



10. *Трейбал Р.* Жидкостная экстракция: Пер. с англ.; Под ред. С.З. Кагана. М., 1966. 724 с.

11. *Черкасов Д.Г., Смотров М.П.* Взаимная растворимость компонентов двойной системы вода – *n*-бутоксизтанол // Химические науки – 2006: Сб. науч. тр. Вып.3. Саратов, 2006. С.135–138.

12. *Moollel M., Schneider H.* Phase separation phenomena in ternary systems and selective solvation // Z. Phys. Chem. (Frankfurt / Main). 1971. В.74, №3–6. S.237–247.

13. *Гордон Дж.* Органическая химия растворов электролитов: Пер. с англ.; Под ред. И.П. Белецкой. М., 1979. 712 с.

14. *Roozeboom H.W.B., Schreinemakers F.A.H.* Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre. Braunschweig: Druck und Verlag von Frieder. Vieweg und Sohn, 1913. Teil 2, heft 3: Die Ternären Gleichgewichte. 348 s.

15. *Волков А.А.* О связи максимальной растворимости твердых веществ в смесях двух растворителей с явлением ограниченной растворимости жидких фаз // Учен. зап. Перм. ун-та. 1953. Т.8, №1. С.125–134.

16. *Mannhard O.W., Right R.E., Martin W.H. et al.* The solubility of naphthalene in aqueous solutions of methanol, ethanol, 1-propanol and 1-butanol at several temperatures // J. Phys. Chem. 1943. Vol.47, №3. P.685–702.

17. *Яцимирский К.Б.* Термохимия комплексных соединений. М., 1951. 251 с.

18. *Ильин К.К.* Обобщенная схема топологической трансформации фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем соль – бинарный растворитель с высаливанием // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. 2009. Т.9. Сер. Химия. Биология. Экология, вып.1. С.3–7.

УДК [544.344.016+536.44]:[544.344.013–14+544.344.4]

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В РАЗРЕЗЕ 3 ЧЕТВЕРНОЙ СИСТЕМЫ ВОДА – ПИРИДИН – МАСЛЯНАЯ КИСЛОТА – ХЛОРИД КАЛИЯ

Д.Г. Черкасов

Саратовский государственный университет

E-mail: ilinkk@info.sgu.ru



Визуально-политермическим методом в интервале 5–90°C исследованы фазовые равновесия и критические явления в разрезе 3 тетраэдра состава четверной системы вода – пиридин – масляная кислота – хлорид калия, включающей тройную жидкостную систему с замкнутой областью расслаивания. Найдены зависимости состава критических точек растворимости от температуры. Изотермы фазовых состояний системы, построенные на плоскости треугольника разреза при двенадцати температурах, позволили выявить топологическую трансформацию фазовой диаграммы разреза тетраэдра состава системы с изменением температуры.

**Ключевые слова:** фазовые равновесия, критические явления, четверная система, фазовая диаграмма, топологическая трансформация, пиридин, масляная кислота, калия хлорид, визуально-политермический метод, замкнутая область расслаивания, монотектика, критическая точка растворимости.

**Phase Equilibria and Critical Phenomena for Cut 3 of the Quaternary System Water – Pyridine – Butyric Acid – Potassium Chloride**

D.G. Cherkasov

Phase equilibria and critical phenomena in cut 3 of the quaternary system water – pyridine – butyric acid – potassium chloride whose constituent ternary liquid system had a closed binodal curve were studied by means of the visual-polythermal method within 5–90°C. We have determined the temperature dependence of the solution composition corresponding to the critical solution point of the immiscibility region. Phase state isotherms constructed on the triangle of the cut for twelve temperatures have allowed topological transformation of the phase diagram for the examined cut of the composition tetrahedron of the system with temperature changes to be revealed.

**Key words:** phase equilibria, critical phenomena, quaternary system, phase diagram, topological transformation, pyridine, butyric acid, potassium chloride, visual-polythermal method, closed binodal curve, monotectic, solubility critical point.

Ранее [1] нами проведен обзор литературы по влиянию неорганических солей на фазовое поведение тройных систем с замкнутой областью расслоения. Установлено, что вопрос о топологической трансформации фазовой диаграммы возникающей четверной системы с изменением температуры остается практически неизученным.

Настоящая работа посвящена политермическому исследованию фазовых равновесий и критических явлений в четверной системе вода – пиридин – масляная кислота – хлорид калия, включающей тройную систему вода – пиридин – масляная кислота с замкнутой областью расслоения, с целью выявления топологической трансформации фазовой диаграммы разреза системы с изменением температуры.

Визуально-политермическим методом ранее [1, 2] были изучены фазовые равновесия и критические явления в смесях компонентов разрезов 1 и 2 четверной системы вода – пиридин – масляная кислота – хлорид калия. Разрез 1 был проведен через ребро тетраэдра состава пиридин – масляная кислота и точку ребра вода – хлорид калия, отвечающую 35.00 мас.% соли [1]. Выбор положения разреза определялся тем, чтобы пересечь все объемы фазовых равновесий с на-



личием твердой фазы в тетраэдре состава с целью выявления топологической трансформации объемов монотектических состояний в интервале 5–80°C. Установлено, что объемы монотектических состояний в объеме тетраэдра состава этой четверной системы при повышении температуры вступают в контакт критическими нодами.

Разрез 2 [2] был проведен через ребро тетраэдра состава *хлорид калия – вода* и точку ребра, соответствующего системе *пиридин – масляная кислота* и отвечающего 43.00 мас.% пиридина. Выбор положения разреза определялся тем, чтобы пересечь объемы фазовых состояний в области жидкофазных равновесий, а также фазовых состояний с наличием твердой фазы. Кроме того, разрез проходит через точку на треугольнике состава тройной системы *вода – пиридин – масляная кислота* [3], отвечающую смеси с максимальной температурой существования двухжидкофазного равновесия в этой системе, и пересекает линию критических точек в указанной тройной системе. Изотермы фазовых состояний системы, построенные на плоскости треугольника разреза при шести температурах, позволили выявить топологическую трансформацию фазовой диаграммы разреза тетраэдра состава с изменением температуры.

В четверную систему *вода – пиридин – масляная кислота – хлорид калия* входят четыре составляющих тройных системы: *вода – пиридин – масляная кислота*, *хлорид калия – вода – пиридин*, *хлорид калия – вода – масляная кислота*, *хлорид калия – пиридин – масляная кислота*. Растворимость компонентов и фазовые равновесия в этих системах кратко охарактеризованы нами в работе [1].

#### Материалы и методы

Используемые в работе растворители подвергали тщательной очистке как описано в статье Д.Г. Черкасова [1]. Растворители идентифицировали по температуре кипения, показателю преломления и плотности; их физические константы хорошо согласуются со справочными данными [4]. Хлорид калия квалификации «ч.д.а.» подготавливали как описано в работе [1]. Препараты растворителей и соли хранили над прокаленным хлори-

дом кальция в эксикаторах, защищенных от прямого воздействия световых лучей.

Политермическое изучение фазовых равновесий в смесях компонентов разреза четверной системы проводили визуально-политермическим методом, а составы растворов, соответствующие критическим точкам растворимости, определяли методом отношения объемов фаз [5]. Методика обработки результатов политермического исследования и построения изотермических фазовых диаграмм разреза четверной системы изложена в работе [5]. Относительная погрешность определения составов смесей, отвечающих точкам фазовых переходов, была ±0.5–1%.

Разрез 3 был проведен через ребро тетраэдра состава *пиридин – масляная кислота* и точку ребра *вода – хлорид калия*, отвечающую 12.00 мас.% соли (рис. 1).

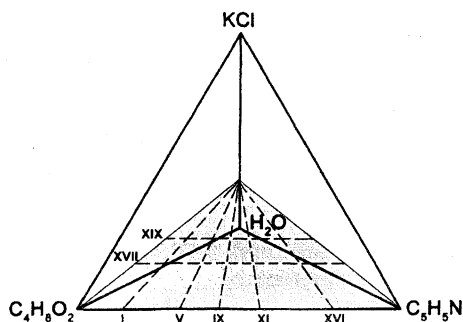


Рис. 1. Схематическое положение разреза 3 и некоторых сечений на плоскости треугольника разреза тетраэдра состава системы *вода – пиридин – масляная кислота – хлорид калия*

Выбор положения разреза определялся тем, чтобы пересечь в основном объемы фазовых состояний в области жидкофазных равновесий и линии критических точек в объеме тетраэдра состава. Фазовые равновесия и критические явления в смесях компонентов изучены по девятнадцати сечениям треугольника разреза 3 тетраэдра состава исследуемой четырехкомпонентной системы в интервале температур от 5 до 90°C.

#### Результаты исследований и их обсуждение

Фазовые равновесия и критические явления были изучены по девятнадцати сечениям треугольника разреза. Смеси компо-

нентов сечений I–XVI характеризовались переменным содержанием 12%-ного водного раствора хлорида калия и постоянным для каждого сечения соотношением масс пиридина и масляной кислоты: 5:95 (I), 11:89 (II), 12:88 (III), 15:85 (IV), 23:77 (V), 29:71 (VI), 35:65 (VII), 47:53 (VIII), 60:40 (IX), 71:29 (X), 73:27 (XI), 80:20 (XII), 86:14 (XIII), 92:8 (XIV), 96:4 (XV), 98:2 (XVI). Смеси компонентов по сечениям XVII–XIX характеризовались переменным соотношением масс пиридина и масляной кислоты и постоянным для каждого сечения содержанием 12%-ного водного раствора хлорида калия: 46.00 (XVII), 50.00 (XVIII), 54.00 (XIX). Схематическое положение некоторых сечений обоих типов в разрезе тетраэдра состава показано на рис. 1.

В смесях компонентов осуществлялись четыре фазовых состояния: монотектическое, двухфазное жидкое, насыщенные растворы соли и гомогенные растворы (политермы не приводятся).

Для определения зависимостей составов растворов, соответствующих критическим точкам растворимости от температуры, были исследованы смеси компонентов трех дополнительных сечений первого типа, характеризующиеся постоянным соотношением масс пиридина и масляной кислоты: 8:92, 94:6, 98:2. Зависимости содержания масляной кислоты в смеси с пиридином, пиридина в смеси с масляной кислотой, а также смеси пиридина и масляной кислоты ( $C_5H_5N + C_4H_8O_2$ ) в критических точках растворимости от температуры представлены на рис. 2. Критические линии начинаются в точках  $K'$  и  $K''$ , принадлежащих линиям критических точек тройных систем *хлорид калия – вода – пиридин* и *хлорид калия – вода – масляная кислота* соответственно. Линии критических точек, смеси которых богаты пиридином (см. рис. 2, а), имеют температурный максимум (80.1°C), приходящийся на состав 4.0 мас.% масляной кислоты и 35.6 мас.% смеси  $C_5H_5N + C_4H_8O_2$ . Содержание пиридина в критических растворах, богатых масляной кислотой, возрастает с повышением температуры (см. рис. 2, б).

Результаты политермических исследований использовали для построения изотерм фазовых состояний системы на треугольнике

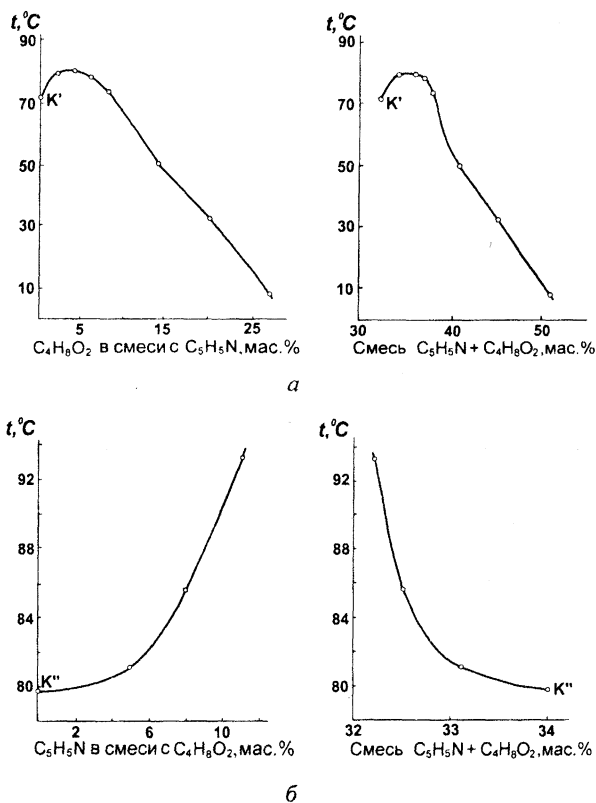


Рис. 2. Зависимости содержания масляной кислоты в смеси с пиридином и смеси пиридина с масляной кислотой в критических точках растворимости от температуры в разрезе 3 тетраэдра состава системы *вода – пиридин – масляная кислота – хлорид калия*

разреза при двенадцати температурах: 5.0, 23.4, 25.0, 29.5, 35.0, 71.9, 79.7, 80.1, 85.7, 86.5, 88.2 и 90.0°C (рис. 3). При построении изотерм были использованы данные по растворимости в тройных системах *хлорид калия – вода – пиридин* [6] и *хлорид калия – вода – масляная кислота* [7].

На изотерме при 5.0°C (см. рис. 3) существует достаточно большое по размерам поле расслоения  $l_1 + l_2$  с примыкающими к нему полями монотектики  $l_1 + l_2 + S$  и двумя полями гомогенных растворов  $l$ , которые, в свою очередь, граничат с полем насыщенных растворов  $l + S$ . Точки контакта четырех полей фазовых состояний обозначены на изотерме разреза черными кружками. При этой температуре в тройной системе *хлорид калия – вода – масляная кислота* [7] существует широкая область расслаивания, и плоскость разреза пересекает объем двухжидкофазного состояния, простирающийся от грани *хлорид калия – вода – масляная кислота* в глубь тет-

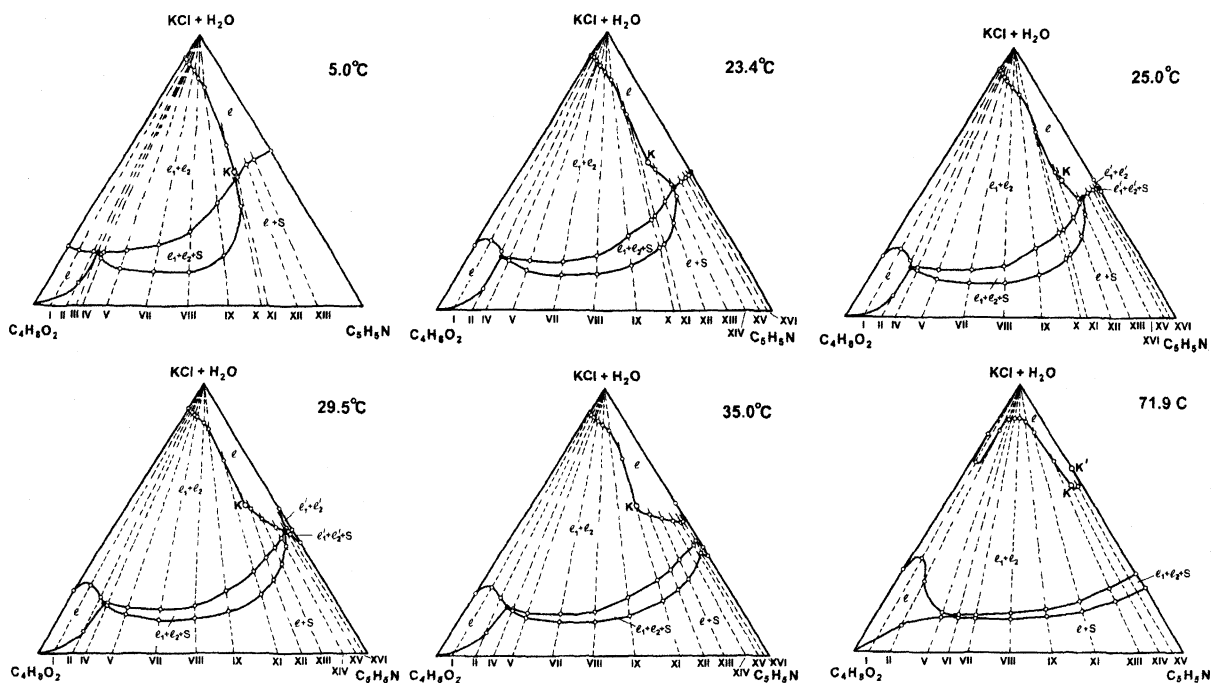


Рис. 3. Изотермы фазовых состояний (мас.%) в разрезе 3 тетраэдра состава системы вода – пиридин – масляная кислота – хлорид калия при 5.0, 23.4, 25.0, 29.5, 35.0 и 71.9°C

раздра состава. На линии, отделяющей поле гомогенно-жидкого состояния от поля расслоения, находится критическая точка  $K$ , которая возникает при пересечении плоскостью разреза линии критических точек (см. рис. 3), проходящей по поверхности объема двух жидких фаз в тетраэдре состава системы. При 5.0°C в тройной системе хлорид калия – вода – пиридин [6] наблюдается растворимость соли в бинарном растворителе пиридин – вода и на диаграмме системы существует линия растворимости соли, пересечение которой плоскостью разреза дает точку на стороне треугольника разреза (KCl + H<sub>2</sub>O) – C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. Данная изотерма фазовых состояний хорошо согласуется с изотермой ранее исследованного разреза 2 [2].

Изотермическая фазовая диаграмма разреза при 23.4°C (см. рис. 3) аналогична уже рассмотренной изотерме при 5.0°C. При этой температуре на диаграмме системы хлорид калия – вода – пиридин [6] существует монотектический треугольник  $l_1+l_2+S$  с примыкающими к нему полями насыщенных растворов  $l+S$  и двухжидкофазного состояния  $l_1+l_2$ . При 23.4°C в плоскость разреза входит точка контакта четырех полей указанных фа-

зовых состояний, которая обозначена черным кружком на стороне треугольника разреза (KCl + H<sub>2</sub>O) – C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. Кроме того, с повышением температуры происходит увеличение размера поля расслоения вследствие возрастания высаливающего действия хлорида калия на смеси пиридина и масляной кислоты. С повышением температуры точка, отвечающая составу органической фазы монотектического состояния, на диаграмме тройной системы хлорид калия – вода – пиридин приближается к стороне двойной системы вода – пиридин [6]. В результате на изотерме разреза при 25.0°C (см. рис. 3) появляются поля двух новых фазовых состояний – монотектического  $l'_1+l'_2+S$  и двухжидкофазного  $l'_1+l'_2$ .

С дальнейшим повышением температуры объемы монотектики и двухжидкофазного состояния, примыкающие к грани хлорид калия – вода – пиридин, продвигаются в глубь тетраэдра состава. В результате увеличиваются размеры полей фазовых состояний  $l'_1+l'_2+S$  и  $l'_1+l'_2$  на плоскости разреза (например, на изотерме при 29.5°C, см. рис. 3) и точки контакта четырех полей фазовых состояний сливаются в единую точку (обозначена черным кружком).



С повышением температуры объемы монотектик  $l_1+l_2+S$  и  $l'_1+l'_2+S$  и двухжидкофазных состояний  $l_1+l_2$  и  $l'_1+l'_2$  сливаются внутри тетраэдра состава в единый объем, что находит отражение на изотермической диаграмме разреза при 35.0°C (см. рис. 3).

При 71.9°C (см. рис. 3) плоскость разреза пересекает линию критических точек растворимости тройной системы хлорид калия – вода – пиридин [6]. На стороне треугольника разреза (KCl + H<sub>2</sub>O) – C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N при этой температуре появляется критическая точка  $K'$ . Критические точки  $K$  и  $K'$  принадлежат единой линии критических точек, которая проходит по бинадальной поверхности, ограничивающей объем двух жидких фаз в тетраэдре состава.

При 79.7°C (рис. 4) на стороне треугольника разреза (KCl + H<sub>2</sub>O) – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> возникает

критическая точка  $K''$ . Она появляется в результате пересечения линии критических точек тройной системы хлорид калия – вода – масляная кислота [7]. При этой температуре критические точки  $K$  и  $K'$  сблизились по составу. При 80.1°C (см. рис. 4) эти критические точки сливаются в единую критическую точку  $K$ . При этой же температуре критическая точка  $K''$  существует на линии, разделяющей поля  $l$  и  $l_1+l_2$  внутри треугольника разреза. С повышением температуры область расслоения в тройной системе хлорид калия – вода – масляная кислота уменьшается (изотермы при 79.7, 80.1 и 85.7°C). При 85.7°C (см. рис. 4) появляется второе поле двух жидких фаз  $l''_1+l''_2$ , примыкающее к стороне (KCl + H<sub>2</sub>O) – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> и контактирующее с полем двух жидких фаз  $l_1+l_2$  по некритической точке (обозначена большим кружком).

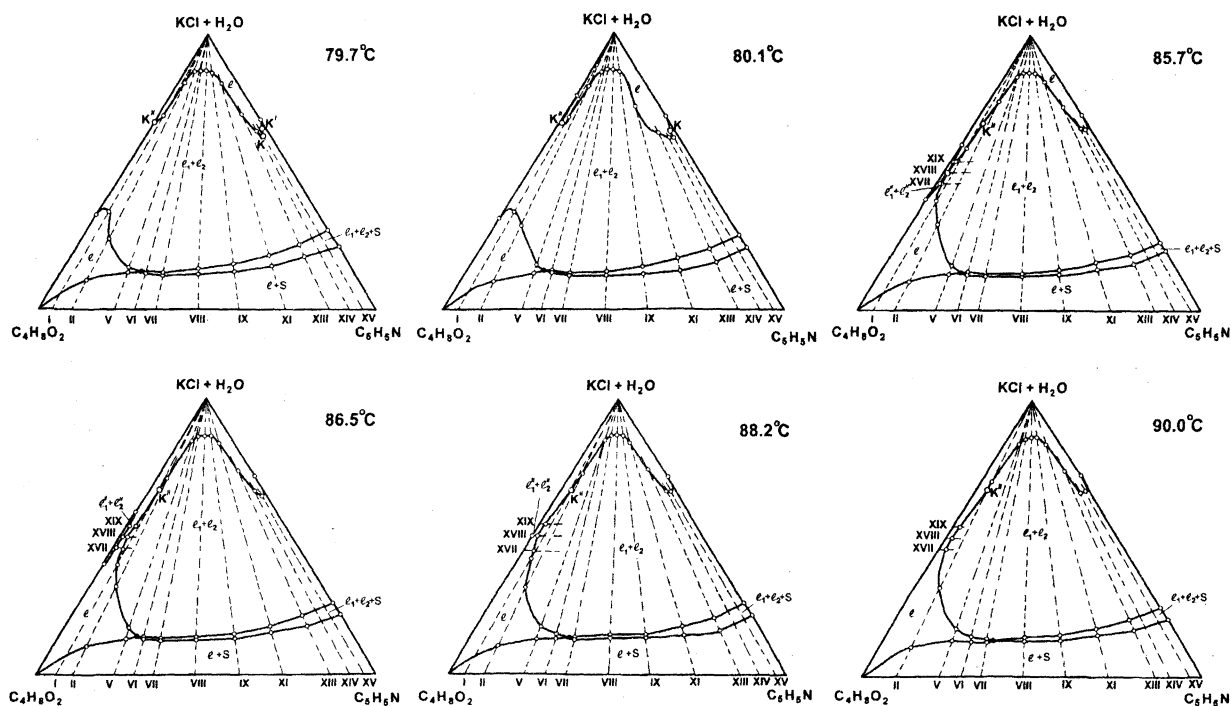


Рис. 4. Изотермы фазовых состояний (мас.%) в разрезе 3 тетраэдра состава системы вода – пиридин – масляная кислота – хлорид калия при 79.7, 80.1, 85.7, 86.5, 88.2 и 90.0°C

С дальнейшим повышением температуры растворимость компонентов увеличивается, и на изотерме разреза при 86.5°C (см. рис. 4) существуют два отдельных поля двухжидкофазных состояний  $l_1+l_2$  и  $l''_1+l''_2$ , примыкающие к сторонам треугольника разреза (KCl +

H<sub>2</sub>O) – C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N и (KCl + H<sub>2</sub>O) – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> соответственно.

Дальнейшее повышение температуры приводит к возрастанию растворимости, и при температуре 88.2°C (см. рис. 4) поле двух жидких фаз  $l''_1+l''_2$  стягивается в некритиче-



скую точку на стороне треугольника разреза ( $KCl + H_2O$ ) –  $C_4H_8O_2$ . При более высоких температурах это поле двух жидких фаз исчезает из плоскости разреза. Например, на изотерме при  $90.0^\circ C$  (см. рис. 4) к стороне треугольника разреза ( $KCl + H_2O$ ) –  $C_4H_8O_2$  примыкает поле гомогенно-жидкого состояния I.

Таким образом, полученные результаты позволили выявить топологическую трансформацию фазовой диаграммы разреза 3 четверной системы вода – пиридин – масляная кислота – хлорид калия при изменении температуры.

#### Список литературы

1. Черкасов Д.Г. Фазовые равновесия и критические явления в разрезе 1 четверной системы вода – пиридин – масляная кислота – хлорид калия // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. 2008. Т.8. Сер. Химия. Биология. Экология, вып.2. С.28–36.

2. Черкасов Д.Г. Фазовые равновесия и критические явления в разрезе 2 четверной системы вода – пиридин – масляная кислота – хлорид калия // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. 2009. Т.9. Сер. Химия. Биология. Экология, вып.2. С.36–40.

3. Черкасов Д.Г., Смотров М.П., Ильин К.К. Равновесие двух жидких фаз и критические явления в тройной системе вода – пиридин – масляная кислота в интервале  $5-55^\circ C$  // Журн. прикл. химии. 2008. Т.81, №2. С.229–233.

4. Химическая энциклопедия: В 5 т. / Ред. И.Л. Кнунянц. М., 1988–1998. Т.1–5.

5. Ильин К.К., Черкасов Д.Г. Равновесие трех жидких фаз и критические явления высшего порядка в четверных системах. Сообщение 2. Определение координат трикритической точки и топология объема трехжидкофазного состояния в системе вода – изопропиловый спирт – н-октан – бромид калия // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т.49, №1. С.3–12.

6. Ильин К.К., Никурашина Н.И. Изучение фазовых равновесий тройной системы вода – пиридин – хлорид калия в интервале температур  $0-160^\circ C$  // Журн. прикл. химии. 1980. Т.53, №10. С.2211–2215.

7. Черкасов Д.Г., Ильин К.К. Высаливание масляной кислоты из водных растворов хлоридом калия // Журн. прикл. химии. 2009. Т.82, №5. С.864–867.

УДК 543.426

## ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РУТИНА, ОСНОВАННОЕ НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ С ЕВРОПИЕМ (III) В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ПАВ

Т.Д. Смирнова, И.Ю. Паращенко

Саратовский государственный университет  
E-mail: smirnova@sgu.ru

Изучено тушение флуоресценции хелата европия (III) с теноилтрифторацетоном, солюбилизованного в мицеллах Бридж-35, рутином. Показана возможность прямого флуориметрического определения биоантиоксиданта в лекарственном препарате «Аскорутин» с пределом обнаружения  $2,9 \cdot 10^{-6} M$ .

**Ключевые слова:** антиоксиданты, полифенолы, флуориметрический метод, поверхностно-активные вещества.

**Fluorimetric Determination of Rutin, Based on the Complexation with Eu (III) in Micellar Solutions of Surfactants**

T. D. Smirnova, I. Yu. Paraschenko

The quenching of fluorescence of europium chelate (III) with tenoiltrifloracetone solubilized in the micelles of Bridge-35 with rutin is studied. The possibility of a direct fluorimetric determination of bioantioxidants in the drug «Ascorutin» with a detection limit of  $2.9 \cdot 10^{-6} M$  is shown.

**Key words:** food antioxidants, polyphenols, fluorimetric method, surfactants.

Рутин относится к группе витаминов P, является биоантиоксидантом ряда флавоноидов и содержится во многих лекарственных



растениях и пищевых продуктах. Роль антиоксидантов заключается в различных биохимических воздействиях – ингибировании ферментов, регулировании содержания в организме различных гормонов, а также фармакологической активности – антимикробной, антиоксидантной, антираковой, защите сердечно-сосудистой системы. В этой связи разработка качественных и количественных методов определения флавоноидов в лекарственных растениях, продуктах питания и фармацевтических препаратах весьма актуальна.

Для решения задач количественного определения антиоксидантов в лекарственных растениях широко используют методы обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с УФ-, диодно-матричным и масс-спектрометрическим