomethyl, Monoethyl, and Monobutyl Ethers. *J. Chem. Eng. Data*, 1961, vol. 6, no. 2, pp. 192–193. <https://doi.org/10.1021/je60010a006>
  9. Chiou D.-R., Chen S.-Y., Chen L.-J. Density, Viscosity, and Refractive Index for Water + 2-Butoxyethanol and + 2-(2-Butoxyethoxy)ethanol at Various Temperatures. *Chem. Eng. Data*, 2010, vol. 55, no. 2, pp. 1012–1016. <https://doi.org/10.1021/je900478c>
  10. Dhondge S. S., Pandhurnekar C. P., Parwate D. V. Density, Speed of Sound, and Refractive Index of Aqueous Binary Mixtures of Some Glycol Ethers at T = 298.15 K. *Chem. Eng. Data*, 2010, vol. 55, no. 9, pp. 3962–3968. <https://doi.org/10.1021/je901072c>
  11. Cibulka I., Morávek P. Partial molar volumes of organic solutes in water. XXX. Two poly(ethylene glycol) monoalkyl ethers, C<sub>4</sub>E<sub>2</sub> and C<sub>1</sub>E<sub>3</sub>, at temperatures T = 298 K to 573 K and pressures up to 30 MPa. *J. Chem. Thermodyn.*, 2019, vol. 139, no. 105874 (9 p.). <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.07.016>
  12. Kaulgud M. V., Patil K. J. Volumetric and isentropic compressibility behavior of aqueous amine solutions. I. *J. Phys. Chem.*, 1974, vol. 78, no. 7, pp. 714–717. <https://doi.org/10.1021/j100600a014>
  13. Aminabhavi T. M., Gopalakrishna B. Density, Viscosity, Refractive Index, and Speed of Sound in Aqueous Mixtures of N,N-Dimethylformamide, Dimethyl Sulfoxide, N,N-Dimethylacetamide, Acetonitrile, Ethylene Glycol, Diethylene Glycol, 1,4-Dioxane, Tetrahydrofuran, 2-Methoxyethanol, and 2-Ethoxyethanol at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, 1995, vol. 40, no. 4, pp. 856–861. <https://doi.org/10.1021/je00020a026>
  14. Matteoli E., Lepori L. Solute–solute interactions in water. II. An analysis through the Kirkwood–Buff integrals for 14 organic solutes. *J. Chem. Phys.*, 1984, vol. 80, no. 6, pp. 2856–2863. <https://doi.org/10.1063/1.447034>
  15. Pal A., Singh Y. P. Speeds of sound and isentropic compressibilities of {xH(CH<sub>2</sub>)<sub>v</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH+(1-x)H<sub>2</sub>O}, (v=1,2 and 4) at the temperature 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.*, 1996, no. 28, pp. 143–151.
  16. Dymont O. N., Kazanskiy K. S., Miroshnikov A. N. *Glikoli i drugie proizvodnye okisey etilena i propilena* [Glycols and Other Derivatives of Ethylene and Propylene Oxides]. Moscow, Khimiya Publ., 1976. 376 p. (in Russian).
  17. Treibal R. *Zhidkostnaya ekstraktsiya* [Liquid Extraction]. Moscow, Khimiya Publ., 1966. 724 p. (in Russian).
  18. Cherkasov D. G., Kurskii V. F., Il'in K. K. Topological transformation of the phase diagram for the ternary system cesium nitrate–water–acetonitrile. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2008, vol. 53, no. 1, pp. 139–145 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S0036023608010208>
  19. Cherkasov D. G., Smotrov M. P., Il'in K. K. Topological transformation of the phase diagram of the potassium nitrate–water–n-butoxyethanol ternary system. *Russ. J. Phys. Chem.*, 2010, vol. 84, pp. 922–927 (in Russian).
  20. Quirion F., Magid L. J., Driffords M. Aggregation and Critical Behavior of 2-Butoxyethanol in Water. *Langmuir*, 1990, vol. 6, pp. 244–249.

Поступила в редакцию 26.01.21, после рецензирования 08.02.21, принята к публикации 10.02.21

Received 26.01.21, revised 08.02.21, accepted 10.02.21