ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 6, с. 812–820

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.016.2:544.038.4

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ БИНАРНЫХ И ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ МОРФОЛИН

© 2023 г. В. И. Жучков[a], В. М. Раева[a,*], А. А. Ульянова[b]

[a] *МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

[b] *Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия*

**e-mail: raevalentina1@gmail.com*

Поступила в редакцию 10.10.2022 г.
После доработки 12.12.2022 г.
Принята к публикации 14.12.2022 г.

Экспериментально изучены плотности бинарных и трехкомпонентных смесей морфолина с диметилсульфоксидом и N-метил-2-пирролидоном при 293.15 K и атмосферном давлении; из экспериментальных данных рассчитаны отклонения плотности и избыточные молярные объемы смесей, концентрационные зависимости для бинарных систем описаны полиномом Редлиха–Кистера; построены диаграммы изолиний плотности системы морфолин–диметилсульфоксид – N-метил-2-пирролидон

Ключевые слова: плотность, избыточный молярный объем, морфолин, диметилсульфоксид, N-метил-2-пирролидон, диаграмма изолиний

DOI: 10.31857/S0044453723060341, **EDN:** KDJEZZ

Морфолин (МФ) используют как индивидуальное селективное вещество, а также в составе смешанных растворителей при экстрактивной ректификации и экстракции в технологиях разделения преимущественно углеводородных смесей [1–5]. Введение МФ в состав смешанных (бинарных, трехкомпонентных) растворителей может повышать их селективность, а также обеспечивать более благоприятный температурный режим экстрактивной ректификации [1, 3].

МФ представляет собой гетероциклическое соединение с разными функциональными группами, что определяет его химическую активность и разнообразие межмолекулярных взаимодействий (ММВ) в бинарных и трехкомпонентных жидких смесях. Это делает возможным его использование в качестве селективного агента для разделения смесей органических продуктов. При обсуждении ММВ и строения жидких растворов анализируют избыточные термодинамические свойства растворов. Из данных состав–плотность (ρ) смесей рассчитывают избыточные молярные объемы (V^E):

$$v^E = \sum_{j=1}^{j=k} x_j M_j (\rho^{-1} - \rho_j^{-1}), \quad (1)$$

где x_j – содержание компонента j в смеси, M_j – молярная масса чистого вещества, г моль$^{-1}$, ρ_j – плотность чистого жидкого вещества j, г см$^{-3}$, ρ – плотность смеси, г см$^{-3}$, k – число компонентов в смеси.

Данные состав–плотность бинарных и трехкомпонентных смесей имеют также самостоятельное значение для инженерных расчетов и физико-химического анализа. Массивы экспериментальных данных используют для оценки отклонений плотности (Δρ) от аддитивных значений:

$$\Delta\rho = \rho - \rho_{ad}, \quad (2)$$

где ρ – плотность смеси, ρ_{ad} – значения, рассчитанные по аддитивности:

$$\rho_{ad} = \sum_{j=1}^{j=k} \rho_j x_j, \quad (3)$$

где ρ_j – плотность чистого жидкого компонента j, x_j – содержание компонента j в смеси, k – число компонентов в смеси. Оценка величин Δρ для конкретных смесей позволяет обоснованно принимать решение об использовании допущения (2) в расчетах процессов разделения и инженерного оборудования.

Данные состав–свойство бинарных растворов, содержащих МФ, менее изучены по сравнению со смесями органических веществ с другими промышленными растворителями: диметилсуль-

Таблица 1. Характеристика реактивов

Реактив	Образец	CAS No.	Поставщик	Содержание вещества, мас. %
Морфолин (ч)	**1**	110-91-8	ЛенРеактив	≥0.99
Морфолин	**2**		Sigma Aldrich	≥0.995
Диметилсульфоксид		67-68-5	Sigma Aldrich	≥0.995
N-Метил-2-пирролидон	**1**	872-50-4	Компонент-Реактив	≥0.997
	2		Sigma Aldrich	≥0.995

Обозначения: **1** и **2** – образец 1 и 2 соответственно.

фоксидом (ДМСО), N-метил-2-пирролидоном (N-МП), диметилацетамидом и др. Для бинарных смесей, содержащих МФ, экспериментально определены диэлектрические [6], оптические, акустические и транспортные свойства [7–11].

Для полного концентрационного диапазона значения $V^E(x) > 0$ наблюдаются в растворах МФ с кумолом (298.15–308.15 K) [12], мезитиленом (298.15–313.15 K) [13] и диметилформамидом (298.15 K) [14]. Смешанные отклонения от идеального поведения $V^E(x)$ (>0; 0; <0) зафиксированы при 298.15 K в смесях МФ с ДМСО [14] и хлорбензолом [15]. Примерами систем с $V^E(x) < 0$ являются бинарные растворы МФ с ароматическими углеводородами – бензолом (298.15–313.15 K) [13, 14, 16], толуолом, μ-ксилолом (303.15–313.15 K) [13]; водой (298.15–333.15 K) [17, 18]; спиртами – изобутанолом и 2-метилгексанолом (293.15–313.15 K) [19, 20], 1-деканолом (293.15–333.15 K) [21], алканолами C_1–C_4 (298.15–308.15 K) [7, 14, 22]. На основании экспериментальных значений плотности бинарных смесей получены массивы данных $V^E(x)$ для смесей МФ с промышленными агентами: пропиленгликолем (293.15–313.15 K) [23], алкилцеллозольвами (303.15–313.15 K) [24], пиридином (303.15 K) [7], моноэтаноламином и этиленгликолем (313.15 K) [4]. Значения $V^E(x)$ в перечисленных примерах отрицательны.

Данные $V^E(x)$ необходимы для прогнозирования селективного действия смешанных агентов. Например, для повышения селективности МФ как экстрагента для разделения углеводородных смесей рекомендовано добавлять к нему полярные, сильно ассоциированные растворители [1, 25].

Трехкомпонентные смеси, содержащих МФ, изучены в меньшей степени. Опубликованы данные о плотностях и избыточных молярных объемах трехкомпонентных смесей МФ – циклогексанон – 1-гексанол при 308.15 и 318.15 K [9] и МФ – 1,4-диоксан – толуол (нитробензол) при 308.15 K [11]. Насколько нам известно, данные о свойствах трехкомпонентных смесей, содержащих МФ и другие промышленно значимые высоко кипящие растворители, отсутствуют.

Настоящая работа посвящена экспериментальному изучению плотности бинарных и трехкомпонентных смесей, образованных МФ с ДМСО и N-МП при 293.15 K и атмосферном давлении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика реактивов представлена в табл. 1. Для измерения плотности использовали реактивы разных производителей, без дополнительной очистки. Чистоту веществ определяли методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с использованием хроматографа Кристалл-5000 (ХРОМАТЕК, Россия). Чистота реактивов, указанная производителями, подтверждена результатами ГЖХ. Условия ГЖХ: капиллярная колонка ZB-FFAP, длина – 50 м, внутренний диаметр – 0.32 мм, толщина пленки FT – 0.5 мкм; температура термостата колонки – 303–353 K. Температура детектора по теплопроводности 423 K, температура порта ввода 453 K. Газ-носитель – гелий, расход 21 мл/мин.

Плотность измеряли с помощью вибрационного плотномера ВИП-2МР (Термэкс, Россия) с автоматическим режимом управления. Плотномер был откалиброван по воздуху и дважды дистиллированной воде в соответствии с инструкцией производителя. Диапазон измеряемых значений плотности не превышает 2.0 г см$^{-3}$, предел допустимой абсолютной погрешности составляет ±0.0001 г см$^{-3}$. Температура в измерительной ячейке устанавливается автоматически встроенным электронным термостатом с точностью поддержания температуры ±0.01 град.

Определение коэффициентов преломления веществ (n_D) проводили с использованием рефрактометра ATAGO NAR-1T liquid (ATAGO Co., Ltd., Япония). Прибор позволяет проводить измерения в диапазоне значений n_D = 1.3000–1.7000 с точностью ±0.0002. Прибор имеет штуцеры для подключения циркуляционного термостата и измерений в диапазоне температур 278–323 K с погрешностью ±0.02 град.

Таблица 2. Плотность чистых жидкостей (г см$^{-3}$)

Вещество	293.15 K		313.15 K	
	ρ	ρ_{lit}	ρ	ρ_{lit}
МФ	0.9989 (**1**)	0.9954 [21]	0.9817 **1**)	0.97982 [21]
	1.00032 (**2**)	1.0001 [4]		0.9878 [4]
		1.00059 [19]	−0.9818 (**2**)	0.98148 [19]
		1.0006 [20, 23]		0.9815 [20, 23]
				0.9818 [13]
				0.98112 [18]
				0.9805 [24]
N-МП	1.0346 (**1**)	1.0346 [26]	1.0149 (**1**)	1.0149 [26]
	1.0337 (**2**)		1.0146 (**2**)	
ДМСО	1.1003	1.1003 [26]	1.0803	1.0804 [26]

Обозначения: **1** и **2** – образец 1 и 2 соответственно.

Навески готовили с помощью аналитических весов OHAUS Adventurer AX324 (OHAUS, США), точность измерения ±0.0001 г.

Измерения свойств чистых жидкостей проводили не менее четырех раз. Далее приводятся средние значения плотности и показателя преломления. Все измерения проводили при давлении 101.3 ± 0.05 кПа в маностатированном боксе.

Растворы для измерений плотности смесей готовили смешением рассчитанных объемов жидкостей. Точность приготовления смесей не превышала 0.01 мас. %. При приготовлении трехкомпонентных смесей МФ добавляли к бинарным смесям ДМСО – N-МП известного состава. Для каждой смеси плотность определяли не менее трех раз. Измерения ρ(x) проводили для каждой бинарной системы и каждой секущей трехкомпонентной системы ($x_{ДМСО}/x_{N\text{-}МП}$) в одинаковых условиях. Далее во всех таблицах приведены средние значения.

Плотности чистых жидкостей: измеренные значения (ρ) и данные других авторов (ρ_{lit}), приведены в табл. 2. Плотность ДМСО измерена нами ранее [26].

При 293.15 K плотности образцов МФ и N-МП различаются менее чем на 0.14%. Относительные ошибки RD измеренных значений плотности

$$RD = 100\frac{\rho - \rho_{lit}}{\rho}$$

не превышают 0.03% для ДМСО и 0.17–0.22% для N-МП. Для МФ максимальные значения RD составляют 0.35% (образец **1**) и 0.49% (образец **2**).

Измеренные значения показателей преломления (n_D) чистых МФ, N-МП и ДМСО находятся в диапазоне приведенных в литературе данных (n_{Dlit}) при 293.15 K (табл. 3).

Экспериментальные данные ρ(x) для полного диапазона составов бинарных смесей приведены в табл. 4 и 5. Для приготовления трехкомпонентных смесей использовали образцы **1** МФ и N-МП. Массивы экспериментальных данных ρ(x) представлены в табл. 6.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимости плотности бинарных смесей, содержащих МФ, от состава приведены на рис. 1, 2. Плотности смесей МФ–N-МП, приготовленных из образцов **1** и **2**, незначительно различаются в областях составов с высоким содержанием МФ и N-МП. Это может быть обусловлено разным содержанием примесей в образцах МФ.

Таблица 3. Показатель преломления чистых жидкостей

Вещество	293.15 K		313.15 K	
	n_D	n_{Dlit}	n_D	n_{Dlit}
МФ (**1**)	1.4548	1.45453 [21]	1.4472	1.44574 [21]
		1.4553 [27]		1.4464 [10]
		1.454 [28]		
N-МП (**1**)	1.4703	1.46952 [29]	1.4636	1.46095 [29]
		1.4688 [30, 32]		1.4657 [30]
		1.4691 [31]		1.4603 [31]
		1.4706 [31]		1.4621 [31, 32]
		1.4698 [32]		1.4614 [32]
ДМСО	1.4785	1.4795 [35]	1.471	1.4702 [33]
		1.4768 [36]		1.4742 [34]
				1.4717 [34]
				1.4694 [36]

Таблица 4. Экспериментальные значения плотности, отклонения плотности и избыточные молярные объемы смесей морфолин (x) – N-метил-2-пирродидон (1-x) при 293.15 K и атмосферном давлении

x, мол. доли	ρ, г см$^{-3}$	$\Delta\rho \times 10^4$, г см$^{-3}$	$V^E \times 10^2$, см^3 моль$^{-1}$	x, мол. доли	ρ, г см$^{-3}$	$\Delta\rho \times 10^4$, г см$^{-3}$	$V^E \times 10^2$, см^3 моль$^{-1}$
вещества – образцы **1**				вещества – образцы **2**			
0	1.0346	0	0	0	1.0337	0	0
0.1869	1.0280	1.1	3.6	0.0501	1.0321	0.4	0.6
0.2488	1.0258	1.3	4.4	0.2000	1.02715	1.3	3.5
0.3340	1.0228	1.8	5.0	0.3506	1.0222	2.4	4.8
0.4260	1.0196	2.5	5.1	0.4992	1.01735	3.6	4.4
0.5034	1.0169	3.2	4.7	0.6260	1.0132	4.4	3.4
0.6442	1.0120	4.4	3.0	0.6500	1.0124	4.5	3.0
0.7480	1.0083	4.8	1.5	0.7999	1.0074	4.4	1.1
0.8211	1.0057	4.5	0.5	0.9503	1.0022	2.6	–0.5
0.9240	1.0019	2.7	–0.25	1	1.00032	0	0
1	0.9989	0	0				

Таблица 5. Экспериментальные значения плотности, отклонения плотности и избыточные молярные объемы бинарных смесей, содержащих диметилсульфоксид при 293.15 K и атмосферном давлении

x, мол. доли	ρ, г см$^{-3}$	$\Delta\rho \times 10^3$, г см$^{-3}$	$V^E \times 10^2$, см^3 моль$^{-1}$	x, мол. доли	ρ, г см$^{-3}$	$\Delta\rho \times 10^3$, г см$^{-3}$	$V^E \times 10^2$, см^3 моль$^{-1}$
МФ (x) – ДМСО (1 – x)				ДМСО (x) – N-МП (1 – x) [26]			
0	1.1003	0	0	0	1.0346	0	0
0.1022	1.0887	–1.3	–5.5	0.0786	1.0380	–1.8	4.58
0.1869	1.0792	–2.2	–7.9	0.1045	1.0392	–2.3	5.65
0.2517	1.0720	–2.8	–9.4	0.1828	1.0431	–3.5	7.37
0.3340	1.0631	–3.4	–10.1	0.2564	1.0471	–4.3	7.45
0.3979	1.0564	–3.6	–10.9	0.3582	1.0529	–5.2	7.62
0.5341	1.0426	–3.5	–12.4	0.4567	1.0589	–5.7	7.33
0.6502	1.0316	–2.8	–14.1	0.5595	1.0656	–5.8	6.59
0.6952	1.0273	–2.5	–14.2	0.6952	1.0752	–5.1	4.96
0.7790	1.0196	–1.7	–14.0	0.7494	1.0793	–4.5	4.09
0.9008	1.0084	–0.6	–9.7	0.8779	1.0897	–2.6	1.48
1	0.9989	0	0	0.8995	1.0915	–2.2	1.30
				1	1.1003	0	0

По экспериментальным данным ρ(x) были рассчитаны отклонения плотности (2) и избыточные молярные объемы (1) бинарных смесей (табл. 4, 5). Молярные массы веществ (M_j, г моль$^{-1}$) приняты: МФ – 87.1, ДМСО – 78.13, N-МП – 99.13. Чистота МФ и N-МП не влияет на качественный вид концентрационных зависимостей $\Delta\rho(x)$ и $V^E(x)$ (рис. 3, 4).

Значения Δρ необходимы для оценки возможности использования аддитивных значений плотности смесей в расчетах, если экспериментальные данные для трехкомпонентных смесей отсутствуют. Образование смесей МФ–N-МП сопровождается меньшими отклонениями плотности от аддитивных значений (2) в сравнении с бинарными составляющими трехкомпонентной системы, содержащих ДМСО (табл. 5).

Для корреляции зависимостей состав–свойство φ (φ = Δρ, V^E) бинарных растворов применили уравнение Редлиха–Кистера:

$$\varphi = x(1-x)\sum_{i=0}^{i=N} B_i(1-2x)^i. \qquad (4)$$

Таблица 6. Плотность смесей морфолин–диметилсульфоксид–N-метил-2-пирролидон при 293.15 K и атмосферном давлении

$x_{МФ}$, мол. доли	ρ, г см$^{-3}$	$x_{МФ}$, мол. доли	ρ, г см$^{-3}$	$x_{МФ}$, мол. доли	ρ, г см$^{-3}$
$x_{ДМСО}/x_{N\text{-}МП} = 3:1$		$x_{ДМСО}/x_{N\text{-}МП} = 1:1$		$x_{ДМСО}/x_{N\text{-}МП} = 1:3$	
0.0827	1.0713	0.1028	1.0511	0.1442	1.0412
0.1509	1.0654	0.1550	1.0472	0.1499	1.0409
0.2350	1.0584	0.2511	1.0416	0.2502	1.0363
0.2994	1.0532	0.2951	1.0394	0.2850	1.0346
0.3498	1.049	0.3694	1.036	0.3703	1.0305
0.4249	1.0431	0.4601	1.0317	0.4550	1.0263
0.5028	1.0366	0.4996	1.0298	0.5031	1.0240
0.5949	1.0297	0.6051	1.0238	0.6099	1.0186
0.6999	1.0221	0.7050	1.0175	0.6949	1.0144
0.7201	1.0206	0.7475	1.0148	0.7492	1.0117
0.8302	1.0218	0.8100	1.0104	0.8566	1.0063
0.9176	1.0061	0.8940	1.0049	0.9098	1.0035

Средние относительные отклонения (δ_φ, %) и стандартное отклонение (σ_φ) рассчитывали следующим образом:

$$\delta_\varphi = \frac{100}{n}\sum_{i=1}^{i=n}\left|\frac{\varphi - \varphi_{cal}}{\varphi}\right|, \quad (5)$$

$$\sigma_\varphi = \left(\frac{\sum_{i}^{n}(v^E - v^E_{cal})^2}{n-N}\right)^{1/2}. \quad (6)$$

Здесь n – число бинарных смесей, N – число коэффициентов выражения (4). Коэффициенты полиномов B_i (4), значения δ_φ, σ_φ приведены в табл. 7.

Избыточные термодинамические свойства жидких смесей определяются химической структурой, размером и формой молекул, а также изменениями ММВ, сопровождающими образование растворов. МФ представляет собой циклическую молекулу, которая содержит эфирную группу и аминогруппу. Он является полярным растворителем без ассоциации молекул в чистой жидкости [37]. ДМСО и N-МП относят к высоко полярным веществам, склонным к ассоциации, но не образующим сетки Н-связей в чистой жидкости [38, 39].

Отрицательные значения избыточного молярного объема для всех составов бинарных растворов, содержащих апротонные диполярные молекулы органических веществ, обычно связывают с переносом заряда, диполь-дипольным взаимодействием и наличием Н-связей между молекулами разного вида. Уменьшение объема при обра-

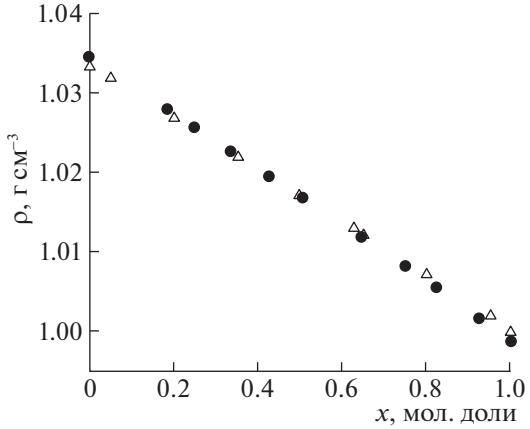


Рис. 1. Плотность смесей морфолин (x) – N-метил-2-пирролидон ($1 - x$) при 293.15 K; образцы: **1** (●), **2** (△).

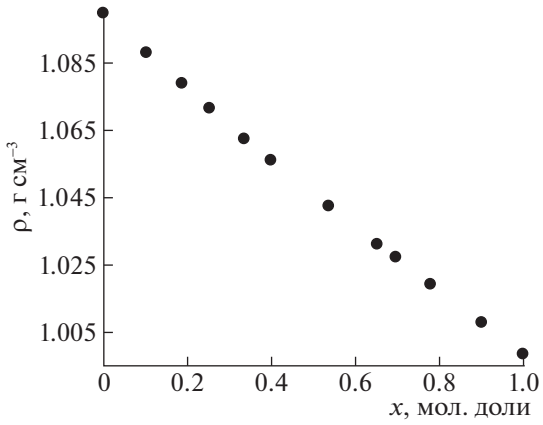


Рис. 2. Плотность смесей морфолин (x) – диметилсульфоксид ($1 - x$) при 293.15 K.

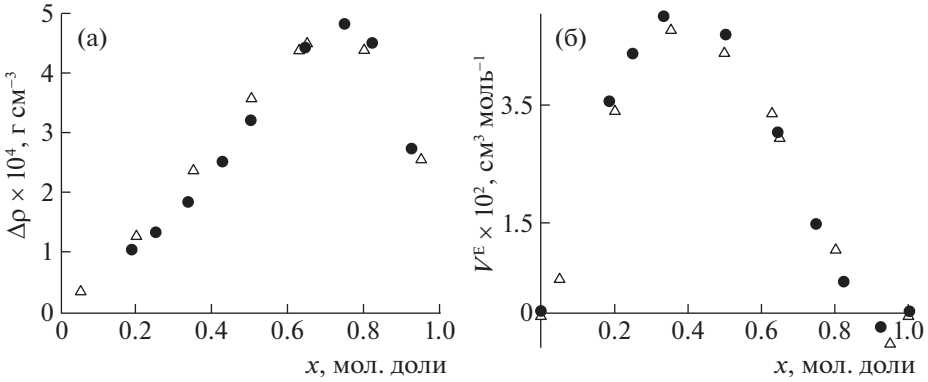


Рис. 3. Отклонение плотности и избыточный молярный объем смесей морфолин (x) – N-метил-2-пирролидон ($1 - x$) при 293.15 K: а – $\Delta\rho$, б – V^E; образцы: **1** (●), **2** (△).

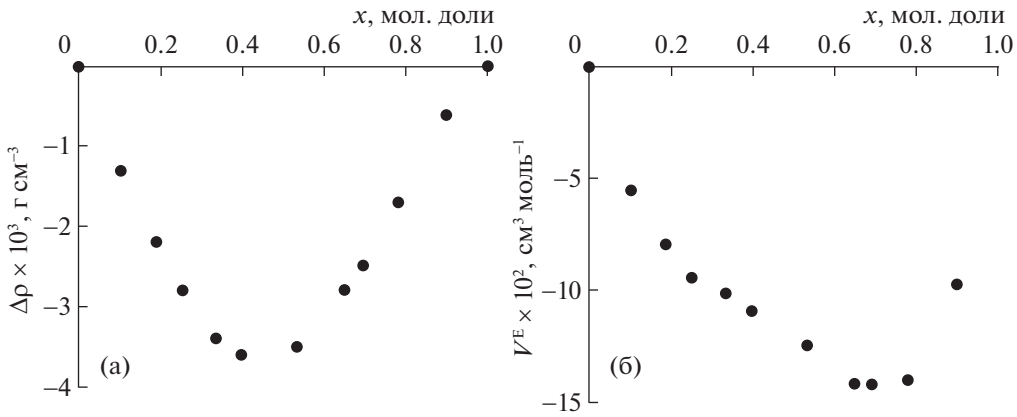


Рис. 4. Отклонение плотности и избыточный молярный объем смесей морфолин (x) – диметилсульфоксид ($1 - x$) при 293.15 K: а – $\Delta\rho$, б – V^E; образцы: **1** (●), **2** (△).

зовании растворов из молекул разных формы и размеров объясняют также более компактной "упаковкой" молекул в сравнении со структурой чистых жидкостей. Для бинарных смесей, содержащих МФ, обсуждается влияние на избыточные молярные объемы ассоциации одинаковых и разных молекул, донорно-акцепторное взаимодействие и структурные эффекты [38–40].

Положительные значения $V^E(x)$ при образовании растворов ДМСО и N-МП могут быть обусловлены дисперсионными силами и разрушением ассоциатов, присутствующих в чистых жидкостях [26, 41]. Поскольку в растворах МФ–ДМСО избыточные молярные объемы отрицательны, можно предположить присутствие разноименных ассоциатов растворителей (рис. 4б). При 298.15 K абсолютные значения V^E уменьшаются [14].

Согласно расчетным данным (табл. 4) растворы МФ–N-МП проявляют смешанные отклонения от идеального поведения. Поскольку в смесях, обогащенных МФ, малы абсолютные значения избыточных молярных объемов, то невозможно экс-

Таблица 7. Коэффициенты выражения (4) и ошибки описания данных для бинарных смесей, содержащих морфолин

Бинарная система	φ	B_0	B_1	B_2	B_3	δ_φ	$\sigma_\varphi \times 10^3$
МФ (x) – ДМСО ($1 - x$)	V^E	–0.4831	–0.2556	–0.5653	–0.0751	0.83	1.35
	$\Delta\rho$	–0.0144	0.0045	0.0069	–0.0001	0.58	0.019
МФ (x) – N-МП ($1 - x$)	V^E	0.1881	–0.1578	–0.1278	0.0041	0.05	0.014
	$\Delta\rho$	0.0013	0.0018	0.0015	-3.2×10^{-7}	0.12	0.008

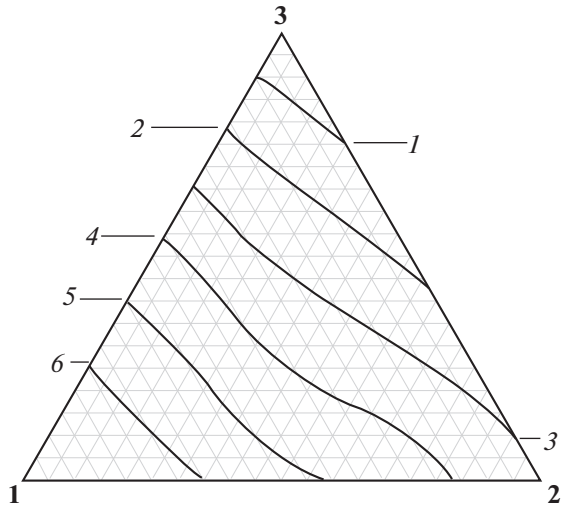


Рис. 5. Диаграммы изолиний плотности системы ДМСО (**1**) – N-МП (**2**) – МФ (**3**) при 293.15 K: *1* – 1.0084, *2* – 1.0196, *3* – 1.0316, *4* – 1.0426, *5* – 1.0564, *6* – 1.0720 (г см$^{-3}$).

периментально определить состав, в котором значения $V^E \approx 0$. Такая же особенность имеет место в смесях МФ–ДМСО при 298.15 K [14]. Для обсуждения ММВ в растворах МФ–N-МП требуются дальнейшие экспериментальные исследования плотности при более высоких значениях температуры.

По экспериментальным данным плотности (табл. 6) и значениям, определенным дополнительно с использованием метода секущих и сечений, построена диаграмма изолиний плотности системы МФ–ДМСО–N-МП при 293.15 K (рис. 5). Ее качественный вид, а именно: отсутствие экстремальных точек на граничном контуре диаграмм изолиний соответствует аналогичным структурам диаграмм плотности трехкомпонентных систем, построенным по данным [9, 11]: МФ–циклогексанон–1-гексанол и МФ–1,4-диоксан–нитробензол. Изолинии плотности в этих системах также не линейны (рис. 6).

Диаграммы изолиний плотности можно использовать для определения составов фракций трехкомпонентных смесей, подлежащих разделению в различных технологиях органических продуктов [1, 42].

По экспериментальным данным, полученным в этой работе, были рассчитаны значения отклонения плотности (2) и избыточные молярные объемы (1) трехкомпонентных смесей. Массивы данных приведены в табл. 8.

Отклонения плотности бинарных составляющих системы ДМСО–N-МП–МФ при 293.15 K различны: положительны для МФ–N-МП (рис. 3а), отрицательны для смесей с ДМСО (рис. 4а). Смеси МФ–N-МП характеризуются $\Delta\rho(x) > 0$ [26]. Поэтому на диаграмме изолиний $\Delta\rho$ будут присутствовать области положительных и отрицательных значений, разделенные линией $\Delta\rho = 0$. Область отрицательных значений примыкает к вершине ДМСО.

Избыточные молярные объемы смесей МФ–циклогексанон–1-гексанол при 308.15 и 318.15 K отрицательны [9]. Системы МФ – 1,4-диоксан – нитробензол и МФ–1,4-диоксан–толуол при 308.15 K проявляют смешанные отклонения [11]. Область положительных значений V^E примыкает

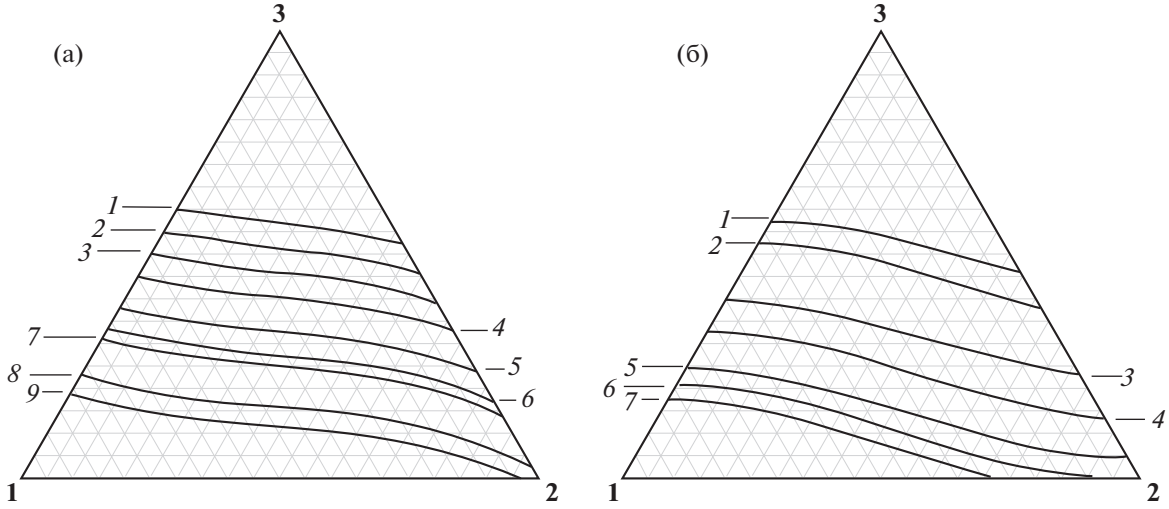


Рис. 6. Диаграммы изолиний плотности трехкомпонентных систем, содержащих морфолин, при 308.15 K: а – морфолин (**1**)–1,4-диоксан (**2**)–нитробензол (**3**): *1* – 1.1159, *2* – 1.1051, *3* – 1.0936, *4* – 1.0853, *5* – 1.071, *6* – 1.059, *7* – 1.0543, *8* – 1.0351, *9* – 1.025 (г см$^{-3}$); б – морфолин (**1**)–циклогексанон (**2**)–1-гексанол (**3**): *1* – 0.871, *2* – 0.879, *3* – 0.9003, *4* – 0.9093, *5* – 0.9314, *6* – 0.935, *7* – 0.9485 (г см$^{-3}$).

Таблица 8. Значения отклонения плотности и избыточного молярного объема смесей ДМСО–N-МП–МФ при 293.15 K и атмосферном давлении

$x_{МФ}$, мол. доли	$\Delta\rho \times 10^3$, г см$^{-3}$	$V^E \times 10^2$, см^3 моль$^{-1}$	$x_{МФ}$, мол. доли	$\Delta\rho \times 10^3$, г см$^{-3}$	$V^E \times 10^2$, см^3 моль$^{-1}$	$x_{МФ}$, мол. доли	$\Delta\rho \times 10^3$, г см$^{-3}$	$V^E \times 10^2$, см^3 моль$^{-1}$
$x_{ДМСО}/x_{N\text{-}МП} = 3:1$			$x_{ДМСО}/x_{N\text{-}МП} = 1:1$			$x_{ДМСО}/x_{N\text{-}МП} = 1:3$		
0.0827	–5.5	8.5	0.1028	–9.3	36.85	0.1442	–2.3	–3.5
0.1509	–5.7	7.5	0.1550	–9.65	41.17	0.1499	–3.5	–3.29
0.2350	–5.5	5.1	0.2511	–8.6	36.34	0.2502	–1.7	–4.66
0.2994	–5.3	2.4	0.2951	–7.85	30.97	0.2850	–1.6	–4.84
0.3498	–5.1	2.1	0.3694	–6.1	20.04	0.3703	–1.2	–4.87
0.4249	–4.8	0.77	0.4601	–4.25	7.5	0.4550	–1.0	–4.54
0.5028	–4.4	1.29	0.4996	–3.4	2.95	0.5031	–0.8	–4.47
0.5949	–3.65	–2.4	0.6051	–2.1	–4.6	0.6099	–0.6	–3.65
0.6999	–2.4	–6.5	0.7050	–1.6	–3.61	0.6949	–0.4	–3.2
0.7201	–2.1	–7.5	0.7475	–1.5	–1.83	0.7492	–0.2	–3.0
0.8302	–0.55	–12.4	0.8100	–1.55	1.6	0.8566	–0.1	–1.9
0.9176	0.3	–11.45	0.8940	–1.3	5.3	0.9098	–0.025	–1.5

к бинарной составляющей МФ–1,4-диоксан. Для других составов трехкомпонентных смесей характерны $V^E < 0$. Представленных в работах [9, 11] данных недостаточно для определения структуры диаграмм изолиний избыточного молярного объема.

Диаграмма V^E = const системы МФ–ДМСО–N-МП при 293.15 K имеет сложную структуру, поскольку знаки величин $V^E(x)$ ее бинарных составляющих различны: ДМСО–N-МП проявляет положительные [26], МФ–ДМСО – отрицательные, МФ–N-МП – близка к идеальному поведению (рис. 3б, 4б). Присутствует изолиния $V^E = 0$ (табл. 8). Область $V^E < 0$ примыкает к точке МФ и бинарной составляющей МФ–ДМСО.

Таким образом, проведены измерения показателей преломления и плотности индивидуальных жидких растворителей. Экспериментальные значения соответствуют литературным данным. Для N-МП значения показателя преломления превышают литературные значения, что можно объяснить более высокой чистотой вещества.

Различная чистота образцов МФ и N-МП не влияет на качественный вид концентрационных зависимостей отклонений плотности и избыточных молярных объемов смесей, содержащих МФ.

ММВ в трехкомпонентных смесях, образованных МФ, ДМСО и N-МП, сильно зависят от состава: на диаграммах изолиний плотности и избыточного молярного объема присутствуют области противоположных по знаку величин $\Delta\rho$ и V^E. Это свидетельствует о присутствии в смешанном растворителе ДМСО–N-МП–МФ различных типов ММВ, что может обеспечить его селективные свойства при использовании в качестве экстрактивного агента при разделении компонентов различной химической природы.

Локализация конкретных изолиний $\Delta\rho$ = const затруднена в областях, примыкающих к бинарным составляющим МФ–N-МП. Значения $V^E(x)$ также являются наименьшими среди бинарных растворов. Поэтому для областей составов трехкомпонентных смесей, примыкающих к составляющей МФ–N-МП, допустимо рассчитывать свойства по аддитивным значениям.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Государственное задание 0706-2020-0020).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гайле А.А., Сомов В.В., Залищевский Г.Д.* Морфолин и его производные. Получение, свойства и применение в качестве селективного растворителя. СПб.: Химиздат, 2007. 332 с.
2. *Marrufo B., Sanchotello M., Loras S.* // Fluid Phase Equil. 2010. V. 296. № 2. P. 178. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.04.008
3. *Coca J., Pis J.J.* // J. Chem. Eng. Data. 1979. V. 24. № 2. P. 103. https://doi.org/10.1021/je60081a017
4. *Kozin V.G., Mukhamadiev A.A.* // Russ. J. Appl. Chem. 2002. V. 75. № 7. P. 1061. https://doi.org/10.1023/A:1020791608247
5. *Козин В.Г., Мухамадиев А.А.* // ЖПХ. 2001. Т.74. № 8. С. 1252.

6. *Parthipan G., Thenappan T.* // J. Mol. Liq. 2008. V. 138. № 1–3. P. 20. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2007.06.010
7. *Rama Rao G.V., Viswanatha Sarma A., Rambabu G.* // IJPAP. 2004. V. 42. № 11. P. 820.
8. *Rama Rao G.V., Viswanatha Sarma A., Ramachandra D., Rambabu G.* // Indian J. Chem. 2007. V. 46A. P. 1972.
9. *Venis A.R., Rajkumar X.R.* // Orient. J. Chem. 2011. V. 27. № 1. P. 105.
10. *Makavana M., Sharma S.* // J. Mol. Liq. 2016. V. 222. P. 535. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.07.045
11. *Umasivakami K., Vaideeswaran S., Venis A.R.* // J. Serb. Chem. Soc. 2018. V. 83. № 10. P. 1131. https://doi.org/10.2298/JSC170829056U
12. *Gil B.K., Sharma H., Rattan V.R.* // Int. J. Chem. Mol. Eng. 2016. V. 10. № 3. P. 325.
13. *Sharma S., Makavana M.* // Fluid Phase Equil. 2014. V. 375. P. 219. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.05.008
14. *Awwad A.M., Allos E.I., Salman S.R.* // J. Chem. Eng. Data. 1988. V. 33. № 3. P. 265. https://doi.org/10.1021/je00053a013
15. *Абрамович А.И., Ланшина Л.В.* // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 7. С. 1269.
16. *Ланшина Л.В., Абрамович А.И.* // Там же. 2007. Т. 81. № 2. С. 239.
17. *Minevich A., Marcus Y.* // J. Chem. Eng. Data. 2003. V. 48. № 1. P. 208. https://doi.org/10.1021/je020191g
18. *Maham Y., Boivineau M., Mather A.E.* // J. Chem. Thermodyn. 2001. V. 33. P. 1725. https://doi.org/10.1006/jcht.2001.0885
19. *Satei A., Azim Soltanabadi A.* // J. Mol. Liq. 2022. V. 348. 118417. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118417
20. *Mirzaee R., Soltanabadi A., Ranjbar S., Fakhri Z.* // Struct. Chem. 2021. V. 32. P. 2319. https://doi.org/10.1007/s11224-021-01808-9
21. *Kumari A., Aniya V., Rane N.V. et al.* // Thermochim. Acta. 2017. V. 649. P. 41. https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.12.010
22. *Park S.-J., Fischer K., Gmehling J.* // J. Chem. Eng. Data. 1994. V. 39. № 4. P. 859. https://doi.org/10.1021/je00016a050
23. *Fakhri Z., Azad M. T.* // J. Mol. Liq. 2020. V. 302. 112584. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112584
24. *Bala D., Gowrisankar M., Ramachandran D.* // Int. J. Ambient Energy 1. 2020. P. 1. https://doi.org/10.1080/01430750.2020.1852112
25. *Козин В.Г., Мухамадиев А.А.* // Нефтехимия. 2002. Т. 42. № 4. С. 311.
26. *Zhuchkov V.I., Raeva V.M., Frolkova A.K.* // Chem. Data Col. 2022. V. 38. 100840. https://doi.org/10.1016/j.cdc.2022.100840
27. *Simoiu A.-M., Iacob A.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2012. V. 110. P. 329. https://doi.org/10.1007/s10973-012-2345-z
28. *Friedman H.B., Barnard A., Doe W.B. et al.* // JACS. 1940. V. 62. № 9. P. 2366. https://doi.org/10.1021/ja01866a029
29. *Živkovíc N.V., Šerbanovíc S.S., Kijevčanin M.Lj., Živkovíc E.M.* // J. Chem. Eng. Data. 2013. V. 58. № 12. P. 3332. https://doi.org/10.1021/je400486p
30. *García-Abuín A., Gomez-Díaz D., La Rubia M.D. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. № 6. P. 2904. https://doi.org/10.1021/je200121f
31. *García-Abuín A., Gomez-Díaz D., La Rubia M.D., Navaza J.M.* // Ibid. 2011. V. 56. № 3. P. 646. https://doi.org/10.1021/je100967k
32. *López A.B., García-Abuín A., Gómez-Díaz D. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2013. V. 61. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.01.020
33. *Ciocirlan O., Iulian O.* // J. Serb. Chem. Soc. 2009. V. 74. № 3. P. 317. https://doi.org/10.2298/JSC0903317C
34. *Harmandeep Singh Gill, Rattan V.K.* // J. of Thermodynamics. 2014. № 3. Art. ID 607052. https://doi.org/10.1155/2014/607052
35. *Tsierkezos N.G., Kelarakis A.E., Palaiologou M.M.* // J. Chem. Eng. Data. 2000. V. 45. № 2. P. 395. https://doi.org/10.1021/je990271t
36. *Ciocirlan O., Iulian O.* // J. Serb. Chem. Soc. 2008. V. 73. № 1. P. 73. https://doi.org/10.2298/JSC0801073C
37. *Bala D., Gowrisankar M., Ramachandran D. et al.* // Intern. J. of Ambient Energy. 2020. V. 41. https://doi.org/10.1080/01430750.2020.1852112
38. *Wang X., Yang F., Gao Y., Liu Z.* // J. Chem. Thermodyn. 2013. V. 57. P. 145. https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.08.021
39. *Ramos-Estrada M., López-Cortés I.Y., Iglesias-Silva G.A., Pérez-Villaseñor F.* // J. Chem. Eng. Data. 2018. V. 63. P. 4425. https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b00537
40. *Venis A.R., Rajkumar X.R.* // Asian J. Chemistry. 2014. V. 26. № 15. P. 4711. https://doi.org/10.14233/ajchem.2014.16182
41. *Budeanu M.M., Dumitrescu V.* // Appl. Sci. 2022. V. 12. P. 116. https://doi.org/10.3390/app12010116
42. *Терентьева В.Б., Пешнев Б.В., Николаев А.И.* // Тонкие химические технологии. 2021. Т. 16. № 5. С. 390.