

MILAN N. SOVILJ  
BRANISLAVA G.  
BARJAKTAROVIĆ

Tehnološki fakultet, Novi Sad

NAUČNI RAD

661.725:537.874.3

## INDEKSI REFRAKCIJE TROKOMPONENTNIH TEČNIH SMEŠA ALIFATIČNIH ALKOHOLA NA RAZLIČITIM TEMPERATURAMA

*U radu su prikazani rezultati eksperimentalnog određivanja vrednosti indeksa refrakcije trokomponentnih tečnih smeša (2-propanol+2-butanol+etanol) i (hloroform+2-propanol+2-butanol) na temperaturama od 20, 25, 30 i 35°C i atmosferskom pritisku. Izmerene vrednosti indeksa refrakcije korišćene su za izračunavanje devijacije indeksa refrakcije trokomponentnih smeša. Računski podaci za devijacije indeksa refrakcije ovih smeša korelisani su pomoću empirijskih relacija koje su poznate iz literature, a koje daju zavisnost ove veličine od sastava smeše. Upoređivano je slaganje računskih i eksperimentalnih vrednosti za devijaciju indeksa refrakcije za sve ispitivane tečne smeše. Istovremeno, proverena je primena relacija za direktno predskazivanje vrednosti devijacije indeksa refrakcije trokomponentnih tečnih smeša.*

U poslednjih nekoliko godina sistematski se istražuju fizičke i termodinamičke osobine binarnih i višekomponentnih tečnih smeša organskih rastvarača, značajnih pri razmatranju separacionih procesa hemijske, prehrambene i farmaceutske industrije [1–5]. Poznavanjem zavisnosti promena ovih osobina tečnih smeša od sastava, raspoložive su značajnim informacijama o strukturi rastvarača. Ispitivani su, pre svega, tip i priroda molekularnih interakcija u tečnim smešama u funkciji fizičkih i termodinamičkih osobina (gustina, indeks refrakcije, viskoznost, dopunska molarna zapremina, dopunska molarna entalpija i dr.) i neidealnosti fazne ravnoteže. Od posebnog praktičnog interesa su separacioni procesi kod kojih se pojavljuju azeotropne smeše ili smeše komponenata bliskih tačaka ključanja (azeotropna destilacija, ekstrakcija tečno-tečno i dr.). Projektovanje kondenzatora i rebojlera, veličine rezervoara, proračun visine kolonskih uređaja, materijalnog i energetskog bilansa, koji uključuju tečnosti, kao i ravnoteže para-tečno, zahtevaju poznavanje gustine tečnosti. Dinamička viskoznost je vrlo važna za poznavanje transportnih karakteristika realnih višekomponentnih smeša. Sastav binarne tečne smeše može se odrediti dosta pouzdano na osnovu vrednosti indeksa refrakcije, naročito ako se ovi podaci za čiste komponente dovoljno razlikuju. Da bi se odredio sastav trokomponentne tečne smeše na određenoj temperaturi potrebno je, pored vrednosti indeksa refrakcije, poznavati još i vrednost njegove gustine. S druge strane, postoji i značajna potreba za predviđanjem termodinamičkih osobina višekomponentnih smeša na osnovu karakteristika binarnih tečnih smeša. U binarnim tečnim smešama, koje se ponašaju kao idealni fluidi, vrednosti indeksa refrakcije smeše računaju se pomoću pravila mešanja. Ako se radi o realnim binarnim ili višekomponentnim tečnim smešama,

potrebno je izvršiti određene modifikacije pravila mešanja. U literaturi su prikazane različite empirijske i poluempirijske relacije, prvobitno razvijene za predskazivanje osobina binarnih smeša, a zatim proširene za određivanje fizičkih i termodinamičkih karakteristika višekomponentnih smeša na osnovu osobina čistih komponenata i konstitutivnih binarnih smeša [3–5]. Cilj ovog rada je eksperimentalno određivanje podataka za indeks refrakcije trokomponentnih tečnih smeša, koje su formirane pretežno od alifatičnih alkohola, na odabranim temperaturama i atmosferskom pritisku. Na osnovu ovih podataka računata je vrednost devijacije indeksa refrakcije trokomponentne smeše usled mešanja. Eksperimentalne vrednosti indeksa refrakcije jedne od konstitutivnih binarnih smeša, kao sastavnog dela trokomponentnih smeša, upoređene su sa literaturnim podacima na ispitivanim temperaturama. U radu su dati prikaz i analiza primene empirijskih relacija iz literature, koje se koriste za korelisanje i predskazivanje vrednosti devijacije indeksa refrakcije trokomponentnih smeša.

### OSNOVE RAČUNANJA I KORELISANJA EKSPERIMENTALNIH PODATAKA

Sveobuhvatan prikaz i poređenje većine značajnijih relacija za pravila mešanja, koja se primenjuju u proračunima indeksa refrakcije binarnih smeša, dat je u novijoj literaturi [6,7]. Shindo i Kusano [6] su, za eksperimentalne vrednosti indeksa refrakcije vodenih rastvora alkoksialkohola, utvrdili da je najbolje slaganje računskih i eksperimentalnih podataka dobijeno primenom relacija Lorentz-Lorenca i Dale-Gladstonea. U radu Tasića i sar. [7] zaključeno je da relacija Lorentz-Lorenca pokazuje najmanje odstupanje računskih od eksperimentalnih rezultata za indeks refrakcije binarnih smeša: benzen+cikloheksan, aceton+benzen i aceton+cikloheksan.

Na osnovu literaturnog pregleda [1–5] utvrđeno je da se vrednost devijacije indeksa refrakcije pri formiranju binarnih smeša može izračunati po sledećoj relaciji:

Adresa autora: M. Sovilj, Tehnološki fakultet, Bulevar Cara Lazara 1, 21000 Novi Sad

Rad primljen: Novembar 9, 2004

Rad prihvaćen: Decembar 21, 2004

$$\Delta n_{D12} = n_{D12} - \sum_{i=1}^2 x_i n_{Di} \quad (1)$$

gde su:  $\Delta n_{D12}$  – devijacija indeksa refrakcije binarne tečne smeše usled mešanja,  $n_{D12}$  – indeks refrakcije binarne tečne smeše,  $n_{Di}$  – indeks refrakcije komponente  $i$  u tečnoj smeši,  $x_i$  – molski udeo komponente  $i$  u tečnoj smeši. Ovako izračunate brojčane vrednosti devijacije indeksa refrakcije za binarne tečne smeše obično se korelišu višestepenim polinomom Redlich–Kistera [8], koji ima sledeći oblik:

$$\Delta n_{D12} = x_1 x_2 \sum_{m=0}^M A_m (x_1 - x_2)^m \quad (2)$$

gde su:  $A_m$  – parametri čije se vrednosti izračunavaju pomoću neke od numeričkih metoda za obradu eksperimentalnih podataka, a  $M$  – broj parametara u jednačini (2).

Vrednosti devijacije indeksa refrakcije trokomponentnih smeša, izračunate pomoću jednačine (1), koja važi i za višekomponentne tečne smeše, mogu se korelišati i predskazivati odgovarajućim relacijama, predloženim od različitih autora, kako je navedeno u daljem tekstu rada.

#### Relacije za koreliisanje devijacije indeksa refrakcije tečne smeše

U literaturi su predložene različite empirijske ili poluempirijske relacije koje se mogu koristiti za koreliisanje devijacije indeksa refrakcije trokomponentnih smeša. U ovom radu su navedene neke od najviše korišćenih relacija ovog tipa.

U najjednostavnijem načinu računanja devijacije indeksa refrakcije trokomponentnih smeša  $\Delta n_{D123}$ , po analogiji sa proračunom dopunske molarne zapremine [3], polazi se od pretpostavke da ne postoje ternerni efekti, već da  $\Delta n_{D123}$  predstavlja sumu binarnih doprinosa konstitutivnih smeša  $\Delta n_{Dij}$ . Ova pretpostavka važi samo za idealne tečne smeše, dok su za realne trokomponentne smeše Mascato i sar. [9] predložili osnovnu relaciju za koreliisanje dopunskih veličina, koja važi i za promenu indeksa refrakcije smeše usled mešanja:

$$\Delta n_{D123} = (\Delta n_{D12})_{R-K} + (\Delta n_{D13})_{R-K} + (\Delta n_{D23})_{R-K} + x_1 x_2 x_3 \Delta_{123} \quad (3)$$

gde su  $(\Delta n_{Dij})_{R-K}$  – devijacije indeksa refrakcije izražene kao doprinosi konstitutivnih binarnih smeša, koje čine komponente  $(i + j)$ , izračunate pomoću empirijske relacije Redlich–Kistera (2). Poslednji član u relaciji (3) predstavlja ternerni doprinos promeni indeksa refrakcije trokomponentne tečne smeše. Kao analitički izrazi za veličinu  $\Delta_{123}$  mogu se koristiti relacije različitih autora.

Najstariju relaciju, koja može poslužiti za ovu svrhu, predložio je Cibulka [10]:

$$\Delta_{123} = B_1 + B_2 x_2 + B_3 x_3 \quad (4)$$

pri čemu se vrednosti parametara  $B_i$  računaju metodom najmanjih kvadrata na osnovu eksperimentalnih podataka.

Nagata i Tamura [11] su predložili sledeću relaciju:

$$\Delta_{123}/RT = C_0 - C_1 x_1 - C_2 x_2 - C_3 x_1^2 - C_4 x_2^2 - C_5 x_1 x_2 - C_6 x_1^3 - C_7 x_2^3 \quad (5)$$

gde su:  $R$  – univerzalna gasna konstanta, a  $T$  – apsolutna temperatura. Vrednosti parametara  $C_i$  u izrazu za ternerni doprinos računaju se iz podataka za promenu indeksa refrakcije primenom nekog od optimizacionog algoritama za proračun nelinearnih parametara.

Lopez i sar. [4] su razvili relativno jednostavnu relaciju za direktno koreliisanje devijacije indeksa refrakcije trokomponentnih smeša u funkciji sastava:

$$\Delta n_{D123} = D_0 x_1 x_2 + D_1 x_2 x_3 + D_2 x_1 x_3 + D_3 x_1^2 + D_4 x_2^2 x_3 + D_5 x_1 x_3^2 \quad (6)$$

gde se vrednosti parametara  $D_k$  računaju iz podataka za promenu indeksa refrakcije na isti način kao i u relaciji (5).

#### Relacije za predskazivanje devijacije indeksa refrakcije smeša

Relacije za predskazivanje devijacije indeksa refrakcije trokomponentnih smeša koriste brojčane vrednosti za devijacije indeksa refrakcije odgovarajućih binarnih smeša, koje čine dve od ukupno tri komponente ispitivane tečne smeše. Ove vrednosti se obično računaju iz relacije Redlich–Kistera (2), pri čemu su molski udeli komponenata u ovim binarnim smešama definisani od različitih autora na različite načine.

Tsao i Smith [12] su za predskazivanje devijacije indeksa refrakcije trokomponentne smeše predložili relaciju sledećeg oblika:

$$\Delta n_{D123} = x_2 (1 - x_1)^{-1} \Delta n_{D12} (x_1^0, x_1^0) + x_3 (1 - x_1)^{-1} \Delta n_{D13} (x_1^0, x_1^0) + (1 - x_1)^{-1} \Delta n_{D23} (x_1^0, x_1^0) \quad (7)$$

gde su:  $\Delta n_{Dij}$  – devijacije indeksa refrakcije konstitutivne binarne tečne smeše, računane iz relacije Redlich–Kistera (2), pri čemu je sastav svake binarne smeše predstavljen pomoću molskih udela komponenata  $(x_i^0, x_j^0)$ , tako što je:  $x_i^0 = x_i = 1 - x_j^0$  za binarne smeše koje čine komponente  $(1 + 2)$  i  $(1 + 3)$ , dok se molski udeli u binarnoj smeši koju čine komponente  $(2 + 3)$  računaju iz izraza:  $x_i^0 = x_2/(x_2 + x_3) = 1 - x_j^0$ . S druge strane, oznake  $x_i$  predstavljaju molske udele komponente  $i$  u ispitivanoj trokomponentnoj tečnoj smeši.

Relacija Kohlera [13] ima sledeći oblik:

$$\Delta n_{D123} = (x_1 + x_2)^2 \Delta n_{D12} (x_1^0, x_2^0) + (x_1 + x_3)^2 \Delta n_{D13} (x_1^0, x_3^0) + (x_2 + x_3)^2 \Delta n_{D23} (x_2^0, x_3^0) \quad (8)$$

gde se brojčane vrednosti veličina  $\Delta n_{Dij}$  računaju za odgovarajuće binarne smeše na isti način kao i u relaciji (7), ali se različito iskazuju molski udeli komponenata ( $x_i^0, x_j^0$ ), tako što važi izraz:  $x_i^0 = x_i/(x_i + x_j) = (1 - x_j^0)$ .

Colinet [14] je sugerisao znatno složeniju relaciju, koja sadrži šest različitih doprinosa odgovarajućih binarnih smeša:

$$\begin{aligned} \Delta n_{D123} = & \frac{1}{2} \left[ \frac{x_2}{(1-x_1)} \Delta n_{D12} (x_2, 1-x_1) + \right. \\ & + \frac{x_1}{(1-x_2)} \Delta n_{D12} (1-x_2, x_2) + \\ & + \frac{x_3}{(1-x_1)} \Delta n_{D13} (x_1, 1-x_1) \Delta n_{D13} (1-x_3, x_3) + \\ & + \frac{x_3}{(1-x_2)} \Delta n_{D23} (x_2, 1-x_2) + \\ & \left. + \frac{x_2}{(1-x_3)} \Delta n_{D23} (1-x_3, x_3) \right] \quad (9) \end{aligned}$$

## EKSPERIMENTALNI DEO

U cilju eksperimentalnog određivanja indeksa refrakcije smeša formirane su trokomponentne smeše od sledećih komponenata: 2–butanol, 2–propanol, hloroform i etanol, čistoće p. a., proizvođača "Zorka", Šabac. Čistoća komponenata je proverena na gasnom hromatografu i bila je veća od 99,4 % za 2–butanol i 2–propanol, a veća od 99,0 % za hloroform i etanol. Hemikalije su korišćene direktno, bez dodatnog prečišćavanja. Tečne smeše su pripremljene merenjem mase čistih komponenata na analitičkoj vagi "Precisa", čija je preciznost bila  $\pm 1 \times 10^{-4}$  g. Pri merenjima ove veličine posebno je vođeno računa da ona budu što je moguće brža, kako bi se izbeglo isparavanje tečnosti zbog neizbežnog kontakta

rastvora sa atmosferom. Procenjena greška u molskim udelima komponenata je bila  $\pm 5 \times 10^{-4}$ . Svi eksperimenti i merenja su ponovljeni najmanje tri puta za svaki sastav smeše, a kao rezultat korišćene su srednje aritmetičke vrednosti.

Kombinovanjem čistih komponenata formirane su u punom opsegu sastava dve trokomponentne smeše, i to: **HPB** (hloroform+2–propanol+2–butanol) i **PBE** (2–propanol+2–butanol+etanol). Eksperimentalni podaci za indeks refrakcije konstitutivnih binarnih smeša: **PB** (2–propanol+2–butanol), **HB** (hloroform+2–butanol), **HP** (hloroform+2–propanol), **PE** (2–propanol+etanol) i **BE** (2–butanol+etanol) preuzeti su iz odgovarajuće literature [15]. Ovi podaci su neophodni za proveru empirijskih relacija koje se primenjuju za korelisanje i predskazivanje vrednosti devijacije indeksa refrakcije trokomponentnih smeša. Sve tečne smeše su analizirane na radnim temperaturama od 20, 25, 30 i 35°C i atmosferskom pritisku.

Vrednosti indeksa refrakcije čistih komponenata, binarnih i trokomponentnih smeša određivane su pomoću standardnog Abbeovog refraktometra, Carl Zeiss, Jena, Nemačka, sa greškom merenja od  $\pm 1 \times 10^{-4}$ . Vrednosti gustine čistih komponenata određivane su pomoću automatskog digitalnog gustinometra firme Anton Paar (Model DMA 46), Graz, Austrija, sa tačnošću od  $\pm 1 \times 10^{-4}$  g/cm<sup>3</sup>. Preciznost merenja temperature pri određivanju indeksa refrakcije je bila  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ , a pri merenju gustine  $\pm 0,05^\circ\text{C}$ . U tabeli 1 prikazani su eksperimentalni podaci za gustinu  $\rho$  i indeks refrakcije  $n_D$  čistih komponenata na radnim temperaturama, kao i odgovarajući podaci preuzeti iz literature.

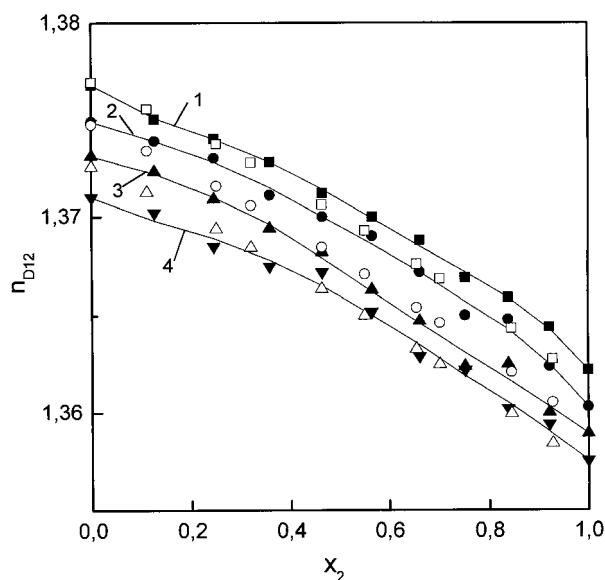
Tabela 1. Poređenje eksperimentalnih i literaturnih podataka za gustinu  $\rho$  i indeks refrakcije  $n_D$  čistih komponenata na 20, 25, 30 i 35°C

Table 1. Comparison of the experimental densities  $\rho$  and refractive indices  $n_D$  of the pure components with literature data at 20, 25, 30, and 35°C

Komponenta	Temperatura, t (°C)	Gustina, $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )			Indeks refrakcije, $n_D$		
		Eksp.	Liter.	Ref.	Eksp.	Liter.	Ref.
Hloroform	20	1,4882	1,4890	[17]	1,4438	1,4447	[26]
	25	1,4732	1,4727	[18]	1,4418	1,4430	[27]
	30	1,4703	1,4706	[17]	1,4394	–	–
	35	1,4615	1,4611	[17]	1,4366	–	–
2–propanol	20	0,7862	0,7864	[19]	1,3768	1,3770	[25]
	25	0,7817	0,7812	[20]	1,3749	1,3748	[25]
	30	0,7771	0,7772	[20]	1,3731	1,3725	[1]
	35	0,7731	–	–	1,3710	1,3703	[1]
2–butanol	20	0,8056	0,8048	[20]	1,3950	1,3978	[24]
	25	0,8020	0,8023	[30]	1,3946	1,3950	[28]
	30	0,7995	0,7987	[21]	1,3921	1,3934	[21]
	35	0,7929	0,7938	[21]	1,3900	1,3915	[21]
Etanol	20	0,8068	0,7893	[22]	1,3622	1,3613	[25]
	25	0,8019	0,7851	[22]	1,3603	1,3594	[29]
	30	0,7963	0,7807	[23]	1,3589	1,3569	[1]
	35	0,7923	–	–	1,3575	1,3547	[1]

## REZULTATI I DISKUSIJA

Ekperimentalni podaci za indeks refrakcije pet binarnih smeša (**PB**, **HB**, **HP**, **PE** i **BE**) preuzeti su iz rada [15], a zatim korišćeni za računanje vrednosti devijacije indeksa refrakcije ovih smeša pomoću relacije (1). Izmene vrednosti indeksa refrakcije jedne od ispitivanih binarnih tečnih smeša (2–propanol+etanol) upoređene su sa literaturnim podacima [16], slika 1.



Slika 1. Eksperimentalne vrednosti indeksa refrakcije u funkciji molskog udela za binarnu smešu [2–propanol(1)+etanol(2)] na temperaturama: (■) – 20°C, (●) – 25°C, (▲) – 30°C i (▼) – 35°C – Jakonić (1993); (□) – 20°C, (O) – 25°C, (Δ) – 30°C – Fontao i Iglesias (2002); 1 – 20°C, 2 – 25°C, 3 – 30°C i 4 – 35°C – relacija Redlich–Kistera (2).

Figure 1. Plot of the experimental refractive indices against mole fraction for the binary mixture [2–propanol(1)+ethanol(2)] at (■) – 20°C, (●) – 25°C, (▲) – 30°C, and (▼) – 35°C – Jakonić (1993); (□) – 20°C, (O) – 25°C i (Δ) – 30°C – Fontao and Iglesias (2002); 1 – 20°C, 2 – 25°C, 3 – 30°C i 4 – 35°C – Redlich–Kister equation (2).

Rezultati korelisanja eksperimentalnih podataka za indeks refrakcije ispitivanih binarnih smeša na svim radnim temperaturama pomoću empirijskih relacija iz literature [6,7] prikazani su u našem ranijem radu [31], pri čemu je zaključeno da najbolje slaganje računskih i eksperimentalnih podataka za indeks refrakcije daju empirijske relacije Arago–Biota [32] i Dale–Gladstonea [33]. Vrednosti parametara  $A_m$  ( $m = 0, 1, \dots, 3$ ) u relaciji Redlich–Kistera (2), koje su preuzete iz rada [34], a odnose se na svih pet binarnih smeša na radnim temperaturama, date su u tabeli 2. Ovi podaci su korišćeni su za proračun binarnih doprinosa konstitutivnih smeša u relacijama za korelisanje i predskazivanje devijacije indeksa refrakcije trokomponentnih smeša.

Ekperimentalne vrednosti indeksa refrakcije trokomponentnih smeša **HPB** i **PBE**, na radnim temperatu-

Tabela 2. Vrednosti parametara  $A_m$  u relaciji Redlich–Kistera (2) i standardne devijacije  $\sigma_{\Delta n_{D12}}$  za devijacije indeksa refrakcije binarnih smeša na 20, 25, 30 i 35°C [34]

Table 2. Adjustable parameters  $A_m$  in the Redlich–Kister equation (2) and standard deviations  $\sigma_{\Delta n_{D12}}$  of the refractive index deviations for binary mixtures at 20, 25, 30, and 35°C [34]

Binarna smeša	$t, ^\circ\text{C}$	Parametri u relaciji Redlich–Kistera (2)				$\sigma_{\Delta n_{D12}}$
		$A_0 \cdot 10^3$	$A_1 \cdot 10^3$	$A_2 \cdot 10^3$	$A_3 \cdot 10^2$	
2–propanol(1) + 2–butanol(2)	20	4,87	–0,97	2,72	–1,14	0,0002
	25	0,49	8,35	0,81	–1,70	0,0004
	30	5,01	2,01	–3,39	0,15	0,0001
	35	4,88	–8,72	4,22	2,41	0,0004
hloroform (1) + 2–butanol(2)	20	–9,57	–7,67	–0,15	–0,40	0,0004
	25	–9,70	–10,15	–14,30	1,25	0,0005
	30	–13,04	–10,00	1,16	1,24	0,0004
hloroform (1) + 2–propanol(2)	20	40,63	–4,20	2,20	–2,31	0,0003
	25	39,04	–7,35	17,58	–2,35	0,0004
	30	36,28	4,32	3,56	–5,20	0,0010
2–propanol(1) + etanol(2)	20	5,58	–0,54	0,58	–1,14	0,0002
	25	7,69	–0,49	4,75	–0,51	0,0004
	30	5,45	4,92	0,87	–0,43	0,0004
	35	7,14	1,92	–3,17	–0,51	0,0005
2–butanol(1) + etanol(2)	20	21,25	–11,17	10,52	0,32	0,0004
	25	13,71	–10,05	8,37	–1,32	0,0004
	30	17,98	–6,13	7,19	0,23	0,0004
35	19,48	–2,18	7,03	–1,77	0,0006	

rama 20, 25, 30 i 35°C i atmosferskom pritisku, prikazane su u tabeli 3. Na osnovu ovih eksperimentalnih podataka iz relacije (1) izračunate su vrednosti dopunske funkcije ( $\Delta n_{D123}$ ), odnosno devijacije indeksa refrakcije ispitivanih trokomponentnih smeša. Za korelisanje dopunske funkcije ( $\Delta n_{D123}$ ) u zavisnosti od sastava smeše, korišćene su empirijske relacije, prikazane jednačinama (3–6) u ovom radu. Vrednosti devijacije indeksa refrakcije konstitutivnih binarnih smeša, koje se formiraju od komponenata prisutnih u trokomponentnim smešama, ( $\Delta n_{DijR-K}$ , izračunate su na osnovu relacije Redlich–Kistera (2), pri čemu su korišćene vrednosti parametara  $A_m$ , date u tabeli 2. Za računanje vrednosti koeficijenata u pojedinim korelacijama [ $B_i$  u jednačini (4),  $C_j$  u jednačini (5) i  $D_k$  u jednačini (6)] korišćene su vrednosti molskih udela komponenata u trokomponentnim smešama.

Procena uspešnosti neke korelacije zasnovana je na vrednosti srednjeg relativnog odstupanja izračunatih i eksperimentalnih podataka  $\delta$  (%) za devijacije indeksa refrakcije:

$$\delta = \frac{100}{N} \sqrt{\sum_{n=1}^N \frac{(Z_n^{\text{rac}} - Z_n^{\text{eksp}})^2}{Z_n^{\text{eks}}}} \quad (10)$$

Tabela 3. Eksperimentalne vrednosti indeksa refrakcije  $n_{D123}$  trokomponentnih smeša: **HPB** (hloroform+2propanol+2butanol) i **PBE** (2propanol+2butanol+etanol) na 20, 25, 30 i 35°C  
Table 3. Experimental values of the refractive indices  $n_{D123}$  of the ternary mixtures: **HPB** (chloroform+2propanol+2butanol), and **PBE** (2propanol+2butanol+ethanol) at 20, 25, 30, and 35°C

Smeša	$x_1$	$x_2$	Indeks refrakcije, $n_{D123}$			
			20°C	25°C	30°C	35°C
<b>HPB</b>	0	0,5523	1,3880	1,3852	1,3842	1,3821
	0,057	0,5717	1,3922	1,3894	1,3884	1,3863
	0,1193	0,5925	1,3968	1,3947	1,3926	1,3905
	0,1903	0,5034	1,4029	1,3999	1,3989	1,3968
	0,2704	0,3870	1,4035	1,4010	1,3999	1,3979
	0,1948	0,4029	1,4090	1,4063	1,4042	1,4021
	0,3622	0,2878	1,4161	1,4127	1,4105	1,4084
	0,3526	0,4203	1,4185	1,4116	1,4115	1,4085
	0,4547	0,3012	1,4213	1,4189	1,4168	1,4147
<b>PBE</b>	0	0,3833	1,3793	1,3775	1,3763	1,3746
	0,0929	0,2973	1,3779	1,3766	1,3743	1,3735
	0,1826	0,2124	1,3765	1,3744	1,3728	1,3714
	0,2817	0,2208	1,3775	1,3757	1,3740	1,3725
	0,2954	0,3176	1,3809	1,3799	1,3772	1,3757
	0,3866	0,2302	1,3790	1,3778	1,3755	1,3746
	0,4980	0,2417	1,3806	1,3746	1,3770	1,3757
	0,4746	0,1448	1,3772	1,3789	1,3745	1,3725
	0,5865	0,1551	1,3787	1,3756	1,3750	1,3736

gde su:  $Z_n^{rac}$ ,  $Z_n^{eksp}$  – brožane vrednosti računskih i eksperimentalnih podataka za promenu indeksa refrakcije trokomponentne smeše, respektivno, [ $Z_n^{rac} = (\Delta n_{D123})_{rac}$ ;  $Z_n^{eksp} = (\Delta n_{D123})_{eksp}$ ], a  $N$  – ukupan broj eksperimentalnih podataka. Druga veličina pomoću koje je moguće poređenje uspešnosti empirijske korelacije je koren srednjeg kvadratnog odstupanja, odnosno standardna devijacija ( $\sigma$ ):

$$\sigma_{\Delta n_{D123}} = \sqrt{\frac{1}{(N-m)} \sum_{n=1}^N (Z_n^{rac} - Z_n^{eksp})^2} \quad (11)$$

Tabela 5. Vrednosti parametara  $C_j$ , srednjeg relativnog odstupanja  $\delta$  i standardne devijacije  $\sigma_{\Delta n_{D123}}$  u relaciji Nagata–Tamure (5) za trokomponentne smeše: **HPB** (hloroform+2propanol+2butanol) i **PBE** (2propanol+2butanol+etanol) na 20, 25, 30 i 35°C  
Table 5. Adjustable parameters  $C_j$ , average percent deviation  $\delta$  and standard deviations  $\sigma_{\Delta n_{D123}}$  in the Nagata–Tamura equation (5) for the ternary mixtures: **HPB** (chloroform+2propanol+2butanol) and **PBE** (2propanol+2butanol+ethanol) at 20, 25, 30, and 35°C

Smeša	$t, ^\circ\text{C}$	Jednačina Nagata–Tamure (5)								$\delta(\%)$	$\sigma_{\Delta n_{D123}}$
		$C_0 \cdot 10^5$	$C_1 \cdot 10^5$	$C_2 \cdot 10^5$	$C_3 \cdot 10^5$	$C_4 \cdot 10^4$	$C_5 \cdot 10^5$	$C_6 \cdot 10^5$	$C_7 \cdot 10^4$		
<b>HPB</b>	20	2,84	7,93	10,90	-13,10	-1,36	-13,30	12,70	0,50	0,03	0,0013
	25	-0,54	-0,78	-3,55	0,92	0,82	-1,04	-0,79	-0,68	0,01	0,0004
	30	2,28	4,41	10,04	-2,59	-1,63	-9,27	-0,85	0,95	0,01	0,0300
	35	1,82	2,58	8,58	0,21	-1,53	-6,67	-3,34	0,97	0,01	0,0172
<b>PBE</b>	20	0,41	0,59	0,98	0,06	-0,01	-1,56	-0,36	-0,24	0,01	0,0001
	25	1,62	-2,76	21,70	1,11	-8,81	6,76	2,61	10,8	0,02	0,0012
	30	0,70	1,16	4,17	-2,15	-1,08	-1,58	2,11	0,98	0,01	0,0001
	35	0,26	0,44	1,52	-1,80	-0,97	0,61	1,87	1,63	0,01	0,0004

Tabela 4. Vrednosti parametara  $B_i$ , srednjeg relativnog odstupanja  $\delta$  i standardne devijacije  $\sigma_{\Delta n_{D123}}$  u relaciji Cibulke (4) za trokomponentne smeše: **HPB** (hloroform+2propanol+2butanol) i **PBE** (2propanol+2butanol+etanol) na 20, 25, 30 i 35°C  
Table 4. Adjustable parameters  $B_i$ , average percent deviation  $\delta$  and standard deviations  $\sigma_{\Delta n_{D123}}$  in the Cibulka equation (4) for the ternary mixtures: **HPB** (chloroform+2propanol+2butanol) and **PBE** (2propanol+2butanol+ethanol) at 20, 25, 30, and 35°C

Smeša	$t, ^\circ\text{C}$	Relacija Cibulke (4)			$\delta(\%)$	$\sigma_{\Delta n_{D123}}$
		$B_1 \cdot 10^2$	$B_2 \cdot 10^2$	$B_3 \cdot 10^2$		
<b>HPB</b>	20	-26,34	60,32	57,84	0,06	0,0014
	25	-1,93	22,29	13,46	0,04	0,0007
	30	-13,38	36,93	39,28	0,04	0,0008
	35	-47,49	94,99	84,75	0,07	0,0014
<b>PBE</b>	20	-4,32	11,50	2,32	0,02	0,0006
	25	23,43	-26,40	-50,91	0,10	0,0020
	30	5,91	-1,31	-17,19	0,01	0,0003
	35	2,78	4,44	-9,42	0,01	0,0003

gde je  $m$  – broj parametara u odgovarajućoj empirijskoj relaciji.

Vrednosti devijacije indeksa refrakcije trokomponentnih smeša na radnim temperaturama korelisane su pomoću empirijskih relacija Cibulke (4), Nagata–Tamure (5) i Lopeza i sar. (6). Vrednosti parametara  $B_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) u empirijskoj relaciji Cibulke (4) izračunate su po ranije opisanoj proceduri, korišćenjem metode najmanjih kvadrata i, zajedno sa brožanim vrednostima za  $\delta$  i  $\sigma_{\Delta n_{D123}}$  prikazane u tabeli 4. Isti računski postupak je primenjen i pri proverbi primene empirijskih relacija Nagata–Tamure (5), kao i Lopeza i sar. (6). Vrednosti parametara  $C_j$  ( $j = 0, 1, \dots, 7$ ) u relaciji (5), kao i  $D_k$  ( $k = 0, 1, \dots, 5$ ) u relaciji (6) izračunate su pomoću modifikovane metode najmanjih kvadrata, korišćenjem nelinearnog optimizacionog postupka Marquardta [35] i prikazane, zajedno sa statističkim pokazateljima, u tabelama 5 i 6.

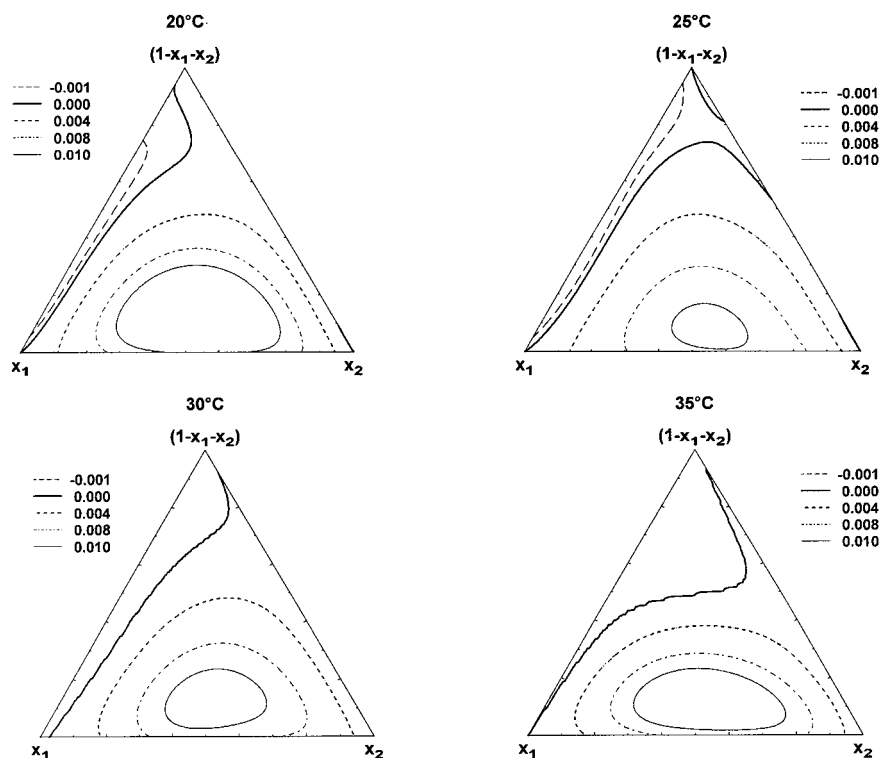
Proverena je primena tri empirijske relacije za direktno predskazivanje devijacije indeksa refrakcije tro-

Tabela 6. Vrednosti parametara  $D_k$ , srednjeg relativnog odstupanja  $\delta$  i standardne devijacije  $\sigma_{\Delta n_{D123}}$  u relaciji Lopeza i sar. (6) za trokomponentne smeše: **HPB** (hloroform+2propanol+2butanol) i **PBE** (2propanol+2butanol+etanol) na 20, 25, 30, i 35°C  
 Table 6. Adjustable parameters  $D_k$ , average percent deviation  $\delta$  and standard deviations  $\sigma_{\Delta n_{D123}}$  in the Lopez et al. equation (6) for the ternary mixtures: **HPB** (chloroform+2propanol+2butanol) and **PBE** (2propanol+2butanol+ethanol) at 20, 25, 30, and 35°C

Smeša	$t, ^\circ\text{C}$	Relacija Lopeza i sar. (6)					$\delta$ (%)	$\sigma_{\Delta n_{D123}}$	
		$D_0 \cdot 10^2$	$D_1 \cdot 10^2$	$D_2 \cdot 10^2$	$D_3 \cdot 10^2$	$D_4 \cdot 10^2$			$D_5 \cdot 10^2$
<b>HPB</b>	20	8,13	-9,10	-40,11	34,34	18,39	92,60	0,04	0,0010
	25	4,75	-2,86	5,21	-1,98	6,22	-6,46	0,01	0,0004
	30	6,76	-2,97	-15,59	12,98	7,29	34,69	0,01	0,0003
	35	5,99	-1,42	-6,03	5,77	4,54	14,52	0,01	0,0004
<b>PBE</b>	20	-0,05	2,59	-0,62	3,09	-1,75	2,64	0,01	0,0002
	25	3,18	3,79	19,66	-36,61	-5,40	-30,96	0,03	0,0008
	30	-1,84	-0,26	-0,34	5,16	5,85	4,95	0,01	0,0003
	35	0,64	5,71	2,67	-1,66	-9,81	-5,44	0,01	0,0003

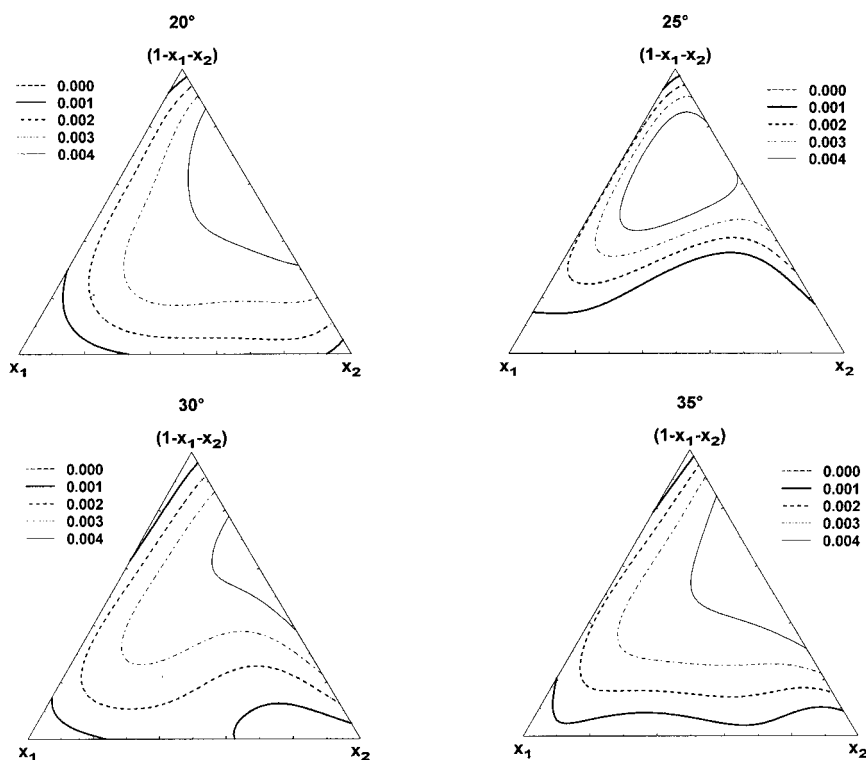
Tabela 7. Poređenje empirijskih relacija za predskazivanje vrednosti devijacije indeksa refrakcije trokomponentnih smeša: **HPB** (hloroform+2propanol+2butanol) i **PBE** (2propanol+2butanol+etanol) na 20, 25, 30 i 35°C  
 Table 7. Comparison of empirical correlations for the prediction the refractive index deviations for the ternary mixtures: **HPB** (chloroform+2propanol+2butanol) and **PBE** (2propanol+2butanol+ethanol) at 20, 25, 30 and 35°C

Smeša	$t, ^\circ\text{C}$	Tsao-Smith (7)		Kohler (8)		Colinet (9)	
		$\delta$ (%)	$\sigma_{\Delta n_{D123}}$	$\delta$ (%)	$\sigma_{\Delta n_{D123}}$	$\delta$ (%)	$\sigma_{\Delta n_{D123}}$
<b>HPB</b>	20	0,20	0,0028	0,26	0,0036	0,26	0,0036
	25	0,15	0,0020	0,18	0,0026	0,20	0,0028
	30	0,19	0,0027	0,24	0,0033	0,24	0,0034
	35	0,17	0,0024	0,23	0,0032	0,22	0,0031
<b>PBE</b>	20	0,10	0,0014	0,04	0,0005	0,04	0,0005
	25	0,09	0,0013	0,09	0,0013	0,09	0,0013
	30	0,03	0,0004	0,02	0,0003	0,02	0,0003
	35	0,04	0,0005	0,04	0,0005	0,03	0,0004



Slika 2. Linije konstantne vrednosti devijacije indeksa refrakcije za trokomponentnu smešu **HPB** [ hloroform(1)+2-propanol(2)+2-butanol(3) ], računane pomoću relacije Cibulke (4), na 20, 25, 30 i 35°C.

Figure 2. Curves of the constant refractive index deviations for the ternary mixture **HPB** [ chloroform(1)+2-propanol(2)+2-butanol(3) ], calculated by the Cibulka equation (4), at 20, 25, 30, and 35°C.



Slika 3. Linije konstantne vrednosti devijacije indeksa refrakcije za trokomponentnu smešu **PBE** [ 2–propanol(1)+2–butanol(2)+etanol(3) ], računane pomoću realcije Cibulke (4), na 20, 25, 30 i 35°C.

Figure 3. Curves of the constant refractive index deviations for the ternary mixture **PBE** [ 2–propanol(1)+2–butanol(2)+ethanol(3) ], calculated by the Cibulka equation (4), at 20, 25, 30, and 35°C.

komponentnih smeša, koje su predložili Tsao i Smith (7), Kohler (8) i Colinet (9). Poređenje tri navedene relacije na osnovu vrednosti srednjeg relativnog odstupanja za devijacije indeksa refrakcije  $\delta$  i standardne devijacije  $\sigma_{\Delta n_{D1,23}}$  prikazano je u tabeli 7.

Na osnovu brajčanih vrednosti statističkih veličina prikazanih u tabelama (4–6), može se zaključiti da najbolje slaganje eksperimentalnih i računskih podataka za promenu indeksa refrakcije trokomponentnih smeša pokazuje empirijska korelacija Nagata–Tamure (5). S druge strane, direktno predskazivanje devijacija indeksa refrakcije trokomponentnih smeša može se izvršiti sa približno istom tačnošću pomoću relacija Tsao–Smitha (7), Kohlera (8) i Colineta (9), što se vidi iz tabele 7.

Na slikama 2 i 3 prikazane su linije konstantnih vrednosti devijacije indeksa refrakcije ( $\Delta n_{1,23}$ ) za dve ispitivane trokomponentne smeše, na temperaturama 20, 25, 30 i 35°C i atmosferskom pritisku, izračunate pomoću korelacije Cibulke (4).

## ZAKLJUČAK

U radu su prikazani rezultati eksperimentalnog određivanja indeksa refrakcije trokomponentnih tečnih smeša (2–propanol+2–butanol+etanol) i (hlороform+2–propanol+2–butanol) na temperaturama 20, 25, 30 i 35°C i atmosferskom pritisku. Na osnovu eksperimentalnih podataka izračunate su vrednosti devijacije indeksa

refrakcije smeša, uzimajući u obzir pravila mešanja. Brojčane vrednosti devijacije indeksa refrakcije trokomponentnih smeša su korelisane empirijskim relacijama predloženim u literaturi, pri čemu je najbolje slaganje računskih i eksperimentalnih rezultata dala relacija Nagata–Tamure (5). S druge strane, devijacije indeksa refrakcije su upoređivane i sa podacima koji su dobijeni primenom relacija, koje služe za direktno predskazivanje ovih podataka. Pokazalo se da jednačine Tsao–Smitha (6), Kohlera (7) i Colineta (8) sa približno istom tačnošću predskazuju vrednosti devijacije indeksa refrakcije trokomponentnih smeša.

## LITERATURA

- [1] B. Orge, M. Iglesias, G. Marino, B. E. de Cominges, M. M. Pineiro and J. Vijande, *J. Therm. Anal. Cal.* **56** (1999) 381.
- [2] C. Diaz, B. Orge, G. Marino and J. Tojo, *J. Chem. Thermodynamics* **33** (2001) 1015.
- [3] X. Esteve, K.R. Patil, J. Fernandez and A. Coronas, *J. Chem. Thermodynamics* **27** (1995) 281.
- [4] M. Lopez, M.M. Pineiro, J. Salgado, B.E. Cominges, J.L. Legido and M.I.P. Andrade, *J. Chem. Eng. Data* **44** (1999) 860.
- [5] A. Rodriguez, J. Canosa and J. Tojo, *J. Chem. Thermodynamics* **33** (2001) 1383.
- [6] Y. Shindo and K. Kusano, *J. Chem. Eng. Data* **24** (1979) 106.
- [7] A.Ž. Tasić, B.D. Đorđević and D.K. Grozdanić, *J. Chem. Eng. Data* **37** (1992) 310.
- [8] O. Redlich and A. T. Kister, *Ind. Eng. Chem.* **40** (1948) 345.

- [9] E. Mascato, L. Mosteiro, M.M. Pineiro, J. Garcia, T.P. Iglesias and J.L. Legido, *J. Chem. Thermodynamics* **33** (2001) 1081.
- [10] I. Cibulka, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **47** (1982) 1414.
- [11] I. Nagata and K. Tamura, *J. Chem. Thermodynamics* **22** (1990) 279.
- [12] C.C. Tsao and J.M. Smith, *Chem. Eng. Prog., Symp. Ser.* **49** (1953) 107.
- [13] F. Kohler, *Monatsh. Chem.* **91** (1960) 738.
- [14] C. Colinet, Ph. D. Thesis, University of Grenoble, France, 1967.
- [15] J. Jakonić, *Diplomski rad, Tehnološki fakultet, Novi Sad*, 1993.
- [16] M. J. Fontao and M. Iglesias, *Int. J. Thermophysics* **23** (2002) 513.
- [17] J.B. Irving, *Viscosities of Binary Liquid Mixtures: The Effectiveness of Mixture Equations*, NEL Report No. 631, National Engineering Laboratory, East Kilbride, Glasgow, 1977.
- [18] A.A. Asfour and F.A.L. Dullien, *J. Chem. Eng. Data* **26** (1981) 312.
- [19] V. Šedivec and J. Flek, *Handbook of Analysis of Organic Solvents*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, Sussex, 1976.
- [20] J. Timmermans, *The Physico-chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions*, Interscience Publishers, New York, London, 1959.
- [21] R. Rigglo, M.H. Ubeda, J.F. Ramos and H.E. Martinez, *J. Chem. Eng. Data* **25** (1980) 318.
- [22] D. Papaloannou, Th. Evangelou and C. Panayiotou, *J. Chem. Eng. Data* **36** (1991) 43.
- [23] A. Kumar, O. Prakash and S. Prakash, *J. Chem. Eng. Data* **26** (1981) 64.
- [24] M. Cocchi, P.G.D. Benedetti, R. Seeber, L. Tassi and A. Ulrici, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **39** (1999) 1190.
- [25] C. Gonzalez, M. Iglesias, J. Lanz, G. Marino, B. Orge and J.M. Resa, *J. Food Eng.* **50** (2001) 29.
- [26] H. El-Kashef, *Opt. Mater.* **20** (2002) 81.
- [27] S. Valkai, J. Liszi and I. Szalai, *J. Chem. Thermodynamics* **30** (1998) 825.
- [28] J.M. Resa, C. Gonzales, M. Juez and S.O. Landaluce, *Fluid Phase Equilibria* **217** (2004) 175.
- [29] J.A. Riddick, W.B. Bunger and T. Sakano, *Organic Solvents*, 4th ed., John Wiley, New York, 1986.
- [30] S. Aznarez, A. Amid, M.M.E.F. Ruiz-Holgado and E.L. Arancibia, *J. Molecular Lipids* **115** (2004) 69.
- [31] M. Sovilj, *Glasnik hemičara i tehnologa Republike Srpske* **39** (1997) 19.
- [32] D.F. Arago and J.B. Biot, *Mem. Acad. Fr.* **7** (1806).
- [33] D. Dale and F. Gladstone, *Philos. Trans. R. Soc. London* **153** (1864) 317.
- [34] B. Barjaktarović, *Magistarski rad, Tehnološki fakultet, Novi Sad*, 2002.
- [35] D.W. Marquardt, *J. Soc. Ind. Appl. Math.* **11** (1963) 431.

## SUMMARY

### REFRACTIVE INDICES OF TERNARY LIQUID MIXTURES CONTAINING ALIPHATIC ALCOHOLS AT SEVERAL TEMPERATURES

(Scientific paper)

Milan N. Sovilj, Branislava G. Barjaktarović, Faculty of Technology, Novi Sad

The refractive indices of ternary liquid mixtures (2-propanol+2-butanol+ethanol) and (chloroform+2-propanol+2-butanol) were measured at 20, 25, 30, and 35°C, and atmospheric pressure. The results were used to calculate the refractive index deviations over the entire mole fraction range for the mixtures. The refractive index deviations for the ternary mixtures were further fitted to empirical correlations (Cibulka, Nagata-Tamura, and Lopez et al.) to estimate the ternary fitting parameters. Standard deviations and average percentage deviations from the regression lines are shown. The best fit was obtained by the Nagata-Tamura empirical correlation. Some of the existing predictive equations for the refractive index deviations (Tsao-Smith, Kohler, and Colinet) were tested.

Key Words: Refractive index • Refractive index deviations • Ternary liquid mixtures • Aliphatic alcohols • Empirical correlations •

Ključne reči: Indeks refrakcije • Devijacija indeksa refrakcije • Trokomponentne tečne smeše • Alifatični alkoholi • Empirijske relacije •