



УДК 544.344.2 :544.344.012-16-14

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ДВОЙНОЙ СИСТЕМЕ ВОДА–*n*-БУТИЛОВЫЙ СПИРТ

К. К. Ильин, А. В. Севрюгин, Д. Г. Черкасов

Саратовский государственный университет
E-mail: ilinkk@info.sgu.ru



Визуально-политермическим методом в интервале – 10–125 °С изучены фазовые равновесия и критические явления в двойной системе вода–*n*-бутиловый спирт. Система характеризуется расслаиванием с верхней критической температурой растворения (ВКТР), равной 124.4 °С. При –2.4 °С 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, *n*-бутиловый спирт.

Phase Equilibria and Critical Phenomena in the Water–*n*-Butyl Alcohol Binary System

К. К. Il'in, A. V. Sevryugin, D. G. Cherkasov

Phase equilibria and critical phenomena in the water–*n*-butyl alcohol binary system were studied by the visual polythermal method over the temperature range –10–125 °С. The system is characterized by delamination with an upper critical solution temperature (UCST) equal 124.4 °С. In the system at –2.4 °С, 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, *n*-butyl alcohol.

n-Бутиловый спирт находит широкое применение в качестве растворителя в лакокрасочной промышленности, как исходное сырье при производстве пластификаторов (фталатов, себацинатов и др.) и для синтеза бутилацетата, бутилакрилата и эфиров с гликолями, в виде топлива в автомобильных двигателях, а также как компонент гидравлических и тормозных жидкостей [1]. Поэтому актуальной задачей является определение растворимости *n*-бутилового спирта в различных растворителях, в частности в воде, в широком интервале температур.

Обзор работ по исследованию растворимости компонентов двойной системы вода–*n*-бутиловый спирт приведен в [2]. В работе [3] авторы впервые обнаружили, что область расслоения в этой системе характеризуется верхней критической температурой растворения (ВКТР), равной 125.15 °С, а содержание спирта в критическом

растворе составляет 32.5 мас.%. Кроме того, они нашли примерные составы жидких фаз и температуру (–2.95 °С) монотектического состояния. Авторы [4] после тщательной очистки воды и *n*-бутилового спирта исследовали растворимость компонентов системы в интервале 90–125 °С и установили, что ВКТР равна 124.40 °С, а в критическом растворе содержится 31.9 мас.% спирта. Обзор литературы показал, что растворимость в двойной системе вода–*n*-бутиловый спирт изучена в интервале температур от –3 °С до ВКТР. Результаты определения координат верхней критической точки (ВКТ), полученные разными авторами, заметно различаются. Не найдены точные составы равновесных жидких фаз монотектического состояния, и только в одной работе [3] определена его температура.

Настоящее исследование посвящено политермическому изучению фазовых равновесий в двойной системе вода–*n*-бутиловый спирт в интервале – 10–125 °С с целью определения координат критической точки растворимости равновесия жидкость – жидкость, температуры и составов равновесных жидких фаз монотектического состояния.

Материалы и методы

Используемые в работе вещества подвергали тщательной очистке. Бидистиллированную воду ($n_D^{20}=1.3330$) получали на аппарате DEM-20 «MERA-POLNA». Препарат *n*-бутилового спирта квалификации «ч.д.а» (Ангарский завод химреактивов, Россия) осушали прокаленным сульфатом магния в течение недели, затем фильтрат перегоняли на установке с слочным дефлегматором высотой 0.5 м и отбирали фракцию с температурой кипения 117.3–117.5 °С. Методом ГЖХ (хромато-масс-спектрометр Finnigan, модель Trace DSQ) определили, что содержание *n*-бутилового спирта в образце составляет 99.7 мас.% ($n_D^{20}=1.3993$). Растворители идентифицировали по температуре кипения, показате-

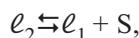


лю преломления n_D^{20} и плотности; их физические константы совпали в пределах погрешности измерений со справочными данными [1].

Фазовые равновесия в смесях компонентов двойной системы H_2O – $n-C_4H_9OH$ изучали визуально-политермическим методом [5] в стеклянных ампулах при давлении паров в интервале температур – 10–125 °С. Состав раствора, соответствующий критической точке растворимости, определяли экспериментально методом отношения объемов жидких фаз [6] и подтверждали графически путем построения диаметра Алексева [5] 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 °С и измеряли с той же самой погрешностью калиброванными децимальными 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.

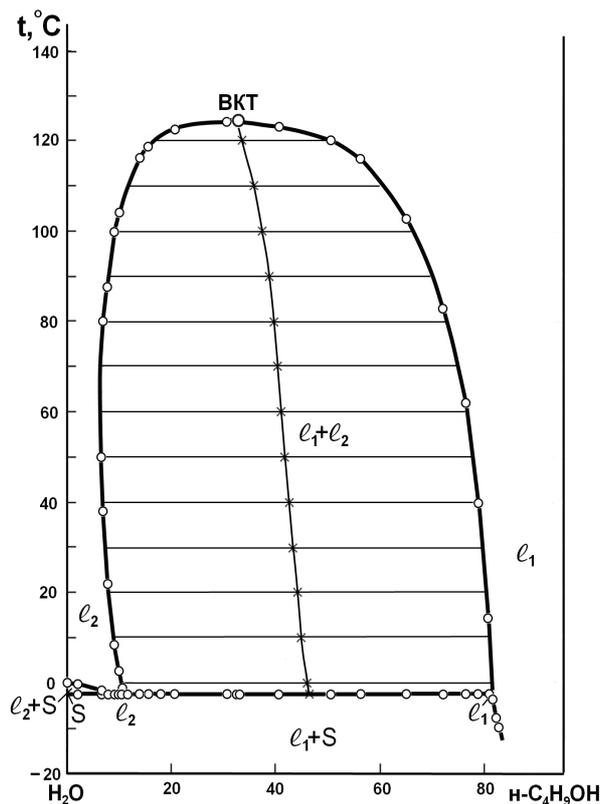
Результаты и их обсуждение

Фазовая диаграмма двойной системы *вода– n -бутиловый спирт* в интервале – 10–124.4 °С представлена на рисунке. Температуры переходов фазовых состояний в зависимости от содержания спирта в смесях компонентов приведены в табл. 1. В системе при –2.4 °С происходит неинвариантная монотектическая фазовая реакция:



где l_2 – водная фаза, l_1 – органическая фаза, S – твердая фаза, представляющая собой кристаллы льда. Ниже неинвариантной температуры осуществляется двухфазное моновариантное состояние l_1+S , представляющее собой насыщенный в отношении кристаллов льда раствор. Выше неинвариантной 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 .

Область расслоения ограничена бинодальной кривой с экспериментально найденной ВКТ, соответствующей температуре 124.4°С



Фазовая диаграмма двойной системы *вода– n -бутиловый спирт* в интервале температур – 10–125 °С

и содержанию спирта в растворе 32.25 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).

Полученные нами результаты по взаимной растворимости компонентов двойной системы *вода– n -бутиловый спирт* в целом хорошо согласуются с данными работы [3], однако значения ВКТР и температуры монотектического состояния различаются. Значение ВКТР (124.4°С) полностью совпало со значением, полученным в работе [4], хотя содержание спирта в критическом растворе несколько отличается.



Таблица 1

Температуры переходов фазовых состояний в зависимости от содержания *n*-бутилового спирта в двойной системе вода–*n*-бутиловый спирт

<i>n</i> -C ₄ H ₉ OH, мас. %	Средняя температура в точках перехода фазовых состояний, °С							
	$l_1+S \rightleftharpoons l_1+l_2+S \rightleftharpoons l_2+S$	$l_2+S \rightleftharpoons l_2$	$l_1+S \rightleftharpoons l_1+l_2+S \rightleftharpoons l_1+l_2$	$l_2 \rightleftharpoons l_1+l_2$	$(l_1l_2)^K \rightleftharpoons l$	$l_1 \rightleftharpoons l_1+l_2$	$l_1+S \rightleftharpoons l_1$	
1.90	-2.4	-0.3						
6.56	-2.4	-1.4		38.0 80.1				
7.48	-2.4	-2.1		22.0 87.8				
8.85	-2.4	-2.2		8.3 99.8				
9.93	-2.4	-2.3		2.7 99.9				
10.44	-2.4			-1.2 103.9				
13.67			-2.4	116.2				
15.50			-2.4	118.9				
17.82			-2.4	119.4				
20.44			-2.4	122.5				
30.43			-2.4	123.2				
32.25			-2.4		124.4*			
32.67			-2.4			124.2		
40.40			-2.4			123.0		
50.35			-2.4			120.0		
55.98			-2.4			115.9		
64.70			-2.4			102.7		
71.80			-2.4			82.9		
76.02			-2.4			61.9		
78.65			-2.4			40.0		
80.49			-2.4			14.3		
81.38							-3.5	
82.01							-7.6	
82.40							-9.9	

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

Таблица 2

Составы равновесных жидких фаз в системе вода–*n*-бутиловый спирт

Температура, °С	Содержание <i>n</i> -C ₄ H ₉ OH в равновесных жидких фазах, мас. %	
	Водная фаза	Органическая фаза
-2.4	11.4*	80.6*
0.0	10.4	80.8
10.0	9.2	80.4
20.0	7.6	80.2
25.0	7.2	80.0
30.0	7.0	79.6
40.0	6.4	78.2
50.0	6.2	77.4
60.0	6.2	75.8
70.0	6.4	74.8
80.0	6.6	72.4
90.0	7.6	69.9
100.0	9.0	65.4
110.0	11.6	59.6
120.0	15.0	50.6

Примечание. * – содержание *n*-бутилового спирта в равновесных жидких фазах монотектического состояния.



Из рисунка видно, что данная двойная система имеет большую 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 [7, 8], 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–*n*-бутиловый спирт*.

Список литературы

1. Химическая энциклопедия / гл. ред. И. Л. Кнунянц : в 5 т. М. : Сов. энцикл., 1988–1998. Т. 1–5.
2. De Santis R., Marrelli L., Muscetta P.N. Influence of temperature on the liquid–liquid equilibrium of the water–*n*-butyl alcohol–sodium chloride system // J. Chem. Eng. Data. 1976. Vol. 21, № 3. P. 324–327.
3. Hill A. E., Malisoff W. M. The mutual solubility of liquids. III. The mutual solubility of phenol and water. IV. The mutual solubility of normal butyl alcohol and water // J. Amer. Chem. Soc. 1926. Vol. 48, № 4. P. 918–927.
4. Reber L. A., McNabb W. M., Lucasse W. W. The effect of salts on the mutual miscibility of normal butyl alcohol and water // J. Phys. Chem. 1942. Vol. 46, № 4. P. 500–515.
5. Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я. Основы физико-химического анализа. М. : Наука, 1976. 504 с.
6. Трейбал Р. Жидкостная экстракция / пер. с англ.; под ред. С. З. Кагана. М. : Химия, 1966. 724 с.
7. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М. : Изд-во АН СССР, 1957. 182 с.
8. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л. : Химия, 1984. 272 с.

УДК 539.193/194;535/33.34

СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ДИМЕРОВ УРАЦИЛА И АЗАУРАЦИЛОВ

М. Д. Элькин¹, А. Н. Панкратов¹,
Е. А. Джалмухамбетова², О. М. Алыкова²

¹Саратовский государственный университет
E-mail: elkinmd@mail.ru; E-mail: PankratovAN@info.sgu.ru
²Астраханский государственный университет
E-mail: alenna@list.ru; E-mail: olga-alykova@mail.ru

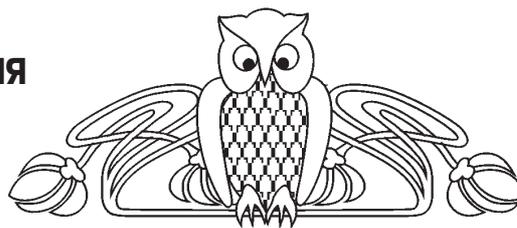
В рамках метода теории функционала плотности на основании модельных квантовохимических расчетов параметров адиабатического потенциала димеров урацила, 5- и 6-азаурацилов предложена интерпретация колебательных состояний соединений. Выявлены признаки спектроскопической идентификации веществ.

Ключевые слова: адиабатический потенциал, колебательные спектры, димеры урацила и азаурацилов.

Structural Dynamic Models and Spectroscopic Identification of the Dimers of Uracil and Azauracils

М. Д. Elkin, А. Н. Pankratov,
Е. А. Dzhalmukhambetova, О. М. Alykova

On the base of model DFT quantum chemical computations of adiabatic potential parameters for uracil, as well as for 5- and 6-azauracils



dimers, the interpretation of the above compounds vibrational states has been proposed. The indications of the substances' spectroscopic identification have been revealed.

Key words: adiabatic potential, vibrational spectra, dimers of uracil and azauracils.

Урацил и азаурацилы относят к биомолекулам с широким спектром фармакологического, в первую очередь, антиканцерогенного действия. С этим связан интерес к исследованию структуры и спектров указанных соединений. Сошлемся для примера на публикации [1–4]. Предлагаемая в периодической литературе интерпретация колебательных спектров урацила, 5- и 6- азаурацилов (рисунок) касалась, как правило, свободных молекул, хотя в реальных условиях соединения находятся в конденсированном состоянии.