

Е. И. Щербина, Л. Л. Гурарий, А. Э. Тененбаум, Т. В. Башун

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В РАСТВОРАХ СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Подбор новых более эффективных экстрагентов — один из путей интенсификации процесса жидкостной экстракции. Для того чтобы растворитель нашел промышленное применение, он должен отвечать целому комплексу требований, из которых важнейшими являются высокие избирательность и растворяющая способность. Для большинства растворителей связь между указанными свойствами носит антибатный характер. Каждое из этих свойств может быть улучшено за счет смешения различных растворителей в определенном количественном соотношении [1—3]. Количественный и качественный состав смешанного растворителя подбирается таким образом, чтобы улучшить селективные и растворяющие свойства основного экстрагента.

Вопрос о том, что представляют собой смешанные растворители, должен быть отдельно решен для каждой системы. Но, учитывая относительную химическую инертность большинства растворителей, сравнительную легкость разделения их смесей и некоторые другие факторы, можно сделать заключение, что наиболее вероятным для смешанных растворителей является не возникновение химических соединений, а образование растворов.

Согласно современной молекулярной теории растворов [4], свойства и строение последних определяются в конечном счете силами, действующими между частицами (молекулами, атомами, ионами) компонентов. Следовательно, изучение межмолекулярных взаимодействий и термодинамики растворов является необходимым условием при подборе состава смешанных растворителей.

Как известно, основными энергетическими характеристиками раствора выступают теплоты смешения жидкостей, так как их величины непосредственно связаны с энергиями межмолекулярных взаимодействий в жидкой фазе.

Анализ зависимости теплот смешения от концентрации и температуры для растворов различных классов позволяет сделать заключение о характере молекулярных процессов, сопровождающих образование раствора. В этом смысле исследование теплот смешения можно рассматривать как один из эффективных методов физико-химического анализа жидких систем.

Данные о теплотах смешения имеют непосредственное практическое значение — их можно использовать для расчета влияния изменения внешних условий (температуры и давления) на фазовые равновесия, на состав пара и относительную летучесть жидких смесей, на взаимную растворимость жидкостей и т. д. Кроме того, из числа основных термодинамических функций, характеризующих образование раствора, только теплоты смешения могут быть определены прямым опытом и с высокой степенью точности.

Цель настоящей работы — изучение концентрационных зависимостей теплот смешения для следующих бинарных систем: диэтиленгликоль — диметилсульфоксид, диэтиленгликоль — диметилформамид, диэтиленгликоль — ацетонитрил, диэтиленгликоль — пропиленкарбонат, диэтиленгликоль — *N*-метилпирролидон, диметилсульфоксид — ацетонитрил, диметилсульфоксид — *N*-метилпирролидон, диметилсульфоксид — пропиленкарбонат.

Исследуемые растворители условно можно разделить на две группы: системы, постоянным компонентом которых является диэтиленгли-

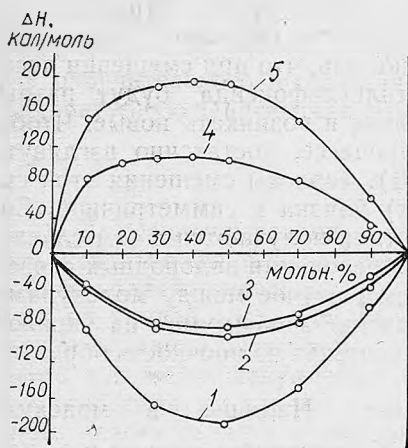


Рис. 1. Теплоты смешения диэтиленгликоля (первый компонент) с полярными жидкостями (вторые компоненты) при 25°C:

1 — диметилсульфоксид; 2 — диметилформамид; 3 — *N*-метилпирролидон; 4 — ацетонитрил; 5 — пропиленкарбонат.

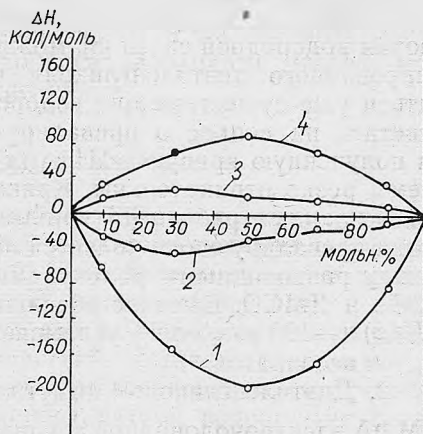


Рис. 2. Теплоты смешения диметилсульфоксида (первый компонент) с полярными жидкостями (вторые компоненты) при 25°C:

1 — диэтиленгликоль; 2 — ацетонитрил; 3 — *N*-метилпирролидон; 4 — пропиленкарбонат.

коль (ДЭГ), и системы, содержащие в качестве постоянного компонента диметилсульфоксид (ДМСО). Количественный состав бинарных систем колебался в интервале от 10 до 90 моль. % постоянного компонента.

Теплоты смешения измерялись в калориметре с прямой регистрацией температуры. Данные о теплотах смешения были получены при температуре 25°C и рассчитывались по формуле

$$\Delta H = C_k \Delta t^\circ,$$

где ΔH — теплота смешения, кал/моль;

C_k — постоянная калориметрической системы, определяемая по эталонной жидкости;

Δt° — скачок температуры в момент смешения жидкостей, определяемый графическим способом.

Пригодность калориметрической ячейки была проверена нами путем сравнения опытных величин теплот смешения для нескольких известных систем с данными, приведенными В. П. Белоусовым и А. Г. Морачевским [5]. Сопоставление величин теплот смешения при температуре 25°C показало хорошую сходимость результатов: расхождение не превышало 0,7—0,9%.

В результате проведенного эксперимента получена серия кривых (рис. 1, 2), описывающих зависимость теплоты смешения от концентрации компонентов смеси. На основании этих данных можно сделать некоторые выводы о структурных особенностях растворобразования в рассматриваемых системах.

Как известно [6], молекула ДЭГа $\text{OH}=\text{CH}_2=\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ содержит как протоно-, так и электронодонорные группы, что приводит к образованию межмолекулярных водородных связей типа $\text{H}-\text{O}\dots\text{H}$ и довольно высокой степени ассоциации молекул ДЭГа.

1. Диэтиленгликоль + диметилсульфоксид. Молекулы диметилсульфоксида $\begin{matrix} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \end{matrix} > \text{S} \leftarrow \text{O}$ характеризуются электронодонорными свойствами, но не содержат активных атомов водорода. Это позволяет отнести диметилсульфоксид к группе оснований [7]. Учитывая основные положения теории водородной связи [8], можно предсказать, что при смешении ассоциированного диэтиленгликоля и диметилсульфоксида будут разрываться уже существующие водородные связи и возникать новые. Чтобы ответить на вопрос о превалирующем процессе, достаточно взглянуть на полученную кривую $\Delta H_{\text{смеш}}(x)$ (рис. 1). Теплоты смешения этой системы резко отрицательны. Кривая $\Delta H(x)$ близка к симметричной. Согласно данным работы [5], кривые такого типа получаются в том случае, когда превалирующим является процесс образования водородных связей между разнородными молекулами, в данном случае между молекулами ДЭГа и ДМСО. Высокое абсолютное значение максимума на кривой $\Delta H(x)$ (-190 кал/моль) указывает на относительную прочность образующихся ассоциатов.

2. Диэтиленгликоль + диметилформамид. Наличие в молекуле ДМФА электронодонорной группы $-\text{C} \llcorner \begin{matrix} \text{O} \\ \text{H} \end{matrix}$ позволяет отнести его, как и ДМСО, к классу оснований. Поэтому и выводы относительно структурных изменений в данной системе должны быть аналогичны выводам для системы ДЭГ—ДМСО.

Действительно, теплоты смешения системы ДЭГ—ДМФА отрицательны во всем интервале концентраций (см. рис. 1). Кривая близка к симметричной, однако имеет гораздо более пологий вид, чем кривая системы ДЭГ—ДМСО. Абсолютная величина максимума (~ 100 кал/моль) свидетельствует о том, что и в данном случае процессы разрыва водородных связей между молекулами ДЭГа и образования новых водородных связей играют большую роль при смешении, хотя интенсивность этих процессов значительно меньше, чем в предыдущем случае.

3. Диэтиленгликоль + N-метилпирролидон. В молекуле N-МП, $\begin{pmatrix} \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{C}=\text{O} \\ \vee \\ \text{N} - \text{CO}_2 \end{pmatrix}$ вероятно, более сильно выражены электронодонорные свойства. Это дает возможность предположить, что при смешении N-МП с ДЭГом также образуются водородные связи типа $> \text{C}=\text{O}\dots\text{H}-\text{O}-$.

Калориметрические данные подтверждают это предположение. Интересно отметить, что кривые $\Delta H(x)$ для систем ДЭГ+ДМФА и ДЭГ+N-МП очень близки как по форме, так и по абсолютным значениям энタルпийных эффектов.

4. Диэтиленгликоль + пропиленкарбонат. Есть основания предполагать, что в молекуле пропиленкарбоната электронодонорные свойства группы $-\text{C}=\text{O}$ почти полностью подавлены [6]. Поэтому при смешении его с диэтиленгликолем должен происходить только разрыв водородных связей между молекулами ДЭГа. Вид кривой $\Delta H(x)$ подтверждает это положение. Значения резко положительны, а максимум несколько смещен в сторону больших концентраций пропиленкарбоната.

5. Диэтиленгликоль + ацетонитрил. Как известно [7], нитрилы кислот, в том числе и ацетонитрил, почти лишены основных свойств. В связи с этим при смешении ацетонитрила с ДЭГом водородные связи между молекулами ДЭГа должны разрушаться. Действительно, максимум на кривой $\Delta H(x)$ смещен в сторону больших концентраций ацетонитрила.

Однако система ДЭГ-ацетонитрил не характеризуется положительными значениями теплот смешения. Пологий вид кривой $\Delta H(x)$, а также тот факт, что группа $—C\equiv N$ является сильным акцептором электронов и, следовательно, на азоте все-таки есть избыточная электронная плотность, наводят на мысль, что здесь возможно образование водородных связей типа $—N\dots H—O$ — между ацетонитрилом и диэтиленгликолем. Для окончательного выяснения этого вопроса необходимо исследовать температурную зависимость теплот смешения.

Системы с диметилсульфоксидом

1. Диметилсульфоксид + пропиленкарбонат. Кривая смешения для этой системы очень близка к симметричной и полностью лежит в положительной области значений ΔH (см. рис. 2). Абсолютное значение максимума на кривой достигает 85 кал/моль. В данном случае знак и абсолютная величина энтальпийного эффекта еще не позволяют четко определить тип межмолекулярных взаимодействий. Однако, принимая во внимание индивидуальные свойства обоих компонентов, рассмотренные выше, можно сделать вывод, что в данной системе водородные связи отсутствуют, а определяющими являются ориентационные и индукционные взаимодействия двух полярных молекул.

2. Диметилсульфоксид + ацетонитрил. Вид кривой (см. рис. 2), описывающей концентрационную зависимость теплот смешения в этой системе, довольно своеобразен. Кривая лежит в отрицательной области значений и имеет максимум, сильно смещенный в сторону больших концентраций ацетонитрила. Однако водородные связи в рассматриваемой системе маловероятны, учитывая индивидуальные свойства компонентов. Поэтому можно предположить, что и в этой системе имеет место лишь дипольное взаимодействие полярных молекул.

3. Диметилсульфоксид + N-метилпирролидон. Кривая энтальпийных эффектов смешения этой системы расположена в положительной области значений ΔH (см. рис. 2). По абсолютной величине значения ΔH невелики.

Как и в предыдущих разделах, можно предположить, что между молекулами ДМСО и N-метилпирролидона не происходит образования водородных мостиков. Более полная информация может быть получена при исследовании температурной зависимости теплот смешения.

На основании полученных калориметрических данных нами были выбраны в качестве экстрагентов три бинарные системы (ДЭГ + ДМСО, ДЭГ + ДМФА и ДЭГ + N-МП), для которых вопрос о характере межмолекулярных взаимодействий решается более или менее однозначно. Как отмечалось выше, при смешении ДЭГа с перечисленными растворителями происходит разрыв водородных связей между молекулами ДЭГа и образование водородных связей между разнородными молекулами. Наиболее интенсивно этот процесс протекает при добавке ДМСО; гораздо слабее (и примерно в равной степени) — при добавке ДМФА и N-МП.

Можно предположить, что растворитель состава ДЭГ + ДМСО из-за высокой степени ассоциации его молекул будет обладать в процессе экстракции наименьшей растворяющей способностью, а растворяющая способность систем ДЭГ + N-МП и ДЭГ + ДМФА должна быть примерно одинаковой.

Эти предположения были проверены нами в результате одноступенчатой экстракции ароматических углеводородов из катализата риформинга при постоянном составе растворителя (70% ДЭГа + 30 вес. % второго компонента). Действительно, в одинаковых условиях экстракции растворяющая способность смешанных растворителей убывает в следующем порядке: ДЭГ + ДМФА > ДЭГ + N-МП > ДЭГ + ДМСО, в то время как для избирательности процесса характерна обратная зависимость.

Выводы

1. Изучена концентрационная зависимость теплот смешения при температуре 25°C для двух групп бинарных систем, постоянным компонентом которых являются ДЭГ и ДМСО.

2. Анализ калориметрических данных позволяет утверждать, что при добавке к высокоассоциированному ДЭГу соединений, обладающих электронодонорными свойствами (ДМСО, ДМФА, N-МП), будут разрываться водородные связи между молекулами ДЭГа и возникать с различной интенсивностью связи между разнородными молекулами. При добавке к ДЭГу пропиленкарбоната происходит только разрыв водородных связей между молекулами ДЭГа.

3. Для бинарных систем на основе ДМСО характерно отсутствие водородных мостиков, а определяющими являются ориентационные и индукционные взаимодействия полярных молекул.

4. Изучение селективных и растворяющих свойств смешанных растворителей состава ДЭГ + ДМСО; ДЭГ + N-МП и ДЭГ + ДМФА подтвердило данные калориметрического анализа бинарных систем.

Литература

- [1] А. З. Биккулов, Б. М. Грошев. Изв. вузов, сер. «Нефть и газ», 9 (1966). [2] А. Э. Тененбаум, Е. И. Щербина. Мат-лы науч.-техн. конф. по итогам науч. работ 1969 г. Белорусск. технолог. ин-т. Минск, 1970. [3] К. Л. Путилова, Р. А. Виробянец. Химия и технология топлив и масел, 3 (1971). [4] М. И. Шахпаронов. Введение в молекулярную теорию растворов. М., 1956. [5] В. П. Белоусов, А. М. Морачевский. Теплоты смешения жидкостей. Л., 1970. [6] К. Д. Неницеску. Органическая химия, 1. М., 1963. [7] Н. Н. Несмеянов. Основы органической химии. М., 1969. [8] Дж. Пиментел, О. Мак-Клелан. Водородная связь. М., 1964.