

Ep. 6.7  
594

ISSN 0136-3549  
0320-3395

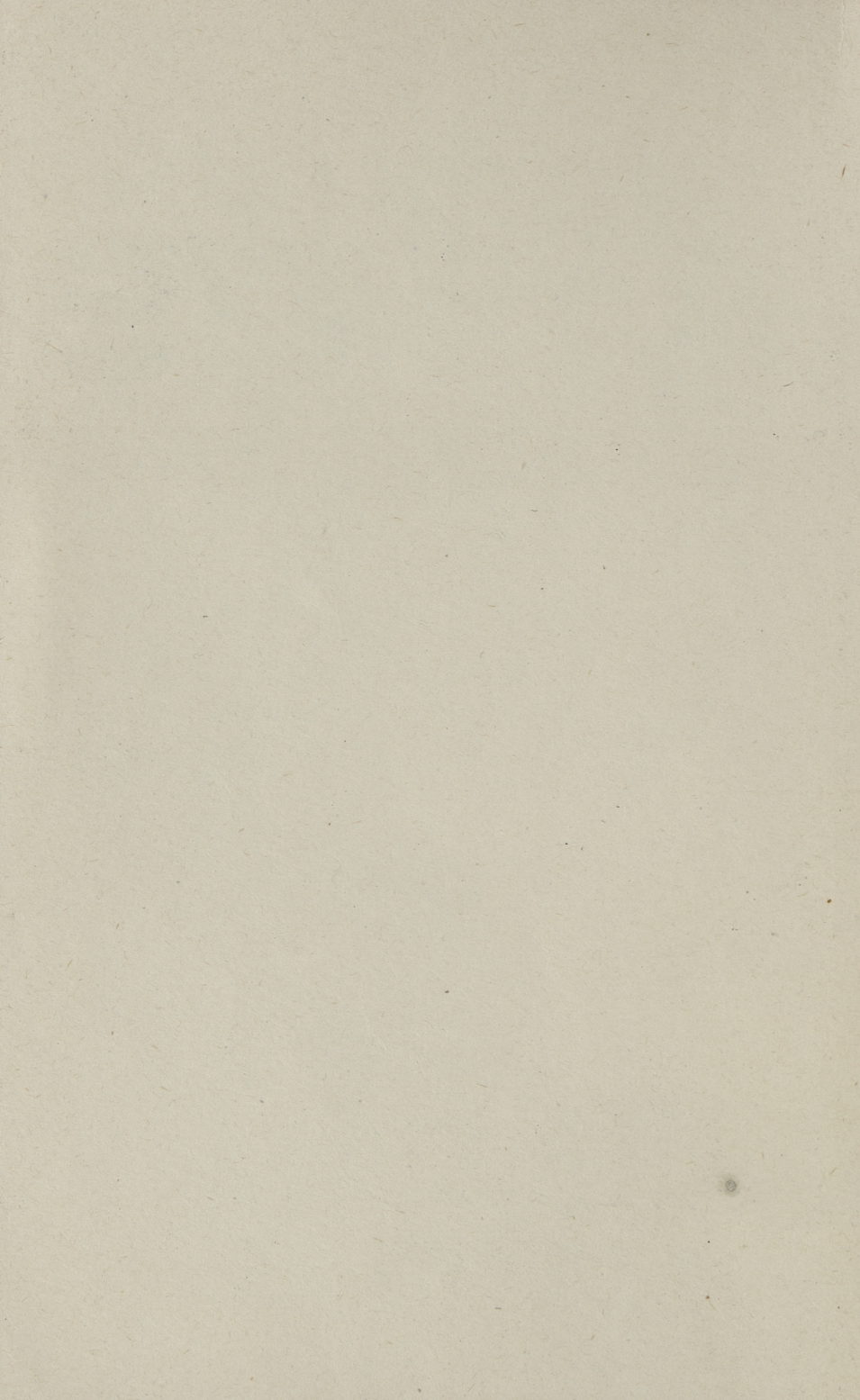
TALLINNA  
POLÜTEHNILISE INSTITUUDI  
TOIMETISED

594

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО  
ИНСТИТУТА

**TPI**  
**'85**

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ  
КИСЛОРОД- И ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ



Фр.6.7

594

**ТРИ  
'85**

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

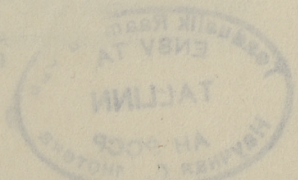
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 541.123; 532.785:547.565.2  
532.73-3:547.565.2; 541.123.2+547.56  
541.123+543.544; 547.565+66.061.52

**СВОЙСТВА  
РАСТВОРОВ  
КИСЛОРОД-  
И  
ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ  
ОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ**

Органическая химия и технология XI

Таллин 1985



## Содержание

1. А.В.Эббер. Коэффициенты распределения и коэффициенты активности простых эфиров.....	3
2. И.В.Забеллевич, Л.И.Мельдер. Некоторые закономерности кристаллизации алкилрезорцинов.....	II
3. М.Д.Миккал, И.Р.Эйнборн, А.О.Суурпере, Х.Я.Тамвелиус. Синтез и определение растворимости некоторых 2,5-диалкилрезорцинов.....	23
4. О.Ф.Метлицкая, Э.И.Кириянен. Взаимосвязь предельных коэффициентов активности, рассчитанных методом UNIFAC со свойствами чистых растворенных соединений.....	3I
5. О.Ф.Метлицкая. Избыточные термодинамические функции смешения органических соединений с бутилфениловым эфиром, метилсалицилатом и бензофеноном.....	4I
6. Л.В.Тийкма. Закономерности распределения алкилрезорцинов при экстракции их из сланцевой смольной воды смешанным экстрагентом I.....	49
7. Л.В.Тийкма, Л.И.Мельдер, Х.Я.Тамвелиус. Закономерности распределения алкилрезорцинов при экстракции их из сланцевой смольной воды смешанным экстрагентом II.....	59
8. А.В.Игнат. Применение полипараметрических линейных уравнений для характеристики экстрагируемости полярных соединений в зависимости от свойств экстрагентов.....	7I
9. А.Х.Вийкна, И.А.Некрашевич, Т.Р.Эсвальд. Закономерности распределения хлорорганических соединений между органическими растворителями и водой I.....	85
10. А.Х.Вийкна, А.В.Игнат, В.Э.Ярвинг, А.В.Царьков. Закономерности распределения хлорорганических соединений между органическими растворителями и водой II.....	97



## КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

### I. Определение коэффициентов распределения

При распределении простого эфира В между несмешивающимися жидкими фазами воды W и органического растворителя (экстрагента) S состояние равновесия достигается при равенстве химических потенциалов распределяющегося вещества в обеих фазах. В условиях постоянства температуры и давления это означает равенство парциальных мольных энергий Гиббса в обеих фазах:

$$\bar{G}_{B(S)} = \bar{G}_{B(W)} \quad (I)$$

$\bar{G}_B$  в свою очередь, выражается через активность а

$$\bar{G}_B = G_B^\circ + RT \ln a_B,$$

где  $G_B^\circ$  - энергия Гиббса одного моля вещества в состоянии (реально существующем или гипотетическом), которое принято за стандартное.

Если принять за стандартное состояние чистую жидкость В, то при рассмотрении обеих фаз  $G_B^\circ$  будет одним и тем же, и в этом случае вместо соотношения (I) можно записать

$$a_{B(S)} = a_{B(W)} \quad \text{или} \quad x_{B(S)} \gamma_{B(S)} = x_{B(W)} \gamma_{B(W)}, \quad (2)$$

где  $x$  - концентрация в мольных долях,

$\gamma$  - соответствующий коэффициент активности.

Коэффициент распределения постулируется как отношение  $x_{B(S)} / x_{B(W)}$  и в общем зависит от величины равновесных концентраций. В области малых концентраций, где справедлив закон Генри, коэффициент распределения стремится к постоянной величине, которую можно назвать коэффициентом распределения при бесконечном разбавлении

$$K_{B(S/W)}^\infty = \lim_{x_B \rightarrow 0} \frac{x_{B(S)}}{x_{B(W)}}$$

или с учетом соотношения (2)

$$K_{B(s/w)}^{\infty} = \gamma_{B(w)}^{\infty} / \gamma_{B(s)}^{\infty}, \quad (3)$$

где  $\gamma^{\infty}$  - предельный коэффициент активности.

В данной работе экспериментально определены коэффициенты распределения при бесконечном разбавлении четырех простых эфиров: диэтилового, дипропилового, диизопропилового и тетрагидрофурана между 24 органическими растворителями и водой. Простые эфиры обрабатывались щелочным раствором  $KMnO_4$ , затем свежим подкисленным раствором  $FeSO_4$  и после химической обработки многократно промывались водой. После этого эфиры сушили и ректифицировали. Экстрагенты, как правило, использовались без дополнительной очистки и лишь некоторые ароматические углеводороды были ректифицированы.

Коэффициенты распределения определялись по методике, описанной ранее в [1], в которой концентрацию распределяющегося вещества определяли газохроматографически в водной фазе до и после экстракции. Результаты измерений приведены в таблице I, где концентрации выражены в мольных долях.

## 2. Расчет коэффициентов активности

Как видно из уравнения (3), для определения коэффициентов активности распределяющихся простых эфиров в органических растворителях, необходимо кроме коэффициента распределения знать также их коэффициенты активности в воде. Используя ранее нами измеренные предельные коэффициенты активности простых эфиров в гексадекане  $\gamma_{B(H)}^{\infty}$  [2] и коэффициенты распределения между гексадеканом и водой  $K_{B(H/w)}^{\infty}$  можно записать

$$\gamma_{B(s)}^{\infty} = \gamma_{B(H)}^{\infty} \frac{K_{B(H/w)}^{\infty}}{K_{B(s/w)}^{\infty}}.$$

Рассчитанные по этому уравнению коэффициенты активности приведены в таблице 2.

Термодинамическое поведение растворов неполярных и малополярных веществ можно описать с помощью теории регулярных растворов [3]. Так как простые эфиры являются слабополярными соединениями, то для их растворов в неполярных ра-

Т а б л и ц а I

Коэффициенты распределения простых эфиров  
 $\ln K_{B(s/w)}^{\infty}$  (м.д./м.д.) между органическими  
 растворителями и водой при 293 К

Растворитель	Диэтило- вый эфир	Дипропи- ловый эфир	Диизопро- пиловый эфир	Тетра- гидро- фуран
Пентан	-	7,426	6,006	2,036
Гексан	4,115	7,516	6,104	-
Гептан	3,896	7,558	6,110	2,171
Октан	3,835	7,380	6,118	2,257
Нонан	3,823	7,429	6,117	2,252
Декан	3,906	7,397	6,110	2,291
Гексадекан	4,148	7,402	6,123	2,564
Циклогексан	3,830	7,421	5,874	2,112
транс-Декалин	3,910	7,473	5,907	2,487
Бензол	4,269	7,472	6,127	3,140
Толуол	4,250	7,503	6,155	3,000
м-Ксилол	4,152	7,520	6,189	3,049
п-Ксилол	4,204	7,509	6,244	3,027
Этилбензол	4,192	7,549	6,230	3,055
Кумол	4,164	7,526	6,212	3,057
Мезитилен	3,975	7,517	6,178	2,811
н-Бутилбензол	4,233	7,596	6,165	3,070
трет-Бутилбензол	4,163	7,548	6,293	3,013
Перфторбензол	3,918	-	-	-
Перфтортолуол	3,989	6,544	-	2,838
Хлорбензол	4,247	7,297	6,272	3,244
Хлоргексан	4,307	7,535	6,345	2,992
Четыреххлористый углерод	4,218	7,690	6,292	3,038
Перфторгептан	2,516	3,003	3,884	0,486

створителях были рассчитаны коэффициенты активности по классическому уравнению

$$\ln \gamma_{B(s)}^{\infty} = \frac{v_B}{RT} (\delta_B - \delta_s)^2 + \ln \frac{v_B}{v_s} + 1 - \frac{v_B}{v_s}, \quad (4)$$

где  $v$  - мольный объем;  
 $\delta$  - параметр растворимости.

Т а б л и ц а 2

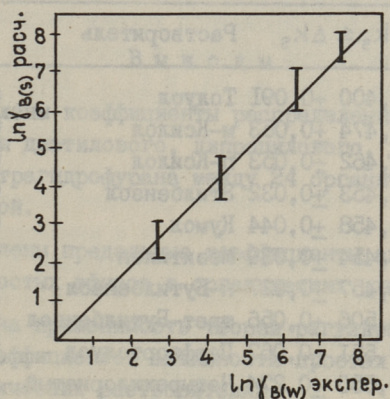
Экспериментальные и рассчитанные по классической теории регулярных растворов значения  $\gamma_{B(s)}^{\infty}$  для простых эфиров

Растворитель	Диэтиловый эфир		Дипропиловый эфир		Диизопропиловый эфир		Тетрагидрофуран	
	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.
Пентан	-	-	1,04	1,03	0,98	1,31	1,75	1,85
Гексан	0,99	1,14	1,01	0,94	1,01	1,18	-	-
Гептан	0,95	1,41	1,00	0,91	1,03	1,17	1,30	1,60
Октан	0,92	1,50	0,99	1,08	1,05	1,17	1,18	1,47
Нонан	0,86	1,52	0,97	1,03	1,06	1,17	1,07	1,47
Декан	0,86	1,40	0,96	1,06	1,06	1,17	0,99	1,42
Гексадекан	0,70	1,10	0,84	1,06	0,99	1,16	0,69	1,08
Циклогексан	1,08	1,51	1,07	1,04	1,32	1,49	1,09	1,69
Декалин	1,03	1,39	1,14	0,99	1,45	1,44	0,93	1,16
Бензол	1,57	0,97	1,66	0,99	2,59	1,15	1,00	0,61
Толуол	1,40	0,99	1,50	0,96	2,21	1,12	0,97	0,70
м-Ксилол	1,32	1,10	1,46	0,94	2,10	1,09	0,94	0,66
п-Ксилол	1,30	1,04	1,42	0,95	2,03	1,03	0,94	0,68
Этилбензол	1,31	1,05	1,44	0,91	2,06	1,04	0,94	0,66
Кумол	1,15	1,08	1,26	0,94	1,69	1,06	0,93	0,66
Мезитилен	1,36	1,31	1,57	0,94	2,33	1,10	0,89	0,84
н-Бутилбензол	1,10	1,01	1,24	0,87	1,67	1,11	0,89	0,65
трет-Бутилбензол	1,09	1,08	1,21	0,91	1,60	0,98	0,90	0,69

Параметр  $\delta$  равняется корню квадратному из плотности когезионной энергии и его обычно вычисляют из мольной энтальпии испарения  $\delta = \sqrt{(H^V - RT)/v}$ . Рассчитанные таким образом значения коэффициентов активности также приведены в таблице 2. Так как величины  $\gamma_{B(s)}^{\infty}$  в разных растворителях



мало различаются, то для большей наглядности на фиг. 1 приведено сравнение коэффициентов активности простых эфиров в воде, которые рассчитывались из экспериментальных и расчетных значений  $\gamma_{B(s)}^\infty$  через коэффициенты распределения. Как видно, такой расчет вполне применим для полуколичественных прогнозов.



Фиг. 1. Сравнение экспериментальных и рассчитанных с помощью классической теории регулярных растворов коэффициентов активности простых эфиров в воде.

Для растворов с одним полярным и одним неполярным компонентом можно попытаться применить вариант теории регулярных растворов, развитый Веймером и Праусницем [4]. В этом подходе когезионную энергию полярной жидкости разделяют на две составляющие, обусловленные дисперсионным и полярным (сумма ориентационного и индукционного) взаимодействием. В соответствии с этим параметр растворимости представляют состоящим из дисперсионного  $\delta_d$  и полярного  $\delta_p$  компонентом

$$\delta_B^2 = \delta_{dB}^2 + \delta_{pB}^2.$$

Тогда выражение для  $\gamma_{B(s)}^\infty$  будет иметь вид

$$\ln \gamma_{B(s)}^\infty = \frac{v_B}{RT} [(d_{dB} - \delta_s)^2 + \delta_{pB}^2 - 2k_s \delta_{pB}^2] + \ln \frac{v_B}{v_s} + 1 - \frac{v_B}{v_s}, \quad (5)$$

где  $k_s$  — величина, характеризующая поляризуемость  $S$  по физическому смыслу.

Можно предположить, что для гомологических рядов с приблизительно одинаковой поляризуемостью (напр., алканов) значения  $k_s$  должны быть примерно одинаковыми. В случае арома-

тических углеводородов поляризуемость должна уменьшаться по мере введения алкильных заместителей в ароматическое кольцо.

Т а б л и ц а 3

Константы растворителей  $k_s$  для растворов простых эфиров

Растворитель	$k_s \pm \Delta k_s$	Растворитель	$k_s \pm \Delta k_s$
Пентан	0,400 $\pm$ 0,091	Толуол	0,791 $\pm$ 0,239
Гексан	0,474 $\pm$ 0,053	м-Ксилол	0,764 $\pm$ 0,239
Гептан	0,462 $\pm$ 0,053	п-Ксилол	0,772 $\pm$ 0,245
Октан	0,453 $\pm$ 0,032	Этилбензол	0,778 $\pm$ 0,243
Нонан	0,458 $\pm$ 0,044	Кумол	0,699 $\pm$ 0,175
Декан	0,454 $\pm$ 0,039	Мезитилен	0,797 $\pm$ 0,209
Гексадекан	0,457 $\pm$ 0,027	н-Бутилбензол	0,693 $\pm$ 0,155
Циклогексан	0,506 $\pm$ 0,056	трет-Бутилбензол	0,694 $\pm$ 0,189
Декалин	0,551 $\pm$ 0,067	Перфтортолуол	0,449 $\pm$ 0,162
Бензол	0,850 $\pm$ 0,274	Четыреххлористый углерод	0,719 $\pm$ 0,171

Т а б л и ц а 4

Параметры растворимости ( $\text{Дж/м}^3$ ) $^{0,5} \cdot 10^{-3}$  и молярные объемы ( $\text{м}^3/\text{моль}$ ) простых эфиров при 293 К

Вещество	$\delta$	$\delta_d$	$\delta_p$	$v \cdot 10^6$
Диэтиловый эфир	15,5	13,6	7,49	103,9
Дипропиловый эфир	15,5	14,5	5,41	138,8
Диизопропиловый эфир	14,5	14,1	3,41	141,1
Тетрагидрофуран	18,8	15,3	10,3	81,1

На основе экспериментальных значений  $\gamma_{B(s)}^\infty$  были проведены расчеты  $k_s$  из уравнения (5) (табл. 3). Необходимые для расчета свойства простых эфиров приведены в таблице 4. Параметры растворимости рассчитывались из энтальпий испарения при 293 К [5], дисперсионные компоненты параметра растворимости по уравнению Келлера [6].

Как следует из таблицы 3, для насыщенных углеводородов получено среднее значение  $k_s = 0,468 \pm 0,051$ , для алкилбензолов наблюдается тенденция уменьшения  $k_s$  от 0,85 для бензола до 0,69 для бутилбензолов. Однако эти закономерности наблю-

даются не так четко, как было ранее обнаружено для сложных эфиров и кетонов [7]. Возможно это связано с тем, что для малополярных простых эфиров  $K_S$  небольшие и незначительные неточности при определении  $\delta_d$  существенно влияют на  $\delta_{рв}^2$ . Кроме того, значения  $K_S$  относительно близки к 0,5, что позволяет в большинстве случаев использовать классическое уравнение (4).

### В ы в о д ы

1. Определены коэффициенты распределения при бесконечном разбавлении диэтилового, дипропилового, диизопропилового эфиров и тетрагидрофурана между 24 органическими растворителями и водой.

2. Определены предельные коэффициенты активности исследованных простых эфиров в органических растворителях.

3. Показана применимость теории регулярных растворов для расчета коэффициентов активности простых эфиров в неполярных органических растворителях.

### Л и т е р а т у р а

1. Э б б е р А.В. Методика определения коэффициентов распределения с применением газохроматографического анализа. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1976, № 405, с. II9-123.

2. А а р н а А.Я., М е л ь д е р Л.И., Э б б е р А.В. Газохроматографическое определение термодинамических функций растворения кетонов и простых эфиров. - Ж. прикл. химии, 1979, т. 52, № 7, с. I640-I64I.

3. H i l d e b r a n d J.H., P r a u s n i t z J.M., S c o t t R.L. Regular and related solutions. Princeton, N-Y, Van Nostrand-Reinhold, 1970. 228 p.

4. W e i m e r R.F., P r a u s n i t z J.M. Screen extraction solvent this way. - Hydrocarbon Process., 1965, v. 14, N 9, p. 237-242.

5. A m b r o s e D., E l l e n d e r J.H., S p r a k e C.H.S., T o w n s e n d R. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. 43. Vapor pressure of some ethers. - J. Chem. Thermodyn., 1976, v. 8, N 2, p. 165-178.

6. Keller R.A., Karger B.L., Snyder L.R. Use of solubility parameter in predicting chromatographic retention and eluotropic strength. - Gas Chromatogr. Proc. Int. Symp. (Europe), 1971, v. 8, N 125, p. 125-140.

7. Аарна А.Я., Мэлдер Л.И., Эббер А.В. Использование модифицированной теории регулярных растворов для описания растворов кетонов в неполярных растворителях. - Ж. прикл. химии, 1980, т. 53, № I, с. 156-158.

A. Ebber

Partition Coefficients and Activity  
Coefficients of Some Ethers

Summary

Partition coefficients of four ethers (ethyl, propyl, isopropyl ethers and tetrahydrofuran) between water and 24 organic solvents have been determined. Activity coefficients of these ethers in organic solvents have been obtained and it has been shown that the regular solutions theory is rather suitable for estimation of activity coefficients of ethers in nonpolar organic solvents.

УДК 532.785:547.565.2

И.В. Забеллевич, Л.И. Мельдер

### НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ. АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ

Для выделения индивидуальных соединений из смесей сланцевых алкилрезорцинов в качестве заключительной операции (или нескольких операций) наиболее перспективной является кристаллизация [1-7]. В принципе растворитель для кристаллизации должен обладать хорошей селективностью по отношению к выделяемому соединению и достаточной растворяющей способностью.

Обычно считают, что кристаллизация с наибольшей селективностью идет из углеводородов, но для повышения растворимости к последним целесообразно добавить полярные растворители (простые и сложные эфиры, кетоны и спирты), хорошо растворяющие резорцины [8-10]. Для выделения примесей водорастворимых резорцинов (напр., 5-метилрезорцина) приходится использовать воду или водо-органические растворители [10].

Цель настоящей работы - определение некоторых закономерностей статистики кристаллизации смесей алкилрезорцинов из смешанных органических и водо-органических растворителей.

Равновесие при кристаллизации. Принимаем в качестве стандартного состояния чистое вещество (гипотетическую переохлажденную жидкость). Допустим, что при данной температуре в смешанных кристаллах активность любого компонента пропорциональна его концентрации. Так как при равновесии химические потенциалы и активности в равновесных фазах (в маточном растворе и кристаллах) равны, для любого кристаллизующегося компонента  $i$  можем написать

$$\gamma_{is} x_{is} = c_{iT} x_{iT}, \quad (I)$$

где  $x$  - концентрация (мол. доли),

$\gamma$  - коэффициент активности,  
 $c$  - коэффициент, связывающий активность компонента в кристаллах с его концентрацией,  
 $s$  и  $t$  - индексы, относящиеся, соответственно, к жидкой и твердой фазе.

Обозначим концентрации кристаллизующихся компонентов в исходном растворе через  $x_0$ . Тогда из  $n$  уравнений вида (I) можно получить систему уравнений, связывающую исходные и равновесные концентрации компонентов (для простоты опущены индексы  $s$ )

$$f_i x_i = \frac{x_{i0} - (1 - \sum_{i=1}^n x_{i0})(1 - \sum_{i=1}^n x_i)^{-1} x_i}{\sum_{i=1}^n x_{i0} - (1 - \sum_{i=1}^n x_{i0})(1 - \sum_{i=1}^n x_i)^{-1} \sum_{i=1}^n x_i}, \quad (2)$$

где  $f_i \equiv x_{iT}/x_{iS}$  - коэффициент распределения компонента  $i$  между кристаллами и раствором,  
 $n$  - количество кристаллизующихся компонентов.

В принципе  $f_i$  должен зависеть как от состава растворителя и температуры равновесия, так и от концентрации всех кристаллизующихся соединений в равновесной жидкой фазе.

Концентрации компонентов в равновесных жидкой и твердой фазах ( $x_i$  и  $x_{iT}$ ) можно рассчитать по известным концентрациям в исходном растворе ( $x_{i0}$ ) путем решения системы уравнений (2), если известны функции  $f_i$  для каждого компонента. По равновесным концентрациям в жидкой фазе легко рассчитать выход кристаллов и их состав. Количество кристаллов, получаемое из одного моля исходного раствора, составляет

$$\left( \sum_{i=1}^n x_{i0} - \sum_{i=1}^n x_i \right) \left( 1 - \sum_{i=1}^n x_i \right)^{-1} \text{ моль,}$$

а мольная доля любого компонента  $i$  в кристаллах определяется правой половиной уравнений (2).

При относительно невысоких концентрациях поправочным коэффициентом

$$\left( 1 - \sum_{i=1}^n x_{i0} \right) \left( 1 - \sum_{i=1}^n x_i \right)^{-1}$$

можно пренебречь. В этом случае уравнения (2) упрощаются, и

$$f_i x_i \approx \frac{x_{i0} - x_i}{\sum_{i=1}^n x_{i0} - \sum_{i=1}^n x_i} \quad (3)$$

Нетрудно убедиться, что точно такая же система уравнений получается, если концентрации в жидкой фазе вместо общепринятых мольных долей выражать в молях на I моль растворителя. В этом случае, естественно,  $f_i$  теряет термодинамический смысл как соотношение коэффициентов активности в равновесных жидкой и твердой фазах.

Тем не менее, чисто математическое решение системы уравнений (3) возможно лишь в некоторых частных случаях, например, если  $f_i$  при данной температуре и составе растворителя являются постоянными величинами или линейными функциями от суммарной концентрации кристаллизующихся соединений в маточном растворе ( $\sum_{i=1}^n x_i$ ). В более сложных

случаях, имеющих место в практике, систему уравнений (3) можно решить только путем последовательного приближения на ЭВМ, задавая  $\sum_{i=1}^n x_i$  и проверяя правильность приближения по условию

$$\sum_{i=1}^n f_i x_i = 1 \quad (4)$$

Решение частного случая при  $f_i = \text{const}$ . Рассмотрим систему с двумя кристаллизующимися компонентами ( $i$  и  $j$ ). Допустим, что  $f_i$  и  $f_j$  являются постоянными величинами. Тогда систему уравнений (3) можно написать в виде

$$\begin{cases} f_i x_i = \frac{x_{i0} - x_i}{(x_{i0} + x_{j0}) - (x_i + x_j)} \\ f_j x_j = \frac{x_{j0} - x_j}{(x_{i0} + x_{j0}) - (x_i + x_j)} \end{cases} \quad (5)$$

Обозначив

$$\frac{f_j - f_i + f_i f_j (x_{i0} + x_{j0})}{2f_i(f_j - f_i)} = A_i, \quad (6)$$

$$\frac{f_i - f_j + f_i f_j (x_{i0} + x_{j0})}{2f_j(f_i - f_j)} = A_j \quad (7)$$

получим решение системы уравнений (5)

$$\begin{cases} x_i = A_i + \left[ A_i^2 - \frac{f_j x_{i0}}{f_i (f_j - f_i)} \right]^{0,5} \\ x_j = A_j - \left[ A_j^2 - \frac{f_i x_{j0}}{f_j (f_i - f_j)} \right]^{0,5} \end{cases} \quad (8)$$

Экспериментальная часть. В опытах по исследованию кристаллизации использовали различные образцы смесей алкилрезорцинов, обогащенные 2,5-диметилрезорцином (2,5-ДМР, 66-87 %). Концентрация примесей в исходном сырье варьировалась: 5-метилрезорцин (5-МР) – до 3 %, 2-этил-5-метилрезорцин (2-Э-5-МР) – от 0,8 до 5 %, 2-метил-5-этилрезорцин (2-М-5-ЭР) – от II до 2I %.

В качестве растворителей использовали насыщенные и ароматические углеводороды с добавкой до 40 объемн. % протоноакцепторных компонентов – диизопропилового эфира (ДИПЭ), бутилацетата (БА) или изопропилового спирта (ИПС), а также водо-спиртовые смеси.

Опыты проводили по методике, изложенной в [9, 10].

Равновесные жидкие и кристаллические фазы анализировали методом ГЖХ. Методика анализа описана в [9].

Выбор формы для  $f_i$ . Обработка полученных экспериментальных данных о кристаллизации смесей алкилрезорцинов показала, что при данных температуре и составе растворителя  $f_i$  может считаться постоянной только при очень грубом приближении. Поэтому значения  $f_i$  в таблице I должны рассматриваться лишь как ориентировочные величины для оценки относительной кристаллизуемости алкилрезорцинов при некоторой средней концентрации, использованной в опытах.

Так как  $f_i$  характеризует соотношение коэффициентов активности соединений в равновесных фазах, она должна зависеть от концентрации кристаллизующихся соединений в жидкой фазе. Действительно, с увеличением  $\sum_{i=1}^n x_i$  величины  $f_i$  для всех соединений закономерно уменьшаются. Для нахождения формы связи между  $f_i$  и равновесными концентрациями экспериментальные данные о кристаллизации смеси 5-МР, 2,5-ДМР, 2-Э-5-МР и 2-М-5-ЭР в смешанном растворителе (80 объемн. % бензола и 20 объемн. % диизопропилового эфира) обрабатывали, задавая различные простые эмпирические формы  $f_i$  (табл. 2). Логар-



рифмическая функция выбрана, исходя из того, что в некоторых теориях растворов зависимость  $\ln \gamma$  от концентрации описывается уравнением типа

$$\ln \gamma = A(1 - x)^2 \approx A(1 - 2x). \quad (9)$$

Т а б л и ц а I

Средние значения  $f_i$  для алкилрезорцинов в различных растворителях при 293 К

Растворитель	Комп. 2 растворителя, объемн. %	$\sum_{i=1}^n x_i \cdot 10^3$ мол. доли	$f_i$			
			5-МР	2,5-ДМР	2-ЭМР	2-МЭР
Толуол+БА	0	3,0	-	478	54,6	187
	5	7,4	-	176	24,6	81,2
	10	13,7	-	90,1	12,3	46,0
	15	23,6	-	51,6	8,2	29,0
	20	34,2	9,0	42,7	5,3	18,7
Толуол+ИПС	25	50,7	-	23,6	5,3	12,3
	10	38,0	8,8	33,6	3,6	16,8
Бензол+ДИПЭ	20	81,9	3,5	14,7	1,8	7,7
	0	3,5	187	470	48,0	153
	10	12,4	40,8	113,6	16,8	44,2
Гептан+БА	30	42,6	10,3	30,0	6,1	13,5
	20	18,1	22,0	69,8	16,1	41,5
	30	41,2	7,6	31,8	5,7	15,5
	40	90,9	3,6	14,3	1,5	7,6
Вода+ЭС	0	2,1	4,7	539	138,8	1111
	10	4,2	-	262	63,3	497
	20	7,3	-	162	37,1	176
Вода+ИПС	10	3,2	-	351	79,8	457
	20	6,0	-	188	52,1	213

В опытах, результаты которых отражены в таблице 2, значения  $x_i$  (мд · 10<sup>3</sup>) варьировались: 5-МР - от 0,21 до 1,53, 2,5-ДМР - от 14,0 до 30,0, 2-ЭМР - от 0,75 до 3,0, 2-МЭР - от 5,3 до 9,6, суммарная концентрация ( $\sum_{i=1}^n x_i$ ) - от 23,8 до 42,3.

Результаты расчетов показали, что  $f_i$  неявно зависит от концентрации данного соединения ( $x_i$ ), но хорошо коррели-

Согласие различных форм  $f_i$  с экспериментом

Форма уравнения	Соединение	$b_0$	1000 $b_i$				Кoeffици- ент корре- ляции $r$	Стандартное отклонение
			2	3	4	5		
I								
$f_i = b_0 + b_1 \sum_{i=1}^n x_i$	5-МР 2,5-ДМР 2-ЭМР 2-МЭР	28,9 84,3 13,7 35,3	-467 -1370 -153 -502				0,846 0,918 0,911 0,919	2,28 4,55 0,54 1,66
$f_i = b_0 + b_1 / \sum_{i=1}^n x_i$	5-МР 2,5-ДМР 2-ЭМР 2-МЭР	-1,96 -6,69 3,82 2,10	489 1444 153 525				0,878 0,961 0,904 0,954	2,04 3,19 0,56 1,27
$f_i = b_0 + b_1 \sum_{i=1}^n x_i + b_2 x_i$	5-МР 2,5-ДМР 2-ЭМР 2-МЭР	28,5 83,1 13,7 34,8	-479 -181 -156 -671	-878 -1663 50,0 881			0,852 0,983 0,912 0,940	2,44 2,31 0,58 1,57
$\ln f_i = b_0 + b_1 \sum_{i=1}^n x_i$	5-МР 2,5-ДМР 2-ЭМР 2-МЭР	3,73 4,75 2,74 3,78	-35,2 -33,8 -17,7 -26,1				0,814 0,948 0,918 0,939	2,14 3,94 0,54 1,52

Продолжение табл. 2

I	2	3	4	5	6	7
	5-МР	1,41	36,5	-	0,838	1,97
	2,5-ДМР	2,53	35,1	-	0,979	2,42
	2-ЭМР	1,60	17,6	-	0,907	0,57
	2-МЭР	2,06	27,0	-	0,964	1,11
	5-МР	3,70	-36,0	55,9	0,819	2,33
	2,5-ДМР	4,73	-9,54	-33,9	0,994	1,25
	2-ЭМР	2,73	-17,9	5,0	0,918	0,59
	2-МЭР	3,75	-34,2	41,9	0,957	1,46

$$\ln f_i = b_0 + b_1 / \sum_{i=1}^n x_i$$

$$\ln f_i = b_0 + b_1 \sum_{i=1}^n x_i + b_2 x_i$$

руется с суммарной концентрацией кристаллизующихся соединений  $(\sum_{i=1}^n x_i)$ . Введение  $x_i$  в качестве дополнительного параметра (наряду с  $\sum_{i=1}^n x_i$ ) улучшает корреляцию лишь в случае основного компонента (2,5-ДМР) и почти не изменяет стандартное отклонение  $f_i$  для примесей.

Таким образом, при постоянных температуре и составе растворителя  $f_i$  алкилрезорцинов в органических растворителях можно считать зависимой только от суммарной концентрации кристаллизующихся соединений. В случае соединений с близким строением такой вывод следует считать правомерным. Качественно он согласуется также с результатами априорного расчета коэффициентов активности алкилрезорцинов в различных растворителях методом УНИФАК. Однако ввиду невозможности широкого варьирования  $\sum_{i=1}^n x_i$  в опытах в одном растворителе, имеющийся экспериментальный материал не дает основания предпочитать какую-либо одну эмпирическую форму зависимости  $f_i$  от  $\sum_{i=1}^n x_i$  другой.

Одновременный анализ связи между  $f_i$  и  $\sum_{i=1}^n x_i$  во всех растворителях приводит к несколько неожиданному результату. Оказывается, что независимо от состава органического растворителя для любого соединения в широкой области варьирования  $f_i$  (около 1,5 порядков) она хорошо поддается описанию общей функцией вида

$$f_i = b_{0i} + b_{1i} / \sum_{i=1}^n x_i. \quad (10)$$

Аналогичная форма зависимости (с другими коэффициентами  $b$ ) явно проявляется также в случае водо-спиртовых растворителей, несмотря на ограниченное число экспериментальных точек.

Для всех кристаллизующихся соединений член  $b_{0i}$  в уравнении (10) относительно невелик (табл. 3) и в первом приближении им можно пренебречь, т.е. зависимость  $f_i$  от  $\sum_{i=1}^n x_i$  можно выразить в виде

$$f_i = b_i / \sum_{i=1}^n x_i. \quad (11)$$

Т а б л и ц а 3

Коэффициенты уравнения (I0) при кристаллизации  
алкилрезорцинов в органических растворителях  
при 293 К

Соединение	Число точек	Пределы варьирования $f_i$	$b_0$	$1000b_1$	Коэффициент корреляции (r)	Стандартное отклонение $f_i$
5-МР	21	3,5-187	-9,42±1,32	667±18	0,9930	4,7
2,5-ДМР	35	14 - 575	-8,42±3,54	1469±29	0,9937	16,1
2-Э5МР	35	1,8-70	2,15±0,95	156±8	0,9619	4,3
2-М5ЭР	35	7,5-200	3,25±1,47	540±12	0,9921	6,7

Т а б л и ц а 4

Коэффициенты уравнения (II) при кристаллизации  
алкилрезорцинов при 293 К

Растворители	Соединение	$1000 b_1$	Коэффициент корреляции (r)	Стандартное отклонение $f_i$
Органические	5-МР	461 ±51	0,9930	13,1
	2,5-ДМР	1361 ±34	0,9937	19,2
	2-Э5МР	183 ±5,1	0,9619	9,0
	2-М5ЭР	581 ±14	0,9921	7,8
Водо-спиртовые	5-МР	2,3 <sup>x</sup>	-	-
	2,5-ДМР	1128 ±6	0,9997	5,5
	2-Э5МР	279 ±22	0,9909	6,2
	2-М5ЭР	1843 ±60	0,9686	16,6

<sup>x</sup> Мало экспериментальных данных

Сравнение коэффициентов корреляции и стандартных отклонений  $f_i$  в таблицах 3 и 4 подтверждает правомерность использования уравнения (II).

Селективность разделения. Нетрудно убедиться, что соотношение значений  $f_i/f_j$  ( $i$  - примесь,  $j$  - основное вещество) равно коэффициенту кристаллизации  $D_{кр}$  (коэффициенту разделения) [II].

Этот показатель дает возможность оценить селективность разделения компонентов при кристаллизации. В принципе концентрацию, при которой  $D_{кр}$  имеет минимум, можно определить путем дифференцирования функции  $f_i/f_j$  по  $\sum_{i=1}^n x_i$ . Но если для всех соединений справедливо уравнение (II), то легко показать, что  $f_i/f_j$  должна быть постоянной во всей области концентраций. Это значит, что в широком наборе растворителей одного типа (смешанных органических или водо-спиртовых) коэффициент разделения алкилрезорцинов при кристаллизации можно считать независимым от состава растворителя (табл. 5).

Т а б л и ц а 5

Коэффициенты кристаллизации ( $D_{кр}$ ) алкилрезорцинов  
(основное вещество j-2,5-диметилрезорцин)

Соединение	Органические растворители	Водо-спиртовые растворители
5-МР	0,339	(0,002)
2-ЭМР	0,134	0,247
2-МЭР	0,427	1,634

Вследствие этого выбор компонентного состава растворителя в пределах этого набора должен зависеть, в первую очередь, от его растворяющей способности (естественно, с учетом доступности, ядовитости, огнеопасности и др. аналогичных показателей).

Данные табл. 5 показывают, что путем кристаллизации из органических растворителей в 2,5-диметилрезорцине можно уменьшить содержание всех примесей, в т.ч. и 5-метилрезорцина. В водо-спиртовых растворителях очень легко выделяется 5-метилрезорцин, но кристаллы обогащаются 2-метил-5-этилрезорцином.

#### В ы в о д ы

1. Показано, что термодинамическое равновесие между гомогенной кристаллической и жидкой фазами в поликомпонентной смеси описывается системой уравнений, решение которой на ЭЕМ дает возможность рассчитать составы равновесных фаз при кристаллизации.

2. Экспериментально определены коэффициенты распределения 5-метилрезорцина, 2,5-диметилрезорцина, 2-этил-5-ме-

тилрезорцина и 2-метил-5-этилрезорцина при кристаллизации их смеси из смешанных растворителей различного состава. Показано, что коэффициент распределения зависит от общей концентрации кристаллизующихся алкилрезорцинов в равновесном растворе. Определены константы уравнения, описывающего концентрационную зависимость коэффициентов распределения.

3. Найдено, что при постоянной температуре коэффициенты разделения алкилрезорцинов не зависят от состава смешанного органического или водо-спиртового растворителя.

#### Л и т е р а т у р а

1. А а р н а А.Я., Р я т с е п А.Я. О выделении производных резорцина из суммарных фенолов сланцевой подсмольной воды. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, серия А, 1964, № 215, с. 183-189.

2. Р я т с е п А.Я., Б у х т е е в а А.К. О выделении концентратов индивидуальных алкилзамещенных резорцина из суммарных фенолов сланцевой подсмольной воды. Тр. НИИ сланцев, 1967, вып. 16, с. 180-185.

3. Р я т с е п А.Я., Х а л л и к Э.К. О разделении сланцевых алкилрезорцинов кристаллизацией их растворов. - Тр. НИИ сланцев, 1969, вып. 18, с. 134-140.

4. А.с. 910577 (СССР). Способ выделения 5-метилрезорцина / А.Я. Рятсеп, Х.А. Райдма. Кл. С07С 39/08, С07С 37/84. Заявл. 07.12.79, опубли. 07.03.82, бюлл. № 9.

5. Р я т с е п А.Я., Р а й д м а Х.А., С а к с А.А. О выделении 5-метилрезорцина кристаллизацией смеси сланцевых алкилрезорцинов из дихлорэтана. - Тр. НИИ сланцев, 1976, вып. 21, с. 101-109.

6. А.с. 727613 (СССР). Способ выделения 5-метилрезорцина из водной смеси двухатомных фенолов / Л.И. Мельдер, Я.В. Арро, Х.Я. Тамвелиус. Кл. С07С 39/08, С07С 37/22. Заявл. 28.11.77, опубли. 15.04.80, бюлл. № 14.

7. А.с. 740739 (СССР). Способ выделения 5-метилрезорцина из смеси двухатомных фенолов / Л.И. Мельдер, Я.В. Арро, Х.Я. Тамвелиус. Кл. С07С 39/08, С07С 37/22. Заявл. 06.10.77, опубли. 15.06.80, бюлл. № 22.

8. А.с. 411069 (СССР). Способ выделения кристаллических алкилрезорцинов / Р.Э. Иоонас, А.Я. Рятсеп, А.К. Бухтеева, Т.А. Пурре. Кл. С07с 37/22, С07с 39/08, заявл. 17.03.72, опубл. 15.01.74, бюлл. № 2.

9. Забеллевич И.В. О кристаллизации смесей алкилрезорцинов. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1983, № 543, с. 59-64.

10. Забеллевич И.В., Тюрин В.П. О кристаллизации смесей алкилрезорцинов из смешанных растворителей. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1983, № 543, с. 65-72.

11. Девятых Г.Г., Еллиев Ю.Е. Введение в теорию глубокой очистки веществ. Наука, М., 1981, 320 с.

I. Zabellevitch, L. Mölder

Some Regularities of the Crystallization  
of Alkyl Resorcinols

Summary

An equation describing thermodynamic equilibrium between liquid and crystalline phases in the polycomponent system has been derived. Solving the set of equations gives the possibility of calculating the composition of equilibrium phases. Distribution coefficients ( $f$ ) of 5-methylresorcinol, 2,5-dimethylresorcinol, 2-methyl-5-ethylresorcinol and 2-ethyl-5-methylresorcinol between crystalline phase and different mixed organic and water-alcohol solvents have been determined. It is shown that the distribution coefficients depend only on total concentration of crystallizable compounds in equilibrium solution. Coefficients of an equation describing this dependence have been determined. It has been found that at a constant temperature crystallisation coefficients ( $D = f_i/f_j$  where "j" is 2,5-dimethylresorcinol) of alkylresorcinols may be considered independent of mixed organic or water-alcohol solvent composition.



СИНТЕЗ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ НЕКОТОРЫХ  
2,5-ДИАЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ

Изучение растворимости индивидуальных диалкилрезорцинов имеет значение в связи с выяснением возможности разделения смеси сланцевых водорастворимых фенолов путем экстракции или кристаллизации. Как известно, содержание 2,5-диалкилрезорцинов в двухатомной части этих фенолов около 25 %.

Настоящая работа является продолжением изучения растворимости резорцина [1] и его алкил- и диалкилпроизводных [2-3] в ароматических углеводородах. В ней приводятся данные о растворимости двух 2,5-диалкилрезорцинов - 2-этил-5-метилрезорцина (2-Э-5-МР) и 2-бутил-5-метилрезорцина (2-Б-5-МР).

Экспериментальная часть

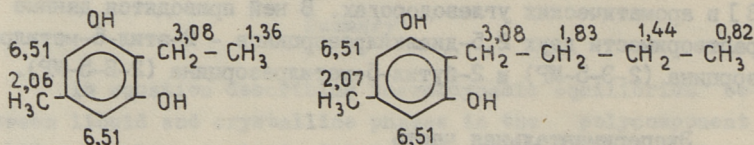
Синтез 2,5-диалкилрезорцинов. Первой стадией синтеза 2,5-диалкилрезорцинов являлось получение диметилового эфира 5-метилрезорцина. Для этого технический 5-метилрезорцин очищали вакуумной перегонкой и метилировали диметилсульфатом в щелочной среде. Диметиловый эфир 5-метилрезорцина экстрагировали эфиром, сушили над серноокислым магнием и перегоняли на ректификационной колонке с щеточным ротором. Полученный продукт содержал 99,8 % основного вещества.

2-Э-5-МР синтезировали методом гомогенного металлирования диметилового эфира 5-метилрезорцина фениллитием и алкилирования полученного продукта йодистым этилом [4]. Увеличение выхода продукта (55-60 %) достигали снижением максимальной температуры алкилирования до 105-108 °С (в качестве растворителя вместо ксилолов использовали толуол). Гидролиз диметилового эфира 2-Э-5-МР проводили при температуре 100 -

108 °С (в качестве растворителя вместо ксилолов использовали толуол). Гидролиз диметилового эфира 2-Э-5-МР проводили при температуре 100-105 °С в растворе HBr (d = 1,4) в уксусном ангидриде (1:3). После вакуумной перегонки продукт перекристаллизовывали из воды и бензола. Полученный 2-Э-5-МР содержал 98,8 % основного вещества.

2-Б-5-МР синтезировали методом гетерогенного металлирования диметилового эфира 5-метилрезорцина в октане и последующего алкилирования продукта металлирования бромистым бутилом. Полученный диметиловый эфир 2-Б-5-МР деметилировали смесью бромистоводородной кислоты и уксусного ангидрида аналогично синтезу 2-Э-5-МР. После вакуумной перегонки продукт перекристаллизовывали из бензола и толуола. Полученный 2-Б-5-МР содержал 98,6 % основного вещества.

2-Э-5-МР и 2-Б-5-МР были идентифицированы спектрами ЯМР<sup>1</sup>H на спектрометре Tesla BS-567 (100 МГц). В растворе дейтерированного пиридина получили следующие химические сдвиги δ, м.д. (от внутреннего стандарта ГМДС):



Расщепление и относительная интенсивность сигналов соответствовали данной структуре 2,5-диалкилрезорцинов.

Определение растворимости. Растворимость 2,5-диалкилрезорцинов определяли с применением газохроматографического метода (после предварительного концентрирования проб), подробно описанного в [1]. Температура хроматографирования - 220 °С.

Растворители очищали по известной методике [5], их чистоту проверяли хроматографически.

Растворимость 2,5-диалкилрезорцинов изучалась в бензоле, толуоле, ксилолах и этилбензоле при пяти температурах от 20 до 40 °С.

#### Обсуждение результатов

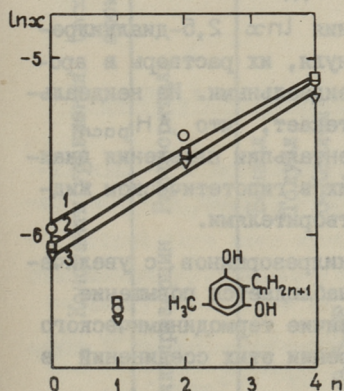
Данные о растворимости 2-Э-5-МР и 2-Б-5-МР представлены в таблице I. По сравнению с 5-метил- и 2,5-диметилрезор-

цином 2-э-5-МР растворяется в ароматических углеводородах значительно лучше (отношение растворимостей, соответственно, 1,7-2,2 и 2,3-2,9). Растворимость 2-Б-5-МР, в свою очередь, в 1,5-2 раза превышает растворимость 2-э-5-МР. Надо отметить, что с повышением температуры различия в растворимостях увеличиваются.

Т а б л и ц а I

Растворимость 2,5-диалкилрезорцинов в ароматических углеводородах (мольные доли  $\cdot 10^3$ )

Алкил-резорцин	Растворитель	Температура, °С				
		20	25	30	35	40
2-э-5-МР	Бензол	4,407	5,557	6,767	7,475	9,729
	Толуол	4,512	6,078	7,080	8,615	10,34
	о-Ксилол	4,186	5,300	6,661	8,339	10,13
	м-Ксилол	3,983	4,873	5,896	7,812	9,175
	п-Ксилол	3,696	4,515	5,952	7,545	9,337
	Этилбензол	3,899	4,565	5,756	6,855	8,725
2-Б-5-МР	Бензол	5,892	8,919	11,31	15,20	19,11
	Толуол	6,047	8,608	11,96	15,04	18,88
	о-Ксилол	6,640	9,129	12,13	15,64	20,37
	м-Ксилол	5,986	8,211	10,86	14,35	18,06
	п-Ксилол	6,010	8,104	10,59	13,66	18,04
	Этилбензол	5,398	6,991	9,344	12,81	16,52



Фиг. 1. Зависимость  $\ln x$  ( $x$  - мольная доля) от числа С-атомов в боковой цепи 2,5-диалкилрезорцинов. 1 - бензол, 2 - м-Ксилол, 3 - этилбензол.

На фиг. 1 показана растворимость 2,5-диалкилрезорцинов с различными углеводородными радикалами в положении 2. Зависимость растворимости от структуры при данной группе соединений в некоторой степени противоречива. С одной стороны, бесспорно соблюдается линейная зависимость  $\ln x$  от числа C-атомов в боковой цепи (коэффициент корреляции  $r > 0,98$ ) в ряду 5-метилрезорцин - 2-Э-5-МР - 2-Б-5-МР, с другой стороны, отклонение 2,5-диметилрезорцина от линейности тоже не может быть случайным. По всей вероятности, в отличие от других 2,5-диалкилрезорцинов, 2,5-диметилрезорцин имеет особую, более стабильную кристаллическую структуру. Это предположение подтверждается аномально высокой температурой плавления 2,5-диметилрезорцина (согласно [6] - 436 К) по сравнению с 2-Э-5-МР (согласно [7] - 404,2 К) и 2-Б-5-МР (385 К<sup>х</sup>). Как известно, более высокой температуре плавления, в общем, и должна соответствовать более низкая растворимость.

Во всех исследованных системах обнаружена линейная зависимость логарифма растворимости  $\ln x$  ( $x$  - мольная доля растворенного вещества в насыщенном растворе) от обратной температуры. Константы уравнения  $\ln x = a + bT^{-1}$  приводятся в таблице 2, откуда следует, что стандартное отклонение  $s$ , как правило, меньше 1 % от значения  $\ln x$ . Из температурной зависимости  $\ln x$ , используя известные термодинамические соотношения, легко найти энтропию ( $\Delta S_{\text{расм}}$ ) и энтальпию ( $\Delta H_{\text{расм}}$ ) растворения:

$$\ln x = \frac{\Delta S_{\text{расм}}}{R} - \frac{\Delta H_{\text{расм}}}{RT}$$

Так как при температуре плавления  $\ln x$  2,5-диалкилрезорцинов значительно отличается от нуля, их растворы в ароматических углеводородах являются неидеальными. Из неидеальности растворов, в свою очередь, вытекает, что  $\Delta H_{\text{расм}}$  (табл. 3) представляет собой сумму энтальпии плавления диалкилрезорцинов и энтальпии смешения их в гипотетическом жидком переохлажденном состоянии с растворителями.

В гомологическом ряду 2,5-диалкилрезорцинов с увеличением числа C-атомов в боковой цепи наблюдается повышение  $\Delta H_{\text{расм}}$ . Следует также отметить наличие термодинамического компенсационного эффекта при растворении этих соединений в

<sup>х</sup> Из данных определения энтальпии плавления.

Константы уравнения  $\ln x = a + bT^{-1}$  для насыщенных растворов 2,5-диалкилрезорцинов в ароматических углеводородах

Алкилрезорцин	Растворитель	a	b	Стандартное отклонение		Коэффициент корреляции
				S	S <sub>a</sub> S <sub>b</sub>	
2-Э-5-МР	Бензол	6,3594	-3449	0,0426	0,816 247,1	0,9924
	Толуол	7,7886	-3857	0,0360	0,689 209,1	0,9956
	o-Ксилол	8,4323	-4074	0,0072	0,139 42,2	0,9999
	m-Ксилол	7,8556	-3925	0,0309	0,592 178,8	0,9969
	p-Ксилол	9,1949	-4340	0,0215	0,412 124,1	0,9988
Этилбензол	7,0415	-3696	0,0299	0,573 172,8	0,9967	
2-Б-5-МР	Бензол	13,012	-5302	0,0496	0,951 288,7	0,9956
	Толуол	12,708	-5209	0,0459	0,879 266,7	0,9961
	o-Ксилол	12,412	-5102	0,0141	0,271 82,6	0,9996
	m-Ксилол	12,159	-5056	0,0209	0,401 122,3	0,9992
	p-Ксилол	11,919	-4990	0,0100	0,192 58,4	0,9998
Этилбензол	12,546	-5212	0,0220	0,422 126,9	0,9991	

ароматических углеводородах:  $\Delta H_{\text{раст}} = a + b\Delta S_{\text{раст}}$ . Для 2-Э-5-МР  $a = 11,9$ ,  $b = 0,32$ ,  $r = 0,997$ , для 2-Б-5-МР  $a = 13,0$ ,  $b = 0,29$ ,  $r = 0,974$ .

Т а б л и ц а 3

Энтальпии ( $\Delta H_{\text{раст}}$ ) и энтропии ( $\Delta S_{\text{раст}}$ ) растворения 2,5-диалкилрезорцинов в ароматических углеводородах

Алкил-резорцин	Растворитель	$\Delta H_{\text{раст}}$ , кДж/моль	$\Delta S_{\text{раст}}$ , Дж/(моль К)
2-Э-5-МР	Бензол	28,7 $\pm$ 2,1	53 $\pm$ 7
	Толуол	32,1 $\pm$ 1,7	65 $\pm$ 6
	о-Ксилол	33,9 $\pm$ 0,4	70 $\pm$ 1
	м-Ксилол	32,6 $\pm$ 1,5	65 $\pm$ 5
	п-Ксилол	36,1 $\pm$ 1,0	76 $\pm$ 3
	Этилбензол	30,7 $\pm$ 1,4	59 $\pm$ 5
2-Б-5-МР	Бензол	44,1 $\pm$ 2,4	108 $\pm$ 8
	Толуол	43,3 $\pm$ 2,2	106 $\pm$ 7
	о-Ксилол	42,4 $\pm$ 0,7	103 $\pm$ 2
	м-Ксилол	42,0 $\pm$ 1,0	101 $\pm$ 3
	п-Ксилол	41,5 $\pm$ 0,5	99 $\pm$ 2
	Этилбензол	43,3 $\pm$ 1,1	104 $\pm$ 4

Сравнение  $\Delta H_{\text{раст}}$  2,5-диалкилрезорцинов в ароматических углеводородах показывает, что четкой зависимости  $\Delta H_{\text{раст}}$  от растворителя нет, что представляется вполне естественным для растворителей со столь близкими свойствами.

#### В ы в о д ы

1. Синтезированы 2-этил-5-метилрезорцин и 2-бутил-5-метилрезорцин.
2. Изучена растворимость синтезированных 2,5-диалкилрезорцинов в шести ароматических углеводородах при температурах от 20 до 40 °С.
3. Найдены константы уравнения  $\ln x = a + bT^{-1}$ , связывающего растворимость с температурой.
4. Рассчитаны энтальпии и энтропии растворения и показана линейная зависимость  $\Delta H_{\text{раст}}$  от  $\Delta S_{\text{раст}}$ .

## Л и т е р а т у р а

1. Арро Я.В., Тамвелиус Х.Я. Определение растворимости двухатомных фенолов в ароматических растворителях с применением метода газохроматографического анализа. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1978, № 449, с. 21-27.

2. Тамвелиус Х.Я. Растворимость 5-метилрезорцина в ароматических углеводородах. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1981, № 509, с. 49-57.

3. Тамвелиус Х.Я. Растворимость некоторых алкилрезорцинов в ароматических углеводородах. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1983, № 543, с. 41-50.

4. Вийкна А.Х., Миккал М.Д., Эйнборн И.Р. Синтез алкил- и диалкилрезорцинов. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1983, № 543, с. 73-83.

5. Вайсбергер А., Проскауер Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М., ИИЛ, 1958, 519 с.

6. Handbook of Chemistry and Physics. 57-th ed. Cleveland, Ohio, 1977.

7. Кундель Х.А., Лилле Ю.Э., Кайдаш Н.Ю. Определения давления насыщенного пара алкилрезорцинов и их метиловых эфиров. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1975, № 390, с. 107-115.

M. Mikkal, I. Einborn,  
A. Suurpere, H. Tamvelius

### Synthesis and Solubility of Some 2,5-Dialkylresorcinols

#### Summary

2-Ethyl-5-methylresorcinol and 2-butyl-5-methylresorcinol have been synthesized and their solubilities in aromatic hydrocarbons (benzene, toluene, xylenes, ethylbenzene) determined at 20-40 °C. The solution enthalpies and entropies ( $\Delta H_d$  and  $\Delta S_d$ ) have been calculated from the solubility curves. A linear correlation between  $\Delta H_d$  and  $\Delta S_d$  has been obtained.





О.Ф. Метлицкая, Э.И. Кирьянен

ВЗАИМОСВЯЗЬ ПРЕДЕЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ,  
РАССЧИТАННЫХ МЕТОДОМ UNIFAC, СО СВОЙСТВАМИ  
ЧИСТЫХ РАСТВОРЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Одним из авторов настоящей работы ранее экспериментально определены предельные коэффициенты активности широкого набора органических соединений различных классов (алканов, их галоген- и нитропроизводных, алкенов, циклоалканов, ароматических углеводородов, спиртов, кетонов, простых и сложных эфиров) в кислородсодержащих растворителях, моделирующих характерные полярные составляющие сланцевой смолы (фенолы, простые эфиры, кетоны) [1-3].

Однако в большинстве случаев экспериментальные данные о термодинамическом состоянии сложных технологических систем либо отсутствуют, либо получение их трудоемко. Поэтому для расчета термодинамических характеристик фазового равновесия нередко необходимо использовать различные приближенные модели растворов.

Одним из наиболее прогрессивных методов прогнозирования термодинамического поведения растворов неэлектролитов в настоящее время можно считать метод UNIFAC, основанный на групповой модели раствора [4]. По этому методу молекулы органических соединений рассматриваются как агрегаты атомных групп, каждая из которых вносит определенный вклад в избыточную энергию Гиббса, представляющую собой сумму вкладов всех атомных групп, составляющих раствор молекул.

С целью проверки применимости метода UNIFAC для прогнозирования свойств растворов характерных полярных составляющих сланцевой смолы авторами рассчитаны предельные

коэффициенты активности ( $\gamma_{UN}^{\infty*}$ ) тех же органических соединений в одноатомных фенолах и бутилфениловом эфире, для которых имеются экспериментально ранее определенные предельные коэффициенты активности ( $\gamma_{\text{экс}}^{\infty}$ ). Расчеты проводились с использованием параметров атомных групп, взятых из [4].

Сравнение  $\gamma_{UN}^{\infty}$  (табл. I) со значениями  $\gamma_{\text{экс}}^{\infty}$  для отдельных систем показало неравномерное расхождение экспериментальных и расчетных величин. Относительно хорошая согласованность результатов наблюдалась для растворов соединений в алкоксипроизводных фенола (в гваяколе и 2,6-диметоксифеноле). Как правило, у ненасыщенных углеводородов, нитро- и галогенпроизводных углеводородов (за исключением  $\text{CCl}_4$ , обладающего симметричной молекулой), а также кетонов величина  $\gamma_{UN}^{\infty}$  в фенолах значительно ниже, чем значения  $\gamma_{\text{экс}}^{\infty}$ .

Взаимосвязь коэффициентов активности, рассчитанных методом UNIFAC и определенных экспериментальным путем, будет обсуждена в специальной статье.

Тем не менее, сильное, но неравномерное расхождение величин  $\gamma_{UN}^{\infty}$  и  $\gamma_{\text{экс}}^{\infty}$  требует дополнительной проверки достоверности обоих методов получения  $\gamma^{\infty}$ . Одним из возможных способов такой проверки является коррелирование полученных значений  $\gamma^{\infty}$  с какими-нибудь (пусть даже чисто эмпирическими) величинами, взаимосвязь которых с термодинамическими функциями (в данном случае с парциальной избыточной энергией Гиббса) заранее твердо установлена.

Ранее неоднократно (напр. [5, 6]) показывалась возможность коррелирования свойств растворов (в частности, констант скорости и равновесия химических реакций) с физико-химическими характеристиками чистых составляющих системы. В работе [7] автором также было показано существование явной взаимосвязи экспериментальных коэффициентов активности органических соединений в одно- и двухатомных фенолах и в их эфирах со свойствами чистых растворенных соединений. Для на-

Х С целью максимального приближения экспериментальных и расчетных условий вычисления  $\gamma_{UN}^{\infty}$  проводились при концентрации растворенного вещества, равной  $2 \cdot 10^{-4}$  мол. долей, что приблизительно соответствует концентрации в газохроматографической колонке при экспериментальном определении  $\gamma^{\infty}$ . Естественно, что такая концентрация без особой погрешности может трактоваться как бесконечное разбавление.

Расчитанные методом UNIFAC предельные коэффициенты активности органических соединений при 298,15 К

Растворенное соединение	UNIFAC предельные коэффициенты активности органических соединений при 298,15 К									
	2-Про-пил-фенол	2,4-Ди-изопро-пил-фенол	Тимол	2-Изо-бутил-фенол	4-Бу-тил-фенол	2,4-Ди-трет-бутил-фенол	4-Амил-фенол	Гвая-кол	2,6-Ди-меток-сифенол	Бутил-фениловый эфир
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	II
Пентан	1,892	1,359	1,633	1,681	1,682	1,110	1,516	6,387	9,052	1,481
Гексан	2,161	1,555	1,860	1,922	1,924	1,269	1,735	8,569	13,33	1,657
Гептан	2,418	1,742	2,075	2,153	2,155	1,421	1,946	11,26	19,23	1,816
Октан	2,663	1,920	2,278	2,373	2,376	1,566	2,148	14,56	27,30	1,959
2-Пентен	0,940	0,696	0,848	0,828	0,844	0,541	0,767	5,327	9,159	1,625
I-Гексен	0,594	0,451	0,549	0,525	0,539	0,353	0,494	3,432	5,871	1,412
I-Гептен	0,668	0,508	0,615	0,591	0,607	0,398	0,557	4,533	8,510	1,556
Циклогексан	1,713	1,260	1,489	1,538	1,541	1,071	1,401	5,593	8,046	1,377
Бензол	1,439	1,212	1,277	1,391	1,339	1,145	1,253	2,092	2,107	0,831
Толуол	1,574	1,331	1,447	1,483	1,460	1,209	1,364	2,872	3,391	0,907
Этилбензол	1,728	1,453	1,564	1,640	1,605	1,331	1,500	3,742	4,818	0,989
Хлороформ	0,093	0,094	0,107	0,088	0,091	0,073	0,089	0,245	0,248	0,447
Тетрахлорметан	1,516	1,176	1,294	1,421	1,366	1,055	1,247	3,283	3,712	0,865
Дихлоретан	0,125	0,134	0,142	0,122	0,126	0,109	0,125	1,005	2,748	1,572
Нитрометан	0,638	0,935	0,923	0,663	0,692	0,775	0,737	0,738	0,719	2,497
Метанол	1,147	1,284	1,265	1,172	1,187	1,176	1,212	1,182	1,031	5,888

Продолжение табл. I

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	II
Этанол	0,285	0,403	0,326	0,324	0,322	0,458	0,358	0,377	0,483	5,603
2-Пропанол	0,288	0,366	0,314	0,315	0,314	0,395	0,337	0,486	0,670	3,357
Этиловый эфир	0,622	0,573	0,665	0,608	0,620	0,457	0,583	1,749	2,312	0,966
Дипропиловый эфир	0,811	0,703	0,810	0,746	0,761	0,560	0,717	2,955	4,708	1,135
Диизопропиловый эфир	1,174	0,944	1,104	1,065	1,079	0,758	0,998	4,544	7,272	1,286
Ацетон	0,422	0,444	0,440	0,422	0,416	0,427	0,411	0,891	1,031	1,282
2-Бутанон	0,407	0,428	0,423	0,407	0,402	0,412	0,397	1,009	1,281	1,210
Этилцетат	0,154	0,228	0,142	0,207	0,178	0,306	0,199	0,137	0,137	0,946
Вода	2,810	3,203	3,092	2,875	2,934	3,112	3,050	1,488	1,086	8,557

хождения корреляции использовали известное линейное полипараметрическое уравнение

$$\ln \gamma^{\infty} = A_0 + \sum_{i=1}^n A_i x_i \quad (1)$$

в которое согласно [5] в качестве коррелирующих параметров ( $x_i$ ) введены поляризуемость  $P$  ( $P \equiv (n^2-1)/(n^2+2)$ ), где  $n$  - показатель преломления, полярность  $\gamma$  ( $\gamma \equiv (\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ ), где  $\epsilon$  - диэлектрическая проницаемость), нуклеофильность  $B$  и электрофильность  $E$ .

Было показано, что для растворов органических соединений различных классов в фенолах, эфирах и кетонах существует удовлетворительная корреляция между  $\ln \gamma_{\text{экс}}^{\infty}$  (т.е. парциальной избыточной энергией Гиббса) и свойствами чистых растворенных соединений. При этом выяснилось, что исключение из набора коррелируемых значений  $\ln \gamma^{\infty}$  данных о некоторых растворенных веществах (в частности, о спиртах, галогенпроизводных углеводородов и алкенах) значительно улучшает корреляцию. В настоящей работе сделана попытка коррелирования расчетных значений  $\ln \gamma_{\text{ун}}^{\infty}$  (табл. I) с теми же характеристиками растворенных соединений в виде

$$\ln \gamma_{\text{ун}}^{\infty} = A_0 + A_1 P + A_2 \gamma + A_3 B + A_4 E \quad (2)$$

Необходимые данные о свойствах растворенных веществ взяли, в основном, из [5]. Ввиду отсутствия данных для некоторых соединений (алкенов и хлорпроизводных углеводородов), требуемые для расчета величины принимались условно равными соответствующим величинам для ближайших гомологов.

Полученные в результате расчета коэффициенты корреляции ( $r$ ) и стандартные отклонения ( $s$ ) величин  $\ln \gamma_{\text{ун}}^{\infty}$  представлены в таблице 2. Из них вытекает, что такую корреляцию нельзя считать удовлетворительной. Только для растворов метоксипроизводных фенола и бутилфенилового эфира  $r$  превышает 0,75.

Таким образом, не ставя под сомнение сам принцип аддитивности вкладов атомных групп в избыточную энергию Гиббса как основу метода UNIFAC и/или принцип линейности свободных энергий как основу полипараметрического уравнения Коппеля-Пальма (I), мы все же можем заключить, что параметры взаимодействия UNIFAC и свойства чистых соедине-

ний, входящие в уравнение (1), плохо согласуются между собой. Наибольшие расхождения наблюдаются для растворов алкенов, галоген- и нитропроизводных углеводов, характеризующихся ненадежными значениями  $B$  и  $E$ , а также для растворов спиртов и этилацетата, для которых  $\gamma_{un}^{\infty}$  и  $\gamma_{экс}^{\infty}$  находятся в плохом согласии. Видимо, параметры взаимодействия UNIFAC для характерных атомных групп в молекулах этих соединений ("ССОН" и "СООС") с группой "АСОН" в молекуле фенола также необходимо считать ненадежными.

Т а б л и ц а 2

Коэффициент корреляции  $r$  и стандартное отклонение  $s$  уравнения (2)

Растворитель	$r$	$s$
2-Пропилфенол	0,616	0,839
2,4-Диизопропилфенол	0,521	0,806
Тимол	0,535	0,839
2-Изобутилфенол	0,604	0,806
4-Бутилфенол	0,592	0,817
2,4-Ди-трет-бутилфенол	0,535	0,773
4-Амилфенол	0,572	0,801
Гваякол	0,819	0,752
2,6-Диметоксифенол	0,835	0,817
Бутилфениловый эфир	0,749	0,486

Действительно, исключение (аналогично [7]) данных о растворах указанных классов соединений приводит к значительному улучшению корреляции:  $r$  для растворов в одноатомных фенолах увеличивается до 0,97-0,98, в алкоксипроизводных одноатомных фенолов - до 0,93-0,94, в бутилфениловом эфире до 0,98 (табл. 3).

Поэтому взаимосвязь между  $\ln \gamma_{un}^{\infty}$  и свойствами чистых растворенных соединений для относительно ограниченного набора соединений (насыщенные и ароматические углеводороды, простые эфиры, кетоны, вода) в фенолах можно считать установленной. Авторы считают, что отсутствие такой взаимосвязи для широкого круга систем свидетельствует лишь о необходимости уточнить параметры для атомных групп и молекул, входящие в расчеты.

Коэффициенты регрессии  $A_i$ , коэффициент корреляции  $r$  и стандартное отклонение  $\ln \gamma_{UN}$  при исключении данных об алкенах, нитро- и хлорпроизводных углеводородах и спиртах

Растворитель	Растворенное соединение по табл. I:2,3,8-II,13,19-23,25						
	$A_0$	$-A_1$	$-A_2$	$-A_3 \cdot 10^4$	$A_4 \cdot 10$	$r$	$S$
2-Пролилфенол	2,664	2,652	6,714	0,641	1,015	0,974	0,176
2,4-Диизопропилфенол	1,710	1,208	5,246	1,234	1,052	0,974	0,159
Тимол	2,393	2,554	6,217	-1,757	1,046	0,974	0,163
2-Изобутилфенол	2,248	1,831	6,163	1,968	1,025	0,974	0,171
4-Бутилфенол	2,400	2,324	6,349	0,621	1,043	0,974	0,171
2,4-Ди-трет-бутилфенол	0,911	-0,479	4,191	6,395	1,047	0,976	0,157
4-Амилфенол	2,167	2,051	6,010	0,798	1,067	0,975	0,167
Гваякол	6,804	12,73	8,758	0,043	0,229	0,941	0,319
2,6-Диметоксифенол	8,428	16,74	10,01	-3,652	-0,026	0,932	0,412
Бутилфениловый эфир	3,206	10,64	1,146	10,78	0,854	0,981	0,145

Приведенные в таблице 3 коэффициенты регрессии  $A_i$  могут быть использованы для грубого прогнозирования  $\gamma_\infty$  при отсутствии экспериментальных данных или возможности теоретически более обоснованного расчета.

### Л и т е р а т у р а

1. М е л ь д е р Л.И., М е т л и ц к а я О.Ф. Определение коэффициентов активности органических растворителей в одноатомных фенолах. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1983, № 543, с. 3-11.

2. М е т л и ц к а я О.Ф. Избыточные термодинамические функции смешения некоторых органических соединений с фенолами. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1983, № 543, с. 13-18.

3. М е т л и ц к а я О.Ф., Я к и м о в а Е.Е. Парциальные избыточные функции органических соединений в бутилфенолах. - Изв. вузов, 1984, т. 27, вып. 6, с. 738-739.

4. R a s m u s s e n P., M i c h e l s o n M. L. F r e d e n s l u n d A., P r a u s n i t z J. M. Computerised design of multicomponent distillation columns using the UNIFAC group-contribution method for calculation of activity coefficients. World Congress of Chemical Engineering, Amsterdam, Holland, 1976.

5. К о р р е л I. A., P a l m V. A. The influence of the solvent on organic reactivity. - In: Advances in Linear Free Energy Relationships. London & N.-Y., 1972, p. 203-280.

6. М а к и т р а Р.Г., М е л ь д е р Л.И. П и р и г Я.Н., Э б б е р А.В. Корреляция предельных коэффициентов активности сложных эфиров и кетонов с характеристиками растворителей. - УХЖ, 1983, т. 49, № 4, с. 367-372.

7. М е л ь д е р Л.И., М е т л и ц к а я О.Ф. Корреляция предельных коэффициентов активности неэлектролитов с их свойствами. - Изв. АН ЭССР, Химия, 1985.



O. Metlitskaya, E. Kirjanen

Correlation between the Properties of Pure  
Dissolved Compounds and the Infinite Dilution  
Activity Coefficients Calculated by Means of  
UNIFAC

Summary

Infinite dilution activity coefficients of a large number of organic solutes in oxygen-containing solvents have been calculated by means of UNIFAC. The compounds studied were chosen as references to typical shale-oil constituents. An irregular discrepancy between the calculated and the earlier experimental values of the coefficients ( $\gamma_{UN}^{\infty}$ ,  $\gamma_{exp}^{\infty}$ ) is observed. Possibilities of correlation the  $\gamma_{UN}^{\infty}$  and  $\gamma_{exp}^{\infty}$  with various properties of the pure dissolved compounds (polarity, polarizability, nucleophilicity and electrophilicity) are discussed.



ИЗБЫТОЧНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СМЕШЕНИЯ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С БУТИЛФЕНИЛОВЫМ ЭФИРОМ,  
МЕТИЛСАЛИЦИЛАТОМ И БЕНЗОФЕНОНОМ

Цель настоящей работы - определение по результатам газохроматографических измерений избыточных парциальных функций смешения ( $\bar{G}^E$ ,  $\bar{H}^E$ ,  $\bar{S}^E$ ) органических соединений различных классов с представителями простых и сложных эфиров и кетонов, содержащих в молекуле ароматическое ядро.

Выбор объектов исследования обусловлен необходимостью расширения банка экспериментальных данных о термодинамических свойствах двухкомпонентных систем, включающих характерные составляющие сланцевой смолы, в частности, нейтральных кислородных соединений (НКС). Состав НКС до сих пор изучен не полностью, однако в высших фракциях смолы известно присутствие кетонов и простых эфиров с ароматическим кольцом. Поэтому в качестве представителей простых эфиров и кетонов были выбраны бутилфениловый эфир и бензофенон. Хотя считается, что роль сложноэфирной группировки в составе НКС ничтожна, в работе были также исследованы растворы сложного эфира (метилсалицилата), как возможного модельного компонента НКС.

Экспериментальная часть работы и обработка полученных результатов проводились аналогично методике, описанной ранее в [1, 2, 3]. Измерения удельных удерживаемых объемов ( $V_g$ ) органических соединений в бутилфениловом эфире, метилсалицилате и бензофеноне были проведены в интервале температур 301-335 К. Использовались колонки 50x0,4 см, содержащие около 3 г твердого носителя (INERTON AW-DMCS) и около 0,9 г неподвижной жидкой фазы.

Анализ экспериментальных значений  $V_g$  показывает, что для всех органических соединений в эфирах и кетоне зависимость

$\ln V_g$  от обратной температуры хорошо описывается уравнением прямой:

$$\ln V_g = a + b/T. \quad (I)$$

Коэффициенты  $a, b$  и коэффициент корреляции  $r$  уравнения (I) приведены в таблице I.

На основе экспериментально полученных значений  $V_g$  вычислены предельные коэффициенты активности ( $\gamma^\infty$ ) растворенных органических соединений. Необходимые для расчета  $\gamma^\infty$  данные о давлении насыщенных паров растворенных веществ рассчитаны по уравнению Антуана, коэффициенты которого взяты из [4, 5]. Значения  $\gamma^\infty$  при 298 K найдены путем линейной экстраполяции функциональной зависимости  $\ln \gamma^\infty = f(1/T)$ .

Избыточная парциальная энтальпия смешения ( $\bar{H}^E$ ) рассчитывалась по температурной зависимости  $\ln \gamma^\infty$ , как производная  $\ln \gamma^\infty$  по температуре. Вычисленные избыточные термодинамические функции приведены в таблицах 2 и 3.

Из представленных данных следует, что растворы углеводородов в эфирах и кетоне проявляют положительную неидеальность ( $\bar{G}^E > 0$ ), которая при переходе от кетона к простому эфиру уменьшается в ряду: бензофенон > метилсалицилат > бутилфениловый эфир. Для растворов спиртов также характерна положительная неидеальность, причем по величине  $\gamma^\infty$  растворители располагаются в обратной последовательности, т.е. наибольшее значение  $\gamma^\infty$  наблюдается для растворов в бутилфениловом эфире. Как и следует ожидать, отрицательную неидеальность ( $\bar{G}^E < 0$ ) проявляют растворы дихлорэтана и хлороформа, имеющего протонодонорные свойства. Для растворов этих соединений в эфирах  $\bar{H}^E$  и  $\bar{S}^E$  также отрицательны. Растворы протоноакцепторных соединений в эфирах и кетоне проявляют положительную неидеальность, увеличивающуюся в ряду растворителей: бутилфениловый эфир < метилсалицилат < бензофенон. Следует отметить, что для растворов простых и сложных эфиров и кетонов в бутилфениловом эфире вклад энтропии в  $\bar{G}^E$  имеет противоположный знак ( $\bar{S}^E < 0, \bar{H}^E < 0$ ), для растворов в метилсалицилате часть значений  $\bar{H}^E$  и  $\bar{S}^E$  уже больше 0, а для растворов в бензофеноне все значения  $\bar{H}^E$  и  $\bar{S}^E$  положительны.

При сопоставлении полученных значений  $\bar{H}^E$  и  $\bar{S}^E$  можно заметить, что между ними существует линейная взаимосвязь:

$$\bar{H}^E = c_0 + c_1 \cdot \bar{S}^E. \quad (2)$$

Коэффициенты а, b, г уравнения (I) и удельные удерживаемые объемы  $V_g$  (см<sup>3</sup>/г) для простого эфира, сложного эфира и кетона при 298 К

Растворенное соединение	Бутилфениловый эфир			Метилсалицилат			Бензофенон					
	$-a \cdot 10^3$	b	г	$V_g$	$-a \cdot 10^3$	b	г	$V_g$	$-a \cdot 10^3$	b	г	$V_g$
Гексан	5095	3202	0,983	395,5	4424	2828	0,973	157,8	3361	2387	0,990	104,0
Гептан	5527	3777	0,997	1262	15813	6630	0,938	616,6	3380	2661	0,993	255,7
Октан	7503	4730	0,997	4277	5996	3964	0,987	1481	5270	3578	0,995	838,3
Циклогексан	5113	3515	0,964	792,9	10498	4896	0,971	373,7	3193	2598	0,992	250,0
Бензол	4018	3351	0,965	1368	5307	3834	0,976	1908	4506	3363	0,999	873,9
Толуол	6500	4460	0,994	4721	5820	4134	0,988	3123	5997	4162	0,999	2868
Хлороформ	6204	3903	0,968	980,5	11509	5461	0,975	903,1	5261	3564	0,996	806,3
Тетрахлорметан	4522	3412	0,970	1014	4942	3411	0,983	665,1	4497	3223	0,996	552,1
Дихлорэтан	6606	4183	0,964	1679	5763	3889	0,988	1452	5166	3704	0,993	1416
Нитрометан	7481	4315	0,967	1087	6397	4113	0,986	1630	5420	3799	0,996	1511
Метанол	10902	4636	0,943	104,4	5993	3267	0,978	143,1	3597	2544	0,939	139,0
Этанол	12141	5263	0,948	247,4	5586	3329	0,941	265,3	6100	3532	0,996	313,3
2-Пропанол	9733	4663	0,977	367,6	6762	3797	0,981	392,2	5924	3548	0,996	393,7
Этиловый эфир	7837	3944	0,954	219,6	5062	2970	0,982	134,2	2161	1961	0,951	82,72
Диизопропиловый эфир	7792	4243	0,981	625,6	5437	3347	0,970	326,2	3567	2615	0,983	181,7
Ацетон	8342	4251	0,929	370,6	5655	3444	0,980	363,5	4348	2980	0,993	283,4
Метилэтилкетон	8326	4577	0,984	1126	7997	4471	0,988	1096	4817	3423	0,963	782,4
Этилацетат	8078	4494	0,985	1092	6938	4145	0,967	1058	5451	3566	0,998	670,6

Избыточные термодинамические функции смещения органических соединений с эфирами при 298 К

Растворенное соединение	Бутилфениловый эфир			Метилсалицилат			
	$\chi^\infty$	$\frac{E_{KDJ}}{G, \text{ моль}}$	$\frac{H_{KDJ}}{H, \text{ моль}}$	$\chi^\infty$	$\frac{E_{KDJ}}{G, \text{ моль}}$	$\frac{H_{KDJ}}{H, \text{ моль}}$	$\frac{S_{KDJ}}{S, \text{ моль} \cdot K}$
Гексан	2,07	1,81	1,73	5,09	4,04	5,37	4,46
Гептан	2,13	1,88	2,06	5,97	4,43	8,57	13,89
Октан	2,06	1,81	-0,694	5,86	4,38	5,33	3,19
Циклогексан	1,61	1,17	1,19	3,33	2,98	-10,60	-45,56
Бензол	0,952	-0,119	3,31	1,29	0,638	0,858	0,740
Толуол	0,915	-0,223	-2,08	1,34	0,733	0,593	0,470
Хлороформ	0,655	-1,07	-3,31	0,655	-1,05	-27,24	-87,84
Тетрахлорметан	1,04	0,107	-1,65	1,65	1,24	1,46	0,745
Дихлоретан	0,879	-0,322	-3,36	1,00	0	-1,20	-4,03
Нитрометан	3,09	2,80	-0,669	2,00	1,716	0,982	-2,46
Метанол	9,32	5,53	-2,94	6,70	4,71	8,21	11,73
Этанол	8,12	5,21	-5,92	7,76	5,08	11,94	23,0
2-Пропанол	7,79	5,08	2,82	7,21	4,90	9,97	17,03
Этиловый эфир	1,06	0,149	-6,90	1,71	1,33	1,02	-1,06
Диизопропиловый эфир	1,21	0,471	-7,11	2,28	2,04	0,183	6,23
Ацетон	1,51	1,02	-6,48	1,48	0,970	0,284	-2,30
Метилэтилкетон	1,09	0,223	-8,54	1,10	0,243	-7,37	-25,53
Этилацетат	1,18	0,421	-4,75	2,08	1,81	-18,47	-55,89

Т а б л и ц а 3  
Избыточные термодинамические функции смешения  
органических соединений с бензофеноном при 298 К

Растворенное соединение	$\gamma^\infty$	$\bar{G}^E, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\bar{H}^E, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\bar{S}^E, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
Гексан	6,31	4,57	8,31	12,55
Гептан	8,42	5,28	10,29	16,81
Октан	8,34	5,26	7,37	7,09
Циклогексан	4,07	3,48	7,75	14,34
Бензол	1,20	0,44	2,16	5,76
Толуол	1,20	0,46	0,79	1,11
Хлороформ	0,64	-1,12	1,88	-2,56
Тетрахлорметан	1,66	1,25	2,81	5,22
Дихлорэтан	0,84	-0,45	0,44	0,02
Нитрометан	1,80	1,45	2,84	4,67
Метанол	5,66	4,30	13,65	31,39
Этанол	5,34	4,15	19,37	17,49
2-Пропанол	5,97	4,43	11,90	25,06
Этиловый эфир	2,28	2,04	8,84	22,79
Диизопропиловый эфир	3,35	2,99	5,51	8,43
Ацетон	1,59	1,14	3,18	6,82
Метилэтилкетон	1,26	0,58	0,59	0,06
Этилацетат	1,55	1,08	2,03	3,19

Т а б л и ц а 4  
Коэффициенты  $c_0, c_1$  и  $r$  уравнения (2)

Растворитель	$c_0$	$c_1$	$r$
Бутилфениловый эфир	0,775	246,5	0,860
Метилсалицилат	2,484	350,1	0,988
Бензофенон	1,365	417,0	0,951

Коэффициенты  $c_0, c_1$  и коэффициент корреляции  $r$  уравнения (2) приведены в таблице 4.

Линейная взаимосвязь величин  $\bar{H}^E$  и  $\bar{S}^E$  является дополнительным доказательством consistency полученных данных и показывает возможность использования для описания подобных систем эмпирических связей.

## В ы в о д ы

1. Измерены удельные удерживаемые объемы 18 органических соединений в бутилфениловом эфире, метилсалицилате и бензофеноне при различных температурах.

2. На основе данных газохроматографических измерений рассчитаны избыточные термодинамические функции смешения ( $\bar{G}^E$ ,  $\bar{H}^E$ ,  $\bar{S}^E$ ) растворов.

3. Найдена линейная зависимость величин  $\bar{H}^E$  и  $\bar{S}^E$  для всех исследованных систем.

## Л и т е р а т у р а

1. М е л ь д е р Л.И., М е т л и ц к а я О.Ф. Определение коэффициентов активности органических растворителей в одноатомных фенолах. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1983, № 543, с. 3-II.

2. М е т л и ц к а я О.Ф. Избыточные термодинамические функции смешения некоторых органических соединений с фенолами. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1983, № 543, с. 13-18.

3. М е т л и ц к а я О.Ф., Я к и м о в а Е.Е. Парциальные избыточные функции органических соединений в бутилфенолах. - Изв. вузов, 1984, т. 27, вып. 6, с. 738-739.

4. S t u l l D.R. Vapor pressure of organic compounds. - Ind. Eng. Chem., 1947, 39, N 4, p. 517-540.

5. В а й с б е р г е р А., П р о с к а у э р Э., Р и д д и к Дж., Т у п с Э. Органические растворители. М., ИЛ, 1968. 518 с.



Excess Thermodynamic Functions of Mixing  
Organic Compounds with Butylphenyl Ether,  
Methylsalicylate and Benzophenone

Summary

Excess enthalpies, entropies and Gibbs free energies of mixing of 18 organic compounds (alkanes, alkenes, aromatic hydrocarbons, alcohols, ethers, esters, ketones) with butylphenyl ether, methylsalicylate and benzophenone at infinite dilution have been determined using gas-liquid chromatography.



ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ  
ПРИ ЭКСТРАКЦИИ ИХ ИЗ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЬНОЙ ВОДЫ  
СМЕШАННЫМ ЭКСТРАГЕНТОМ (Сообщение I)

При переработке Прибалтийских горючих сланцев часть фенолов, образующихся при термическом разложении керогена, переходит в водный конденсат (над- и подсмольную воду) и составляет т.н. сланцевые водорастворимые фенолы. В зависимости от условий конденсации концентрация фенолов в смольных водах колеблется около  $10 \text{ кг/м}^3$ . Фенолы на 90–95 % состоят из алкилпроизводных резорцина и 5–10 % из алкилпроизводных оксибензола. Для двухатомной части характерно содержание 5-алкил-(около 40 %), 2,5-диалкил-(около 25 %) и 4,5-диалкилрезорцинов (около 20 %). Основными компонентами являются 5-метил-, 5-этил-, 2,5-диметил- и 4,5-диметилрезорцины [I–3]. В водах, получаемых при дополнительной промывке суммарной смолы и ее фракции  $230\text{--}320^\circ\text{C}$ , состав фенолов почти аналогичен (обычно содержание четырех главных компонентов несколько ниже, одноатомной части – выше).

В промышленности дефеноляцию всех концентрированных фенольных вод осуществляют совместно путем экстракции усредненной воды в безнасадочных колоннах диизопропиловым эфиром, бутилацетатом или их смесью. Эти аппараты относительно малоэффективны (по оценкам различных авторов дают число теоретических ступеней контакта в пределах 0,5–1,5). Кроме того, обычно процесс дефеноляции проводят при соотношениях экстрагента и воды, не обеспечивающих глубокой степени извлечения наиболее трудно экстрагируемых соединений – резорцина и 5-метилрезорцина. Поэтому остаточная концентрация фенолов после экстракции составляет  $0,7 \text{ кг/м}^3$  и более.

Для любой реорганизации процесса экстракции необходимо располагать информацией о равновесном распределении основных компонентов извлекаемой смеси между фазами экстрагента и воды. Так как имеющиеся в настоящее время данные [4-5] весьма неполны и противоречивы, целью настоящей работы ставилось определить изотермы экстракции алкилрезорцинов из сланцевых смольных вод диизопропиловым эфиром, бутилацетатом и их смесями.

### Экспериментальная часть

В опытах использовали промышленные образцы усредненной фенольной воды, отобранные с установки дефеноляции после прохождения операции промывки сланцевым бензином. Использованные образцы воды содержали 10-12 кг/м<sup>3</sup> фенолов, причем индивидуальный состав фенолов в различных образцах варьировался: одноатомные фенолы - 10,8 ± 1,3 %, резорцин (Р) - 3,2 ± 0,2 %, 2-метилрезорцин (2-МР) - 1,8 ± 0,1 %, 4-метилрезорцин (4-МР) - 1,9 ± 0,1 %, 5-метилрезорцин (5-МР) - 29,8 ± 1,2 %, 2,5-диметилрезорцин (2,5-ДМР) - 10,6 ± 0,9 %, 5-этилрезорцин (5-ЭР, с примесью 2-этил-5-метилрезорцина) - 10,2 ± 0,6 %, 4,5-диметилрезорцин (4,5-ДМР) - 9,2 ± 0,4 %, 2-метил-5-этилрезорцин (2-М5ЭР) - 5,1 ± 0,4 %, остальные алкилрезорцины - 17,4 ± 3,0 %.

В качестве экстрагентов использовали чистые диизопропиловый эфир (ДИПЭ), бутилацетат (БА) и их смеси с различным объемным соотношением компонентов.

В опытах по установлению равновесного распределения алкилрезорцинов исходные образцы фенольной воды (1000 см<sup>3</sup>) экстрагировались в термостатированных делительных воронках измеренным количеством экстрагента. Перемешивание фаз проводили в течение 60 мин, расслаивание - 60 мин.

Количество фенолов в экстрактах определяли весовым методом, индивидуальный состав - газохроматографически. Использовали хроматограф "Chrom-5" с пламенно-ионизационным детектором и колонки из нержавеющей стали 0,4x370 см, заполненные хроматоном Н-АВ-НМДС (0,35-0,4 мм), пропитанным 5 % силиконом ДС-550. Хроматографирование проводили при 170 °С и скорости газа-носителя (гелия) 0,8 см<sup>3</sup>/с.

Концентрацию фенолов в исходной фенольной воде и в рафинатах определяли методом конденсации, индивидуальный состав (после азеотропной отгонки воды) газохроматографически. Каждый образец воды обрабатывался последовательно пятью порциями экстрагента. При каждом составе экстрагента и каждой температуре проводили две серии опытов с различным количеством экстрагента, т.е. для любой изотермы экстракции определяли 10 опытных точек.

### Обработка результатов

Анализ полученных равновесных данных по распределению главных индивидуальных алкилрезорцинов (Р, 2-МР, 4-МР, 5-МР, 5-ЭР, 4,5-ДМР и 2-М5ЭР) показал, что они удовлетворительно поддаются описанию известным уравнением Нернста-Шилова

$$C_w = C_s^r / K, \quad (I)$$

где  $C_w$  и  $C_s$  - равновесные концентрации распределяющегося соединения, соответственно, в воде и экстракте ( $\text{кг/м}^3$ ),

$K$  и  $r$  - эмпирические коэффициенты.

Путем минимизации остаточной дисперсии  $C_w(\sigma^2)$  на ЭВМ по экспериментальным данным рассчитывали  $K$  и  $r$  изотерм экстракции при температурах 20, 40 и 60 (50)°C и семи различных составах экстрагента, т.е. для каждого соединения получили 21 изотерму.

Согласие рассчитанных изотерм с экспериментальными данными можно оценить по величине стандартного отклонения ( $s$ ) значений  $C_w$ . Интервал варьирования  $C_w$ , ее средние значения в исходной воде ( $\bar{C}_{ow}$ ) и в равновесных водных фазах ( $\bar{C}_w$ ), усредненные по всем изотермам стандартные отклонения ( $s_1$ ), а также минимальные и максимальные величины  $s$  для отдельных изотерм  $s_{\min}$  и  $s_{\max}$  приводятся в таблице I. Из них видно, что хотя для отдельных изотерм  $s$  может колебаться в широких пределах, только для двух соединений (2,5-ДМР и 2-М5ЭР)  $\bar{s}$  превышает 20 % от  $\bar{C}_w$  и для одного соединения (Р) 8 % от  $\bar{C}_{ow}$ . Таковую точность можно считать вполне достаточной для использования полученных кривых распределения при расчете статистики экстракции.

Т а б л и ц а I

Значения  $\bar{C}_{ow}$ ,  $\bar{C}_w$  и  $s_1$  для распределяющихся алкилрезорцинов (концентрация кг/м<sup>3</sup>)

Распреде- ляющиеся соедине- ния	Интервал варьирова- ния $C_w$	$\bar{C}_{ow}$	$\bar{C}_w$	$s_1$	$s_{min}$	$s_{max}$
P	0,100-0,350	0,352	0,277	0,046	0,016	0,113
2-МР	0,030-0,168	0,198	0,078	0,014	0,002	0,047
4-МР	0,032-0,178	0,209	0,101	0,014	0,008	0,036
5-МР	0,300-3,25	3,28	1,628	0,249	0,077	0,663
2,5-ДМР	0,032-1,15	1,166	0,262	0,076	0,013	0,350
5-ЭР	0,027-0,766	1,122	0,255	0,047	0,015	0,108
4,5-ДМР	0,036-0,812	1,012	0,296	0,055	0,016	0,138
2-МБЭР	0,012-0,386	0,561	0,089	0,026	0,001	0,065

Как правило, для изотерм с относительно большим разбросом опытных точек,  $\sigma^2$  и  $s$  мало чувствительны к варьированию набором  $K$  и  $r$ , зависящим друг от друга. Это значит, что случайные ошибки эксперимента могут вызвать большие изменения в значениях  $K$  и  $r$ , рассчитанных минимизацией  $\sigma^2$ . При этом в области, где находятся опытные точки, общая форма кривой мало изменяется. Указанное положение вносит элемент нелогичности в значения  $K$  и  $r$ , рассчитанные по экспериментальным данным (табл. 2-5). Поэтому приведенные в табл. 2-5 значения  $K$  и  $r$  должны рассматриваться как чисто эмпирические величины, дающие возможность описывать определенные наборы опытных точек с наименьшей ошибкой.

Тем не менее полученные данные  $K$  и  $r$  явно зависят от температуры и состава экстрагента. Как и следует ожидать, с увеличением температуры  $K$  уменьшается, с увеличением доли бутилацетата в экстрагенте ( $\varphi_1$ ) - увеличивается. Зависимость  $K$  от  $\varphi_1$  нелинейна.

В подавляющем большинстве случаев показатель степени  $r$  ниже единицы, т.е. изотерма экстракции имеет отрицательную кривизну. С увеличением доли диизопропилового эфира в экстрагенте наблюдается некоторая тенденция уменьшения  $r$ .

Отмеченные закономерности в величинах  $K$  и  $r$  носят чисто качественный характер и могут быть выражены в количественной форме только путем одновременной обработки всего

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты К и  $\Gamma$  при экстракции резорцина и 2-метилрезорцина из сланцевой смольной воды смесью бутилацетата и диизопропилового эфира

Доля бутилацетата в экстрагенте $\varphi_1$	Темпера- тура, $^{\circ}\text{C}$	Р		2-МР	
		К	$\Gamma$	К	$\Gamma$
0	20	3,32	0,126	11,70	0,409
	40	2,88	0,124	8,34	0,205
	50	3,08	0,056	9,73	0,213
0,15	20	3,11	0,553	13,15	0,501
	40	3,56	0,201	7,28	1,019
	50	3,07	0,106	8,69	0,509
0,30	20	3,25	0,230	17,9	0,534
	40	3,24	0,161	12,61	0,496
	50	2,78	0,276	9,32	0,651
0,50	20	3,79	0,475	13,34	0,481
	40	4,21	0,270	10,78	0,598
	50	2,46	0,621	8,04	0,469
0,70	20	3,34	0,576	21,7	0,685
	40	3,10	0,470	12,94	0,629
	60	2,42	0,843	10,52	0,599
0,85	20	3,66	0,379	21,6	0,733
	40	3,08	0,329	12,90	0,477
	60	2,69	0,478	11,60	0,476
1,00	20	4,87	0,380	25,8	0,571
	40	3,83	0,336	15,5	0,914
	60	2,95	0,501	12,30	0,437

Т а б л и ц а 3

Коэффициенты  $K$  и  $r$  при экстракции 4-метил-резорцина и 5-метилрезорцина из сланцевой смольной воды смесью бутилацетата и диизопропилового эфира

Доля бутилацетата в экстрагенте $\Phi_1$	Температура, °C	4-МР		5-МР	
		$K$	$r$	$K$	$r$
0	20	7,21	0,446	1,18	0,396
	40	6,84	0,119	0,84	0,318
	50	5,76	0,210	0,62	0,274
0,15	20	9,28	0,722	2,48	0,584
	40	4,69	0,936	2,99	0,842
	50	5,32	0,470	1,13	0,459
0,30	20	11,03	0,589	2,18	0,498
	40	7,61	0,665	2,17	0,583
	50	5,61	0,688	1,81	0,579
0,50	20	11,11	0,693	7,19	0,870
	40	10,66	0,703	2,92	0,656
	50	6,84	0,845	5,07	1,004
0,70	20	13,77	0,772	5,49	0,751
	40	8,51	1,145	7,39	0,978
	60	7,29	0,946	5,15	0,925
0,85	20	18,0	0,806	5,44	0,722
	40	12,90	0,941	6,04	0,839
	60	8,58	0,683	3,38	0,747
1,00	20	18,4	0,835	4,36	0,591
	40	20,0	1,116	0,71	0,633
	60	9,56	0,811	3,80	0,736



Т а б л и ц а 4

Коэффициенты  $K$  и  $\gamma$  при экстракции 2,5-диметил-резорцина и 4,5-диметилрезорцина из сланцевой смольной воды смесью бутилацетата и диизопропилового эфира

Доля бутилацетата в экстрагенте $\varphi_1$	Температура, $^{\circ}\text{C}$	5-ЭР		2-М5ЭР	
		$K$	$\gamma$	$K$	$\gamma$
0	20	5,63	0,428	24,1	0,555
	40	5,92	0,506	26,2	0,757
	50	4,31	0,485	11,70	0,463
0,15	20	13,39	0,629	55,9	0,914
	40	8,04	0,841	43,9	0,848
	50	7,88	0,698	48,4	1,068
0,30	20	24,3	0,808	58,6	0,819
	40	15,1	0,809	42,9	0,582
	50	12,04	0,800	21,9	0,567
0,50	20	37,9	0,972	45,3	0,360
	40	10,52	0,688	41,8	0,528
	50	14,90	0,979	21,3	0,652
0,70	20	32,9	0,913	40,9	0,638
	40	23,7	0,914	45,8	0,739
	60	19,1	0,954	22,4	0,557
0,85	20	28,0	0,844	39,8	0,547
	40	27,3	0,927	30,6	0,553
	60	24,7	0,988	40,6	0,762
1,00	20	21,1	0,643	55,1	0,788
	40	33,9	0,984	20,0	0,500
	60	27,6	1,054	67,5	1,027

Т а б л и ц а 5  
 Коэффициенты К и  $\gamma$  при экстракции 5-этилрезорпина  
 и 2-метил-5-этилрезорпина из сланцевой смольной  
 воды смесью бутилацетата и диизопропилового эфира

Доля бутилацетата в экстрагенте $\varphi_1$	Темпера- тура, °С	2,5-ДМР		4,5-ДМР	
		К	$\gamma$	К	$\gamma$
0	20	6,14	0,504	8,19	0,637
	40	4,18	0,462	3,14	0,421
	50	3,96	0,474	2,57	0,393
0,15	20	20,7	0,869	10,93	0,717
	40	10,14	0,940	7,59	0,883
	50	10,10	0,816	6,44	0,690
0,30	20	31,2	0,948	14,42	0,682
	40	18,1	0,853	10,37	0,759
	50	20,2	1,027	8,73	0,723
0,50	20	12,81	0,690	16,9	0,813
	40	5,12	0,567	19,8	1,056
	50	8,29	0,744	9,00	0,729
0,70	20	26,9	0,859	24,7	0,895
	40	30,1	1,010	17,5	0,910
	60	11,60	0,781	10,4	0,797
0,85	20	28,1	0,849	17,4	0,732
	40	54,2	1,192	39,4	1,189
	60	22,6	0,936	16,2	0,891
1,00	20	18,9	0,603	20,8	0,648
	40	36,3	1,013	25,1	0,916
	60	14,57	0,761	21,3	0,991

массива опытных данных. Проблеме нахождения зависимости этих параметров от температуры и состава экстрагента посвящено следующее сообщение.

В экспериментальной работе принимали участие инженер Х.А. Куслапуу и студ. У.А. Рауде.

### В ы в о д ы

1. Исследованы закономерности распределения алкилрезорцинов сланцевой смольной воды при экстракции их смесью бутилацетата и диизопропилового эфира различного состава.

2. Найдено, что изотермы экстракции главных индивидуальных алкилрезорцинов (резорцина, 2-метил-, 4-метил-, 5-метил-, 2,5-диметил-, 5-этил-, 4,5-диметил- и 2-метил-5-этилрезорцинов) удовлетворительно поддаются описанию уравнением Нернста-Шилова. На ЭВМ рассчитаны константы уравнения для 168 кривых при различных температурах и составах экстрагента.

### Л и т е р а т у р а

1. Поконова Ю.В., Проскуряков В.А., Левандовский В.И. Химия и технология сланцевых фенолов. Л., Изд. ЛГУ, 1979. 192 с.

2. Лилле Ю., Кундель Х. Сравнение химического состава товарных водорастворимых фенолов сланцеперабатывающих комбинатов. Горючие сланцы (бюлл. НТО), 1967, № 2-3, с. 35-37.

3. Лилле Ю.Э., Кундель Х.А., Бродский Е.С. Новые данные о составе сланцевых фенолов. - Тр. Таллинского политехн. ин-та, сер. А., 1973, № 332, с. 199-208.

4. Иванов Б.И., Макейкина В.В. Коэффициенты распределения в системах вода-фенолы-органические растворители. Труды ВНИИТ, 1964, вып. 13, с. 171-184.

5. Мельдер Л.И., Тамвелиус Х.Я. Исследование распределения двухатомных фенолов между фазами воды и органического растворителя. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, сер. А, 1969, № 270, с. 143-150.

Partition of Alkyl Resorcinols in their Extraction  
from Estonian Oil Shale Phenolic Water with Mixed  
Solvent (Part 1)

## Summary

Experimental data on the partition of individual alkyl resorcinols between organic solvents (a mixture of butyl acetate and diisopropyl ether) and Estonian oil shale phenolic water are given. The correlation equation by Nernst-Shilov is valid for extraction isotherms. Constants of the equation for 168 partition curves of resorcinol, 2-methyl-, 4-methyl-, 5-methyl-, 2,5-dimethyl-, 5-ethyl-, 4,5-dimethyl- and 2-methyl-5-ethylresorcinols on changed parameters of the extraction have been calculated from experimental data.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ  
ПРИ ЭКСТРАКЦИИ ИХ ИЗ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЬНОЙ ВОДЫ  
СМЕШАННЫМ ЭКСТРАГЕНТОМ (Сообщение II)

В первом сообщении [I] определены кривые распределения 8 главных компонентов алкилрезорциновой сланцевой смольной воды при экстракции их смесями диизопропилового эфира и бутилацетата различного состава. Установлено, что изотермы экстракции хорошо поддаются описанию известным уравнением пернста-Шилова (ур. I в [I]), причем коэффициенты уравнения ( $K$  и  $r$ ) явно зависят от температуры и состава экстрагента. Найдено, что остаточная дисперсия ( $\sigma^2$ ) концентраций распределяющегося соединения в воде ( $C_w$ ) очень мало чувствительна к варьированию значениями  $K$  и  $r$ , согласованными между собой. Поэтому случайные ошибки эксперимента могут вызвать большие изменения в величинах  $K$  и  $r$ , рассчитанных минимизацией  $\sigma^2$ . Так как  $K$  и  $r$ , рассчитанные по опытным точкам при какой-либо одной температуре и составе экстрагента, не согласованы с остальным массивом экспериментальных данных, использование их для прогнозирования изотерм экстракции при других условиях весьма трудно и связано с определенным элементом субъективности.

В настоящем сообщении сделана попытка установить взаимосвязь значений  $K$  и  $r$  с температурой экстракции и составом экстрагента.

Основные формы связи  $K$  и  $r$  с температурой  
и составом экстрагента

Решение поставленной задачи сводится к нахождению для каждого распределяющего соединения на основе экспериментальных данных функций  $F$  и  $G$ , связанных с равновесными концентрациями в виде

$$\ln C_w = F(T, \varphi_1, \varphi_2) + G(T, \varphi_1, \varphi_2) \ln C_s, \quad (1)$$

где  $C$  - концентрация ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ),

$T$  - температура (К),

$\varphi_1$  и  $\varphi_2$  - объемные доли бутилацетата и диизопропилового эфира в экстрагенте ( $\varphi_2 = 1 - \varphi_1$ ),

индексы  $s$  и  $w$  относятся, соответственно, к органической и водной фазе.

Естественно, что выбранная для  $F$  и  $G$  по возможности простая форма должна быть в согласии с опытными данными и не противоречить фундаментальным термодинамическим соотношениям.

Принимаем в обеих фазах для распределяющегося соединения в качестве стандартного состояния чистое вещество (жидкость). Тогда при равновесии его активности ( $a$ ) в сосуществующих фазах равны

$$a_s = a_w \quad (2)$$

или

$$x_s \gamma_s = x_w \gamma_w,$$

где  $x$  - концентрация (мольная доля),

$\gamma$  - коэффициент активности.

При относительно невысоких концентрациях можем написать

$$\frac{\gamma_w}{\gamma_s} \equiv \frac{x_s}{x_w} \approx k_p \frac{V_s}{V_w} \quad (3)$$

или

$$\ln k_p = \ln \gamma_w - \ln \gamma_s + \ln(V_w V_s^{-1}), \quad (4)$$

где  $V$  - мольный объем,

$k_p$  - коэффициент распределения, выраженный в единицах  $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3} / \text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$  ( $k_p = C_s / C_w$ ).

$k_p$  зависит от концентрации распределяющегося вещества и пропорционален соотношению  $\gamma_w / \gamma_s$  в равновесных фазах

Согласно многим простейшим теориям растворов неэлектролитов (напр., теории регулярных растворов) при постоянной концентрации растворенного соединения зависимость  $\ln \gamma_s$  от состава двухкомпонентного растворителя, выраженного в объемных долях ( $\varphi$ ), отклоняется от аддитивности, причем величина отклонения пропорциональна произведению объемных долей компонентов растворителя. С другой стороны, учитывая

относительно низкую концентрацию распределяющихся соединений в воде, концентрационную зависимость  $\ln \gamma_w$  можно считать линейной.<sup>x</sup> Тогда зависимость  $\ln k_p$  от состава экстрагента при постоянной концентрации в органической фазе должна описываться уравнением типа

$$\ln k_p = A + B\varphi_1 + C\varphi_1\varphi_2, \quad (5)$$

где  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  — объемные доли бутилацетата и диизопропилового эфира в экстрагенте.

Температурную зависимость коэффициента активности растворенного соединения в обеих равновесных фазах описывает соотношение

$$\frac{d \ln \gamma}{d(1/T)} = \frac{\Delta H_{см}}{R}, \quad (6)$$

где  $\Delta H_{см}$  — парциальная мольная теплота смешения,  
 $R$  — универсальная газовая постоянная.

Учитывая (2) и (6), легко показать, что при постоянной концентрации в органической фазе температурная зависимость  $\ln k$  должна выражаться уравнением типа

$$\ln k_p = A + B/T. \quad (7)$$

Так как при концентрации распределяющегося соединения в органической фазе  $C_s = 1 \text{ кг/м}^3$   $k_p$  тождественен коэффициенту  $K$  уравнения Нернста-Шилова, корреляционное уравнение для описания зависимости  $\ln K$  от температуры и состава экстрагента задавали в виде

$$F(T, \varphi_1, \varphi_2) \equiv -\ln K = a_0 + a_1\varphi_1 + a_2\varphi_1\varphi_2 + a_3T^{-1}. \quad (8)$$

Естественно, что  $\ln K$  и  $r$  должны быть взаимно связанными величинами ( $r$  учитывает концентрационную зависимость  $\ln k$  при заданном значении  $K$ ). Поэтому зависимость  $r$  от  $T$ ,  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  выражали в аналогичном виде

$$G(T, \varphi_1, \varphi_2) \equiv r = b_0 + b_1\varphi_1 + b_2\varphi_1\varphi_2 + b_3T^{-1}. \quad (9)$$

#### Результаты и их анализ

Коэффициенты регрессии  $a_0, a_1, \dots$ , и  $b_0, b_1, \dots$  для функций  $F$  и  $G$  определяли на ЭВМ путем минимизации остаточной

<sup>x</sup> Для регулярного бинарного раствора  $\ln \gamma = A(1-x)^2$ . При  $x \rightarrow 0$ ,  $\ln x \approx A(1-2x)$ .

дисперсии  $(\sigma^2) \lg C_w$  в ур. (I). Результаты анализа согласия корреляционного уравнения с экспериментальными данными приводятся в таблице I.

Основным критерием пригодности корреляционного уравнения (I) для описания изотерм экстракции алкилрезорцинов являются результаты сравнения дисперсии  $(\sigma^2)$  или стандартного отклонения  $(s = \sqrt{\sigma^2})$  значений  $C_w$ , полученных по ур. (I), с теми же характеристиками, рассчитанными с использованием величин  $K$  и  $\gamma$  для несогласованных между собой изотерм (табл. 2-5 в [I]).

Обозначим разность экспериментальной и рассчитанной по величинам  $K$  и  $\gamma$  для не согласованных между собой изотерм через  $\varepsilon_1$ , разность экспериментальных и рассчитанных по ур. (I) значений  $C_w$  через  $\varepsilon_2$ . Тогда согласие любой отдельной изотермы  $j$  с экспериментом можно оценить путем сравнения стандартных отклонений

$$s_{1j} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \varepsilon_{1i}^2}{n-k-1}} \quad \text{и} \quad s_{2j} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \varepsilon_{2i}^2}{n-k-1}},$$

где  $n$  - число опытных точек;  
 $k$  - число степеней свободы.

Стандартные отклонения всего массива опытных точек выражаются соответственно

$$s_1 = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n \varepsilon_{1i}^2}{(\sum_{j=1}^m n_j - k - 1)}} \quad \text{и} \quad s_2 = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n \varepsilon_{2i}^2}{(\sum_{j=1}^m n_j - k - 1)}}.$$

где  $m$  - число изотерм.

Естественно, что стандартное отклонение значений  $C_w$ , рассчитанных по ур. (I) на основе всего массива опытных точек ( $s_2$ ), должно быть выше, чем  $s_1$ , полученное суммированием квадратов отклонений для отдельных изотерм, рассчитанных независимо друг от друга. Разность  $s_2 - s_1$  характеризует ошибку, вызванную использованием обобщенного уравнения (I) вместо не согласованных между собой изотерм.

Сравнение стандартных отклонений значений  $C_w$ , рассчитанных по ур. (I) отдельно для каждой изотермы  $j$  ( $s_{2j}$ ) показало, что для одного распределяющегося соединения они могут



колебаться в относительно широких пределах. При этом никакой закономерности изменения величин  $\delta_{2j}$  (а также  $\delta_{1j}$ ) с изменением температуры и состава экстрагента не наблюдалось. Поэтому исключение некоторых изотерм с наибольшим систематическим отклонением рассчитанных по ур. (I) значений  $C_w$  от экспериментальных данных закономерно приводит к значительному уменьшению  $\delta_2 - \delta_1$  и  $\sigma_2^2/\sigma_1^2$ . В таблице I приведены  $\delta_2 - \delta_1$  и  $\sigma_2^2/\sigma_1^2$  в случае исключения 2 и 5 изотерм (соответственно, около 10 и 25 % от всего их количества), имеющих наибольшие  $\delta_{2j} - \delta_{1j}$ .

Данные таблицы I свидетельствуют, что экспериментальные результаты о распределении любого исследованного соединения удовлетворительно поддаются описанию уравнением выбранной формы. Разность  $\delta_2 - \delta_1$  ни в одном случае не превышает  $\delta_1$  (для резорцина и алкилрезорцинов даже ниже  $0,3 \delta_1$ ), т.е. ошибка, вызванная использованием ур. (I), не превышает случайную ошибку эксперимента.

Рассчитанные по обобщенному уравнению (I) значения  $K$  и  $r$  при различных температурах и составах экстрагента приводятся в таблицах 2-5.

Из приведенных в таблицах 2-5 данных вытекает, что с увеличением доли бутилацетата в экстрагенте коэффициенты  $K$ , полученные по обобщенному уравнению, имеют тенденцию к увеличению. Для трех соединений (5-МР, 5-ЭР и 4,5-ДМР) при любой температуре  $K$  проходит через максимум в области  $\varphi_1 = 0,8-0,9$ . Аналогичная зависимость наблюдается для  $r$ , связанного с  $K$ , но обычно максимум  $r$  находится при более низких значениях  $\varphi_1$ . С увеличением температуры  $K$  закономерно уменьшается, т.е. при повышенных температурах экстрагируемость алкилрезорцинов ухудшается.

Данные таблиц 2-5 дают возможность рассчитать изотермы экстракции основных компонентов алкилрезорцинов сланцевой смольной воды и могут быть использованы при проектировании процесса дефеноляции воды в промышленных экстракторах.

Авторы благодарны к.т.н. Р.В. Тоурту за составление программы для ЭВМ.

Т а б л и ц а I

Показатели согласия корреляционного уравнения с экспериментом

Показатели	P	2-МР	4-МР	5-МР	2,5-ДМР	5-ЭР	4,5-ДМР	2-МЭР
Стандартное отклонение $\lg C_w$	0,097	0,095	0,083	0,088	0,191	0,121	0,105	0,234
Стандартное отклонение $C_w$ ( $\delta_2 \cdot 10^3$ )	53,9	17,5	18,1	284,3	127,8	71,3	74,3	51,5
Разность ( $\delta_2 - \delta_1$ ) $\cdot 10^3$	7,7	3,9	3,8	35,6	51,3	23,3	19,1	25,3
для 2I изотермы	6,0	3,3	2,1	30,0	52,8	21,4	17,8	12,9
для 19 изотерм	4,6	2,0	1,1	17,7	27,3	11,4	9,0	12,9
для 16 изотерм								
Соотношение $\sigma_2^2/\sigma_1^2$								
для 2I изотермы	1,37	1,66	1,59	1,31	2,79	2,30	1,81	3,87
для 18 изотерм	1,29	1,54	1,31	1,22	2,69	2,08	1,72	2,42
для 16 изотерм	1,21	1,28	1,16	1,14	2,62	1,58	1,35	2,33

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты К и  $\gamma$  при экстракции резорцина и 2-метилрезорцина из сланцевой смольной воды смесью бутилацетата и диизопропилового эфира

Доля бутилацетата в экстрагенте	Темпера- тура, °С	Р		2-МР	
		К	$\gamma$	К	$\gamma$
0	20	3,42	0,107	12,53	0,254
	40	2,97	0,102	9,11	0,261
	50	2,78	0,100	7,89	0,265
0,15	20	3,44	0,228	13,37	0,415
	40	2,98	0,223	9,73	0,423
	50	2,79	0,221	8,42	0,427
0,30	20	3,49	0,323	14,41	0,530
	40	3,02	0,318	10,48	0,537
	50	2,83	0,315	9,07	0,541
0,50	20	3,60	0,408	16,2	0,608
	40	3,12	0,403	11,75	0,616
	50	2,93	0,400	10,17	0,619
0,70	20	3,79	0,446	18,4	0,603
	40	3,28	0,441	13,40	0,610
	60	2,90	0,436	10,12	0,617
0,85	20	3,98	0,443	20,6	0,543
	40	3,45	0,438	14,95	0,551
	60	3,04	0,434	11,30	0,558
1,00	20	4,22	0,415	23,2	0,437
	40	3,66	0,410	16,8	0,444
	60	3,22	0,405	12,73	0,451

Коэффициенты  $K$  и  $r$  при экстракции 4-метилрезорцина и 5-метилрезорцина из сланцевой смольной воды смесью бутилацетата и диизопропилового эфира

Доля бутилацетата в экстрагенте	Темпера- тура, °C	4-МР		5-МР	
		$K$	$r$	$K$	$r$
0	20	7,93	0,331	0,95	0,271
	40	5,59	0,346	0,81	0,326
	50	4,77	0,352	0,76	0,351
0,15	20	9,11	0,483	1,67	0,438
	40	6,42	0,498	1,42	0,493
	50	5,48	0,505	1,33	0,518
0,30	20	10,42	0,605	2,61	0,563
	40	7,35	0,619	2,23	0,619
	50	6,27	0,626	2,07	0,644
0,50	20	12,41	0,717	3,98	0,665
	40	8,76	0,732	3,40	0,721
	50	7,47	0,738	3,16	0,746
0,70	20	14,70	0,774	4,96	0,693
	40	10,37	0,789	4,24	0,748
	60	7,63	0,801	3,68	0,797
0,85	20	16,6	0,780	5,13	0,665
	40	11,72	0,795	4,38	0,721
	60	8,62	0,807	3,81	0,769
1,00	20	18,7	0,755	4,73	0,596
	40	13,21	0,769	4,04	0,651
	60	9,72	0,782	3,52	0,700

Т а б л и ц а 4

Коэффициенты  $K$  и  $r$  при экстракции 2,5-диметилрезорцина и 4,5-диметилрезорцина из сланцевой смольной воды смесью бутилацетата и диизопропилового эфира

Доля бутилацетата в экстрагенте	Темпера- тура, °C	2,5-ДМР		4,5-ДМР	
		$K$	$r$	$K$	$r$
0	20	7,66	0,556	5,75	0,484
	40	6,32	0,647	3,89	0,470
	50	5,79	0,688	5,26	0,464
0,15	20	9,36	0,569	9,33	0,638
	40	7,72	0,660	6,31	0,624
	50	7,07	0,701	5,28	0,617
0,30	20	11,19	0,577	13,85	0,753
	40	9,23	0,667	9,37	0,739
	50	8,45	0,709	7,84	0,732
0,50	20	13,75	0,579	20,4	0,846
	40	11,33	0,670	13,79	0,832
	50	10,38	0,711	11,59	0,825
0,70	20	16,3	0,572	25,6	0,869
	40	13,40	0,663	17,3	0,855
	60	11,30	0,743	12,28	0,843
0,85	20	18,0	0,561	27,4	0,841
	40	14,82	0,652	18,5	0,827
	60	12,51	0,732	13,12	0,815
1,00	20	19,5	0,545	26,8	0,774
	40	16,1	0,636	18,1	0,760
	60	13,55	0,716	12,82	0,748

Т а б л и ц а 5

Коэффициенты  $K$  и  $r$  при экстракции 5-этилрезорцина и 2-метил-5-этилрезорцина из сланцевой смольной воды смесью бутилацетата и диизопропилового эфира

Доля бутилацетата	Температура, °C	5-ЭР		2-МЭР	
		$K$	$r$	$K$	$r$
0	20	7,18	0,473	31,5	0,769
	40	5,46	0,525	23,5	0,728
	50	4,82	0,548	20,5	0,709
0,15	20	11,00	0,597	28,8	0,664
	40	8,37	0,649	21,4	0,623
	50	7,39	0,672	18,8	0,605
0,30	20	15,4	0,686	28,5	0,604
	40	11,72	0,737	21,3	0,563
	50	10,31	0,760	18,6	0,545
0,50	20	21,0	0,748	32,0	0,592
	40	16,0	0,799	23,8	0,551
	50	14,12	0,823	20,8	0,532
0,70	20	24,5	0,746	41,4	0,658
	40	18,6	0,798	30,8	0,617
	60	14,63	0,843	23,8	0,581
0,85	20	24,7	0,703	55,2	0,759
	40	18,8	0,755	41,1	0,718
	60	14,77	0,800	31,7	0,682
1,00	20	22,8	0,625	79,7	0,904
	40	17,4	0,676	59,4	0,863
	60	13,63	0,722	45,8	0,827

## В ы в о д ы

1. Для описания изотерм экстракции органических соединений предложена форма обобщенного уравнения, учитывающего концентрацию распределяющегося соединения, температуру и состав экстрагента.

2. На основании опытных данных о распределении резорцина, 2-метил-, 4-метил-, 5-метил-, 2,5-диметил-, 5-этил-, 4,5-диметил- и 2-метил-5-этилрезорцинов при экстракции их из сланцевой смольной воды смесью бутилацетата и диизопропилового эфира рассчитаны коэффициенты уравнения Нернста-Шилова, полученные с использованием обобщенного уравнения.

## Л и т е р а т у р а

1. Т и й к м а Л.В. Закономерности распределения алкилрезорцинов при экстракции их из сланцевой смольной воды смешанным экстрагентом (Сообщение I). См. наст. сб. с. 49.

L. Tiikma, L. Mõlder,  
H. Tamvelius

Partition of Alkyl Resorcinols in their Extraction  
from Estonian Oil Shale Phenolic Water with Mixed  
Solvent (Part 2)

### Summary

A universal equation for describing the extraction isotherms of alkyl resorcinols expressing the dependence of the concentration of partitioning resorcinols, the temperature and the composition of the solvent has been given. Constants  $K$  and  $r$  for resorcinol, 2-methyl-, 4-methyl-, 5-methyl-, 2,5-dimethyl-, 5-ethyl-, 4,5-dimethyl- and 2-methyl-5-ethylresorcinols using the universal equation have been calculated.





ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИПАРАМЕТРИЧЕСКИХ ЛИНЕЙНЫХ УРАВНЕНИЙ  
 ДЛЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭКСТРАГИРУЕМОСТИ ПОЛЯРНЫХ  
 СОЕДИНЕНИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СВОЙСТВ ЭКСТРАГЕНТОВ

Для описания статики подавляющего большинства процессов химической технологии обычно используются различные равновесные константы (напр., распределения, диссоциации и др.). Для получения наиболее достоверной информации о равновесных процессах в технологических системах необходим эксперимент. Тем не менее, с целью априорного грубого прогнозирования равновесия нередко приходится пользоваться различными эмпирическими расчетами. Чаще всего имеющийся экспериментальный материал используется для получения эмпирических корреляционных уравнений, связывающих равновесные константы со свойствами чистых компонентов системы.

В последнее время опубликовано значительное число работ (напр., [1, 2]), посвященных определению корреляции между различными константами равновесия с помощью полипараметрического линейного уравнения, предложенного Коппелем и Пальмом [3, 4] для описания влияния растворителей на скорость органических реакций, спектральных характеристик и растворимости газов. Это уравнение включает такие свойства растворителей как поляризуемость  $P$  ( $Y \equiv (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ , где  $n$  - показатель преломления  $n_D^{20}$ ), полярность  $Y$  ( $P \equiv (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ , где  $\epsilon$  - диэлектрическая проницаемость), нуклеофильность  $B$  и электрофильность  $E$  в виде

$$\ln K_{xi}^{\infty} = a_{0i} + a_{1i}P + a_{2i}Y + a_{3i}B + a_{4i}E, \quad (I)$$

где  $K_{xi}^{\infty}$  - константа, характеризующая какой-нибудь равновесный процесс, протекающий с  $i$ -тым соединением.

В работах [5-7] аналогичное уравнение с пятью входными параметрами использовалось также для описания зависимости

коэффициентов распределения от свойств экстрагента. В качестве пятого параметра был включен т.н. параметр растворимости Гильдебранда ( $\delta$ ). Но так как остальные входные параметры  $У$ ,  $Р$ ,  $В$  и  $Е$  как раз характеризуют составляющие  $\delta$  для полярных соединений [8], правомерность включения  $\delta$  в уравнение (I) кажется сомнительной.

Корреляционные зависимости, аналогичные уравнению (I), использованы также для установления взаимосвязи между предельными коэффициентами активности ( $\gamma^\infty$ ) и свойствами чистых растворителей [9, 10]. Наличие такой взаимосвязи как для коэффициентов активности, так и для коэффициентов распределения следует считать вполне обоснованным, так как оба этих коэффициента связаны с химическим потенциалом растворенного соединения аналогичным образом. Действительно, условием равновесия распределяющегося соединения  $i$  между двумя жидкими фазами  $S$  (органический растворитель) и  $W$  (вода) является равенство химических потенциалов ( $\mu$ ) в обеих фазах:

$$\mu_{i(s)} = \mu_{i(w)}. \quad (2)$$

Если в качестве стандартного состояния выбрать чистое вещество (жидкость), то из (2) вытекает известный закон распределения:

$$\mu_i^\circ + RT \ln \gamma_{i(s)} x_{i(s)} = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_{i(w)} x_{i(w)}, \quad (3)$$

где  $\mu_i^\circ$  - стандартный химический потенциал  $i$ -того соединения,

$x$  - концентрация, индексы (s) и (w) относятся, соответственно, к фазам  $S$  и  $W$ .

Из уравнения (3) следует, что

$$\begin{aligned} \gamma_{i(s)} x_{i(s)} &= \gamma_{i(w)} x_{i(w)} \\ \text{или} \quad \frac{\gamma_{i(w)}}{\gamma_{i(s)}} &= \frac{x_{i(s)}}{x_{i(w)}} \equiv K_i, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $K_i$  - коэффициент распределения соединения  $i$  между фазами  $S$  и  $W$  (мол. доли/мол. доли).

Из уравнения (4) вытекает, что коэффициенты регрессии корреляционных уравнений (I) для  $\ln K^\infty$  и  $\ln \gamma^\infty$  соединения  $i$  (соответственно  $a_{0i}, a_{1i}, \dots$  и  $a'_{0i}, a'_{1i}, \dots$ ) связаны в очень простой форме.

$$\begin{aligned}
 a'_{0i} &= -(a_{0i} - \ln \gamma_{i(w)}^{\infty}) \\
 a'_{1i} &= -a_{1i} \\
 a'_{2i} &= -a_{2i} \quad \text{и т.д.}
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

Это значит, что при коррелировании коэффициентов активности и распределения все коэффициенты регрессии, за исключением  $a_{0i}$ , должны быть равными по абсолютной величине, но противоположными по знаку. Коэффициенты  $a_{0i}$  и  $a'_{0i}$  должны отличаться на величину, равную  $\ln \gamma_{i(w)}^{\infty}$ .

В настоящей работе исследована возможность коррелирования экспериментальных коэффициентов активности и распределения спиртов и эпихлоргидрина со свойствами растворителя по уравнению (I) и его упрощенным формам.

Для обработки данных использовали экспериментальный материал о предельных коэффициентах распределения и активности спиртов и эпихлоргидрина, опубликованный автором ранее в [II, I2]. Характеристики полярности и поляризуемости растворителей, необходимые в расчетах, были взяты из [I3, I4], параметры электрофильности и нуклеофильности - из [4, 9, I5].

Расчеты коэффициентов регрессии  $a_{0i}, a_{1i}, \dots$  проводились на ЭВМ ЕС-1022.

### Результаты и обсуждение

Четырехпараметровое уравнение. Результаты расчета четырехпараметрового корреляционного уравнения для различных спиртов по  $\ln K^{\infty}$  (табл. I) показывают, что предельные коэффициенты распределения хорошо поддаются коррелированию с помощью уравнения (I). При использовании всего набора экспериментальных данных (как для неполярных, так и полярных растворителей), коэффициенты корреляции ( $r$ ) были, как правило, выше 0,95, стандартные отклонения ( $s$ ) величин  $\ln K^{\infty}$  колебались в пределах 0,061-0,310. Исключением являлся I-пропанол, корреляция которого несколько хуже ( $r = 0,931$ ,  $s = 0,421$ ). Рассчитали также корреляцию значений  $\ln K^{\infty}$  отдельно со свойствами только неполярных растворителей (алканы, ароматические углеводороды, тетрахлолорметан). Расчеты показали, что при этом корреляция существенно не улучшалась (табл. 2).

При корреляции величин  $\ln \gamma^\infty$  коэффициент корреляции ( $r$ ) (во всех случаях) оказался выше 0,95, стандартное отклонение величин  $\ln \gamma^\infty$  ниже 0,293. Применение в расчетах только данных о  $\ln \gamma^\infty$  в неполярных растворителях не показало существенного улучшения корреляции ( $r$  в пределах 0,891-0,988). Уменьшение стандартного отклонения величины  $\ln \gamma^\infty$  (0,077-0,207) в данном случае свидетельствуют лишь о том, что в системах с водородной связью значения  $\ln \gamma^\infty$  варьируют в более широком интервале.

При сравнении коэффициентов регрессии  $\ln K^\infty$  и  $\ln \gamma^\infty$  уравнения (I), рассчитанных с использованием растворителей разной (неполярные и полярные) и одинаковой (неполярные) природы, можно убедиться, что уравнения (5) действительно выполняются с большой точностью (коэффициенты регрессии отличаются в среднем только на 1,3 %). Таким образом, если имеем данные о коэффициенте активности данного соединения в воде и известны коэффициенты регрессии для вычисления коэффициента распределения, легко получить корреляционное уравнение для коэффициента активности и наоборот.

Упрощенные корреляционные уравнения. Анализ рассчитанных частных коэффициентов корреляции, дающий возможность оценить вклад каждого параметра в общую корреляцию, показывает, что влияние отдельных членов уравнения (I) различное.

При введении данных  $\ln K^\infty$  или  $\ln \gamma^\infty$  для всех растворителей, самые высокие частные коэффициенты корреляции получены для нуклеофильности. Почти равные, но более низкие вклады дают полярность и электрофильность экстрагента. Несколько другой положение наблюдается при включении только для неполярных растворителей. Здесь самый значительный вклад в корреляцию вносит полярность растворителей, несколько более низкий вклад нуклеофильности.

Такие неравномерные вклады разных параметров уравнения (I) вызвали необходимость найти аналогичные корреляционные уравнения, но с меньшим числом параметров. Исследованные типы уравнений приведены в таблице 3. Уравнения Ia и Ib были включены с учетом того, что величины  $r$  и  $\varepsilon$  для органических соединений хорошо известны и определены с высокой точностью, остальные типы образованы на основе частных коэффициентов корреляции.

Коэффициенты регрессии ( $a_i$ ), общие коэффициенты корреляции ( $r$ ), стандартное отклонение величин  $\ln K^\infty(s)$  и частные коэффициенты корреляции ( $R_{YX}$ ) уравнения (I) при использовании данных о весах

Распределяющаяся соединение	I							
	$a_{0i}$	$a_{1i}$	$a_{2i}$	$a_{3i}$	$a_{4i}$	$r$	$s$	
I-Пропанол R <sub>YX</sub>	-1,596	2,008 0,087	0,328 0,677	0,0146 0,928	0,00783 0,580	0,931	0,421	
2-Метил-1-пропанол R <sub>YX</sub>	-0,527	2,689 0,228	1,200 0,756	0,0089 0,953	0,0928 0,718	0,974	0,203	
2-Бутанол R <sub>YX</sub>	0,835	2,537 0,223	1,208 0,752	0,00813 0,950	0,102 0,737	0,976	0,187	
I-Бутанол R <sub>YX</sub>	13,25	25,54 0,398	1,678 0,776	0,00141 0,941	0,269 0,870	0,992	0,124	
I-Пентанол R <sub>YX</sub>	0,343	4,037 0,275	1,624 0,784	0,0098 0,950	0,0917 0,692	0,974	0,233	
3-Метил-1-бутанол R <sub>YX</sub>	0,723	3,053 0,220	0,852 0,733	0,00961 0,345	0,0971 0,717	0,965	0,247	
I-Гексанол R <sub>YX</sub>	1,993	4,130 0,286	1,461 0,795	0,0090 0,933	0,107 0,706	0,960	0,310	

Продолжение табл. I

I	2	3	4	5	6	7	8
Циклогексанол R <sub>YX</sub>	0,100	4,940 0,314	1,457 0,831	0,0089 0,954	0,101 0,712	0,981	0,209
2-Хлор-1-этанол R <sub>YX</sub>	-4,70	10,9 0,577	2,09 0,820	0,008 0,928	0,114 0,721	0,987	0,167
1,3-Дихлор-2-пропанол R <sub>YX</sub>	-3,14	12,2 0,392	1,49 0,845	0,019 0,940	-0,093 0,482	0,986	0,061
Эпихлоргидрин R <sub>YX</sub>	-2,40	18,2 0,717	0,326 0,711	0,010 0,617	-0,142 0,038	0,950	0,292

Т а б л и ц а 2

 $a_i, \Gamma, S$  и  $R_{YX}$  уравнения (I) при использовании данных только в неполярных растворах

Распределяющееся соединение	I							
	$a_{0i}$	$a_{1i}$	$a_{2i}$	$a_{3i}$	$a_{4i}$	$\Gamma$	$S$	
I-Пропанол R <sub>YX</sub>	-4,639	15,436 0,811	-0,905 0,439	-0,00242 0,751	0,295 0,674	0,900	0,207	
2-Метил-1-пропанол R <sub>YX</sub>	-2,024	10,051 0,925	-0,424 0,652	0,0061 0,902	0,0182 0,644	0,966	0,112	
2-Бутанол R <sub>YX</sub>	-2,055	8,660 0,902	-0,360 0,603	0,0059 0,925	0,0980 0,719	0,971	0,102	
1-Бутанол R <sub>YX</sub>	-3,637	13,670 0,941	2,497 0,764	-0,0090 0,858	0,653 0,621	0,974	0,131	
1-Пентанол R <sub>YX</sub>	-1,742	14,241 0,944	-0,333 0,694	0,0059 0,895	0,0816 0,633	0,977	0,132	
3-Метил-1-бутанол R <sub>YX</sub>	-2,109	16,016 0,938	-1,205 0,589	0,0011 0,876	0,186 0,717	0,988	0,077	
1-Гексанол R <sub>YX</sub>	-0,702	16,541 0,896	0,636 0,684	0,0021 0,823	0,178 0,660	0,924	0,235	

Продолжение табл. 2

I	2	3	4	5	6	7	8
Циклогексанол RYX	-2,464	17,972	-2,064	0,0035	0,052	0,984	0,094
2-Хлор-1-этанол RYX	-3,84	0,960	0,744	0,882	0,642		
1,3-Дихлор-2-пропанол RYX	-4,33	9,40	-0,372	0,018	-0,242	0,966	0,108
Эпихлоргидрин RYX		0,934	0,703	0,945	0,704		
		18,4	-0,430	0,013	0,158	0,983	0,166
		0,935	0,573	0,944	0,792		
		18,3	1,51	0,006	0,778	0,985	0,150
		0,951	0,713	0,898	0,623		

соединения (I) для использования в качестве лакокрасочных материалов



## Упрощенные уравнения для различных наборов растворителей

№	Форма уравнения
Ia	$\ln K_{xi}^{\infty} = a_{0i} + a_{1i} P$
Iб	$\ln K_{xi}^{\infty} = a_{0i} + a_{1i} P + a_{2i} Y$
Iв <sup>X</sup>	$\ln K_{xi}^{\infty} = a_{0i} + a_{2i} Y + a_{3i} B$
Iг <sup>XX</sup>	$\ln K_{xi}^{\infty} = a_{0i} + a_{1i} P + a_{3i} B$
Iд <sup>XXX</sup>	$\ln K_{xi}^{\infty} = a_{0i} + a_{1i} P + a_{2i} Y + a_{3i} B$

X только для набора из полярных и неполярных растворителей

XX только для набора из неполярных растворителей

XXX только для коррелирования  $\ln K^{\infty}$  ( $\ln \gamma^{\infty}$ ) эпихлоргидрина (полярные и неполярные растворители).

Т а б л и ц а 4

Коэффициенты регрессии уравнения (Iв) для спиртов

Соединение	$a_{0i}$	$a_{2i}$	$10a_{3i}$	r	s
I-Пропанол	-1,114	0,665	0,144	0,929	0,424
2-Метил-Пропанол	0,175	1,226	0,110	0,957	0,262
2-Бутанол	-0,158	1,150	0,105	0,954	0,259
3-Метил-1-бутанол	1,512	0,931	0,118	0,948	0,303
1-Бутанол	-0,352	2,675	0,119	0,958	0,274
1-Пентанол	1,417	2,011	0,116	0,959	0,292
1-Гексанол	2,992	1,832	0,112	0,939	0,391
Циклогексанол	1,075	1,991	0,108	0,960	0,304
2-Хлорэтанол	-2,304	4,109	0,114	0,973	0,234
1,3-Дихлор-2-пропанол	-0,462	4,446	0,148	0,957	0,436

Анализ результатов расчета показывает, что уравнения Ia и Iб с использованием всего набора растворителей неприменимы для описания зависимости  $\ln \gamma^{\infty}$  (или  $\ln K^{\infty}$ ) от свойств растворителей (коэффициент корреляции уравнения Ia менее 0,1,

Iб - порядка 0,70-0,82). При использовании только неполярных растворителей соответствующие коэффициенты корреляции колеблются в пределах 0,8-0,9).

Корреляция существенно улучшается, если использовать корреляционные уравнения Iв (для всего набора растворителей) и Iг (только для неполярных растворителей). Результаты расчетов (табл. 4) показывают, что полученные с помощью уравнения Iв, включающего полярность и нуклеофильность растворителя, коэффициенты корреляции лежат в пределах от 0,929 до 0,979, стандартное отклонение  $\ln K^\infty (\ln \gamma^\infty)$  - от 0,234 до 0,436. Уравнение Iг, включающее поляризуемость и нуклеофильность (для ароматических углеводородов) неполярных растворителей, также хорошо связывает  $\ln K^\infty (\ln \gamma^\infty)$  со свойствами чистых экстрагентов (табл. 5). Коэффициенты корреляции находятся в пределах 0,954-0,985, стандартное отклонение значений  $\ln K^\infty (\ln \gamma^\infty)$  0,114-0,181. Исключением являются I-пропанол и I-гексанол, где корреляция явно хуже.

Т а б л и ц а 5

Коэффициенты регрессии уравнения (Iг)

Соединение	$a_{0i}$	$a_{1i}$	$100a_{2i}$	r	s
I-Пропанол	-3,546	10,392	0,513	0,836	0,256
2-Метил-I-пропанол	-1,825	8,912	0,677	0,965	0,114
2-Бутанол	-1,726	7,054	0,833	0,965	0,114
3-Метил-I-бутанол	-1,284	11,741	0,601	0,962	0,135
I-Бутанол	-2,973	12,940	0,494	0,954	0,160
I-Пентанол	-1,466	12,869	0,789	0,975	0,129
I-Гексанол	-0,251	14,236	0,661	0,896	0,266
Циклогексанол	-1,841	13,073	0,703	0,976	0,114
2-Хлорэтанол	-4,341	11,134	1,225	0,985	0,114
I,3-Дихлор-2-пропанол	-4,108	17,150	1,670	0,980	0,181
Эпихлоргидрин	-2,845	19,758	1,160	0,978	0,182

Из ряда исследованных веществ выпадает эпихлоргидрин. При использовании всего набора растворителей, все перечисленные в таблице 3 упрощенные уравнения не дают хорошей корреляции (коэффициент корреляции 0,647 (ур. Ia), 0,825 (ур. Ib), 0,729 (ур. Iv) и 0,904 (ур. Id). Корреляция значений  $\ln K^\infty (\ln \gamma^\infty)$  отдельно со свойствами только неполярных растворителей несколько улучшается, если использовать

уравнения Ia ( $r = 0,901$ ,  $s = 0,355$ ) и Ib ( $r = 0,924$ ,  $s = 0,324$ ), но значения остаются около пределов критерия "плохая корреляция". Хорошая связь между  $\ln K^\infty$  ( $\ln \gamma^\infty$ ) и свойствами неполярных растворителей получается, если использовать уравнение Ig ( $r = 0,978$ ,  $s = 0,182$ ).

В целом можно сказать, что для прогнозирования  $\ln K^\infty$  ( $\ln \gamma^\infty$ ) наиболее достоверные результаты можно получить с помощью четырехпараметрового корреляционного уравнения. При необходимости можно успешно использовать и уравнения, в которых исключены параметры электрофильности и поляризуемости или полярности, соответственно, для набора их полярных и неполярных или только неполярных растворителей.

### В ы в о д ы

1. Рассчитаны коэффициенты регрессии для полипараметрических линейных уравнений, связывающих коэффициенты распределения или активности  $I_0$  спиртов и эпихлоргидрина со свойствами чистых органических растворителей.

2. Показана простая взаимосвязь между корреляционными уравнениями для коэффициентов распределения и активности одного и того же соединения.

3. Найдено, что  $\ln K^\infty$  или  $\ln \gamma^\infty$  в исследованных системах хорошо коррелируются с помощью двухпараметрового уравнения, включающего в зависимости от использованного набора растворителей (полярные и неполярные и только неполярные), соответственно, полярность, нуклеофильность и поляризуемость, нуклеофильность.

### Л и т е р а т у р а

1. S v o b o d a P., P y t e r a O., V e s e r a M. Solvent effect-classification of parameters describing influence of solvent. - Collect. Czech. Chem. Commun., 1983, 48, N 11, p. 3287-3306.

2. М а к и т р а Р.Г. Зависимость экстракционной способности растворителей от их физико-химических свойств. - ЖПХ, 1983, 57, № 12, с. 2579-2581.

3. П а л ь м В.А. Основы количественной теории органических реакций. Л., Химия, 1977, 360 с.

4. Коррел I.A., Ралм V.A. *Advances in linear free energy relationships*. London - N.Y., Plenum Press, 1972.

5. Макитра Р.Г., Пириг Я.Н., Фильц Д.И. Влияние свойств растворителя на коэффициенты распределения II. Распределение некоторых карбонильных соединений между водой и органическими растворителями. - Реакц. способн. орган. соед., 1978, т. 15, вып. 4(56), с. 547-560.

6. Макитра Р.Г., Пириг Я.Н. Влияние свойств растворителя на коэффициенты распределения IV. Применение линейного полипараметрового уравнения для описания распределения фенолов между водой и органической фазой. - Реакц. способн. орган. соед., 1979, т. 1, вып. 1(57), с. 84-90.

7. Макитра Р.Г., Пириг Я.Н., Фильц Д.И. Влияние свойств растворителей по коэффициентам распределения V. Извлечение уксусной и пропионовой кислот из водной среды органическими растворителями. - Реакц. способн. орган. соед., 1979, т. 16, вып. 2(58), с. 261-272.

8. Karger L.B., Snyder L.R., Bon C. An expanded solubility parameter treatment for classification and use of chromatographic solvents and adsorbents. Parameters for dispersion, dipole and hydrogen bonding interactions. - *J. of Chrom.*, 1976, 125, p. 71-88.

9. Макитра Р.Г., Пириг Я.Н. Применение линейных уравнений, включающих несколько параметров для характеристики селективности растворителей при экстракции углеводородов. - Нефтехимия, 1980, т. 20, № 1, с. 145-154.

10. Макитра Р.Г., Мельдер Л.И., Пириг Я.Н., Эббер А.В. Корреляция предельных коэффициентов активности сложных эфиров и кетонов с характеристиками растворителей. - Укр. хим. журн., 1983, т. 43, вып. 4, с. 367-372.

11. Игнат А.В., Мельдер Л.И. Некоторые закономерности распределения спиртов между фазами органического растворителя и воды. - Изв. АН Эст.ССР, Химия, 1985, № 1, с. 63-68.

12. Игнат А.В., Мельдер Л.И. Предельные коэффициенты активности и избыточные термодинамические функции некоторых полярных соединений в гексадекане. - Изв. АН Эст.ССР, Химия, 1985, № 3.

13. Handbook of Chemistry and Physics, 57th ed. Cleveland, Ohio, CRC Press, 1976-1977.

14. Lange's Handbook of Chemistry, 12th ed., McGraw-Hill Book Company, 1979.

15. К о п п е л ь И.А., П а ю А.И. Расширенная шкала параметров органических соединений. - Реакц. способн. орган. соед., 1974, т. II, № I/39, с. I2I-I38.

A. Ignat

Application of Polyparametric Linear Equations for Characterizing the Extraction of Polar Compounds Depending on the Properties of Extragents

Summary

The possibility of using different variants of polyparametric linear equations for the correlation of partition and activity coefficients at infinite dilution with the properties of extragents (polarity, polarizability, nucleophilicity and electrophilicity) was examined on the basis of 10 alcohols and epichlorohydrine.



ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ МЕЖДУ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ  
И ВОДОЙ

## Сообщение I

Охране природы в нашей стране уделяют особое внимание. Поставлен вопрос о дальнейшей разработке и осуществлении мероприятий по охране окружающей среды, рациональному использованию и воспроизводству природных ресурсов.

Особенно вреден для всего живого сброс в водоемы большого количества органических веществ, в том числе и хлорорганических, содержащихся в промышленных сточных водах. Эти сбросы могут оказать токсическое действие на живые организмы или, наоборот, способствовать бурному росту не только водорослей, но и различных грибов, которые, оседая в местах застоя воды, разлагаются и, таким образом, снижают содержание кислорода в водоеме. Поэтому важное значение имеют внедрение в производство рациональной технологии, а также уменьшение количества сточных вод и применение водооборота, локальная и общезаводская очистка этих вод, нормирование допустимой концентрации в водоемах и т.д. Но высокая стоимость очистки сточных вод часто вынуждает предприятие максимально утилизировать отходы производства [1]. Удобным способом извлечения и утилизации хлорорганических соединений из сточных вод следует считать экстракционный метод [2].

В свете вышеизложенного, основной целью в настоящей серии работ было изучение экстракционного метода извлечения хлорорганических соединений из воды и выяснение экстракционной способности экстрагентов разных классов относительно хлорорганических соединений.

### Закономерности экстракции хлорорганических соединений.

При выборе растворителя для проведения экстракции во многих случаях определяющим фактором является коэффициент распределения экстрагируемого вещества  $K_A$  между жидкими фазами  $S$  и  $w$ .

Закономерности экстракции галогенфенолов хорошо изучены [3, 4, 5]. В настоящей работе исследовалась возможность описания процесса экстракции алифатических хлорорганических соединений и галогенированных спиртов из воды различными растворителями. Распределение изучалось при бесконечном разбавлении хлорорганического соединения. В этом случае константу распределения вещества  $A$  между несмешивающимся растворителем  $S$  и водой  $w$  ( $K_A^\infty(s/w)$ ) можно записать в следующем виде:

$$K_{A(s/w)}^\infty = \lim_{X_A \rightarrow 0} (X_{A(s)}/X_{A(w)}) = \gamma_{A(w)}^\infty / \gamma_{A(s)}^\infty, \quad (I)$$

где  $X_{A(s)}$  и  $X_{A(w)}$  - мольная доля распределяемого вещества  $A$  в  $s$  и в  $w$ ;  
 $\gamma_{A(w)}^\infty$  и  $\gamma_{A(s)}^\infty$  - предельные коэффициенты активности вещества  $A$  в  $w$  и в  $s$ .

Кроме того из выражения (I) следует, что

$$\ln \gamma_{A(s)}^\infty = \ln \gamma_{A(w)}^\infty - \ln K_{A(s/w)}^\infty \quad (2)$$

и экспериментально определенные  $K_{A(s/w)}^\infty$  дают возможность расчета коэффициентов активности распределяемого вещества в разных растворителях ( $S$ ), если известен его коэффициент активности в воде  $\ln \gamma_{A(w)}^\infty$  [6, 7].

Экспериментальная часть. Для экспериментального определения коэффициентов распределения хлорорганического соединения между водой и органическими растворителями  $K_{A(s/w)}^\infty$  использованы следующие распределяющиеся соединения: дихлорэтан, эпихлоргидрин, 2-хлор-1-этанол, 1,3-дихлор-2-пропанол, хлорпропан, четыреххлористый углерод, трихлорэтилен, аллил хлористый. Из них 1,3-дихлор-2-пропанол был синтезирован нами при действии газообразного  $HCl$  на глицерин и окончательно очищен в специальной ректификационной колонне с вращающимся ротором. Остальные хлорорганические соединения очищались общеизвестными методами. Их чистоту и чистоту 50 используемых для изучения процесса экстракции хлорорганических



соединений из воды растворителей проверяли газохроматографическим методом. Растворители, чистота которых оказалась недостаточной, подвергались дополнительной очистке ректификацией.

Определение коэффициентов распределения при бесконечном разбавлении связано с измерением малых концентраций распределяющегося вещества в одной или обеих фазах. Поэтому в зависимости от распределяющегося соединения и среды, в которой оно находится, можно применять различные методы анализа, спектрофотометрию, рН-метрию, радиометрию, хроматографию и т.д. При этом выбранный метод должен обеспечивать высокую чувствительность и точность анализа, а также быть быстрым и позволять получить дополнительную информацию о наличии примесей, протекания гидролиза или других реакций и т.д. Учитывая эти требования в настоящей работе был использован хроматографический метод, разработанный в [8]. В опытах по равновесному распределению использовали исходный разбавленный водный раствор исследуемого хлорорганического соединения с концентрацией порядка 0,01 моль/л. Такая концентрация была выбрана с учетом того, что образующиеся равновесные фазы можно было интерпретировать как бесконечно разбавленные растворы и чтобы их можно было анализировать хроматографически.

Соотношение водной и органической фаз выбирали в зависимости от экстракционной способности растворителя так, чтобы концентрация распределяющегося вещества в водной фазе после экстракции составила 30–60 % от начальной. Все жидкости измеряли с точностью 0,005 мл в пробирке емкостью 2–200 мл. Экстракцию проводили в течение 3–4 часов в специальной установке, где пробирки вращались при температуре  $20 \pm 1$  °С с такой скоростью, чтобы одна фаза успевала проходить сквозь другую. После 1–2 часов отстаивания из водной фазы отбирали пробу, которую анализировали хроматографически. В серии специальных предварительных опытов было установлено, что анализ обеих равновесных фаз дает те же результаты, что и анализ водной фазы до и после экстракции.

Анализ водных растворов проводился на хроматографе "Хром-5" с пламенно-ионизационным детектором, где пик воды не обнаруживается.

Предварительными опытами были установлены соответствующие параметры хроматографических колонок, носители и неподвижные фазы, дающие наилучшие результаты при разделении пиков использованных растворителей от пиков хлорорганических соединений (табл. I).

Т а б л и ц а I

Характеристика хроматографических колонок

Анализируемое вещество	Твердый носитель	Зернистость, мм	Неподвижная фаза	Кол-во неподвижной фазы
Дихлорэтан	инертон AW-DMCS	0,20 - 0,28	Carbowax 6000	10 %
Хлорпропан	хроматон N-SUPER	0,125-0,160	OV-1	3 %
Остальные хлорорганические соединения	хроматон N-AW-HMDS	0,315-0,400	силиконовое масло DC-550	5 %

Использовали колонки из нержавеющей стали длиной 3,7 м и диаметром 3 мм.

Режим работы хроматографа "Хром-5" выбирали в зависимости от температур кипения соответствующих хлорорганических соединений. В качестве газа носителя был взят гелий. Основные данные о режиме работы хроматографа приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Режим работы хроматографа

Анализируемое вещество	Температура колонки, °C	Температура испарителя, °C	Давления газа-носителя (гелий) на входе в колонку, МПа
Четыреххлористый углерод	110	130	0,127
Хлористый аллил	50	80	0,127
1,2-Дихлорэтан	110	130	0,147
Эпихлоргидрин	122	180	0,151
2-Хлорэтанол	110	160	0,147
1,3-Дихлоргидрин глицерина	160	200	0,162

Коэффициенты распределения хлорпропана между органическими растворителями и водой  
 К (МОЛЬ/Л) и К (МОЛЬНАЯ ДОЛЯ) при 20 °С

Растворитель	К					K	среднее отклонение, арифм.	относительная ошибка, %	станд. отклонение	К
	2	3	4	5	6					
I							7	8	9	10
Гексан	145,3	147,3	149,6	-	147,4	1,47	1,00	2,15	1077,7	
Гептан	120,9	126,4	121,5	119,1	121,9	1,75	1,43	3,12	973,3	
Октан	115,3	111,3	113,5	-	113,4	1,38	1,22	2,00	1024,0	
Нонан	90,4	99,6	97,8	-	95,9	3,69	3,85	4,88	952,6	
Декан	93,0	90,7	85,4	-	89,7	2,89	3,22	3,90	971,3	
Гексадекан	59,0	58,3	58,2	-	58,5	0,33	0,56	0,43	951,6	
Циклогексан	198,7	155,3	185,2	178,9	174,7	15,43	8,83	19,01	1049,4	
Бензол	374,5	327,1	342,7	343,8	348,5	13,07	3,75	19,63	1720,8	
Толуол	272,1	266,0	269,6	-	269,4	2,29	0,85	3,35	1590,9	
Этилбензол	245,2	238,7	228,6	-	237,5	5,93	2,50	8,36	1615,9	
М-Ксилол	244,4	279,9	266,1	249,3	259,9	13,08	5,03	16,28	1774,1	
о-Ксилол	229,9	244,7	243,8	-	239,5	6,38	2,66	8,30	1608,9	
п-Ксилол	266,3	265,2	244,3	-	258,6	9,53	3,69	12,40	1771,6	
Хлоргексан	200,6	236,0	260,8	228,9	231,6	16,83	7,26	24,77	1994,7	
Хлороктан	183,4	181,0	186,9	182,9	183,5	1,68	0,92	2,46	1733,6	
СС1,4	283,7	280,5	271,1	-	278,4	4,89	1,76	6,55	1491,7	

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Трихлорэтилен	339,5	344,9	331,5	-	338,6	4,75	1,40	6,74	1715,9
Хлорбензол	289,9	294,1	297,6	-	293,9	2,65	0,90	3,86	1660,0
n-Октанол	85,5	77,5	92,5	-	85,2	5,11	6,00	7,51	747,2
n-Нонанол	80,6	76,4	84,1	-	80,4	2,65	3,30	3,86	778,5
n-Деканол	83,0	87,9	74,7	77,3	80,7	4,73	5,86	5,91	856,3
o-втор-Бутилфенол	125,0	122,7	123,2	-	123,6	0,91	0,74	1,20	1058,2
Диамилловый эфир	137,2	156,0	140,8	-	144,7	7,56	5,23	9,98	1640,6
Метилфениловый эфир	163,1	162,8	172,7	170,0	167,2	5,30	3,22	6,93	994,6
Бутилфениловый эфир	186,3	200,7	193,3	-	193,4	4,85	5,21	7,20	1696,6
Бензальдегид	134,2	130,7	139,1	-	134,7	2,96	2,20	4,17	669,7
2-Октанон	182,9	213,7	202,5	225,8	206,2	13,53	6,56	18,23	1786,7
4-Октанон	194,2	180,4	198,7	-	194,4	2,85	1,47	4,15	1689,0
4-Ундеканол	47,5	34,8	39,6	42,4	41,1	3,88	9,44	5,31	470,5
Бутилацетат	258,9	252,9	254,4	248,0	253,5	3,08	1,21	4,45	1855,0
Изобутилацетат	252,9	225,5	235,6	-	238,0	8,33	3,50	13,99	1765,4
Диметилфталат	149,6	148,9	155,2	-	151,2	2,65	1,75	3,45	1080,8
Дибутилфталат	116,3	119,7	121,8	-	119,3	1,98	1,66	2,78	2227,2
Нитробензол	185,4	174,1	181,1	-	180,2	4,07	2,26	5,70	1028,0
Аминобензол	68,9	72,9	69,5	-	70,4	1,65	2,34	2,16	354,2
Дигексилламин	144,0	133,6	158,6	-	145,4	8,80	6,05	12,56	1600,9

Т а б л и ц а 4

Коэффициенты распределения дихлорэтана между органическими растворителями и водой  $k$  ( $\frac{\text{МОЛЬ/Л}}{\text{МОЛЬ/Л}}$ ) и  $K$  ( $\frac{\text{МОЛЬНАЯ ДОЛЯ}}{\text{МОЛЬНАЯ ДОЛЯ}}$ ) при 20 °С

Растворитель	k			$\bar{k}$	Относительная ошибка, %	K
	I серия	II серия	III серия			
I	2	3	4	5	6	7
Гептан	17,75	18,04	20,38	18,75	5,93	152,6
Декан	15,47	17,63	14,21	15,47	7,36	167,5
Гексадекан	14,12	12,34	12,54	13,02	5,78	212,4
Бензол	97,50	89,62	92,41	93,17	3,09	460,0
о-Ксилол	75,84	74,24	75,04	75,04	1,06	502,3
м-Ксилол	86,40	76,25	80,50	81,05	4,40	553,2
Этилбензол	68,99	69,04	-	69,02	0,04	469,6
2-Фенилпропан	49,34	55,32	-	53,33	5,60	413,2
Бутилбензол	48,20	47,04	-	47,62	1,21	411,9
Циклогексан	21,42	21,30	18,71	20,47	5,76	122,9
м-Крезол	31,92	28,86	25,57	28,78	7,44	167,2
о-Пропилфенол	34,33	31,47	31,01	32,27	4,25	244,2
Хлороктан	38,69	33,84	37,39	36,64	5,07	346,0
Трихлорэтилен	62,29	60,07	63,11	62,15	1,70	315,1
CCl <sub>4</sub>	46,44	47,90	45,26	46,53	1,52	249,3
Хлорбензол	76,98	73,06	-	75,02	2,61	423,9
Диизопропиловый эфир	44,05	45,46	42,68	44,06	2,11	344,6
Дибутиловый эфир	21,08	17,98	15,11	18,05	11,15	169,8
Диамилловый эфир	31,71	32,36	31,51	31,86	1,04	361,8
Бутилфениловый эфир	55,68	47,28	52,44	55,68	6,96	488,4
Бензальдегид	91,02	86,58	87,50	88,48	2,08	533,6
н-Октанол	20,14	20,69	18,61	19,21	5,22	168,5
н-Нонанол	21,10	21,13	19,45	20,58	3,67	199,3
н-Деканол	21,20	18,64	17,88	19,25	6,89	204,1
2-Октанон	54,41	45,53	-	50,00	0,94	433,5
4-Додеканон	55,61	59,22	54,50	54,44	3,67	628,1
Диметилфталат	62,60	58,85	63,57	61,69	3,07	559,0
Дибутилфталат	60,24	56,28	56,43	57,65	2,99	852,3
Нитробензол	85,86	80,91	81,48	82,75	2,50	472,3
Аминобензол	64,16	62,48	-	63,32	1,32	320,59

Т а б л и ц а 5

Коэффициенты распределения  $k$  ( $\frac{\text{моль/л}}{\text{моль/л}}$ ) и  $K$  ( $\frac{\text{мольная доля}}{\text{мольная доля}}$ )  
 эпихлоргидрина, 2-хлор-1-этанола и 1,3-дихлор-2-пропано-  
 ла между органическими растворителями и водой при 20 °С

Растворитель	Эпихлоргидрин		2-хлор-1-этанол		1,3-дихлор-2-пропанол	
	k	K	k	K	k	K
Гексан	1,03	7,46	0,0211	0,153	0,129	0,934
Гептан	0,598	4,86	0,0257	0,209	0,142	1,154
Октан	-	-	0,0231	0,208	0,103	0,929
Декан	0,734	7,94	0,0209	0,226	0,0854	0,924
Гексадекан	0,590	9,59	0,0134	0,218	0,0899	1,461
Циклогексан	1,24	7,62	0,0288	0,173	0,159	0,954
Бензол	9,94	49,04	-	-	1,40	6,91
Толуол	-	-	0,112	0,661	1,189	7,01
m-Ксилол	5,28	35,98	0,106	0,722	1,05	7,16
o-Ксилол	6,37	42,63	0,115	0,770	-	-
p-Ксилол	5,53	37,84	0,121	0,828	1,102	7,54
Этилбензол	5,28	35,86	0,105	0,713	0,934	6,34
Изопропилбензол	6,28	48,68	-	-	-	-
втор-Бутилбензол	-	3,90	33,70	-	-	-
CCl <sub>4</sub>	-	-	-	-	0,478	2,56
Трихлорэтилен	-	-	-	-	0,844	4,27
Хлоргексан	3,56	27,21	0,0890	0,680	0,817	6,24
Хлороктан	2,84	26,79	0,0936	0,883	0,530	5,00
Хлорбензол	8,10	45,72	0,111	0,627	0,892	5,04
Бромоктан	2,81	26,94	0,0575	0,551	0,459	4,40
Бромбензол	8,44	49,19	0,149	0,868	-	-
n-Октанол	2,18	19,11	0,846	7,41	5,88	51,53
n-Нонанол	1,51	14,61	0,831	8,04	5,40	52,30
n-Деканол	1,59	16,84	0,716	7,58	4,75	50,32
Анизол	10,81	65,17	0,282	1,70	-	-
Бутилфениловый эфир	5,68	49,76	0,201	1,76	1,39	12,18
Бутилацетат	10,64	77,82	-	-	12,78	93,47
Дибутилфталат	6,67	98,50	-	-	4,95	73,10
Метилгексилкетон	6,93	60,12	0,861	7,47	10,66	71,16
Нитробензол	10,84	61,46	0,347	1,97	3,17	17,97
Декалин	0,999	9,59	0,0142	0,122	0,114	0,981

Т а б л и ц а 6

Коэффициенты распределения  $k$  ( $\frac{\text{моль/л}}{\text{моль/л}}$ ) и  $K$  ( $\frac{\text{мольная доля}}{\text{мольная доля}}$ )

3-хлорпропана, трехлорэтилена и четыреххлористого  
углеводорода при 20 °С

Растворитель	3-хлорпропан		Трихлорэтилен		CCl <sub>4</sub>	
	k	K	k	K	k	K
Гексан	188	1361	452	3272	120	869
Гептан	176	1431	-	-	-	-
Октан	150	1356	398	3591	133	1200
Декан	-	-	360	3888	111	1199
Гексадекан	152	2470	318	5135	81	1316
Циклогексан	122	732	525	3150	125	750
Толуол	190	1121	870	5132	521	3073
п-Ксилол	185	1266	898	6144	343	2347
Этилбензол	122	828	754	5121	279	1895
Изопропилбензол	120	929	661	5117	195	1509
1,3,5-триметил- бензол	133	1026	829	6397	415	3202
CCl <sub>4</sub>	201	1076	1017	5446	-	-
Хлоргексан	176	1345	-	-	249	1903
Хлороктан	-	-	515	4856	-	-
Хлорбензол	226	1275	818	4615	415	2311
н-Октанол	-	-	340	2978	135	1183
н-Деканол	107	1133	-	-	-	-
Дибутилфталат	234	3456	-	-	242	3574
Бутилфениловый эфир	135	1183	697	6106	258	2260
Дигептиловый эфир	-	-	549	7158	264	3442
2-Октанон	120	1041	-	-	194	1683
Бутилацетат	-	-	-	-	202	1477
Цимол	181	1574	640	5564	251	2182

Для каждой системы экстрагент - хлорорганическое соединение - вода были определены в разные дни не менее трех параллельных коэффициентов распределения.

Площадь пиков на хроматограммах измеряли, используя электронный интегратор марки И-02 или вручную. Молярный коэффициент распределения  $k$  (моль/л / моль/л) рассчитывали по соотношению

$$k = \frac{F_1 m - F_2}{F_2} \cdot \frac{V_w}{V_s}, \quad (3)$$

где  $m$  - кратность разбавления стандартного водного раствора хлорорганического вещества;

$F_1$  - площадь пика разбавленного стандартного водного раствора хлорорганического вещества;

$F_2$  - площадь пика распределяемого хлорорганического соединения в равновесной водной фазе;

$V_w$  и  $V_s$  - объемы водной и органической фаз.

В случае заметной (более 0,1 %) растворимости экстрагентов в воде (напр., аминокензол, бутилацетат и др.) объем органической фазы рассчитывали по формуле:

$$V_s = V_s^0 - \frac{L \cdot V_w}{100 \cdot \rho}, \quad (4)$$

где  $V_s$  - пипетированный объем экстрагента;

$V_w$  - объем водной фазы;

$L$  - растворимость экстрагента (г/100 мл воды);

$\rho$  - плотность экстрагента.

По общеизвестным методикам для некоторых хлорорганических соединений были рассчитаны статистические характеристики опытных серий коэффициентов распределения как стандартное отклонение и относительная ошибка (табл. 3).

Коэффициент распределения изученных хлорорганических соединений между органическими растворителями и водой приведены в таблицах 3-6.

### Выводы

I. Предложен метод определения коэффициентов распределения хлорорганических соединений между органическими растворителями и водой путем газохроматографического анализа равновесной водной фазы. Метод применим в широкой области значений коэффициентов распределения ( $K^{\infty} = 0,1 - 7500$  мольная доля). Разработаны оптимальные условия анализа мольная доля



лиза растворов хлорорганических соединений.

2. Определены предельные коэффициенты распределения 8 хлорорганических соединений (дихлорэтан, эпихлоргидрин, 2-хлорэтанол, 1,3-дихлор-2-пропанол, хлорпропан, четыреххлористый углерод, трихлорэтилен, аллил хлористый) между широким набором органических растворителей (всего 50) и водой.

3. На основе экспериментальных ( $K^\infty$ ) установлено, что из воды легче извлекаются хлорорганические соединения, не имеющие в своей структуре кислородного атома ( $K^\infty=150-2100$ ). Гидроксилсодержащие хлорорганические соединения извлекаются из воды в 10-1000 раз хуже ( $K^\infty = 0,01-98$ ). При этом алканы и циклогексан почти не экстрагируют 2-хлорэтанола. Экстракционная способность экстрагентов увеличивается в ряду: алканы, галогеналканы, ароматические углеводороды, кислородсодержащие растворители.

#### Л и т е р а т у р а

1. Грушко Я.М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах. Л., Химия, 1982, с. 215.

2. Nathan M.F. Choosing a process for chloride removal. - Chem. Eng., 1978, 85, N 3, p. 93-100.

3. Коренман Я.И. Экстракция *n*-галоидфенолов. - Ж. прикл. химии, 1973, 46, № II, с. 2599-2600.

4. Коренман Я.И., Талдыкина С.Н. Закономерности экстракции некоторых галоген- и нитрофенолов. - Физ.-хим. методы анализа. Горький, 1979, № 4, с. 75-76.

5. Коренман Я.И., Сельманчук Н.Н. Экстракция галогенфенолов растворителями-гомологами. - Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1980, 23, № 3, с. 320-322.

6. Мельдер Л.И., Эббер А.В. Коэффициенты активности сложных эфиров в гексадекане и воде. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1978, № 449, с. 3-11.

7. Арна А.Х., Мельдер Л.И., Эббер А.В. Определение предельных коэффициентов активности сложных эфиров в неполярных растворителях. - Ж. прикл. химии, 1978, 51, № 6, с. 1359-1363.

8. Э б б е р А.В. Методика определения коэффициентов распределения с применением газохроамтографического анализа. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1976, № 405, с. II9-I23.

A. Viikna, I. Nekrashevitch, T. Esvald

Partition of Chlororganic Compounds Between  
Organic Solvents and Water (I)

Summary

The procedure of determining partition coefficients of chlororganic compounds (dichloroethane, epichlorohydrin, 2-chloroethanol, 3-chloropropene, trichloroethylene, tetrachloromethane, chloropropane, 1,3-dichloro-2-propanol) between 50 organic solvents (alkanes, cyclic alkanes, aromatic compounds, alcohols, phenols, esthers, ketones, amines and some chlorinated compounds) using gas-liquid chromatographic analysis of aqueous phase at 20 °C has been described. Partition coefficients are tabulated. It was found that non oxygen-containing chlororganic compounds were extracted better with alkanes than with oxygen-containing solvents.

А.Х. Вийкна, А.В. Игнат,  
В.Э. Ярвинг, А.В. Царьков

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ МЕЖДУ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ И ВОДОЙ  
Сообщение II

В работе [1] все измерения коэффициентов распределения хлороорганических соединений между органическими растворителями и водой проводились при температуре 20 °С и небольших концентрациях распределяющегося вещества, при которых соприкасающиеся фазы можно интерпретировать как бесконечно разбавленные растворы. Однако, как известно, равновесное распределение вещества зависит как от температуры, так и от концентрации распределяющегося вещества [2, 3]. Поэтому знание концентрационной и температурной зависимостей коэффициентов распределения хлороорганического соединения между органическими растворителями и водой является необходимой предпосылкой для проведения технологических расчетов экстракционных систем.

Большинство хлороорганических соединений малорастворимы в воде. Однако 2-хлорэтанол смешивается с водой в любых соотношениях, что позволило в настоящей работе исследовать для него концентрационную зависимость коэффициентов распределения при разных температурах.

Методика экспериментального определения изотерм экстракции. Определение коэффициентов распределения 2-хлорэтанола между органическими растворителями и водой проводилось согласно методике, изложенной в [1, 4] с некоторыми уточнениями:

I. Были приготовлены водные растворы 2-хлорэтанола с концентрацией 0,6 М; 0,5 М; 0,4 М; 0,3 М; 0,2 М; 0,1 М и разбавленный раствор с концентрацией менее 0,01 М.

2. В качестве экстрагентов для проведения экстракции были использованы гексадекан, м-ксилол, н-октанол, н-нонанол, н-деканол, бутилфениловый эфир, нитробензол, метилгексилкетон, метилфениловый эфир. Растворители и 2-хлорэтанол очищались, как было указано в [1]. Выбранные растворители в воде практически не растворяются. Исключение составляет нитробензол, который растворяется при 20 °С в концентрации 0,19 г/100 мл воды.

3. Был сконструирован и изготовлен специальный термостат со встроенной системой перемешивания фаз. Термостат обеспечивал устойчивость температуры в пределах от 20 до 60 °С с точностью  $\pm 1$  °С.

4. Опыты при температурах 30 и 40 °С были проведены в пробирках с тщательно шлифованными пробками, опыты при 50 и 60 °С были проведены в запаянных ампулах, что позволило исключить ошибки, вызванные испарением фаз при повышенных температурах. С целью проверки герметичности пробирок были проведены некоторые специальные серии опытов, где пробирки с органическими и водной фазами взвешивали до и после вращения (экстракции) в термостате на аналитических весах. Значительных потерь не было обнаружено.

5. Отношение объемов растворителей и водного раствора 2-хлорэтанола было выбрано по результатам опытов определения коэффициентов распределения 2-хлорэтанола между этими растворителями и водой при температуре 20 °С [1]. Для уменьшения ошибок, вызванных испарением компонентов в газо-паровую фазу под пробкой, все пробирки и ампулы были почти полностью заполнены. Все жидкости были дозированы с точностью 0,05 мл.

6. Для проведения экстракции пробирки или ампулы помещали в термостат, где они вращались определенное время (обычно 5-10 часов) с такой скоростью, чтобы одна фаза успела за один поворот проходить сквозь другую. После этого пробирки или ампулы помещали в ультратермостат, где они отстаивались в течение 1-2 часов при температуре экстракции, после чего слой органического растворителя был удален и водная фаза анализировалась на хроматографе.

7. Для каждой системы экстрагент 2-хлорэтанол-вода были проведены в разные дни по 4 параллельных опыта.

Водная фаза до и после экстракции анализировалась на хроматографе "Хром-5" с пламенно-ионизационным детектором на колонке 3,7 м x 3 мм, заполненной хроматоном N-AW-HMDS (0,315-0,400 мм), пропитанным 5 %-ным силиконовым маслом DC-550. Газ-носитель гелий, скорость 1,0 мл/с, избыточное давление газа-носителя при входе в колонку, составляло 0,4-0,6 МПа. Количество вводимой пробы водного раствора 2-хлорпропанола составляло 2-3 мкл.

Полученные на хроматографе данные обрабатывались также, как и данные распределения хлорорганических соединений при 20 °C [1, 4].

Изотермы системы органических растворитель-2-хлорэтанол-вода. Как известно, в экстракционных системах при постоянной температуре и давлении равновесные концентрации в водной ( $C_w$ ) и в органической ( $C_s$ ) фазах связаны между собой уравнением Нернста-Шилова:

$$K = \frac{C_s^n}{C_w}, \quad (I)$$

где концентрация  $C$  выражена в моль/л, а  $K$  и  $n$  эмпирические константы, характеризующие данный процесс.

Анализ полученных данных  $C_s$  и  $C_w$  в случае 2-хлорэтанола показал, что изученные системы поддаются описанию уравнением (I).

Минимизацией остаточной дисперсии  $C_w$  на ЭВМ по экспериментальным данным  $C_w$  и  $C_s$  определены изотермы экстракции 2-хлорэтанола из воды органическими растворителями (м-ксилол, метилфениловый эфир, октиловый спирт) при температурах 30, 50 и 60 °C.

Рассчитанные эмпирические константы приведены в табл. I.

Анализ изотерм экстракции 2-хлорэтанола показал, что при низких концентрациях 2-хлорэтанола в воде экстракционная способность органических растворителей почти не зависит от температуры. Максимальная экстракционная способность указанных органических растворителей проявляется при высоких концентрациях (0,4-0,6 М) 2-хлорэтанола и при более высоких температурах (50-60 °C).

На фиг. I приведены некоторые изотермы распределения 2-хлорэтанола между октанолом и водой при разных температу-

Т а б л и ц а I  
 Константы уравнения (I) при распределении  
 2-хлорэтанола между органическими растворителями  
 и водой

Органическая фаза (S)	Температура, °C	K	n
м-Ксилол	30	0,898	0,834
	40	0,970	1,249
	50	1,485	1,301
	60	1,532	0,832
Метилфениловый эфир	30	2,080	0,777
	40	2,306	0,965
	50	2,871	0,831
	60	2,642	0,703
н-Октанол	30	8,087	0,929
	40	6,378	0,818
	50	8,955	0,953
	60	9,002	0,874

рах. В большинстве случаев показатель степени  $n$  в формуле (I) ниже единицы. Из фиг. I видно, что в исследуемом интервале концентраций кривые распределения существенно не отличаются от прямых. Это позволяет с некоторым приближением коэффициент распределения  $k$  ( $k \equiv C_s/C_w$ ) при константной температуре считать постоянным и равным

$$\sum_{m=1}^n C_{sm} / C_{wm},$$

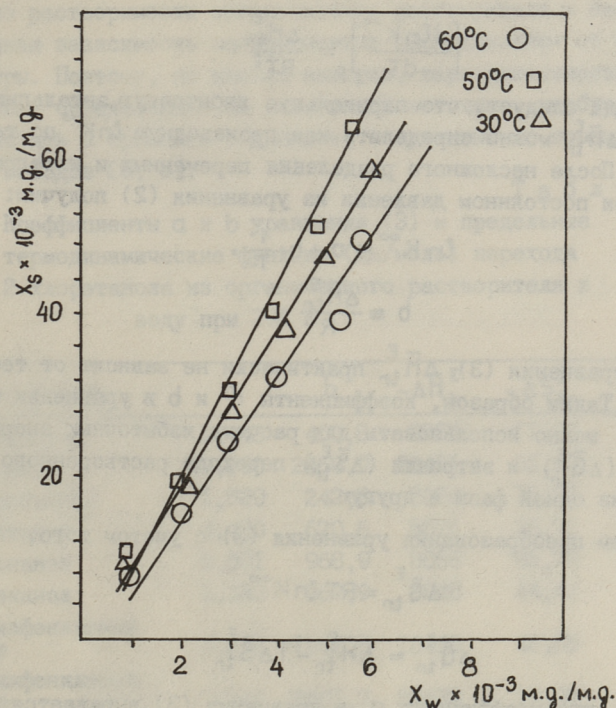
где  $n$  - количество опытов.

Определение термодинамических функций  $\Delta \bar{H}_{tr}^E$ ,  $\Delta \bar{G}_{tr}^E$  и  $\Delta \bar{S}_{tr}^E$  перехода растворенного вещества из органической фазы в воду.

Аналогично [5], на базе экспериментального материала о температурных зависимостях предельных коэффициентов распределения 2-хлорэтанола (табл. 2) рассчитаны некоторые термодинамические функции перехода растворенного вещества из органической фазы (S) в воду (W). Обозначив их в общем случае  $A_{tr}$ , можем написать

$$A_{tr} = A_{(w)} - A_{(s)}.$$

Как известно, парциальную избыточную энтальпию перехода ( $\Delta \bar{H}_{tr}^E$ ) можно связать с температурной зависимостью коэффициентов распределения через уравнения Вант-Гоффа:



Фиг. 1. Изотермы распределения 2-хлорэтанола между октанолом и водой.

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты распределения  $K^\infty$  (концентрация в мольных долях) при бесконечном разбавлении 2-хлорэтанола между органическими растворителями и водой

Растворитель	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
Гексадекан	0,902	0,990	-	1,043
м-Ксилол	0,787	-	1,36	1,61
Бутилфениловый эфир	2,33	3,76	4,33	5,19
Метилфениловый эфир	2,18	3,69	3,71	3,25
Метилгексилкетон	9,77	11,15	12,18	12,65
н-Октанол	9,171	9,44	10,87	10,91
н-Нонанол	-	9,12	10,91	14,44
н-Деканол	8,74	8,85	11,48	11,02
Нитробензол	2,75	2,94	-	2,96

$$\left[ \frac{d \ln K^\infty}{dT} \right]_p = \frac{\Delta \bar{H}_{tr}^E}{RT^2}. \quad (2)$$

Отсюда следует, что парциальную избыточную энтальпию перехода  $\Delta \bar{H}_{tr}^E$  можно определить как производную  $\ln K^\infty$  по температуре. После несложного разделения переменных и интегрирования при постоянном давлении из уравнения (2) получим:

$$\ln K^\infty = a + b \cdot \frac{1}{T}, \quad (3)$$

где

$$b \equiv \frac{\Delta \bar{H}_{tr}^E}{R}, \quad (4)$$

т.е. в уравнении (3)  $\Delta \bar{H}_{tr}^E$  практически не зависит от температуры. Таким образом, коэффициенты  $a$  и  $b$  в уравнении прямой (3) можно использовать для расчета избыточных энергий Гиббса ( $\Delta \bar{G}_{tr}^E$ ) и энтропии ( $\Delta \bar{S}_{tr}^E$ ) перехода растворенного вещества из одной фазы в другую.

Путем преобразования уравнения (3) с учетом того, что

$$\Delta \bar{G}_{tr}^E = RT \ln K^\infty \quad (5)$$

и

$$\Delta \bar{G}_{tr}^E = \Delta \bar{H}_{tr}^E - T \Delta \bar{S}_{tr}^E \quad (6)$$

получим, что коэффициент  $a$  в уравнении (3) выражается как

$$a = -\frac{\Delta \bar{S}_{tr}^E}{R}. \quad (7)$$

Расчеты, проведенные на основе экспериментально полученных данных,  $\ln K^\infty$  показали, что между  $\ln K^\infty$  и  $\frac{1}{T}$  действительно соблюдается линейная зависимость (фиг. 1) с коэффициентом корреляции в большинстве случаев выше 0,95.

Используя уравнения 3-7, были рассчитаны термодинамические функции  $\Delta \bar{H}_{tr}^E$ ,  $\Delta \bar{G}_{tr}^E$  и  $\Delta \bar{S}_{tr}^E$  перехода 2-хлорэтанола из органического растворителя в воду. Соответствующие значения коэффициентов  $a$  и  $b$  уравнения (3) и предельных термодинамических функций перехода 2-хлорэтанола из ряда органических растворителей в воду при 298 К приведены в табл. 3.

В заключение необходимо отметить, что приведенный подход к расчету термодинамических характеристик перехода хлорорганики без органического растворителя в воду не является самым удачным. В данном случае нежелательными факторами являлись: большая трудоемкость эксперимента, некоторое повы-



шение растворимости органического растворителя и незначительная зависимость коэффициентов распределения от температуры. Поэтому, по мнению авторов, термодинамические величины, определенные по изложенной методике, необходимо проверить и сравнить с данными, полученными с помощью других методов [5, 6].

Т а б л и ц а 3

Коэффициенты  $a$  и  $b$  уравнения (3) и предельные термодинамические функции (Дж/моль) перехода 2-хлорэтанола из органического растворителя в воду при 298 К

Растворитель	$a$	$b$	$-\Delta \bar{H}_{tr}^E$	$-\Delta \bar{S}_{tr}^E$	$\Delta \bar{G}_{tr}^E$
Гексадекан	1,443	463,8	3857	11,98	-285
м-Ксилол	7,890	2460,9	20461	65,60	-902
Нитробензол	1,829	242,8	2020	15,21	2515
н-Октанол	4,420	670,6	5576	36,75	5381
н-Нонанол	5,501	968,9	8056	45,74	5581
н-Деканол	5,343	967,9	8048	44,42	5196
Метилфениловый эфир	5,118	1262,6	10498	42,55	2188
Бутилфениловый эфир	9,510	2601,7	21632	79,07	1943
Метилгексилкетон	5,214	883,8	7349	43,35	5576

#### Л и т е р а т у р а

1. В и й к н а А.Х., Н е к р а ш е в и ч И.А., Э с в а л ь д Т.Р. Закономерности распределения хлорорганических соединений между органическими растворителями и водой. Сообщение I. См. наст. сб., с. 85-96.

2. К о р е н м а н И.М. Экстракция в анализе органических веществ. М., Химия, 1977. 200 с.

3. Г р е й б а л Р. Жидкостная экстракция. М., Химия, 1966. 723 с.

4. Э б б е р А.В. Методика определения коэффициентов распределения с применением газохроматографического анализа. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1976, № 405, с. 119-123.

5. Л е о А., Н а н а с с и С., Е l k i n s D. Partition coefficients and their uses. - Chem. Rev., 1971, v. 71, N 6, p. 525-616.

Б. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А.,  
Балашова И.М., Пухинский И.Б. Термодинами-  
ка разбавленных растворов неэлектролитов. Л., Химия, 1982.  
240 с.

A. Viikna, A. Ignat, V. Järving,  
A. Tsarkov

Partition of Chlororganic Compounds Between  
Organic Solvents and Water (II)

Summary

The extraction isotherms and the constants in the Nernst-Shilov equation for 2-chloroethanol at 30, 50 and 60 °C have been calculated on the basis of its partition coefficients. Excess enthalpies, entropies and Gibbs free energies of the transition of 2-chloroethanol from organical phase to water have been determined.



ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
Труды ТПИ № 594

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ КИСЛОРОД- И ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
Органическая химия и технология X1

На русском языке.

Редактор М. Крези.

Техн. ред. М. Тамме.

Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 12.02.85.

Подписано к печати 7.05.85.

МВ-01532.

Формат 60x90/16. Печ. л. 6,5 + 0,5. Уч.-изд. л. 5,8.

Тираж 300.

Зак. № 304.

Цена 90 коп.

Таллинский политехнический институт, 200026.

Таллин, Эхитагате тез, 5.

Ротапринт ТПИ, 200006, Таллин, ул. Коскла, 2/9.



EESTI AKADEEMILINE RAAMATUKOGU



1 0200 00089851 4

Цена 80 коп.