

УДК 541.8

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СМЕШАННОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НИТРОМЕТАН - МЕТАНОЛ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАСТВОРИМОСТЬ БРОМИДА НАТРИЯ© 2007 А. В. Черный, А. П. Красноперова, Л. Т. Лебедева,
Т. Л. Андрущенко, Г. Д. Юхно

Методом изотермического насыщения определена растворимость бромида натрия в смешанном изодиэлектрическом растворителе нитрометан - метанол в интервале температур 293,15-323,15 К. Концентрацию насыщенного раствора определяли методом радиоактивных индикаторов с использованием изотопа ^{22}Na . Обсуждается влияние температуры и состава растворителя на растворимость исследуемой соли.

Современные теории при объяснении явления растворимости электролитов и неэлектролитов учитывают влияние целого ряда факторов. Важную роль в процессе растворения веществ играет природа растворителя. В настоящее время накоплен значительный теоретический и экспериментальный материал по растворимости веществ в воде. Гораздо меньше работ посвящено растворимости в неводных и смешанных растворителях.

Свойства смешанного растворителя нитрометан - метанол изучались различными методами [1-4]. Однако единого мнения о характере межчастичных взаимодействий в этой системе не существует. Отсутствуют также данные о растворимости солей в этом растворителе. Учитывая тот факт, что диэлектрические проницаемости нитрометана и метанола близки, эти смешанные растворители можно считать изодиэлектрическими. Это позволяет при интерпретации данных о растворимости сделать упор на роль химической природы компонентов и структурных особенностей смешанного растворителя в процессе растворения. При этом можно условно выделить несколько эффектов взаимодействия ионов с растворителем [4-7]: поляризация среды; структурные изменения растворителя; создание в растворителе полости для размещения иона; специфические взаимодействия ионов с молекулами растворителя – донорно-акцепторные взаимодействия, образование водородной связи.

Цель настоящей работы – исследование влияния состава смешанного растворителя нитрометан - метанол и температуры на растворимость бромида натрия

Экспериментальная часть

Нитрометан и метанол предварительно подвергали очистке и обезвоживанию по методикам, описанным в [8]. Чистоту растворителей контролировали по значениям плотности, диэлектрической проницаемости и показателю преломления. Содержание воды в исследуемых растворителях определялось по методике [9] и составляло не более 0,08 масс. %. Для работы были использованы свежеперегнанные растворители. Основные физико-химические характеристики растворителей приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики растворителей [10]

Растворитель	$T_{пл.}, \text{K}$	$T_{кип.}, \text{K}$	$\Delta H_{исп.}, \text{кДж/моль}$	$\rho_{293}, \text{кг/м}^3$	n_{293}	ϵ_{293}	$\eta_{293 \text{ K}}, \text{спз}$	μ
MeOH	175.3	337.72	74.71	0.7915	1.3286	32.7	0.584	1.68
MeNO ₂	244.6	384.33	9.71	1.1381	1.3819	37.2	0.646	3.17

Растворимость бромида натрия определяли методом изотермического насыщения. Концентрацию насыщенного раствора определяли методом радиоактивных индикаторов с использованием изотопа ^{22}Na в интервале температур 293,15 – 323,15К. Бромид натрия, меченный ^{22}Na , получали путем внесения в раствор бромида натрия (*осч*) ^{22}Na циклотронного без носителя. Затем раствор выпаривали, высушивали и полученную соль хранили в эксикаторе над пятиокисью фосфора.

Результаты и их обсуждение

Анализ полученных данных показал, что растворимость бромида натрия меняется в широких пределах в зависимости от состава растворителя и температуры (табл.2).

Таблица 2. Растворимость NaBr в смешанном растворителе нитрометан- метанол (L, моль/1000 г растворителя)

Мольная доля, % MeNO ₂	Температура, К			
	293.15	303.15	313.15	323.15
100.0	0.0011	0.00057	0.00029	0.00012
95.0	0.0038	0.0012	0.00048	0.00029
90.0	0.0092	0.0039	0.00181	0.00089
80.0	0.055	0.025	0.0120	0.0045
65.0	0.141	0.103	0.0590	0.057
45.0	0.174	0.148	0.107	0.010
35.0	0.190	0.174	0.126	0.105
25.0	0.211	0.190	0.152	0.116
0.0	0.278	0.201	0.185	0.163

Обращает на себя внимание тот факт, что несмотря на то, что значения диэлектрических проницаемостей этих растворителей близки (табл.1), растворимость NaBr в нитрометане при 293.15 К на два порядка, а при 323.15 К на три порядка ниже, чем в метаноле. Поэтому только с привлечением электростатической модели невозможно объяснить зависимость растворимости от свойств растворителя. По-видимому, это связано со специфическим взаимодействием ионов электролита с данными растворителями, которые выступают как доноры и акцепторы электронных пар. Чаще всего при анализе влияния химических свойств растворителя на их сольватирующую способность применяются параметры Косовера Z , Димрота и Райхардта E_T , сольватохромные параметры Камлета и Тафта α , β , π^* , а также донорные DN и акцепторные AN числа Гутмана и Майера [11]. Акцепторное число AN , параметры полярности E_T и α характеризуют способность растворителя взаимодействовать с веществом, являющимся донором электронной пары. Взаимодействие растворителя с акцепторами электронной пары определяется донорным числом DN и параметром полярности β растворителя. Влияние полярности и поляризуемости молекул растворителя (диэлектрических свойств ϵ) на термодинамику процесса описывается сольватохромным параметром π^* , отражающим относительную способность растворителей стабилизировать заряд ионов. Для характеристики когезионных свойств растворителей используется когезионное давление δ^2 (δ - параметр растворимости Гильдебранда), связанное с работой по созданию в растворителе полостей, необходимых для размещения в них частиц растворенного вещества при растворении.

В таблице 3 приведены некоторые параметры метанола и нитрометана, которые могут быть использованы для описания сольватирующей (растворяющей) способности исследуемых растворителей.

Таблица 3. Параметры органических растворителей при 298,15 К [12]

Р-ритель	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1}$	$\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$	δ^2 , кДж /моль	E_T , кДж /моль	Z	DN	AN	α	β	π^*
Метанол	0.2034	0.478	942.0	232.4	83.6	19.1	41.3	0.62	0.98	0.60
Нитрометан	0.2326	0.481	675.3	193.8	71.2	2.7	20.5	-	0.38	0.85

Согласно классификации Паркера [13] метанол является протонодонорным, а нитрометан апротонным диполярным протоноакцепторным растворителем. Сравнивая параметры растворителей можно сделать вывод, что способность нитрометана к донорно- акцепторному взаимодействию намного меньше, чем метанола, чем и объясняется такая большая разница растворимости соли в этих растворителях.

Растворимость NaBr не является линейной функцией состава растворителя (рис. 1).

С ростом содержания метанола в смешанном растворителе растворимость бромид натрия возрастает, тогда, как диэлектрическая проницаемость среды уменьшается незначительно.

Исходя из предположения, что растворимость, как и другие физико-химические свойства растворов, подчиняется правилу аддитивности [14,15], нами рассчитаны отклонения логарифма растворимости бромид натрия от аддитивных значений в исследуемом растворителе:

$$(\ln L)^E = \ln(L_{расч}) - \sum_{i=1}^2 X_i \cdot \ln L_{расч,i} \quad (1)$$

где $(\ln L)^E$ - избыточная величина логарифма растворимости; $L_{расч}$ - растворимость вещества в смешанном растворителе, полученная экспериментально (моль/кг), X_i - мольная доля i -того компонента смешанного растворителя, $L_{расч,i}$ - растворимость вещества в индивидуальных растворителях (нитрометане и метаноле).

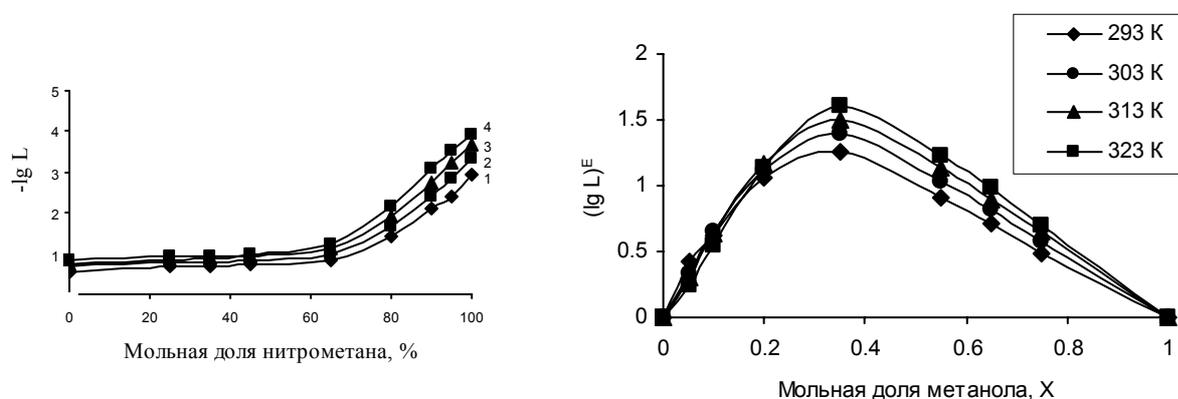


Рис. 1. Зависимость логарифма растворимости бромид натрия от состава растворителя и температуры (1-293 К, 2-303 К, 3- 313 К, 4- 323 К)

Рис. 2. Зависимость $(\ln L)^E$ бромид натрия от состава растворителя

Отклонения логарифма растворимости бромид натрия от аддитивных значений $(\ln L)^E$ при всех исследованных температурах положительны по всему составу смешанного растворителя и проходят через максимум в области 0,35 мол. долей метанола в смеси (рис. 2). При этом повышение температуры приводит к увеличению абсолютных значений отклонений.

С ростом температуры растворимость соли уменьшается как в нитрометане, так и в метаноле и их смесях, то есть температурные коэффициенты растворимости (ТКР) отрицательны.

Согласно [16] специфика температурных изменений растворимости электролитов определяется взаимодействиями ближайших частиц в растворе и, в первую очередь, ближней сольватацией ионов и структурными изменениями растворителя. При анализе изменения ТКР с изменением состава смешанного растворителя обнаружено, что на различных участках по составу они не одинаковы (рис.3). На основании данных о донорно - акцепторной способности исследованных растворителей можно предположить, что в области составов 100-40 мол. % метанола именно метанол будет формировать сольватные оболочки бромид натрия, т. е. определять величину растворимости. Слабые изменения растворимости соли и практически постоянные значения ТКР бромид натрия в этой области подтверждают наши предположения. В области содержания нитрометана 60-90 мол. % ТКР значительно уменьшаются, как и само значение растворимости. Вероятно, в этой области составов образуются смешанные ассоциаты спирт-нитрометан, что приводит к уменьшению растворяющей способности смешанного растворителя. На основании анализа концентрационной зависимости физико-химических свойств, системы нитрометан - метанол (электрическая проводимость, диэлектрическая проницаемость,

плотность и вязкость) Коплан и Фуосс[1] пришли к выводу, что между молекулами метанола и нитрометана существует достаточно сильное взаимодействие за счет образования водородных связей $\text{NO}_2 \dots \text{HO}$. Эти выводы подтвердились данными Хипфингера и Кларка[3], изучивших эту систему методом ЯМР. В пользу образования ассоциатов спирт-нитрометан свидетельствует также эндоэффект процесса растворения нитрометана в метаноле (4.36 кДж/моль) [5].

Область смешанного растворителя с содержанием 80-100 мол.% нитрометана характеризуется наличием минимума ТКР при содержании метанола около 10 мол. %. Так как знак температурного коэффициента растворимости определяет знак величины энтальпии растворения, можно сказать, что процесс растворения соли при добавлении метанола к нитрометану становится более экзотермичным, чем в чистом нитрометане. Известно[16], что ТКР электролита зависят от того насколько сильно структура растворителя изменяется при внедрении иона в растворитель и от его первоначального состояния. Чем больше меняется исходная структура растворителя при внедрении ионов, тем больше должен изменяться ТКР. Наличие минимума ТКР (максимума экзотермичности процесса растворения) свидетельствует о том, что связи в таком растворителе наименее прочны, т. е. растворитель наиболее «разрушен» и его молекулы легче вступают в сольватные оболочки ионов по сравнению с молекулами растворителя без добавки второго компонента. Физическая картина разрушения структуры нитрометана при добавках метанола сводится к уменьшению степени ассоциации его молекул.

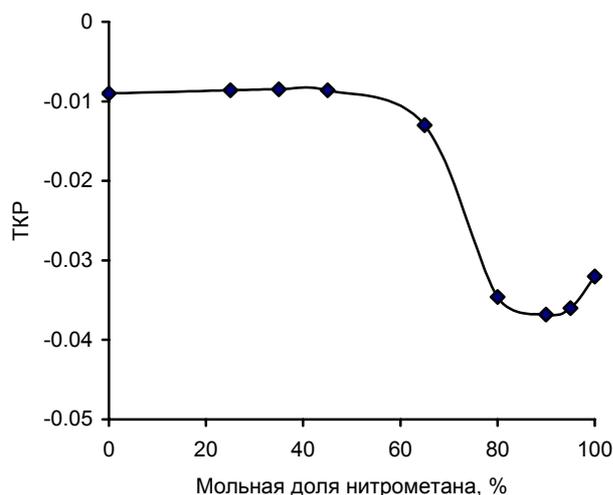


Рис. 3. Зависимость ТКР бромида натрия от состава смешанного растворителя нитрометан – метанол

Таким образом, обнаруженные факты свидетельствуют об определяющем влиянии на процесс растворения бромида натрия в системе нитрометан- метанол специфических взаимодействий растворенное вещество – растворитель и структурных особенностей в изученном смешанном растворителе.

Литература

1. Conplan G.N., Fuoss. J. Phys. Chem. 1964. V 68. № 5. P.1181-1185.
2. Ungrade H.E., Roberts E.M and L.W. Kissinger J. Chem. Phys. 1964. V 68. 3225-3232.
3. Непфингер N., Clarke P. J. Org. Chem. 1969. V. 349. P. 2572-2576.
4. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах: Пер.с англ. М.: Мир.1984.256с.
5. Ионная сольватация // Г. А. Крестов, Н.П. Новоселов, И. С. Перельгин и др.М.: Наука.1987. 320с.
6. Проблемы химии растворов и технологии жидкофазных материалов. Сб. научных трудов / Под ред. А.М.Кутепова. Иваново: РАН ИХР, 2001. 310с.

7. Зайцева И.С., Сытник О.Ю., Красноперова А.П., Бондарев Н.В. Журнал общей химии, 2005. Т.75. Вып. 1. С. 29-35.
8. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: ИЛ.1958. 518с.
9. ГОСТ 14870-77. Методы определения содержания воды. М.: Изд-во стандартов. 1977. 12с.
10. Карапетян Ю. А., Эйчис В. Н. Физико – химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия. 1989. 256 с.
11. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
12. Макитра Р.Г., Пириг Я. Н., Кивелюк Р. Б. Важнейшие характеристики растворителей, применяемых в уравнениях ЛСЭ. Львов. 1986.34с. Деп. ВИНТИ. № 628-В86.
13. Паркер А. Д. Успехи химии. 1963. Т.32. №6. С.1270-1295; Parker A.J. Quart. Rev. Chem. Soc.London.1962. V. 16.P. 163-176.
14. Лилич Л. С., Могилев М. Е., Черных Л. В. Ж. структ. химии. 1967.Т. 8. № 2. С. 200-204.
15. Nitta Tomoshige, Kaytama Takoshi. J. Chem. Eng. Jap. 1975. V.8. № 3. P.175-180.
16. Лященко А. К. Журн. физ. хим., 1976. Т. 50, № 2. С. 415-419. № 3 С. 696-701.

Поступила в редакцию 19 сентября 2007 г.

Kharkov University Bulletin. 2007. №770. Chemical Series. Issue 15(38). A.V. Cherny, A. P. Krasno-
pyorova, L. T. Lebedeva, G. D. Yukhno, T. L. Andryuschenko. Influence of the composition of mixed
solvent nitromethane-methanol and temperature on the solubility of sodium bromide.

The solubility of sodium bromide in the mixed isodielectrical solvent methanole-nitrometane in the temperature
range 293.15-323.15 K was determined by the radioactive tracers method. The influence of temperature and
composition of the solution on the solubility of investigated salt is discussed.