

## ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ БУТИРОНИТРИЛ-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД И БУТИРОНИТРИЛ-ДИЭТИЛСУЛЬФОКСИД

© 2021 г. Е. А. Казоян<sup>а</sup>, Ш. А. Маркарян<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup> Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

\*e-mail: shmarkar@ysu.am

Поступила в редакцию 25.11.2020 г.

После доработки 14.12.2020 г.

Принята к публикации 16.12.2020 г.

Измерены плотности бинарных смесей бутиронитрила в диметил- и диэтилсульфоксиде во всем концентрационном диапазоне и в температурном интервале 298.15–323.15 К при внешнем давлении. Рассчитаны объемные параметры, а также параметры уравнения Редлиха–Кистера и стандартные отклонения избыточных мольных объемов. Отклонение от идеального поведения этих растворов объясняется наличием конкурирующих гомо- и гетеромолекулярных взаимодействий, а также влиянием длины углеводородной цепи сульфоксидов на величины объемных параметров.

*Ключевые слова:* бутиронитрил, диметилсульфоксид, диэтилсульфоксид, объемные свойства

DOI: 10.31857/S0044453721090089

Изучение объемных свойств бинарных смесей является важной областью химии растворов. С одной стороны это относится к характеристике межмолекулярных взаимодействий, а с другой стороны к реакционной способности составляющих смесей компонентов.

В работе изучаемые системы включают бутиронитрил (БН), а также диметилсульфоксид (ДМСО) и диэтилсульфоксид (ДЭСО) в качестве полярных растворителей.

Данная работа является продолжением наших ранних работ по исследованию термодинамических свойств растворов соединений содержащих нитрильные группы [1–3].

Выбор БН обусловлен его использованием в качестве сырья для органического синтеза. БН также является одним из гомологов низкомолекулярных соединений содержащих полярные нитрильные группы.

Относительно второго компонента бинарных систем, следует отметить, что ДМСО и ДЭСО являются хорошими полярными растворителями и имеют важное биомедицинское значение [4–9].

Компоненты этих систем представляют собой самоассоциирующиеся полярные жидкости и в растворах образуются как гомо-, так и гетероассоциаты. Изучение этих систем представляет интерес с точки зрения влияния межмолекулярных взаимодействий на термодинамические свойства растворов.

Следует также отметить, что в литературе отсутствуют данные плотностей и объемных свойств диметилсульфоксидных и диэтилсульфоксидных растворов БН.

Ранее были исследованы бинарные смеси сульфоксидов (ДМСО и ДЭСО) с ацетонитрилом (АцН), пропионитрилом (ПН) и акрилонитрилом (АН), были исследованы с использованием методов денситометрии, вискозиметрии [1–14]. В этих работах рассматривалось взаимодействие между группами  $-C\equiv N$  и  $>S=O$ , приводящее к образованию межмолекулярных ассоциатов с диполь-дипольными взаимодействиями с циклической структурой.

В данной работе изучены объемные свойства бинарных смесей БН-ДМСО и БН-ДЭСО. Приведены результаты измерения плотностей этих бинарных смесей в температурном интервале 298.15–323.15 К. Рассчитаны избыточные мольные объемы, кажущиеся мольные объемы, парциальные и парциальные избыточные мольные объемы, а также параметры корреляций и коэффициенты объемного термического расширения. Одновременно проведено сравнение полученных данных объемных параметров исследуемых смесей со свойствами сульфоксидных растворов других нитрильных соединений (АцН, ПН и АН).

**Таблица 1.** Плотности ( $\rho$ ) смесей БН(1)–ДМСО(2) и БН(1)–ДЭСО(2) в температурном интервале 298.15–323.15 К

$X_2$ , мол. доли	$\rho \times 10^{-3}$ , кг м <sup>-3</sup>					
	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К	318.15 К	323.15 К
БН–ДМСО						
0.0000	0.78640	0.78184	0.77717	0.77248	0.76777	0.76305
0.0984	0.81110	0.80641	0.80172	0.79701	0.79229	0.78755
0.2068	0.83973	0.83500	0.83028	0.82556	0.82081	0.81606
0.3090	0.86806	0.86330	0.85856	0.85381	0.84905	0.84427
0.4036	0.89577	0.89098	0.88621	0.88144	0.87665	0.87185
0.4992	0.92398	0.91918	0.91439	0.90959	0.90478	0.89996
0.5977	0.95483	0.95001	0.94519	0.94036	0.93552	0.93067
0.7074	0.99018	0.98528	0.98041	0.97555	0.97066	0.96579
0.7849	1.01699	1.01206	1.00716	1.00226	0.99735	0.99244
0.8982	1.05738	1.05239	1.04744	1.04249	1.03753	1.03257
1.0000	1.09551	1.09049	1.08548	1.08047	1.07546	1.07044
БН–ДЭСО						
0.0000	0.78640	0.78184	0.77717	0.77248	0.76777	0.76305
0.1089	0.81536	0.81074	0.80610	0.80145	0.79679	0.79211
0.2152	0.84201	0.83747	0.83288	0.82827	0.82365	0.81901
0.2987	0.86228	0.85777	0.85321	0.84863	0.84403	0.83943
0.4185	0.89010	0.88563	0.88111	0.87657	0.87203	0.86747
0.4955	0.90743	0.90298	0.89848	0.89397	0.88946	0.88493
0.5913	0.92773	0.92331	0.91885	0.91437	0.90989	0.90536
0.6883	0.94759	0.94315	0.93871	0.93426	0.92981	0.92535
0.7918	0.96755	0.96319	0.95878	0.95437	0.94995	0.94553
0.8952	0.98712	0.98279	0.97841	0.97402	0.96964	0.96525
1.0000	1.00616	1.00181	0.99745	0.99310	0.98875	0.98440

Примечание. Стандартные погрешности не превышают  $u(\rho) = 0.1 \text{ кг м}^{-3}$ ,  $u(x) = 2 \times 10^{-4}$ ,  $u(T) = 0.03 \text{ К}$ ,  $u(p) = 0.5 \text{ кПа}$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

БН (чистота >99%) и ДМСО (чистота 99.9%) были получены из Aldrich Chemical Co и использованы без дальнейшей очистки.

ДЭСО получено и очищено по методике, описанной в работе [15]. Его чистота, проверенная с помощью газовой хроматографии (газ-носитель – He, Apiezon-Carbowax 20M,  $l = 1\text{ м}$ ), более 99.5%; содержание воды, определенное по ИК-поглощению в спектральной области 3500–3300 см<sup>-1</sup>, ниже 0.01%.

Плотности смесей измерены с помощью колебательно-резонансного денсиметра Anton Paar DMA 4500 с точностью измерения плотности и температуры соответственно  $\pm 5 \times 10^{-5} \text{ г/см}^3$  и  $\pm 0.03 \text{ К}$ .

Смеси приготовлены гравиметрическим методом с точностью  $\pm 1 \times 10^{-3} \text{ г}$  с помощью аналитических весов Sartorius CPA6235.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### *Плотности и избыточные мольные объемы*

Объемные свойства смесей исследованы методом денситометрии. Измерения плотности проводились в температурном интервале от 298.15 К до 323.15 К во всем концентрационном диапазоне. Экспериментальные данные плотностей ( $\rho$ ) смесей БН–ДМСО и БН–ДЭСО в температурном интервале 298.15–323.15 К представлены в табл. 1.

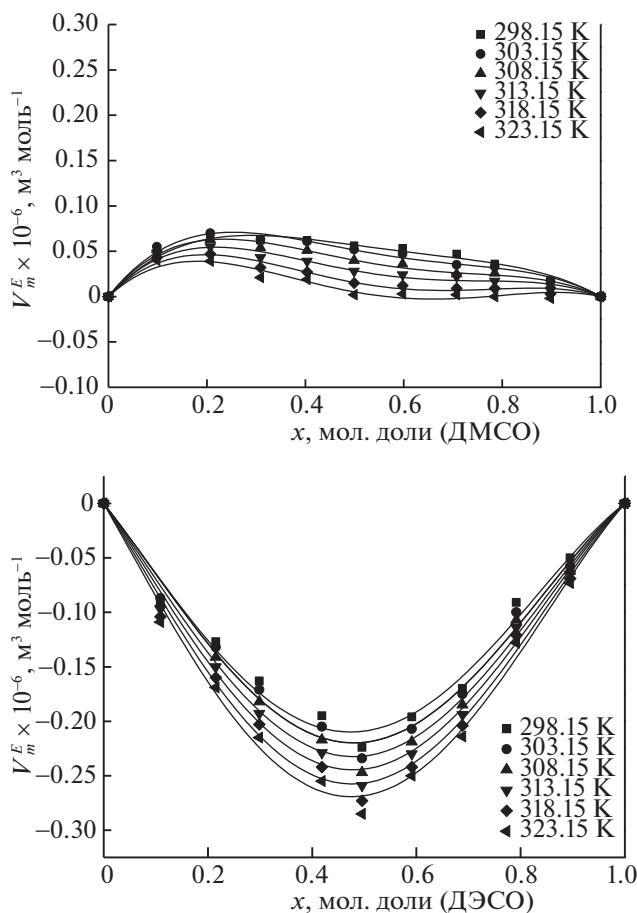


Рис. 1. Избыточные молярные объемы БН-ДМСО (а) и БН-ДЭСО (б) бинарных систем в температурном интервале от 298.15 до 323.15 К.

С помощью экспериментальных значений плотностей были вычислены значения избыточного молярного объема (табл. 2 и 3), используя уравнение:

$$V^E = \frac{X_1 M_1 + X_2 M_2}{\rho} - \left( x_1 \frac{M_1}{\rho_1} + x_2 \frac{M_2}{\rho_2} \right), \quad (1)$$

где  $V^E$  – избыточный молярный объем,  $x_1$  и  $x_2$  – молярные доли БН и ДМСО (ДЭСО) соответственно,  $V_1, M_1, \rho_1$  и  $V_2, M_2, \rho_2$  – парциальные молярные объемы, молярные массы и плотности соответствующих веществ.

На рис. 1(а, б) приведены зависимости избыточных молярных объемов смесей от молярной доли сульфоксидов при температурах от 298.15 до 323.15 К.

Как видно из рис. 1(а, б), обе зависимости имеют экстремальный характер. Однако, для смесей БН-ДМСО величены избыточных молярных объемов положительны, а для смесей БН-ДЭСО отрицательны.

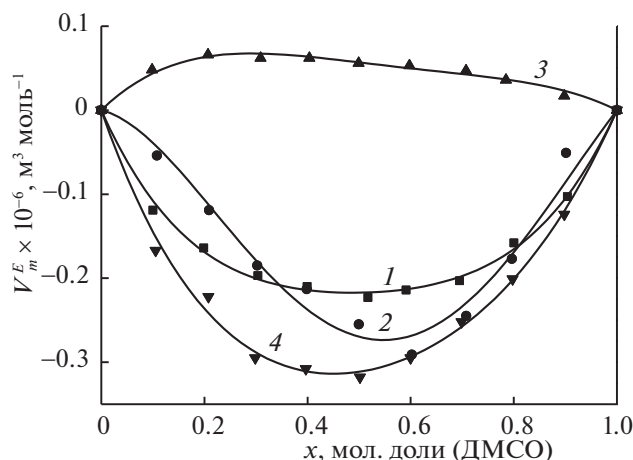


Рис. 2. Избыточные молярные объемы бинарных смесей АцН-ДМСО (1), ПН-ДМСО (2), БН-ДМСО (3) и АН-ДМСО (4) при температуре 298.15 К.

Этот факт указывает на то, что в отличие от диметилсульфоксидных смесей, в системах БН-ДЭСО преобладают сильные межмолекулярные взаимодействия между группами  $-C\equiv N$  и  $>S=O$ , приводящие к образованию гетероассоциатов. А в системе БН-ДМСО наблюдаемые положительные значения избыточных молярных объемов означают, что здесь имеет место формирование гомоассоциатов. Из температурных зависимостей для обеих систем следует, что повышение температуры приводит к увеличению доли гетероассоциатов.

Другой особенностью изученных систем является влияние длины и структуры углеводородной цепи на межмолекулярные взаимодействия. Для представления общей картины, на рис. 2 и 3 приведены также зависимости полученные ранее для других соединений содержащие нитрильные группы (АцН, ПН и АН) [1, 2].

Наблюдаемое различие (рис. 2 и 3) объясняется увеличением электронодонорности углеводородной цепи при переходе от АцН к ПН. Более значительное отклонение для системы АН-сульфоксид обусловлено тем, что помимо индуктивного эффекта в молекуле АН имеется также мезо-

мерный эффект ( $CH_2=C\overset{\delta+}{\curvearrowright}N-\overset{\delta-}{C}\equiv N$ ), который одновременно с индуктивным эффектом приводит к значительному увеличению полярности нитрильной группы.

На рис. 2 приведены зависимости избыточных молярных объемов смесей нитрилов с ДМСО от молярной доли сульфоксида при температуре 298.15 К. Как видно из рисунка, в смесях БН-ДМСО избыточный молярный объем имеет положительные значения, что говорит о существовании конкурирующих с диполь-дипольными связя-

**Таблица 2.** Избыточные мольные объемы ( $V_m^E \times 10^6$ , м<sup>3</sup> моль<sup>-1</sup>) смеси БН(1)-ДМСО(2), и кажущиеся ( $V_{\phi,i} \times 10^6$ , м<sup>3</sup> моль<sup>-1</sup>), парциальные ( $\bar{V}_i \times 10^6$ , м<sup>3</sup> моль<sup>-1</sup>) и парциальные избыточные ( $\bar{V}_i^E \times 10^6$ , м<sup>3</sup> моль<sup>-1</sup>) мольные объемы компонентов (БН и ДМСО) в температурном интервале (298.15–323.15) К

$X_2$ , мол. доли	$V_m^E$	$V_{\phi,1}$	$V_{\phi,2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
298.15 К							
0.0000	0.000	87.88	—	87.88	—	0.000	0.000
0.0984	0.098	87.92	71.76	87.91	71.63	0.029	0.316
0.2068	0.207	87.96	71.63	87.93	71.46	0.053	0.139
0.3090	0.309	87.97	71.54	87.93	71.38	0.057	0.057
0.4036	0.404	87.98	71.48	87.92	71.35	0.045	0.027
0.4992	0.499	87.99	71.43	87.90	71.34	0.021	0.020
0.5977	0.598	88.00	71.40	87.87	71.34	−0.006	0.022
0.7074	0.707	88.02	71.38	87.86	71.34	−0.019	0.022
0.7849	0.785	88.05	71.37	87.88	71.34	0.000	0.018
0.8982	0.898	88.10	71.34	87.98	71.32	0.101	0.007
1.0000	0.000	—	71.32	—	71.32	0000	0.000
303.15 К							
0.0000	0.000	88.39	—	88.39	—	0.000	0.000
0.0984	0.098	88.44	72.15	88.43	71.99	0.038	0.344
0.2068	0.207	88.48	71.98	88.46	71.77	0.066	0.125
0.3090	0.309	88.49	71.87	88.46	71.68	0.067	0.030
0.4036	0.404	88.49	71.80	88.43	71.65	0.043	0.001
0.4992	0.499	88.49	71.75	88.39	71.65	0.002	0.002
0.5977	0.598	88.50	71.72	88.34	71.66	−0.045	0.012
0.7074	0.707	88.51	71.70	88.31	71.67	−0.077	0.020
0.7849	0.785	88.54	71.69	88.32	71.67	−0.064	0.018
0.8982	0.898	88.60	71.67	88.44	71.65	0.049	0.007
1.0000	0.000	—	71.65	—	71.65	0.000	0.000
308.15 К							
0.0000	0.000	88.92	—	88.92	—	0.000	0.000
0.0984	0.098	88.97	72.44	88.96	72.29	0.039	0.311
0.2068	0.207	89.00	72.28	88.99	72.07	0.066	0.097
0.3090	0.309	89.01	72.17	88.98	71.98	0.063	0.007
0.4036	0.404	89.01	72.10	88.96	71.96	0.036	−0.017
0.4992	0.499	89.00	72.06	88.91	71.97	−0.011	−0.011
0.5977	0.598	89.00	72.03	88.86	71.98	−0.065	0.004
0.7074	0.707	89.01	72.01	88.82	71.99	−0.104	0.016
0.7849	0.785	89.03	72.01	88.82	71.99	−0.097	0.016
0.8982	0.898	89.09	72.00	88.93	71.98	0.009	0.007
1.0000	0.000	—	71.98	—	71.98	0000	0.000

Таблица 2. Окончание

$X_2$ , мол. доли	$V_m^E$	$V_{\phi,1}$	$V_{\phi,2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
313.15 К							
0.0000	0.000	89.46	—	89.46	—	0.000	—
0.0984	0.098	89.51	72.73	89.50	72.58	0.037	0.269
0.2068	0.207	89.53	72.57	89.52	72.38	0.062	0.066
0.3090	0.309	89.53	72.47	89.52	72.30	0.058	−0.014
0.4036	0.404	89.53	72.41	89.49	72.28	0.029	−0.031
0.4992	0.499	89.52	72.37	89.44	72.29	−0.019	−0.020
0.5977	0.598	89.51	72.35	89.38	72.31	−0.076	−0.001
0.7074	0.707	89.52	72.34	89.34	72.33	−0.120	0.014
0.7849	0.785	89.54	72.33	89.34	72.33	−0.117	0.015
0.8982	0.898	89.59	72.33	89.44	72.32	−0.017	0.007
1.0000	0.000	—	72.31	—	72.31	—	0.000
318.15 К							
0.0000	0.000	90.01	—	90.01	—	0.000	0.000
0.0984	0.099	90.05	73.02	90.05	72.88	0.037	0.228
0.2068	0.209	90.07	72.87	90.07	72.68	0.061	0.034
0.3090	0.309	90.06	72.77	90.06	72.61	0.054	−0.039
0.4036	0.404	90.05	72.71	90.03	72.60	0.021	−0.050
0.4992	0.499	90.04	72.68	89.98	72.61	−0.033	−0.034
0.5977	0.598	90.03	72.66	89.91	72.64	−0.096	−0.009
0.7074	0.708	90.03	72.66	89.86	72.66	−0.148	0.009
0.7849	0.785	90.05	72.66	89.86	72.66	−0.151	0.013
0.8982	0.898	90.10	72.66	89.95	72.65	−0.061	0.006
1.0000	0.000	—	72.65	—	72.65	0.000	0.000
323.15 К							
0.0000	0.000	90.57	—	90.57	—	0.000	0.000
0.0984	0.098	90.60	73.32	90.60	73.18	0.036	0.190
0.2068	0.207	90.61	73.17	90.62	73.00	0.057	0.008
0.3090	0.309	90.61	73.08	90.61	72.93	0.049	−0.057
0.4036	0.404	90.59	73.03	90.58	72.93	0.013	−0.064
0.4992	0.499	90.58	73.00	90.52	72.94	−0.043	−0.044
0.5977	0.598	90.56	72.99	90.46	72.97	−0.109	−0.017
0.7074	0.707	90.56	72.99	90.40	72.99	−0.166	0.005
0.7849	0.785	90.57	72.99	90.39	73.00	−0.174	0.010
0.8982	0.898	90.61	72.99	90.47	72.99	−0.096	0.006
1.0000	0.000	—	72.99	—	72.99	0.000	0.000

Примечание. Стандартные погрешности:  $u(\rho) = 0.1 \text{ кг м}^{-3}$ ,  $u(x) = 2 \times 10^{-4}$ ,  $u(T) = 0.03 \text{ К}$ ,  $u(p) = 0.5 \text{ кПа}$ . Расширенные неопределенности:  $U(V^E) = 2 \times 10^{-9} \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}$ ,  $U(V_\phi) = 1 \times 10^{-8} \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}$  (доверительная вероятность = 0.95).

**Таблица 3.** Избыточные мольные объемы ( $V_m^E \times 10^6$ , м<sup>3</sup> моль<sup>-1</sup>) смеси БН(1)-ДЭСО(2), и кажущиеся ( $V_{\phi,i} \times 10^6$ , м<sup>3</sup> моль<sup>-1</sup>), парциальные ( $\bar{V}_i \times 10^6$ , м<sup>3</sup> моль<sup>-1</sup>) и парциальные избыточные ( $\bar{V}_i^E \times 10^6$ , м<sup>3</sup> моль<sup>-1</sup>) мольные объемы компонентов (БН и ДЭСО) в температурном интервале (298.15–323.15) К

$X_2$ , мол. доли	$V_m^E$	$V_{\phi,1}$	$V_{\phi,2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
298.15 К							
0.0000	0.000	87.88	—	87.88	—	0.000	0.000
0.1089	-0.092	87.80	104.89	87.86	104.88	-0.014	-0.646
0.2152	-0.127	87.71	104.91	87.85	104.97	-0.023	-0.561
0.2987	-0.163	87.63	104.95	87.83	105.08	-0.045	-0.453
0.4185	-0.195	87.52	105.04	87.77	105.25	-0.110	-0.283
0.4955	-0.224	87.46	105.11	87.70	105.35	-0.174	-0.183
0.5913	-0.196	87.40	105.20	87.61	105.45	-0.269	-0.084
0.6883	-0.170	87.37	105.30	87.51	105.51	-0.370	-0.020
0.7918	-0.091	87.37	105.40	87.42	105.54	-0.453	0.008
0.8952	-0.050	87.41	105.48	87.41	105.54	-0.470	0.007
1.0000	0.000	—	105.53	—	105.53	0.000	0.000
303.15 К							
0.0000	0.000	88.39	—	88.39	—	0.000	0.000
0.1089	-0.087	88.31	105.34	88.38	105.33	-0.010	-0.662
0.2152	-0.132	88.21	105.35	88.37	105.40	-0.019	-0.587
0.2987	-0.171	88.13	105.39	88.35	105.51	-0.044	-0.480
0.4185	-0.205	88.02	105.47	88.27	105.68	-0.118	-0.305
0.4955	-0.234	87.95	105.55	88.20	105.79	-0.190	-0.200
0.5913	-0.207	87.89	105.64	88.09	105.89	-0.297	-0.095
0.6883	-0.175	87.85	105.74	87.98	105.96	-0.409	-0.026
0.7918	-0.100	87.84	105.84	87.89	105.99	-0.502	0.007
0.8952	-0.058	87.88	105.93	87.87	106.00	-0.521	0.007
1.0000	0.000	—	105.99	—	105.99	0.000	0.000
308.15 К							
0.0000	0.000	88.92	—	88.92	—	0.000	0.000
0.1089	-0.092	88.83	105.76	88.91	105.75	-0.011	-0.704
0.2152	-0.141	88.73	105.77	88.90	105.83	-0.022	-0.619
0.2987	-0.182	88.65	105.81	88.87	105.95	-0.048	-0.505
0.4185	-0.217	88.53	105.91	88.79	106.13	-0.125	-0.321
0.4955	-0.247	88.46	105.98	88.72	106.24	-0.200	-0.211
0.5913	-0.219	88.39	106.09	88.61	106.35	-0.312	-0.101
0.6883	-0.185	88.35	106.19	88.49	106.42	-0.430	-0.029
0.7918	-0.107	88.34	106.30	88.39	106.46	-0.528	0.006
0.8952	-0.062	88.38	106.39	88.37	106.46	-0.553	0.007
1.0000	0.000	—	106.45	—	106.45	0.000	0.000

Таблица 3. Окончание

$X_2$ , мол. доли	$V_m^E$	$V_{\phi,1}$	$V_{\phi,2}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
313.15 К							
0.0000	0.000	89.46	—	89.46	—	0.000	0.000
0.1089	-0.097	89.37	106.17	89.45	106.17	-0.013	-0.746
0.2152	-0.150	89.26	106.20	89.43	106.27	-0.025	-0.650
0.2987	-0.193	89.17	106.24	89.41	106.39	-0.052	-0.529
0.4185	-0.229	89.05	106.34	89.33	106.58	-0.132	-0.335
0.4955	-0.259	88.98	106.42	89.25	106.70	-0.209	-0.220
0.5913	-0.230	88.90	106.53	89.14	106.81	-0.325	-0.106
0.6883	-0.194	88.86	106.64	89.01	106.89	-0.446	-0.031
0.7918	-0.114	88.85	106.76	88.91	106.92	-0.549	0.005
0.8952	-0.065	88.88	106.85	88.88	106.92	-0.579	0.007
1.0000	0.000	—	106.92	—	106.92	0.000	0.000
318.15 К							
0.0000	0.000	90.01	—	90.01	—	0.000	0.000
0.1089	-0.104	89.91	106.59	89.99	106.60	-0.015	-0.792
0.2152	-0.160	89.80	106.62	89.98	106.71	-0.029	-0.683
0.2987	-0.203	89.70	106.67	89.95	106.84	-0.058	-0.553
0.4185	-0.242	89.57	106.78	89.87	107.04	-0.140	-0.350
0.4955	-0.273	89.50	106.87	89.79	107.16	-0.219	-0.231
0.5913	-0.242	89.42	106.98	89.67	107.28	-0.338	-0.112
0.6883	-0.204	89.37	107.10	89.55	107.35	-0.463	-0.034
0.7918	-0.121	89.36	107.22	89.44	107.39	-0.572	0.004
0.8952	-0.069	89.40	107.32	89.40	107.40	-0.609	0.007
1.0000	0.000	—	107.39	—	107.39	0.000	0.000
323.15 К							
0.0000	0.000	90.57	—	90.57	—	0.000	0.000
0.1089	-0.109	90.46	107.01	90.55	107.03	-0.018	-0.836
0.2152	-0.169	90.34	107.05	90.53	107.15	-0.034	-0.712
0.2987	-0.215	90.25	107.11	90.50	107.29	-0.064	-0.574
0.4185	-0.255	90.11	107.23	90.42	107.50	-0.147	-0.362
0.4955	-0.285	90.03	107.32	90.34	107.62	-0.227	-0.239
0.5913	-0.250	89.95	107.44	90.22	107.75	-0.347	-0.117
0.6883	-0.214	89.90	107.56	90.09	107.83	-0.476	-0.037
0.7918	-0.128	89.88	107.68	89.98	107.87	-0.590	0.003
0.8952	-0.073	89.92	107.79	89.93	107.87	-0.635	0.007
1.0000	0.000	—	107.86	—	107.86	0.000	0.000

Примечание. Стандартные погрешности:  $u(\rho) = 0.1 \text{ кг м}^{-3}$ ,  $u(x) = 2 \times 10^{-4}$ ,  $u(T) = 0.03 \text{ К}$ ,  $u(p) = 0.5 \text{ кПа}$ . Расширенные неопределенности:  $U(V^E) = 2 \times 10^{-9} \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}$ ,  $U(V_\phi) = 1 \times 10^{-8} \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}$  (доверительная вероятность = 0.95).

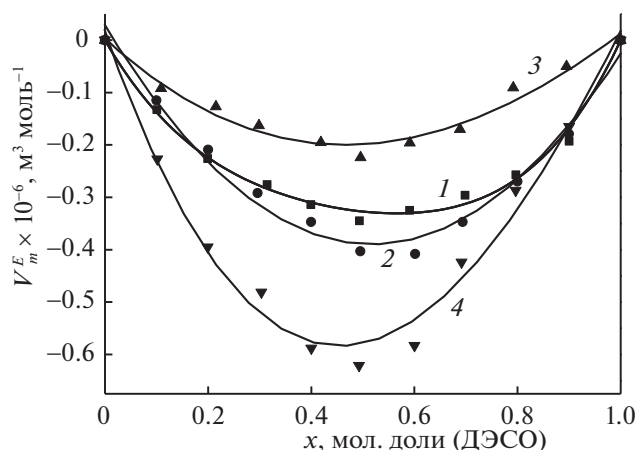


Рис. 3. Избыточные мольные объемы бинарных смесей АцН-ДЭСО (1), ПН-ДЭСО (2), БН-ДЭСО (3) и АН-ДЭСО (4) при температуре 298.15 К.

ми взаимодействий. Предполагается, что с ростом молекулярной массы и длины углеводородной цепи предельных нитрилов эффективность дисперсионных сил, то есть, гидрофобных взаимодействий усиливается и имеет свой вклад в конкуренции формирования гомо- и гетероассоциатов. Такое объяснение соответствует теории о гидрофобных эффектах [15] и хорошо согласуется с результатами, полученными на основании исследования термодинамических свойств растворов ДМСО с некоторыми первичными и вторичными алканольями [16–18].

Это объяснение применимо и для смесей БН-ДЭСО, где имеет место уменьшение абсолютной

Таблица 4. Значения корреляционных коэффициентов ( $A_0, A_1, A_2$ ) и стандартных отклонений ( $\sigma$ )

T, К	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$\sigma$
БН-ДМСО				
298.15	0.2275	-0.1456	0.2231	0.0038
303.15	0.2055	-0.1991	0.2933	0.0039
308.15	0.1602	-0.2049	0.2984	0.0039
313.15	0.1145	-0.1940	0.3002	0.0044
318.15	0.0623	-0.1960	0.3025	0.0042
323.15	0.0205	-0.1948	0.2909	0.0051
БН-ДЭСО				
298.15	-0.8362	0.1254	0.3450	0.0130
303.15	-0.8774	0.1004	0.3709	0.0111
308.15	-0.9279	0.1077	0.3776	0.0109
313.15	-0.9759	0.1191	0.3830	0.0109
318.15	-1.0273	0.1306	0.3833	0.0114
323.15	-1.0739	0.1442	0.3775	0.0113

величины отрицательного отклонения по сравнению с другими нитрилами (рис. 3).

С другой стороны, на межмолекулярные взаимодействия также действует длина углеводородной цепи сульфоксидов (рис. 1), чем и обусловлены более эффективные взаимодействия БН с ДЭСО по сравнению с ДМСО.

Проведена корреляция экспериментальных данных избыточных мольных объемов по уравнению Редлиха–Кистера [19–22]:

$$Y^E = x_1(1-x_1) \sum_{i=0}^k A_i(2x_1-1)^i \quad (2)$$

Вычислены корреляционные коэффициенты ( $A_i$ ). Стандартные отклонения ( $\sigma$ ) рассчитанных и экспериментальных значений оценены как

$$\sigma = \left[ \sum_{i=1}^k (Y_{i,\text{exp}}^E - Y_{i,\text{calc}}^E)^2 / (m-n) \right]^{1/2}, \quad (3)$$

где  $m$  – число экспериментальных данных, а  $n$  – число параметров.

Значения корреляционных коэффициентов  $A_0, A_1, A_2$  исследованных растворов отличаются от нуля и значения  $A_2$  стремятся к максимуму (табл. 4), что согласно оригинальной работе Редлиха и Кистера [22], указывает в этих системах на формирование ассоциатов с помощью межмолекулярных взаимодействий.

#### Кажущиеся, парциальные и избыточные парциальные мольные объемы

На основе экспериментальных значений плотности, были также рассчитаны другие объемные характеристики: кажущиеся, парциальные, избыточные парциальные мольные объемы (табл. 2 и 3).

Кажущиеся мольные объемы  $V_{\phi,1}$  и  $V_{\phi,2}$  компонентов были вычислены по уравнению [17, 20]:

$$V_{\phi,1} = V_1^* + V_m^E/x_1 \quad \text{и} \quad V_{\phi,2} = V_2^* + V_m^E/x_2, \quad (4)$$

где  $V_1^*$  и  $V_2^*$  – мольные объемы БН и ДМСО (или ДЭСО) соответственно.

Парциальные мольные объемы ( $\bar{V}_i$ ) вычислены из избыточных мольных объемов согласно литературе [20, 23]:

$$\bar{V}_i = V_i^* + V_m^E/x_i + x_i(1-x_i)(\partial(V_m^E/x_i)/\partial x_i)_{T,P}, \quad (5)$$

где  $(\partial(V_m^E/x_i)/\partial x_i)_{T,P}$  рассчитаны с помощью уравнения Редлиха–Кистера (2).

Как следует из данных, приведенных в табл. 2 и 3, для смесей БН-ДМСО и БН-ДЭСО кажущиеся и парциальные мольные объемы компонентов в зависимости от концентрации и температу-



**Таблица 5.** Значения молярных ( $V^* \times 10^6$ , м<sup>3</sup> моль<sup>-1</sup>) и предельных парциальных молярных объемов ( $V_\phi^\infty \times 10^6$ , м<sup>3</sup> моль<sup>-1</sup>) БН в сульфоксидных растворах в температурном интервале 298.15–323.15 К

T, К	V*(БН)	V <sub>φ</sub> <sup>o</sup> (БН)	
		БН-ДМСО	БН-ДЭСО
298.15	87.88	87.89	87.82
303.15	88.39	88.42	88.34
308.15	88.92	88.95	88.87
313.15	89.46	89.49	89.41
318.15	90.01	90.04	89.95
323.15	90.57	90.59	90.51

ры изменяются не монотонно, что указывает на наличие конкурирующих взаимодействий.

Парциальные молярные объемы при бесконечном разбавлении ( $V_\phi^o$ ) получены методом экстраполяции по уравнению Мейсона:

$$V_\phi = V_\phi^o + b_\nu m^{1/2}. \quad (6)$$

Как видно из данных (табл. 5), значения предельных парциальных молярных объемов для БН увеличиваются с повышением температуры. Следует отметить, что при бесконечном разбавлении значения парциальных и кажущихся молярных объемов совпадают. Однако, по величине предельных парциальных молярных объемов по сравнению с молярным объемом чистого БН меньше в ДЭСО, что и доказывает наличие сильных взаимодействий между молекулами БН и ДЭСО. А в смесях с ДМСО, предельные парциальные моль-

ные объемы БН больше молярных объемов чистого вещества. Это указывает на то, что в смесях БН-ДМСО доминирует образование гомоассоциатов.

Парциальные избыточные молярные объемы компонентов исследуемых бинарных систем  $\bar{V}_i^E$  оцениваются по уравнению (7) и представлены в табл. 2 и 3

$$\bar{V}_i^E = \bar{V}_i - V_i^*. \quad (7)$$

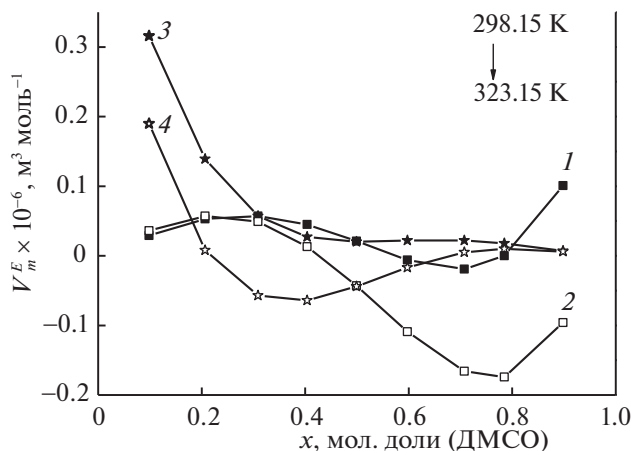
Как видно из данных, величины парциальных избыточных молярных объемов в обеих системах уменьшаются при повышении температуры (рис. 4 и 5). В то же время, в смеси БН-ДЭСО парциальные избыточные молярные объемы компонентов монотонно увеличиваются с увеличением собственной молярной доли. Однако, в смеси БН-ДЭСО зависимость парциальных избыточных молярных объемов от концентрации как для БН, так и для ДМСО, имеет четко выраженный экспоненциальный характер, что и доказывает в этих смесях эффективность конкуренции гомо- и гетероассоциатов.

Влияние температуры на объемные свойства, выраженные коэффициентом теплового расширения, рассчитаны на основе экспериментальных данных плотностей (табл. 6), согласно уравнению

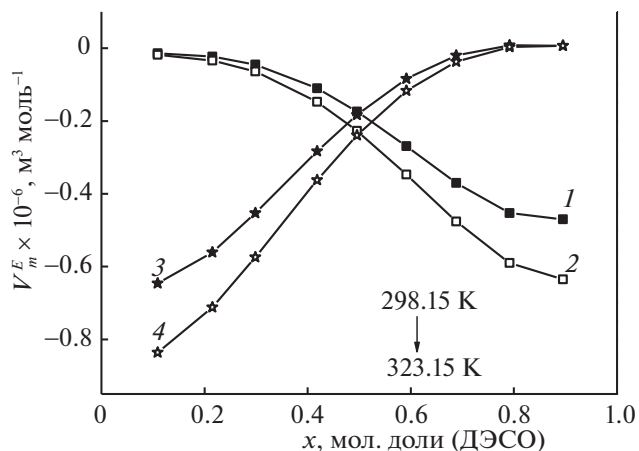
$$\alpha_p = (1/V)(\delta V/\delta T)_p = -(1/\rho)(\delta \rho/\delta T)_p. \quad (8)$$

Как видно из табл. 6, в смесях БН-ДМСО и БН-ДЭСО, коэффициенты теплового расширения положительные и монотонно увеличиваются с повышением температуры и молярной доли БН.

Таким образом, полученные результаты по исследованию объемных свойств бинарных смесей БН-ДМСО и БН-ДЭСО показывают, что имеют



**Рис. 4.** Парциальные избыточные молярные объемы компонентов бинарной смеси БН-ДМСО при температурах (298.15 и 323.15) К: БН – 298.15 К (1) и 323.15 К (2); ДМСО – 298.15 К (3) и 323.15 К (4).



**Рис. 5.** Парциальные избыточные молярные объемы компонентов бинарной смеси БН-ДЭСО при температурах (298.15 и 323.15) К: БН – 298.15 К (1) и 323.15 К (2); ДЭСО – 298.15 К (3) и 323.15 К (4).

**Таблица 6.** Коэффициенты теплового расширения ( $\alpha \times 10^4$ ,  $K^{-1}$ ) смесей БН-ДМСО и БН-ДЭСО в температурном интервале 298.15–323.15 К

X, мол. доли	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К	318.15 К	323.15 К
X(ДМСО)	БН-ДМСО					
0.0000	11.891	11.961	12.033	12.106	12.180	12.255
0.0984	11.611	11.679	11.747	11.817	11.887	11.959
0.2068	11.272	11.335	11.400	11.465	11.531	11.599
0.3090	10.957	11.017	11.078	11.140	11.202	11.266
0.4036	10.676	10.734	10.791	10.850	10.909	10.969
0.4992	10.396	10.450	10.505	10.560	10.617	10.673
0.5977	10.120	10.171	10.223	10.276	10.329	10.383
0.7074	9.849	9.898	9.947	9.997	10.047	10.098
0.7849	9.652	9.699	9.746	9.794	9.842	9.891
0.8982	9.381	9.425	9.470	9.515	9.560	9.606
1.0000	9.128	9.170	9.213	9.255	9.298	9.342
X(ДЭСО)	БН-ДЭСО					
0.0000	11.891	11.961	12.033	12.106	12.180	12.255
0.1089	11.406	11.471	11.537	11.604	11.672	11.741
0.2152	10.931	10.990	11.051	11.112	11.175	11.238
0.2987	10.606	10.662	10.719	10.777	10.836	10.895
0.4185	10.175	10.226	10.279	10.332	10.386	10.440
0.4955	9.923	9.971	10.021	10.072	10.123	10.175
0.5913	9.645	9.691	9.738	9.786	9.834	9.883
0.6883	9.387	9.432	9.476	9.521	9.567	9.613
0.7918	9.109	9.150	9.192	9.234	9.277	9.321
0.8952	8.868	8.907	8.947	8.987	9.028	9.069
1.0000	8.651	8.689	8.727	8.765	8.804	8.843

место конкурирующие гомо- и гетеромолекулярные взаимодействия. Установлено, также, значительное влияние длины углеводородной цепи компонентов на величины объемных параметров.

Исследование выполнено при финансовой поддержке КН РА в рамках научной программы базовой “Исследовательской лаборатории физической химии”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ghazoyan H.H., Grigoryan Z.L., Markarian S.A. // Chem. J. Armenia. 2017. V. 70. № 4. P. 462.
2. Ghazoyan H.H., Grigoryan Z.L., Gabrielyan L.S., Markarian S.A. // J. Mol. Liq. 2019. V. 284. P. 147.
3. Ghazoyan H.H. // Russ. J. Chem. & Chem. Tech. 2020. V. 63. № 2. P. 32–37.
4. Pagan O.R., Rowlands A.L., Urban K.R. // Neuroscience Letters. 2006. V. 407. P. 274.
5. Yu Z.W., Quinn P.J. // Biosci. Rep. 1994. V. 14. P. 259.
6. Jacob S.W., Herschler R. // Cryobiology. 1986. V. 24. P. 4.
7. Казоян Е.А., Терзян А.М., Маркарян Ш.А. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 4. С. 689.
8. Markarian S.A., Bonora S., Bagratyan K.A. et al // Cryobiology. 2004. V. 49. P. 1.
9. Markarian S.A., Asatryan A.M., Grigoryan K.R. et al // Biopolymers. 2006. V. 82. P. 1–5.
10. Ritchie C.D., Pratt A.L. // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 1571.
11. Fawcett W.R., Kloss A.A. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 2019.
12. Fawcett W.R., Kloss A.A. // J. Chem. Soc. // Faraday Trans. 1996. V. 92. P. 3333.

13. *Markarian S.A., Gabrielyan L.S., Bonora S. et al.* // Spectrochim. Acta A. 2003. V. 59. P. 575.
14. *Markarian S.A.* // Patent of Republic of Armenia No 20010041. 2002.
15. *Pratt L.R.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 1985. V. 36. P. 433.
16. *Григорян Э.Л., Казоян Е.А., Маркарян Ш.А.* // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 10. С. 1588.
17. *Nikam P.S., Jadhav M.C., Hasan M.* // J. Chem. Eng. Data. 1996. V. 41. P. 1028.
18. *Iloukhani H., Zarei H.A.* // Phys. Chem. Liq. 2008. V. 46. P. 154.
19. *Zarei H.A., Lavasani M.Z., Iloukhani H.* // J. Chem. Eng. Data. 2008. V. 53. P. 578.
20. *Ciocirlan O., Iulian O.* // Ibid. 2012. V. 57. P. 3142.
21. *Anouti M., Jacquemin J., Lemordant D.* // Ibid. 2010. V. 55. P. 5719.
22. *Redlich O., Kister A.T.* // Ind. Eng. Chem. 1948. V. 40. P. 345.
23. *Markarian S.A., Asatryan A.M., Zatikyan A.L.* // J. Chem. Thermodyn. 2005. V. 37. P. 768.