

А. Р. Габдрахманова, Л. Р. Минибаева, А. В. Клинов

## ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ ВОДНОГО РАСТВОРА ИОННОЙ ЖИДКОСТИ [EMIM][Cl]

*Ключевые слова: ионная жидкость, температура замерзания.**Экспериментально измерена температура плавления водного раствора ионной жидкости [EMIM][Cl] в диапазоне концентраций 10÷95 масс.%.**Keywords: ionic liquid, freezing point.**Experimentally measured melting point of an aqueous solution of an ionic liquid [EMIM] [Cl] in a concentration range of 10 ÷ 95% wt.***Введение**

Ионные жидкости (ИЖ) – это жидкости, состоящие из органических катионов и неорганических анионов с температурой плавления не выше 100 ° [1]. Самым важным и привлекательным свойством ИЖ является возможность управления их физико-химическими свойствами путем подбора структуры катиона и аниона [2, 3]. ИЖ обладают такими свойствами как низкая температура плавления, высокая термическая стабильность, что позволяет работать с ними в широком диапазоне температур. Эти свойства делают их привлекательными особенно в развивающейся области зеленой химии [3-5].

В технологии ИЖ применяются как в чистом виде, так и в виде различных растворов, причем присутствующие примеси могут оказывать существенное влияние на свойства ИЖ [6].

В данной статье объектом исследований являлась гидрофильная имидазольная ИЖ [Emim][Cl]. Данные по температуре плавления [Emim][Cl] ограничены чистой ионной жидкостью, значение которой колеблется от 80°C до 89°C [7-9].

Вследствие того, что ИЖ являются объектами зеленой химии, благодаря своим специфическим свойствам, таким как нетоксичность, низкое давление паров, негорючесть [3-5], одним из перспективных направлений является их использование в медицине [10, 11]: в качестве замены ртути в медицинских жидкостных ртутных термометрах расширения, в системах доставки лекарств в организм [12], в наркозно-дыхательных аппаратах для поглощения углекислого газа из выдыхаемого человеком воздуха [13] и др.

Важным при изготовлении жидкостных термометров расширения является выбор рабочего агента, который не должен менять своего агрегатного состояния при изменении условий окружающей среды. Данное условие является важным при эксплуатации жидкостных термометров расширения, например, в условиях крайнего севера, при температурах ниже минус 50°C, кроме того, преимущество использования данного вида термометров объясняется возможным отсутствием источников питания для цифровых электронных термометров (батареек).

Кроме того, у ИЖ по сравнению с ртутью несколько преимуществ: помимо низкой токсично-

сти, они обладают более быстрым откликом на изменение температуры [10].

С целью изучения возможности использования [Emim][Cl] в термометрии была экспериментально исследована температура плавления водного раствора [Emim][Cl]. Ранее было определено значение концентрации водного раствора [Emim][Cl], при которой коэффициент объемного теплового расширения не зависит от температуры [10], что позволяет сделать шкалу термометра равномерной, и оно составило 79 масс.%.

**Методика измерения**

Методика измерения была отработана на водном растворе этиленгликоля с известными значениями температуры плавления [14].

Определение температуры плавления проводилось визуально: раствор помещался в криостат КРИО-ВТ-05-02 (с погрешностью измерения ±0,2°C) и наблюдалось поведение раствора каждые 0,5°C при встряхивании.

Концентрация раствора определялась кулонометрическим титратором по методу Карла Фишера С20 фирмы Mettler Toledo с погрешностью измерения ±3%.

Результаты измерений по температуре плавления водного раствора этиленгликоля представлены в таблице 1.

**Таблица 1 - Температура плавления водного раствора этиленгликоля**

Концентрация этиленгликоля, масс. %	$T_f^{лит}$ , °C	$T_f^{эсп}$ , °C	$\sigma$ , %
35	-20	-21	5
40	-24	-24	0
45	-30	-32	6,67
70	-70	-74	5,7

где относительная ошибка  $\sigma$  рассчитывалась по формуле:

$$\sigma = \frac{(T_f^{лит} - T_f^{эсп})}{T_f^{лит}} \cdot 100\% ;$$

$T_f^{лит}$  – литературные данные [14],  $T_f^{эсп}$  – экспериментальные данные.

## Результаты

Были определены температуры плавления водного раствора 10÷95 масс.% [Emim][Cl], которые представлены в таблице 2.

Концентрация раствора определялась по коэффициенту преломления [15] на рефрактометре Аббе ИРФ-454 Б2М с погрешностью измерения ±0,0001.

В процессе понижения температуры визуально не удалось зафиксировать начало кристаллизации части раствора, признаком которого обычно является помутнение образца. В таблице 2 приведены температуры плавления водного раствора [Emim][Cl], определенные по температуре кристаллизации всего образца.

Данные по температурам плавления в области от 50 до 85 масс.% отсутствуют, вследствие того, что при минимально возможной температуре минус 80°C, которую может обеспечить криостат, кристаллизация раствора в этом интервале концентраций не происходила. При концентрациях 50÷90 масс.% идет процесс витрификации, то есть переход жидкости при понижении температуры в стеклообразное состояние. При 95 масс.% образующаяся твердая фаза (при минус 4°C) состояла из двух слоев: нижний – мутно-белого цвета, верхний – прозрачный, что говорит об образовании двух несмешивающихся твердых фаз. Полученные экспериментальные данные позволяют утверждать, что линия плавления имеет минимум в области 50÷85 масс.%, что определяет наличие азеотропной точки в этом интервале концентраций.

**Таблица 2 - Температура плавления водного раствора [Emim][Cl]**

концентрация [Emim][Cl], масс. %	температура замерзания, °C
10	-10,5
30	-24
50	-46,5
85	-52
90	-60
95	-4

В соответствии с полученными экспериментальными данными по температуре плавления водного раствора [Emim][Cl], 79% раствор может экс-

плуатироваться в качестве рабочего агента в жидкостных термометрах расширения, т.к. при температуре до минус 80°C остается в жидком состоянии.

## Заключение

Экспериментально определены температуры плавления водного раствора [Emim][Cl] в диапазоне концентраций 10÷95 масс.%. Показана возможность использования 79 масс.% водного раствора [Emim][Cl] в жидкостных термометрах расширения в качестве рабочего агента.

## Литература

1. В.В.Доценко, Український метрологічний журнал, 3, 53-57 (2008).
2. Л. В. Жеренкова, П. В. Комаров, А. С. Павлов, Высокомолекулярные соединения, Серия А, **52**, 8, 1474–1482 (2010).
3. М.В. Бурмистр, О.С. Свердликовская, О.М. Бурмистр, О.А. Феденко, Вестник Удмуртского университета. Физика. Химия, 1, 55-68 (2012).
4. Elena Gomez, Begona Gonzalez, AÑngeles Dominguez, Emilia Tojo, Jose Tojo, J. Chem. Eng. Data 51, 696-701 (2006)
5. Д.Г. Логинов, В.В. Никешин, Вестник Казанского технологического университета, **15**, 22, 53 – 55 (2012)
6. А.Р. Фазлыев, Л.Р. Минибаева, А.Ф. Ягфарова, А.Р. Габдрахманова, А.В. Малыгин., А.В. Клинов, Вестник Казанского технологического университета, **16**, 18, 108-109 (2013)
7. Patrick Steven Bauerlein, Proefschrift - Ionic liquids – Are they worth their salts? Duitsland, , Dissertation, 215 p. (2009)
8. Helen L. Ngo, Karen LeCompte, Liesl Hargens, Alan B. McEwen, Thermochimica Acta, 357-358, 97-102 (2000).
9. Sylwia Studzinska, Myroslav Sprynskyy, Bogusław Buszewski, Chemosphere, 71, 2121-2128 (2008)
10. А.Ф. Ягфаров, А.Р. Габдрахманова, Л.Р. Минибаева, А.В. Клинов, И.Н. Мусин, Вестник Казанского технологического университета, **16**, 8, 282-284 (2013).
11. Hector Rodriguez, Margaret Williams, John S. Wilkesd, Robin D. Rogers, Green Chem., 10, 501–507 (2008).
12. <http://medinfo.ru/mednews/12255.html>
13. А.Р. Габдрахманова, А.Ф. Ягфарова, Л.Р. Минибаева, А.В. Клинов, Вестник Казанского технологического университета, 15, 13, 63-66 (2012).
14. <http://www.glikoli.ru/etilsprav.htm>
15. А.Р. Фазлыев, А.Ф. Ягфарова, А.Р. Габдрахманова, Л.Р. Минибаева, А.В. Малыгин, А.В. Клинов, Вестник Казанского технологического университета, **16**, 13, 35-37 (2013).

© А. Р. Габдрахманова – магистр процессов и аппаратов химической технологии КНИТУ, apelsinohka91@mail.ru; Л. Р. Минибаева – доцент каф. процессов и аппаратов химической технологии КНИТУ, minibayeva@kstu.ru; А. В. Клинов – зав. каф. процессов и аппаратов химической технологии КНИТУ, alklin@kstu.ru.