

Ep. 6.1
509

ISSN 0136-3549
0320-3395

TALLINNA
POLÜTEHNILISE INSTITUUDI
TOIMETISED
509

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО
ИНСТИТУТА

ТРИ
'81

СВОЙСТВА
РАСТВОРОВ
КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ
ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ II



Ep.6.7

509

**ТРИ
'81**

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 541.123
532.73 - 3
536.77
542.61
547.565.2



СВОЙСТВА
РАСТВОРОВ
КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ
ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ II

Органическая химия и технология IX

Таллин 1981



ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ РЕГУЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ
ОПИСАНИЯ РАСТВОРОВ С ПОЛЯРНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ
БЕЗ Н-СВЯЗИ

Сообщение I. Выбор способа выражения поляризуемости
компонентов раствора при расчете
энергии индукционного взаимодействия

В последнее время прогресс в теории регулярных растворов связан с разделением параметра растворимости на составляющие (компоненты), обусловленные различными видами межмолекулярного взаимодействия [1-6], что позволяет рассчитывать термодинамические свойства растворов с полярными компонентами (включая и растворы с Н-связью). В принципе, используя различные модификации теории регулярных растворов, могут быть описаны любые типы реальных растворов.

Однако практическое применение такого подхода затруднено отсутствием надежных методов определения компонентов параметра растворимости. Поэтому в настоящей серии работ была поставлена цель разработать метод разделения суммарного параметра растворимости на составляющие, исходя из экспериментальных данных о коэффициентах активности и константах распределения между двумя жидкими фазами. Будут рассмотрены только такие системы, в которых нет взаимодействия посредством Н-связи.

Определение понятия параметра взаимообмена

Уравнение Гильдебранда-Скэтчарда [1] позволяет рассчитывать избыточную энергию смешения двух жидких веществ В и С, образующих регулярный раствор

$$E^E = (x_B v_B + x_S v_S) \varphi_B \varphi_S \chi_{BS}, \quad (1)$$

где E^E — избыточная энергия 1 моля раствора;

v — мольный объем;

x и φ — соответственно мольная и объемная доли;

χ_{BS} — параметр взаимообмена (макроскопический, но менее информативный аналог энергии взаимообмена).

Если учесть отклонение энтропии от идеальной за счет различия в размерах молекул В и S (комбинаториальная избыточная энтропия), то, принимая аддитивность объемов при смешении ($V^E = 0$), получим выражение для избыточной свободной энергии Гиббса одного моля регулярного раствора (G^E)

$$G^E = (x_B v_B + x_S v_S) \varphi_B \varphi_S \chi_{BS} + RT(x_B \ln \frac{\varphi_B}{x_B} + x_S \ln \frac{\varphi_S}{x_S}). \quad (2)$$

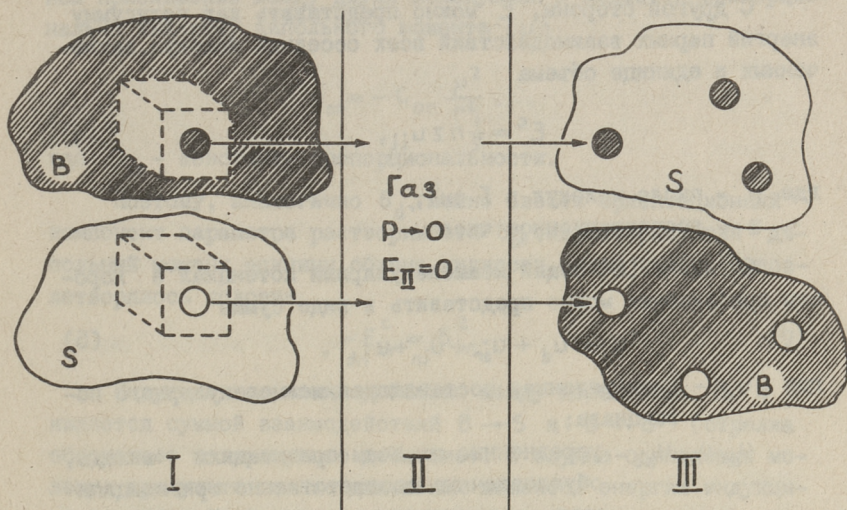
В уравнениях (1) и (2), по существу, единственной неизвестной величиной является параметр χ_{BS} . Поэтому основной целью различных модификаций теории регулярных растворов является поиск зависимости, связывающей χ_{BS} с характеристиками чистых компонентов. Естественно, что решение этого вопроса в значительной мере зависит от типа компонентов, образующих раствор.

Рассмотрим процесс I \rightarrow III (фиг. 1), в котором единица объема вещества В растворяется в бесконечно большом количестве S и единица объема вещества S растворяется в бесконечно большом количестве В, принимая за стандартный нулевой уровень энергию состояния II (бесконечно разряженный газ). Параметр взаимообмена можно представить через изменение энергии в процессе I \rightarrow III

$$\Delta E(I \rightarrow III) = E_{III} - E_I = 2\chi_{BS}.$$

В процессе I \rightarrow II происходит испарение 1 см³ В из чистой жидкости В и 1 см³ S из чистой жидкости S. В процессе II \rightarrow III происходит растворение газа в жидкости и образуются бесконечно разбавленные растворы В в S и S в В. В результате суммарного процесса I \rightarrow III все связи В-В 1 см³ жидкости В и все связи S-S 1 см³ жидкости S заменяются на связи В-S.

Рассмотренный процесс внешне аналогичен квазихимической реакции



Фиг. 1. Схема параметра взаимообмена:

- - молекулы вещества В;
- - молекулы вещества S.

$$B - B + S - S = 2B - S,$$

для которой изменение энергии (2ω) равно [7]

$$2\omega = 2u_{BS} - (u_{BB} + u_{SS}).$$

Здесь ω - энергия взаимообмена;

u - межмолекулярный потенциал парного взаимодействия между соответствующими частицами.

Когезионную энергию единицы объема чистой жидкости (E^c) можно представить

$$-E^c = \frac{\Delta E^v}{v}, \quad (3)$$

где ΔE^v - мольная энергия испарения чистой жидкости.

E^c тождественна квадрату параметра растворимости (δ) с обратным знаком и для температур, далеких от критической, можно записать

$$-E^c \equiv \delta^2 = \frac{\Delta H^v - RT}{v}.$$

С другой стороны, E^c можно представить как полусумму энергий парных взаимодействий всех соседних молекул, заключенных в единице объема

$$E^c = \frac{1}{2} n z u_{ii}, \quad (4)$$

где n - число молекул в 1 см^3 ;
 z - координационное число.

Согласно [8] общий межмолекулярный потенциал в хорошем приближении можно представить в виде суммы

$$u = u_d + u_{or} + u_{in} + u_{hb}, \quad (5)$$

где u_d - дисперсионная составляющая межмолекулярного потенциала;

u_{or}, u_{in}, u_{hb} - усредненные по всем ориентациям вклады, обусловленные соответственно ориентационными, индукционными силами и Н-связью.

Из уравнений (4) и (5) следует, что когезионная энергия является аддитивной суммой соответствующих энергий взаимодействия

$$\begin{aligned} E^c &= \frac{1}{2} n z (u_d + u_{or} + u_{in} + u_{hb}) = \\ &= E_d^c + E_{or}^c + E_{in}^c + E_{hb}^c. \end{aligned} \quad (6)$$

Энергия дисперсионного взаимодействия между двумя одинаковыми молекулами равна

$$u_d = - \frac{3}{4} \frac{I \alpha^2}{r^6}, \quad (7)$$

где I - потенциал ионизации;
 α - поляризуемость молекулы;
 r - расстояние.

Для органических соединений значения I мало различаются и u_d приблизительно пропорциональна α^2 [5]. Переходя теперь к макроскопическим величинам можно предположить, что E_d^c пропорциональна квадрату некоторой величины, характеризующей поляризуемость единицы объема жидкости. Поэтому вполне обоснованно, аналогично суммарному параметру растворимости, ввести его дисперсионный компонент (δ_d), принимая

$$-E_d^c = \delta_d^2. \quad (8)$$

Энергия ориентационного взаимодействия в диполь-дипольном приближении между двумя молекулами в жидкости пропорциональна квадрату дипольного момента (μ)

$$U_{or} = -C_{or} \frac{\mu^2}{r^6},$$

где C_{or} — константа пропорциональности.

Поэтому, аналогично δ_d , можно ввести ориентационный компонент параметра растворимости δ_{or} , характеризующий дипольный момент единицы объема жидкости, так чтобы удовлетворялось условие

$$-E_{or}^c = \delta_{or}^2. \quad (9)$$

Индукционное взаимодействие между молекулами В и S является суммой взаимодействий $B \rightarrow S$ и $B \leftarrow S$ (стрелка обозначает поляризующее действие). В случае одинаковых молекул при учете только дипольных моментов энергия индукционного взаимодействия равна

$$U_{in} = -2 \frac{\mu^2 \alpha}{r^6}.$$

Если перейти теперь к макроскопическим величинам, то долю когезионной энергии, обусловленную индукционными силами, следует представить в виде произведения двух величин, одна из которых пропорциональна μ^2/v , а другая — поляризуемости, причем выбор одной предопределяет значение другой. Обозначив первую через δ_{in} (индукционный компонент параметра растворимости), а вторую через Z , можно записать

$$-E_{in}^c = 2\delta_{in} Z. \quad (10)$$

Аналогично представим долю когезионной энергии, обусловленную образованием H-связи

$$-E_{hb}^c = 2\delta_d \delta_b, \quad (11)$$

где δ_d и δ_b — протонодонорный и протонакцепторный компоненты параметра растворимости, характеризующие кислотные и основные свойства.

Из уравнений (3), (6) и (8-II) следует

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_{or}^2 + 2\delta_{in} Z + 2\delta_d \delta_b. \quad (12)$$

Представление параметра взаимнообмена в виде
суммы составляющих

Далее покажем, как с помощью введенных величин $\delta_d, \delta_{or}, \delta_{in}, Z, \delta_a$ и δ_b можно выразить ΔE (I \rightarrow III), рассматривая процесс I \rightarrow III как сумму процессов, обусловленных одним типом межмолекулярного взаимодействия.

Учитывая, что для дисперсионных сил, симметричных по своему характеру,

$$u_{dBS} = \sqrt{u_{dBB} \cdot u_{dSS}},$$

для дисперсионной энергии квазихимической реакции имеем

$$(2w)_d = 2\sqrt{u_{dBB} \cdot u_{dSS}} - u_{dBB} - u_{dSS}.$$

Аналогично, изменение энергии в макроскопическом процессе I \rightarrow III, в котором участвуют лишь дисперсионные силы, можно представить через макроскопическую величину δ_d

$$\Delta E(I \rightarrow III)_d \equiv 2\chi_{dBS} = 2(\delta_{dB}^2 + \delta_{dS}^2 - 2\sqrt{\delta_{dB} \cdot \delta_{dS}}) = 2(\delta_{dB} - \delta_{dS})^2.$$

Ориентационные силы также являются симметричными и для них справедливо аналогичное выражение

$$\Delta E(I \rightarrow III)_{or} \equiv 2\chi_{orBS} = 2(\delta_{orB} - \delta_{orS})^2.$$

В случае несимметричного индукционного взаимодействия для энергии квазихимической реакции имеем

$$2(w)_{in} = -\frac{2\mu_B^2 \alpha_S}{r^6} - \frac{2\mu_S^2 \alpha_B}{r^6} + \frac{2\mu_B \mu_S \alpha_B \alpha_S}{r^6} + \frac{2\mu_S^2 \alpha_S}{r^6}.$$

Учитывая соотношение (I0), для аналогичного макроскопического процесса можно записать

$$\begin{aligned} \Delta E(I \rightarrow III)_{in} \equiv 2\chi_{inBS} &= 2(-2\delta_{inB} Z_S - 2\delta_{inS} Z_B) + \\ &+ 2\delta_{inB} Z_B + 2\delta_{inS} Z_S = 2[(\delta_{inB} - \delta_{inS})(Z_B - Z_S)]. \end{aligned} \quad (I3)$$

Для взаимодействия посредством Н-связи как несимметричного процесса можно получить подобное выражение

$$\Delta E(I \rightarrow III)_{hb} \equiv 2\chi_{hbB_s} = 2 [2(\delta_{oB} - \delta_{oS})(\delta_{bB} - \delta_{bS})].$$

Из вышеизложенного следует, что параметр взаимобмена является аддитивной суммой составляющих, соответствующих различным видам межмолекулярного взаимодействия

$$\chi_{B_s} = \chi_{dB_s} + \chi_{orB_s} + \chi_{inB_s} + \chi_{hbB_s}.$$

Выразив члены правой части этого уравнения через соответствующие компоненты параметра растворимости, получим

$$\begin{aligned} \chi_{B_s} = & (\delta_{dB} - \delta_{dS})^2 + (\delta_{orB} - \delta_{orS})^2 + 2(\delta_{inB} - \delta_{inS})(Z_B - Z_S) + \\ & + 2(\delta_{oB} - \delta_{oS})(\delta_{bB} - \delta_{bS}). \end{aligned} \quad (I4)$$

Проверка модели при различных способах выражения Z_s

Если имеем бесконечно разбавленный раствор вещества В в растворителе S, то

$$RT \ln \gamma_{B(s)}^\infty = \bar{G}_B^E = \lim_{x_B \rightarrow 0} \frac{\partial G^E}{\partial x_B},$$

где \bar{G}_B^E - парциальная мольная избыточная свободная энергия Гиббса компонента В;

$\gamma_{B(s)}^\infty$ - предельный коэффициент активности В в S.

Дифференцируя (2) по x_B получим при $x_B \rightarrow 0$

$$RT \ln \gamma_{B(s)}^\infty = \nu_B \chi_{B_s} + RT \left(\ln \frac{\nu_B}{\nu_s} + 1 - \frac{\nu_B}{\nu_s} \right). \quad (I5)$$

Ограничимся в дальнейшем рассмотрением систем, в которых Н-связь отсутствует ($\chi_{hbB_s} = 0$, $E_{hbB}^c = 0$, $E_{hbS}^c = 0$). Тогда из (I4) и (I5) получим

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_{B(s)}^\infty = & \nu_B [(\delta_{dB} - \delta_{dS})^2 + (\delta_{orB} - \delta_{orS})^2 + \\ & + 2(\delta_{inB} - \delta_{inS})(Z_B - Z_S)] + RT \left(\ln \frac{\nu_B}{\nu_s} + 1 - \frac{\nu_B}{\nu_s} \right). \end{aligned} \quad (I6)$$

Если растворитель S является неполярным ($\delta_s \equiv \delta_{dS}$), то уравнение (I6) упрощается

$$RT \ln \gamma_{B(s)}^{\infty} = \nu_B (\delta_B^2 + \delta_S^2 - 2\delta_{dB} \delta_S - 2\delta_{inB} \bar{z}_S) + RT \left(\ln \frac{\nu_B}{\nu_S} + 1 - \frac{\nu_B}{\nu_S} \right). \quad (I7)$$

Из выражения для константы распределения при бесконечном разбавлении вещества В между несмешивающимися S и водой W ($K_{B(s/w)}^{\infty}$)

$$K_{B(s/w)}^{\infty} = \lim_{x_B \rightarrow 0} (x_{B(s)} / x_{B(w)}) = \gamma_{B(w)}^{\infty} / \gamma_{B(s)}^{\infty}$$

можно записать

$$\ln \gamma_{B(s)}^{\infty} = \ln \gamma_{B(w)}^{\infty} - \ln K_{B(s/w)}^{\infty}. \quad (I8)$$

Подставив соотношение (I8) в (I7), после несложных преобразований получим

$$0,5(\delta_B^2 + \delta_S^2) - \delta_{dB} \delta_S - \frac{RT}{2\nu_B} \left[\ln \gamma_{B(w)}^{\infty} - \ln K_{B(s/w)}^{\infty} - \left(\ln \frac{\nu_B}{\nu_S} + 1 - \frac{\nu_B}{\nu_S} \right) \right] = b \bar{z}_S \quad (I9)$$

или, обозначив левую часть уравнения (I9) через Y,

$$Y = b \bar{z}_S, \quad (20)$$

где b - тангенс угла наклона линейной засивимости Y от \bar{z}_S .

Таким образом, если имеется набор экспериментальных значений Y, полученных для растворов одного В в ряде неполярных растворителей, то для определения b необходимо постулировать такую величину \bar{z}_S , чтобы через точки с координатами $(\bar{z}_S; Y_i)$ и начало координат можно было провести прямую. В настоящей работе для поиска подходящей величины значения Y, приведенные в [9], коррелировали со следующими величинами, характеризующими поляризуемость S: (1) электронной поляризуемостью, выраженной через показатель преломления n $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$; (2) поляризуемостью, выраженной через диэлектрическую проницаемость ϵ $(\epsilon - 1) \cdot (2\epsilon + 1) / 9\epsilon$; (3) суммарным параметром растворимости $\delta_s \equiv \delta_{ds}$.

Использование в качестве коррелирующего параметра δ_s обосновывается тем, что дисперсионная часть когезионной

энергии (E_d^c) пропорциональна квадрату поляризуемости единицы объема (7) и (8).

Пригодность способа выражения Z_s оценивали по среднему квадратичному отклонению экспериментальных величин γ от значений, рассчитанных по уравнению (20).

Расчеты^x, выполненные для сложных эфиров и кетонов (14 соединений) в неполярных растворителях (324 значения γ , всего 29 растворителей) дали результаты, приведенные в таблице I.

Т а б л и ц а I

Средние квадратичные отклонения ($\pm s$) функции γ от рассчитанных значений при различных способах выражения Z_s

Вещество	$Z_s = \frac{(\epsilon-1)(2\epsilon+1)}{9\epsilon}$		$Z_s = \frac{n^2-1}{n^2+2}$		$Z_s = \delta_s$	
	Число точек	$\pm s$	Число точек	$\pm s$	Число точек	$\pm s$
Метилацетат	25	1,63	25	1,46	27	2,01
Этилацетат	23	1,02	23	1,34	25	1,70
Пропилацетат	23	0,81	23	1,12	25	1,38
Бутилацетат	24	0,72	24	0,98	26	1,21
Амилацетат	24	0,68	24	1,00	26	1,18
Метилпропионат	24	0,97	24	1,23	25	1,51
Метилвалерат	23	0,67	23	0,94	25	1,11
Метилкапроат	21	0,54	21	0,77	23	0,93
Ацетон	12	1,80	12	2,43	14	3,14
Бутанон	18	1,19	18	1,69	19	1,86
2-Пентанон	20	0,92	20	1,40	22	1,75
2-Гексанон	21	0,76	21	1,13	23	1,38
Пинаколин	19	0,82	19	1,16	21	1,44
2-Гептанон	21	0,67	21	0,96	23	1,17
Среднее $\pm s$		0,92		1,21		1,50

Из них можно сделать вывод, что в принципе, все исследованные варианты выражения Z_s пригодны для характеристики поляризуемости. При выражении Z_s через диэлектрическую прони-

^xРасчет проводился на ЭВМ ЕС 1022 с использованием языка ФОРТРАН

цаемость достигается несколько большая точность аппроксимации γ , что теоретически вполне обосновано (ϵ отражает полную поляризуемость молекулы). Однако с точки зрения удобства для практических расчетов авторы остановились на варианте $Z_s = \delta_s$. Такая же модель без рассмотрения альтернативных вариантов принята в [5].

Таким образом, принимая $Z_s \equiv \delta_s$, уравнения (I2) и (I3) примут вид

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_{or}^2 + 2\delta_{in}\delta_d + \delta_a\delta_b$$

и

$$\chi_{inB5} = 2(\delta_{inB} - \delta_{inS})(\delta_{dB} - \delta_{dS}).$$

Выводы

1. Предложен метод расчета ориентационного и индукционного компонентов параметра растворимости полярных соединений на основе экспериментальных данных об их коэффициентах активности в воде и константах распределения между рядом неполярных растворителей и водой.

2. Показано, что при расчете энергии индукционного взаимодействия дисперсионный компонент параметра растворимости является подходящей величиной, аппроксимирующей поляризуемость.

Авторы благодарят Я.В. Арро и Х.Я. Тамвелиуса за участие в обсуждениях.

Литература

1. Hildebrand, J.H., Prausnitz, J.M. Scott, R.L. Regular and related solutions. Van Nostrand-Reinhold, Princeton, N.J., 1970.

2. Blanks, R.F., Prausnitz, J.M. Thermodynamics of polymer solubility in polar and nonpolar systems. - Ind. Eng. Chem. Fundam., 1964, 3, N 1, p. 1-8.

3. Weimer, R.F., Prausnitz, J.M. Screen extraction solvent this way. - Hydrocarbon Processing, 1965, 14, N 9, p. 237-242.

4. Barton, A.F.M. Solubility parameters. - Chem. Rev., 1975, 75, N 6, p. 731-753.

5. 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, 8, N 125, p. 125-140.

6. Karger, B.L., Snyder, L.R., Eon, C. An expanded solubility parameter treatment for classification and use of chromatographic solvents and adsorbents. Parameters for dispersion, dipole and hydrogen bonding interactions. - J. Chromatogr., 1976, 125, N 1, p. 71-88.

7. Guggenheim, E.A. Mixtures. Oxford, 1952.

8. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., ИЛ, 1961.

9. Эббер А.В. Применение теории регулярных растворов для описания растворов с полярными компонентами без Н-связи. Сообщение 2. Определение ориентационного и индукционного компонентов параметра растворимости. См. наст. сб. с. 15-26.

L. Mölder, A. Ebber

Use of the Regular Solution Theory for
Description of Solutions with Non-associated
Polar Components

I. The Ways of Expressing the Polarizability of Non-polar Compounds in Calculating Induction Energy in Liquids

Summary

A procedure of calculating the orientation and induction solubility parameter components based on experimental data on partition coefficients and activity coefficients have been proposed. It is made clear that for non-polar solvents solubility parameter is a suitable quantity, characterizing the polarizability.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ РЕГУЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ
ОПИСАНИЯ РАСТВОРОВ С ПОЛЯРНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ
БЕЗ Н-СВЯЗИ

Сообщение 2. Определение ориентационного
и индукционного компонентов
параметра растворимости

В [1] нами показано, что зная для полярного соединения без Н-связи (В) константы распределения между рядом неполярных растворителей (S) и водой (W) и предельный коэффициент активности в воде, можно для В определить индукционную составляющую параметра растворимости (δ_{inB}), исходя из пропорциональности функции Y и параметра растворимости растворителя δ_s

$$Y = \delta_{inB} \delta_s \quad (I)$$

где Y — функция, содержащая суммарные параметры растворимости (δ) и молярные объемы (v) соединений S и В, а также дисперсионный компонент параметра растворимости В (δ_{dB}), предельный коэффициент активности В в воде ($\gamma_{B(W)}^\infty$) и константу распределения В между S и W при бесконечном разбавлении ($K_{B(S/W)}^\infty$)

$$Y = 0,5 (\delta_B^2 + \delta_S^2) - \delta_{dB} \delta_S - \frac{RT}{2v_B} \left[\ln \gamma_{B(W)}^\infty - \ln K_{B(S/W)}^\infty - \left(\ln \frac{v_B}{v_S} + 1 - \frac{v_B}{v_S} \right) \right].$$

В настоящей работе представлены результаты расчета ориентационного и индукционного компонентов параметра растворимости для 8 сложных эфиров и 6 кетонов, основанные на экспериментальных данных об их распределении между 29 ра-

[‡] Работа выполнена под руководством Л.И. Мадера.

растворителями и водой и коэффициентах активности в воде.

Расчет вспомогательных величин. Параметры растворимости неполярных растворителей (табл. 1), сложных эфиров и кетонов (табл. 5), необходимые для расчета γ , рассчитывали из энтальпий испарения ΔH_T^v при температуре T , которые приводили к 293,15 K по соотношению Ватсона [2]. Критические температуры взяты из [2] или рассчитаны по методу Лидерсена. Молярные объемы получены из данных [6]. Дисперсионные компоненты параметра растворимости полярных соединений рассчитывали по уравнению Келлера и соотр. [7] из значений показателя преломления и приведены в табл. 5.

Обработка экспериментальных данных. Константы распределения сложных эфиров и кетонов определены нами согласно методике [8] и опубликованы ранее в [9-II]. Предельные коэффициенты активности в воде получены из газохроматографических измерений коэффициентов активности в гексадекане и констант распределения между гексадеканом и водой. Данные о $\gamma_{B(w)}^\infty$ опубликованы в [12, 13].

На основе этого экспериментального материала были рассчитаны значения γ для сложных эфиров (табл. 2) и кетонов (табл. 3) в растворителях (всего 324 значения γ).

Коррелируя для каждого полярного соединения полученные значения γ с величинами δ_s , методом наименьших квадратов были найдены δ_{inB} . Далее, используя соотношение

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_{or}^2 + 2\delta_{in}\delta_d, \quad (2)$$

были рассчитаны δ_{orB} (табл. 4).

Взаимосвязь между δ_{or} и δ_{in} . Согласно [7] δ_{or} и δ_{in} связаны с дипольным моментом (μ)

$$\delta_{or} = C_{or}\mu/\nu \quad (3)$$

$$\delta_{in} = C_{in}\mu^2/\nu, \quad (4)$$

где C_{or} и C_{in} — соответствующие коэффициенты пропорциональности.

Путем несложного преобразования уравнений (3) и (4) получим

$$\delta'_{in} = \frac{C_{in}}{C_{or}^2} \nu \delta_{or}^2 \quad (5)$$

или

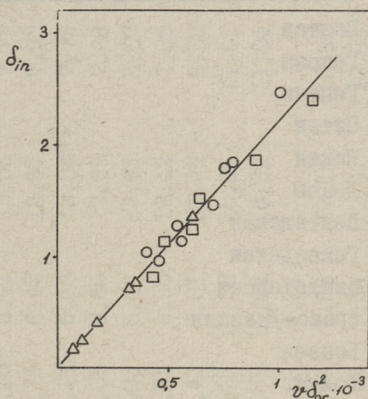
$$\delta_{in} = C \nu \delta_{or}^2, \quad (6)$$

где $C = C_{in}/C_{or}^2$.

Сопоставление значений δ_{in} с $\nu \delta_{or}^2$ для сложных эфиров и кетонов (фиг. 1) показало, что между этими величинами действительно соблюдается пропорциональная зависимость с коэффициентом пропорциональности $C = 2,26 \pm 0,26 \cdot 10^{-3}$ (табл. 4).

Установленная связь между δ_{or} и δ_{in} дает возможность априорного расчета этих величин в случае других полярных веществ. В качестве примера в табл. 6 приведены результаты расчета компонентов параметра растворимости простых эфиров, для которых определение δ_{or} и δ_{in} по вышеизложенной методике дает плохо согласующиеся результаты. Это обусловлено небольшим различием значений δ и δ_d , вследствие чего даже незначительные ошибки в оценке δ_d вызывают значительные расхождения в значениях δ_{or} и δ_{in} :

С использованием полученного значения C рассчитаны также "сглаженные" величины δ_{or} и δ_{in} сложных эфиров и кетонов (табл. 5), которые отличаются от приведенных в табл. 4 значений, полученных непосредственно из экспериментальных данных, в среднем, соответственно, на $\pm 0,09$ и $\pm 0,04$ (кал/см³)^{0,5}. Естественно, что такие расхождения находятся в пределах погрешности определения других величин (δ , δ_d и др.).



Фиг. 1. Зависимость δ'_{in} полярных соединений от $\nu \delta_{or}^2$.
 ○ - сложные эфиры;
 Δ - простые эфиры (расчетные значения);
 □ - кетоны.

Т а б л и ц а I

Параметры растворимости (кал/см³)^{0,5} и мольные
 объемы (см³/моль) растворителей при 293,15 К

Растворитель	δ	v
Пентан	7,10 ^(а)	115,2
Гексан	7,34 ^(а)	130,5
Гептан	7,49 ^(а)	146,5
Октан	7,60 ^(а)	162,6
Нонан	7,70 ^(а)	178,7
Декан	7,77 ^(а)	194,9
Пентадекан	8,00 ^(а)	276,5
Гексадекан	8,03 ^(а)	292,8
Циклогексан	8,26 ^(а)	108,1
транс-Декалин	8,35 ^(а)	155,0
Бензол	9,22 ^(а)	88,9
Толуол	8,97 ^(а)	106,3
о-Ксилол	9,04 ^(а)	120,6
м-Ксилол	8,87 ^(а)	122,8
п-Ксилол	8,83 ^(а)	123,3
Этилбензол	8,85 ^(а)	122,4
Кумол	8,58 ^(а)	139,5
Мезитилен	8,98 ^(а)	138,9
Псевдокумол	8,93 ^(а)	137,2
н-Бутилбензол	8,57 ^(а)	156,1
втор-Бутилбензол	8,52 ^(а)	155,7
трет-Бутилбензол	8,51 ^(а)	154,9
Цимол	8,57 ^(а)	156,5
Перфторбензол	8,3 ^(б)	115
Перфтортолуол	8 ^(в)	142
Перфторгептан	6 ^(г)	223,9
Перфтороктан	6 ^(г)	253
Четыреххлористый углерод	8,60 ^(б)	96,5
Перхлорэтилен	9,35 ^(б)	102,2

а - $\Delta H_{298,15}^V$ взяты из [3]

б - рассчитаны из ΔH^V при температуре кипения по данным [4]

в - оценено приближенно

г - взято из [5]

Значения функции γ для сложных эфиров в неполярных растворителях

Растворитель	2	3	4	5	6	7	8	9
Пентан	17,69	12,66	9,62	7,90	6,56	12,84	7,45	7,03
Гексан	18,00	12,61	9,47	8,06	6,48	12,92	7,62	7,18
Гептан	17,39	12,34	9,71	8,20	6,42	13,11	7,80	7,35
Октан	18,31	12,56	9,92	8,36	6,41	13,08	7,79	7,27
Нонан	18,23	12,59	10,08	8,15	6,47	12,97	7,93	7,30
Декал	18,24	12,68	10,03	8,16	6,58	13,04	7,75	7,38
Пентадекан	17,93	12,69	10,16	8,09	6,68	12,99	7,68	7,51
Гексадекан	17,30	12,45	10,48	8,25	6,84	13,05	8,07	7,46
Циклогексан	17,71	12,66	10,71	8,31	6,95	13,42	7,89	7,34
транс-Декалин	18,19	13,16	10,34	8,43	7,01	13,39	8,09	7,47
Бензол	25,48	18,69	15,24	12,27	10,30	18,96	11,61	10,34
Толуол	24,02	17,98	14,43	11,55	10,02	18,32	11,04	10,17
о-Ксилол	23,96	17,95	14,32	11,58	9,94	-	-	-
м-Ксилол	23,45	17,58	14,02	11,17	9,53	17,17	10,96	10,03
Этилбензол	23,66	17,62	14,30	11,42	9,54	17,61	10,85	-
п-Ксилол	23,40	17,36	13,94	11,34	9,63	17,38	11,05	9,97

Продолжение табл. 2

I	2	3	4	5	6	7	8	9
Кумол	23,04	17,03	13,48	10,88	9,24	16,89	10,41	9,70
Псевдокумол	23,05	-	-	-	9,49	17,21	10,64	9,97
н-Бутилбензол	-	-	-	10,78	-	17,15	10,28	9,57
втор-Бутилбензол	22,12	16,58	12,94	10,50	8,91	-	-	-
трет-Бутилбензол	22,42	17,09	13,31	10,57	8,67	16,95	10,30	9,66
Цимол	21,04	-	-	-	9,09	16,88	10,12	9,49
Перфторбензол	25,58	17,89	13,88	10,74	8,63	-	10,16	9,07
Перфтортолуол	26,24	17,67	13,27	10,33	8,19	16,28	10,13	8,69
Перфторгептан	14,11	8,84	6,61	4,23	2,98	8,17	-	-
Перфтороктан	13,78	9,42	6,67	4,27	3,26	8,88	3,54	3,63
Четыреххлористый углерод	22,60	16,98	13,66	10,85	9,08	17,28	10,47	9,48
Перхлорэтилен	23,67	17,75	14,18	11,29	-	18,66	10,75	-

Т а б л и ц а 3

Значения функции γ для кетонов в неполярных растворителях

Растворитель	Ацетон	Бутанон	2-Пентанон	2-Гексанон	Пинаколин	2-Гептанон
Пентан	-	-	10,13	8,10	4,84	7,33
Гексан	15,34	12,35	-	7,91	4,67	7,37
Гептан	-	12,80	10,03	7,93	4,77	7,53
Октан	14,99	12,66	10,07	8,05	4,69	7,44
Нонан	-	12,66	10,24	8,14	4,78	7,54
Декан	15,53	12,63	10,21	8,40	4,79	7,48
Гексадекан	15,95	12,71	10,32	8,54	4,72	7,48
Циклогексан	15,61	12,59	10,28	8,30	4,99	7,50
транс-Декалин	16,39	12,68	10,67	8,56	4,99	7,96
Бензол	24,84	19,71	15,79	12,72	-	11,14
Толуол	23,63	18,54	15,31	12,18	8,12	11,08
м-Ксилол	-	17,96	14,85	11,94	7,92	10,82
п-Ксилол	21,56	18,04	14,75	11,97	7,95	10,75
Этилбензол	22,58	18,28	14,74	11,91	7,96	10,55
Кумол	21,68	17,60	14,56	11,50	7,47	10,19
Мезитилен	-	17,89	14,95	11,82	7,88	10,63
Псевдокумол	-	17,84	14,92	11,88	7,80	10,63
н-Бутилбензол	-	-	14,33	11,41	7,52	10,18
трет-Бутилбензол	-	17,25	14,14	11,17	7,37	9,92
Перфторбензол	24,20	-	15,01	11,44	8,50	10,07
Перфтортолуол	26,30	17,15	14,68	11,41	8,34	9,76
Перфторгептан	-	-	5,70	3,95	1,34	3,41
Четыреххлористый углерод	20,48	16,94	13,52	10,90	-	9,76

Таблица 4

Значения $\delta_{ог}$, $\delta_{ин}$ и C , рассчитанные из экспериментальных данных

Вещество	$\delta_{ог}$	$\delta_{ин}$	$C \cdot 10^3$
Метилацетат	3,48	2,54	2,625
Этилацетат	2,71	1,84	2,562
Пропилацетат	2,41	1,46	2,184
Бутилацетат	1,99	1,17	2,242
Амилацетат	1,68	0,97	2,308
Метилпропионат	2,83	1,86	2,412
Метилвалерат	2,01	1,13	2,150
Метилкапроат	1,62	1,04	2,705
Ацетон	4,11	2,39	1,928
Бутанон	3,13	1,89	2,153
2-Пентанон	2,44	1,55	2,445
2-Гексанон	2,24	1,23	1,985
Пинаколин	1,85	0,78	1,823
2-Гептанон	1,91	1,17	2,142

Среднее значение $C = (2,26 \pm 0,26) \cdot 10^{-3}$

Таблица 5

Компоненты параметра растворимости (δ_{or} и δ_{in} "сглаженные")
(кал/см³)^{0,5}, молярные объемы (см³/моль) и энтальпии испарения
(ккал/моль) сложных эфиров и кетонов

Вещество	Исходные ΔH_T^v	Молярный объем	δ	δ_d	δ_{or}	δ_{in}
Метилацетат	7,45 ^(a)	79,9	9,64	6,80	3,68	2,44
Этилацетат	7,71 ^(a)	97,8	9,05	6,99	2,84	1,79
Пропилацетат	8,30 ^(a)	115,1	8,85	7,18	2,38	1,47
Бутилацетат	8,76 ^(б)	131,8	8,66 ^(e)	7,34	1,98	1,17
Амилацетат	9,3 ^(б)	148,9	8,56	7,48	1,69	0,97
Метилпропионат	7,80 ^(a)	96,3	9,18	7,07	2,90	1,83
Метилвалерат	10,30 ^(в)	130,1	8,68	7,39	1,97	1,14
Метилкапроат	11,48 ^(в)	146,5	8,65	7,52	1,75	1,01
Ацетон	7,48 ^(г)	73,4	9,74	6,76	3,89	2,52
Бутанон	8,29 ^(г)	89,6	9,32	7,09	3,07	1,91
2-Пентанон	9,18 ^(г)	106,5	9,02	7,27	2,52	1,52
2-Гексанон	10,3 ^(г)	123,5	8,88	7,45	2,13	1,26
Пинаколин	9,15 ^(г)	125,0	8,31	7,36	1,70	0,82
2-Гептанон	11,5 ^(г)	140,8	8,82	7,58	1,87	1,11

а - при температуре кипения [14]

б - рассчитано при температуре кипения [2]

в - при 298,15 К [15]

г - при 298,15 К [16]

е - хорошо согласуется с [17]

В заключение необходимо отметить, что приведенные значения δ_{or} и δ_{in} получены из парциальных избыточных энергий Гиббса, причем энтропия рассчитана по уравнению Флори-Хаггинса. Поэтому полученные компоненты параметра растворимости содержат вклад от энтропии, обусловленной взаимодействием компонентов раствора (некомбинаториальная энтропия). Вследствие этого они более пригодны для оценки свободной энергии Гиббса (коэффициентов активности), чем для теплот смешения.

Все экспериментальные данные и расчеты относятся к температуре 293,15 К. Расчеты выполнены на ЭВМ ЕС 1022 с использованием языка ФОРТРАН.

Т а б л и ц а 6

Компоненты параметра растворимости для простых эфиров, (кал/см³)^{0,5}

Соединение	δ	δ_d	δ_{or}	δ_{in}
Тетрагидрофуран	9,20	7,52	2,73	1,37
Диэтиловый эфир	7,59	6,65	1,80	0,76
Дипропиловый эфир	7,60	7,13	1,12	0,40
Диизопропиловый эфир	7,11	6,91	0,72	0,17
Дибутиловый эфир	7,72	7,43	0,81	0,25
Анизол	9,91	9,09	1,69	0,69

Л и т е р а т у р а

1. М э л д е р Л.И., Э б б е р А.В. Применение теории регулярных растворов для описания растворов с полярными компонентами без Н-связи. Сообщение I. Выбор способа выражения поляризуемости компонентов раствора при расчете энергии индукционного взаимодействия. См. наст. сб., с. 3-13.

2. Р и д Р., Ш е р в у д Т. Свойства газов и жидкостей. Л., Химия, 1971.

3. W i l h o i t, R., Z w o l i n s k i, B. Handbook of vapor pressures and heats of vaporization of hydrocarbons and related compounds. Thermodynamics Research Center. Texas A and M University, College Station, Texas, 1971.

4. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М., Мир, 1971.

5. Hildebrand, J.H., Prausnitz, J.M., Scott, R.L. Regular and related solutions. Van Nostrand-Reinhold, Princeton, N.J., 1970.

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

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

8. Эббер А.В. Методика определения коэффициентов распределения с применением газохроматографического анализа. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1976, № 405, с. 119-123.

9. Аарна А.Я., Мэлдер Л.И., Эббер А.В. Экстракция сложных эфиров предельными органическими растворителями. - Ж. прикл. химии, 1977, 50, № II, с. 2604-2605. 2605.

10. Аарна А.Я., Мэлдер Л.И., Эббер А.В. Определение предельных коэффициентов активности сложных эфиров в неполярных растворителях. - Журнал прикл. химии, 1978, 51, № 6, 1359-1363.

11. 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, 53, № I, с. 156-158.

12. Эббер А.В. Определение предельных коэффициентов активности неэлектролитов в воде экстракционно-хроматографическим методом. Тезисы докладов III республиканской конференции молодых ученых-химиков, Таллин, 1979, 159.

13. Аарна А.Я., Мэлдер Л.И., Эббер А.В. Газохроматографическое определение термодинамических функций растворения кетонов и простых эфиров. - Ж. прикл. химии. 1979, 52, № 7, с. 1640-1642.

14. Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik and

Technik, II Band. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg.

15. M å n s s o n, M., S e l l e r s, P.,
S t r i d t, G. Enthalpies of vaporization of some 1-substituted n-alkanes. - J. Chem. Thermodyn., 1977, 9, N 1, p. 91-97.

16. A m b r o s e, D. et al. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. 38. Vapour pressures of some alifatic ketones. - J. Chem. Thermodyn., 1975, 7, N 5, p. 453-472.

17. H o y, K.L. New values of the solubility parameters from vapor pressure data. - J. Paint Technol., 1970, 42, N 541, p. 76-118.

A. Ebber

Use of Regular Solution Theory for Description
of Solutions with Non-associated Polar Components

II. Calculation of Orientation and Induction Solubility
Parameter Components

Summary

Using data on partition coefficients of esters and ketones between non-polar solvents and water and limiting activity coefficients in water, the orientation and induction solubility parameter components have been calculated.

М.Ю. Тооме, Л.С. Кудрявцева

РАСЧЕТ АЗЕОТРОПНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТРОЙНЫХ СИСТЕМ
ПО БИНАРНЫМ ДАННЫМ

Одним из важнейших этапов разработки схемы разделения смесей продуктов синтеза, включающей процесс ректификации, является накопление информации физико-химического характера, к числу которой относятся данные о равновесии жидкость-пар и азеотропные параметры. Для многокомпонентных смесей экспериментальное определение последних может быть заменено расчетом по данным для бинарных систем.

При разделении продуктов синтеза некоторых ненасыщенных углеводородов, проводимого по общей схеме спирты \rightarrow алкилбромиды \rightarrow *n*-алкины \rightarrow *n*-алкены, мы столкнулись с необходимостью расчета свойств весьма разных по типу азеотропов, в том числе гетероазеотропов углеводород (алкилбромид) - вода - спирт, для которых существующие методы расчета лишь по данным о бинарных системах не дают надежных результатов [1].

Нами был предложен метод расчета [2], в котором состав тройного азеотропа произвольного типа определялся путем решения системы уравнений

$$x_{i(i_k)} \equiv \frac{x_i}{x_i + x_k} = \frac{x_i}{1 - x_j} = x_i^{i_k} + C_{i_k j} x_j, \quad (1)$$

описывающих на треугольнике Гиббса расположение проекций кривых относительных летучестей двух компонентов тройной системы, равных единице ($\alpha_{i_k} = 1$).

Для расчета константы $C_{i_k j}$ был выведен ряд формул [1], одна из которых позволяет рассчитать ее приближенное значение по легко доступным исходным данным, полученным в изобарических условиях [3]

$$C_{ikj} \approx \frac{t_i + \frac{t_{ij} - t_i}{x_j^{ij}} - t_k - \frac{t_{kj} - t_k}{x_j^{kj}}}{\frac{t_i - t_{ik}}{x_k^{ik}} - \frac{t_{ik} - t_k}{x_i^{ik}}} \quad (2)$$

Простота расчета, к которой мы стремились из-за необходимости получения быстрой информации, является следствием некоторых упрощающих предположений, сделанных при выводе этой формулы. Поэтому для проверки возможности ее использования был привлечен обширный экспериментальный материал. Из сопоставления результатов расчета с экспериментальными данными для положительных тройных азеотропов выяснилось, в частности, что расчет их состава по уравнению (1) с использованием значения C_{ikj} , вычисленного по формуле (2), дает близкие к экспериментальным результаты для систем, в которых составы бинарных азеотропов ij и kj близки между собой ($x_j^{ij} \approx x_j^{kj}$).

Надежные результаты расчета можно получить и для остальных систем, в которых составы азеотропов ij и kj различаются, если в формуле (2) заменить параметры одного из этих азеотропов на параметры (температуру кипения и состав) бинарной неазеотропной смеси, равной по составу другому азеотропу* [4]. Для этой цели необходимы данные о концентрационной зависимости температур кипения бинарных смесей.

В настоящей работе мы проиллюстрируем сказанное на примере трех тройных азеотропов, два из которых гетероазеотропы n -гептен-I(I)-вода (2) - этанол(3) и n -октен-I(I) - вода(2) - изопропанол(3) были изучены ранее [1]. Результаты экспериментального исследования гомоазеотропа n -гексан(I)- n -гексин-I(2) - метанол(3) приводятся впервые. Впервые получены также данные о концентрационной зависимости температур кипения бинарных смесей n -гептен-I - этанол, n -октен-I - изопропанол и n -гексин-I - метанол при нормальном давлении, приведенные в табл. I.

* Такой способ расчета константы C_{ikj} мы будем называть расчетом "на уровне" состава этого азеотропа.

Т а б л и ц а 1

Равновесие между жидкостью и паром в бинарных системах при $P = 760$ мм рт.ст.

н-Гептен-I(I) - этанол (2)		н-Октен-I(I) - изопропанол(2)		н-Гексин-I(I) - метанол(2)	
x_1	t (°C)	x_1	t (°C)	x_1	t (°C)
0,000	78,32	0,000	82,15	0,000	64,70
0,100	73,55	0,060	81,64	0,247	55,52
0,258	70,90	0,145	81,44	0,392	54,86
0,397	70,54	0,220	81,73	0,463	54,77
0,506	70,68	0,296	82,06	0,497	54,89
0,612	71,01	0,405	82,99	1,000	71,36
0,713	71,67	0,504	83,79		
0,790	72,61	0,645	87,27		
0,840	74,05	0,757	92,59		
1,000	93,63	1,000	121,32		

Физико-химические характеристики веществ, использованных в работе, указаны ниже:

Вещество	Степень чистоты, %	$t_{\text{кип.}}$ (°C)	n_D^{20}	D_4^{20}
н-гексан	99,92	68,70	1,37508	0,6593
н-гексин-I	99,96	71,36	1,39884	0,7147
н-гептен-I	99,96	93,63	1,39989	0,6971
н-октен-I	99,98	121,32	1,40884	0,7154
метанол	99,96	64,70	1,32861	0,7918
этанол	99,96	78,32	1,36139	0,7894
изопропанол	99,97	82,15	1,37725	0,7859

Степень чистоты определена методом капиллярной газовой хроматографии в приборе Хром-41 (ЧССР).

Измерение температур кипения компонентов и их смесей выполнено в полумикробуллиометре, конструкция которого описана в [5].

Данные о бинарных азеотропах, необходимые для расчета константы C_{ikj} , приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Азеотропные характеристики бинарных систем
при $P = 760$ мм рт.ст.

Бинарный азеотроп	$t_{\text{кун.}}$ (°C)	x_1	Литература
н-Гептен-I(I) - вода(2)	77,1	0,590	[6]
н-Гептен-I(I) - этанол(2)	70,0	0,415	[7]
Вода(I) - этанол(2)	78,15	0,106	[8]
н-Октен-I(I) - изопропанол(2)	82,0	0,125	[1]
н-Октен-I(I) - вода(2)	88,6	0,353	[6]
Вода(I) - изопропанол(2)	80,1	0,313	[8]
н-Гексан(I) - н-гексин-I(2)	67,1	0,610	[9]
н-Гексин-I(I) - метанол(2)	54,3	0,466	Ж
н-Гексан(I) - метанол(2)	49,9	0,501	[10]

* Получено в настоящей работе.

На рисунке изображены результаты графического определения составов тройных азеотропов. Сплошными линиями обозначены кривые $\alpha_{ik} = 1$, числитель константы C_{ikj} в уравнении (1) которых рассчитан по данным об азеотропах ij и kj . Пунктирные кривые получены при расчете числителя в формуле (2) на уровне состава бинарного азеотропа с меньшим содержанием, штрихпунктирные кривые при расчете числителя на уровне состава бинарного азеотропа с большим содержанием компонента j . Данные о равновесии жидкость-пар для систем, которые в настоящей работе не исследовались, заимствованы из [9, II, I2].

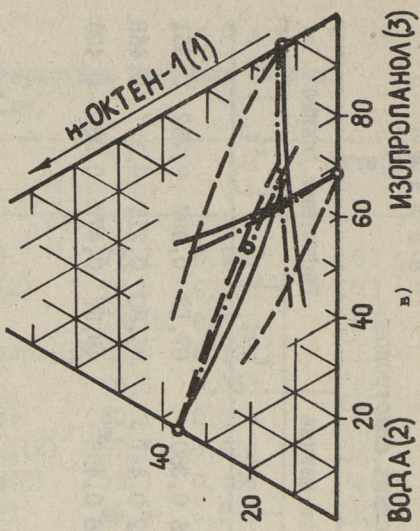
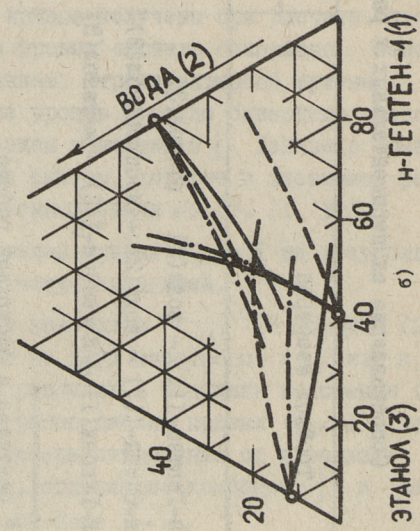
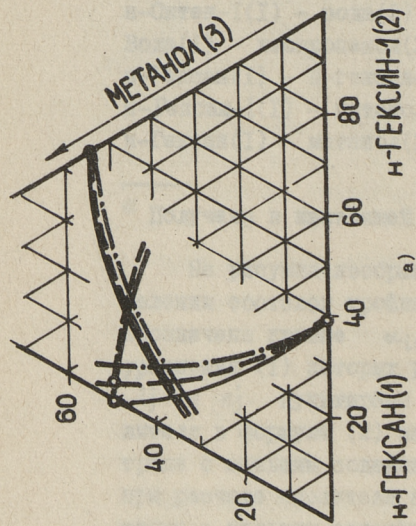
В связи с расположением кривых $\alpha_{ik} = 1$ на треугольниках составов фигуры отметим следующее.

I. Расчет числителя константы C_{ikj} по формуле (2) на уровне состава одного из двух азеотропов (ij или kj) приводит к тем большему различию в значении константы (и тем большему различию в расположении кривых $\alpha_{ik} = 1$), чем больше различаются по степени отклонения от идеальных свойств бинарные системы, содержащие компонент j , и чем меньше это отклонение в системе $i - k$.

Сопоставление экспериментальных и расчетных данных тройных азеотропов

Тройной азеотроп	Экспериментальные данные			Расчетные данные				
	t_{123}	x_1	x_2	x_3	t_{123}	x_1	x_2	x_3
н-Гептен-I(I) - вода(2) - этанол(3)	68,02	0,394	0,246	0,360	67,18	0,397	0,252	0,351
н-Октен-I(I) - вода(2) - изопропанол(3)	77,21	0,197	0,362	0,441	76,80	0,211	0,321	0,468
н-Гексан(I) - н-гексин-I(2) - метанол(3)	49,76	0,469	0,038	0,493*	49,97	0,475	0,030	0,495

* Получено в настоящей работе.



Фиг. 1. Расположение кривых $\alpha_{1,к} = 1$ в зависимости от способа расчета константы $C_{1,к}$ уравнения (1).
 о - экспериментальные данные.

2. Расчет числителя константы C_{ikj} в уравнении кривой $\alpha_{ik} = I$, которая начинается в системе с большим отклонением свойств от идеальных (например, в системе с расслаивающейся жидкой фазой) на уровне состава любого из двух бинарных азеотропов, содержащих компонент j , приближает эту кривую на треугольнике Гиббса к точке состава тройного азеотропа (на фиг. I а) кривая $\alpha_{13} = I$, б) кривая $\alpha_{12} = I$, в) кривая $\alpha_{12} = I$.

3. Если свойства одной из бинарных систем, содержащих компонент j близки к идеальным, то замена ее азеотропных параметров на неазеотропные при расчете по формуле (2) числителя константы C_{ikj} практически не влияет на величину последней (на фигуре I а) кривые $\alpha_{13} = I$ и $\alpha_{23} = I$.

4. При расчете состава тройного азеотропа путем решения системы уравнений (I) расчет числителя константы C_{ikj} на уровне состава бинарного азеотропа с малым содержанием компонента j может привести к тем большей погрешности, чем больше отклонение от идеальных свойств в бинарной системе, азеотропные параметры которой заменяются на неазеотропные (на фиг. I б) $\alpha_{13} = I$, в) $\alpha_{23} = I$ и $\alpha_{13} = I$).

Оптимальные результаты расчета составов тройных азеотропов сопоставлены в таблице 3 с экспериментальными данными.

В таблице 3 приведены также результаты расчета температур кипения тройных азеотропов. Температуры кипения гетероазеотропов н-гептен-I(I) - вода(2) - этанол(3) и н-октен-I(I) - вода - изопропанол(3) были рассчитаны соответственно по уравнениям

$$\begin{aligned} t_{123} &= - 1,00 + 0,974 t_{13} \\ t_{123} &= - 5,20 + 1,000 t_{13}, \end{aligned} \quad (3)$$

предложенным в работе [13] для азеотропов такого типа.

Для расчета температуры кипения тройного гомоазеотропа мы воспользовались уравнением

$$t_{ikj} = t_{i(ik)} + \left(t_i + \frac{t_{ij} - t_i}{x_j^{ij}} - t_{i(ik)} \right) x_j^{ikj}, \quad (4)$$

выведенным для расчета температур кипения многокомпонентных растворов [14]. В таблице 3 приведен результат того варианта расчета, в котором индексом j обозначен компонент с наименьшим содержанием в тройном азеотропе.

Данные, приведенные в таблице 3, свидетельствуют о том, что азеотропные характеристики тройных систем могут быть рассчитаны по легко доступным исходным данным для бинарных систем с точностью, достаточной для технических расчетов.

Принятые обозначения:

- y_i - молярная доля компонента i в паре,
- x_i - молярная доля компонента i в растворе,
- t_i - температура кипения компонента i ($^{\circ}\text{C}$),
- $t_{i(i_k)}$ - температура конденсации бинарной смеси $y_i^{i-k} = x_{i(i_k)}^{i_k j}$,
- $\alpha_{i_k} = \frac{y_i / y_k}{x_i / x_k}$ - относительная летучесть компонентов i и k .

Индексы i_k и $i_k j$ приписаны параметрам бинарных и тройных азеотропов соответственно.

Л и т е р а т у р а

1. Тооме М.Ю. Исследование и расчет азеотропных характеристик тройных систем. Канд. дис. Л., 1976.

2. Kudrjawzewa, L.S., Тооме, М.Ю., Sussarjew, М.Р. Zur Berechnung der Zusammensetzung der ternären Azeotrope. - Mh. Chem., 1974, Bd. 105, S. 334-339.

3. Кудрявцева Л., Тооме М., Эйзен О., Тяхт Р. Расчет состава тройного азеотропа при постоянном давлении. - Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 1977, т. 26, № 3, с. 163-171.

4. Kudrjawzewa, L.S., Тооме, М.Ю., Eisen, O. Berechnung der Parameter von mehrkomponentigen Azeotropen. - Chem. Techn., 1977, Bd. 29, Heft 11, S. 622-624.

5. Михельсон В.Я., Кирсс Х.Х., Тооме М.Ю., Кудрявцева Л.С. Эбуллиометрическая установка для определения температур кипения жидкостей. - Ж. физ. химии, 1979, т. 53, № 4, с. 1046-1048.

6. Михкельсон В., Кудрявцева Л., Тооме М., Эйзен О. Азеотропные характеристики бинарных систем, образованных алкенами и тиофеном с водой и спиртами. - Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 1973, т. 22, № 2, с. 125-130.

7. Кудрявцева Л., Вийт Х., Эйзен О. Равновесие жидкость-пар в бинарных системах, содержащих олефины. 2. Изотермическое равновесие жидкость-пар в бинарных системах, образованных гептеном-1 и октенами с некоторыми кислородными соединениями. - Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 1970., т. 19, № 1, с. 22-29.

8. Сусарев М.П., Кудрявцева Л.С., Эйзен О.Г. Тройные азеотропные системы. Таллин, 1973.

9. O t s a, E., K u d r j a w z e w a, L., E i s e n, O., P i o t r o w s k a j a, E. Thermodynamische Untersuchungen an n-Alkan/n-Alkin Systemen. 2. Isobare Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte. - Mh. Chem., 1980, Bd. 111, S. 607-617.

10. Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. Азеотропные смеси. Л., 1971.

11. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром. М.-Л., 1966; т. 1.

12. Буданцева Л.С., Лестева Т.М., Немцов М.С. Равновесия жидкость-пар в системах метанол - углеводороды C_6 различных классов. - Ж. физ. химии, 1975, т. 49, № 1, с. 260-261.

13. Тооме М.Ю., Кудрявцева Л.С., Эйзен О.Г. Расчет температур кипения тройных азеотропов. - Ж. прикл. химии, 1976, т. 49, № 7, с. 1506-1510.

14. Кудрявцева Л., Тяхт Р., Эйзен О. Расчет равновесия жидкость-пар в многокомпонентных системах. - Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., т. 27, 1978, № 4, с. 244-252.

M. Toome
L. Kudryavtseva

Calculation of the Azeotropic Properties of the
Ternary Systems by Binary Data

Summary

The isobaric $T - x$ values and the binary azeotropic data were used to compute azeotropic properties of the ternary systems n-hexane - n-hexyne-1 - methanol, n-heptene-1 - water - ethanol and n-octene-1 - water - isopropanol by the method proposed earlier for the calculation of ternary azeotropes composition.

Boiling temperatures of the binary mixtures n-hexyne-1 - methanol, n-heptene-1 - ethanol and n-octene-1 - isopropanol were determined as functions of the composition at pressure of 760 mm Hg.

Azeotropic data were obtained for systems n-hexyne-1 - methanol and n-hexane - n-hexyne-1 - methanol.

М.Э. Куус, Р.Х. Камдрон, Х.Х. Кирсс

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ-ПАР В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ
н-БУТАНОЛА С цис- И транс-4-ОКТЕНАМИ

При выборе разделяющих агентов с помощью данных о равновесии между жидкостью и паром и данных о свойствах азеотропных смесей следует исходить из оценки неидеальности бинарных систем, образованных предполагаемым разделяющим агентом и каждым компонентом заданной смеси. Для n-алкенов исследование равновесия жидкость-пар до последнего времени было ограничено системами, содержащими наиболее легко доступные в чистом виде I-изомеры [1-4]. Исключением является работа [5], в которой исследовано парожидкостное равновесие смесей n-октана с позиционными конфигурационными изомерами n-октана и показано, что независимо от структуры изомера все изученные системы практически в равной степени близки по свойствам к идеальной. Из-за отсутствия равновесных данных для смесей изомеров с полярными растворителями остается неясным, каково влияние на них структуры изомера и можно ли при решении вопросов, связанных с ректификацией этих изомеров, пользоваться равновесными данными, приведенными в литературе для смесей с I-изомерами.

В настоящем сообщении приведены изобарические данные о равновесии между жидкостью и паром в бинарных смесях, образованных n-бутанолом с наиболее близкими по свойствам изомерами n-октана - цис- и транс-4-октенами. Представляло интерес сравнить эти данные между собой и с результатами исследования смесей, содержащих I-октен в широком интервале давлений: (101325 Па - 26664 Па).

По данным о концентрационной зависимости температур кипения бинарных смесей $T = f(x_2)$ при четырех заданных давлениях (101325, 79993, 53329 и 26664 Па), полученным в полумикро-

Равновесие жидкость-пар в бинарных системах

x_1	101325 Па (760 мм рт.ст.)		79993 Па (600 мм рт.ст.)		53329 Па (400 мм рт.ст.)		26664 Па (200 мм рт.ст.)			
	T(K)	y_1	α_{12}	T(K)	y_1	α_{12}	T(K)	y_1	α_{12}	
0,000	390,83	0,000	-	транс-4-Октен (I) - н-бутанол (2)						
0,151	384,91	0,298	2,387	384,34	0,000	-	373,88	0,000	-	
0,306	382,81	0,406	1,550	378,19	0,313	2,562	367,16	0,341	2,909	
0,501	382,17	0,482	0,927	375,77	0,428	1,697	364,52	0,462	1,948	
0,701	382,91	0,560	0,543	375,03	0,504	1,012	363,61	0,537	1,155	
0,898	387,72	0,722	0,295	375,57	0,574	0,575	363,82	0,598	0,634	
1,000	395,57	1,000	-	379,55	0,718	0,289	366,86	0,720	0,292	
	$\Lambda_{12}=0,4135$; $\Lambda_{21}=0,4206$			387,30	1,000	-	374,09	1,000	-	
				$\Lambda_{12}=0,4523$; $\Lambda_{21}=0,3463$	$\Lambda_{12}=0,4781$; $\Lambda_{21}=0,2754$					
				цис-4-Октен (I) - н-бутанол (2)						
0,000	390,83	0,000	-	384,34	0,000	-	373,88	0,000	-	
0,151	385,25	0,291	2,308	378,40	0,308	2,503	367,31	0,336	2,845	
0,302	383,05	0,403	1,560	376,04	0,424	1,701	364,73	0,459	1,961	
0,503	382,41	0,486	0,934	375,28	0,507	1,020	363,75	0,541	1,165	
0,704	383,30	0,565	0,545	375,89	0,578	0,576	364,08	0,602	0,636	
0,897	387,67	0,720	0,294	379,58	0,719	0,294	366,76	0,720	0,295	
1,000	385,76	1,000	-	387,45	1,000	-	374,17	1,000	-	
	$\Lambda_{12}=0,4575$; $\Lambda_{21}=0,3949$			$\Lambda_{12}=0,4806$; $\Lambda_{21}=0,3371$	$\Lambda_{12}=0,5069$; $\Lambda_{21}=0,2626$					
				$\Lambda_{12}=0,5218$; $\Lambda_{21}=0,1782$	$\Lambda_{12}=0,5041$; $\Lambda_{21}=0,1825$					

Зависимость от давления составов и температур кипения бинарных азеотропов
углеводород C_8 (I) - н-бутанол (2)

Углеводород	101325 Па		79993 Па		53329 Па		26664 Па	
	T(K)	x_1	T(K)	x_1	T(K)	x_1	T(K)	x_1
1. Цис-4-Октен	382,34	0,470	375,28	0,503	363,74	0,555	345,81	0,620
2. транс-4-Октен	382,15	0,469	375,04	0,503	363,56	0,555	345,64	0,620
3. н-1-Октен	381,85	0,511	374,15	0,542	363,45	0,574	345,15	0,635
4. н-Октан	382,55	0,446	375,35	0,481	364,35	0,516	347,25	0,582

эбуллиометре [6], были рассчитаны параметры уравнения Вильсона (Λ_{ik}), состав пара* (y_i) и значение относительной летучести ($\alpha_{ik} = \frac{y_i/y_k}{x_i/x_k}$). Результаты опыта и расчета приведены в табл. 1.

Из этих данных следует, что обе бинарные системы характеризуются близкими положительными отклонениями от идеальных свойств, различие между которыми несколько увеличивается с повышением давления. В обеих системах образуются азеотропы, содержание *n*-бутанола в которых также увеличивается с повышением давления.

Азеотропные параметры исследованных бинарных систем, выявленные по данным зависимостей $T=f(x_i)$ и $\alpha_{ik}=f(x_i)$, приведены в табл. 2. Во всем интервале давлений оба азеотропа имеют один и тот же состав, а различие в их температурах кипения в пределах погрешности опыта отвечает различию в температурах кипения цис- и транс-4-октенов [5]. Сравнение этих данных с азеотропными свойствами смесей *n*-бутанола с *n*-октаном и *n*-1-октенем, определенными в тех же условиях [7], показывает, что при нормальном давлении по составу и температурам кипения оба новых азеотропа более близки азеотропу *n*-бутанол - *n*-октан, несмотря на большее различие в свойствах, и прежде всего, в температурах кипения углеводородов. Это сходство в азеотропных параметрах при нормальном давлении обусловлено большим отклонением от идеальных свойств в системе *n*-октан - *n*-бутанол. Однако с понижением давления различие в составах азеотропов, содержащих 1- и 4-октены, уменьшается и при давлении 26664 Па эти азеотропы характеризуются близкими составами.

Полные данные о равновесии жидкость-пар в системе 1-октен - *n*-бутанол были получены при температуре 95 °С [4], поэтому мы не смогли сопоставить их с результатами настоящей работы. Азеотропные параметры, определенные в одних и тех же условиях, свидетельствуют о том, что в смесях изомеров *n*-алкенов с полярными растворителями, отклонение свойств от идеальных в которых того же порядка, что и в смесях с *n*-бутанолом, расчеты, необходимые для технических

* В предположении идеального поведения паровой фазы.

целей, могут быть выполнены по равновесным данным для смесей, содержащих I-алкены. Для смесей, содержащих n-бутанол, точность таких расчетов увеличивается с понижением давления.

Л и т е р а т у р а

1. S u r g a n a g a y a n a, Y.S., van W i n k l e, M. Solvent effect on relative volatility. - J. Chem. and Engng Data, 1966, v. 11, N 1, p. 7-12.

2. H a n s o n, D.O., van W i n k l e, M. Alternation of the relative volatility of n-hexane - 1-hexene by oxygenated and chlorinated solvents. - J. Chem. and Engng Data, 1967, v. 12, N 3, p. 319-325.

3. К у д р я в ц е в а Л., В и й т Х., Э й з е н О. Равновесие жидкость-пар в бинарных системах, содержащих олефины. 1. Равновесие жидкость-пар в бинарных системах, образованных n-гексеном-I с метанолом, этанолом, изопропанолом и пропанолом. - Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1969, т.18, № 4, с. 346-352.

4. К у д р я в ц е в а Л., В и й т Х., Э й з е н О. Равновесие жидкость-пар в бинарных системах, содержащих олефины. 2. Изотермическое равновесие жидкость-пар в бинарных системах, образованных гептеном-I и октенами с некоторыми кислородными соединениями. - Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1970, т. 19, № 1, с. 22-29.

5. К у у с М., Т о о м е М., К у д р я в ц е в а Л., Э й з е н О. Термодинамические свойства смесей n-октана с изомерами n-октана. 2. Равновесие жидкость-пар. - Изв. АН ЭССР. Хим. 1980, т. 29, № 1, с. 32-37.

6. M i n k e l s o n, V., K i r s s, H., К у д р я в ц е в а, Л., Э й з е н, О. Vapour liquid equilibrium T-x measurements by a new semi-micro method. - Fluid Phase Equilibria, 1977/1978, N 1, p. 201-209.

7. К у д р я в ц е в а Л., Т о о м е М., Э й з е н О. Изменение составов бинарных гомо- и гетероазеотропов, образованных n-алкенами-I с водой и спиртами, при изменении давления и температуры. - Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1976, т. 25, № 1, с. 16-21.

M. Kuus,
R. Kamdron,
H. Kirss

Vapour-Liquid Equilibria of the Binary
Mixtures of n-Butanol with cis- and
trans-4-Octenes

Summary

Boiling temperatures of the binary mixtures of n-butanol with cis- and trans-4-octenes were determined as the function of the composition at four different pressures.

Vapour composition, relative volatility and constants for the Wilson equation were calculated. The azeotropes formed in these systems were compared with those for the system 1-octene-n-butanol. The conclusion based on comparison states that equilibrium data of the system 1-octene-n-butanol may be used to carry out technical calculations for the systems of the same type with other n-octene isomers.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА УНИФАК ДЛЯ ПРЕДСКАЗАНИЯ
КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛЯРНЫХ
ВЕЩЕСТВ МЕЖДУ СМЕСЬЮ ОРГАНИЧЕСКИХ
РАСТВОРИТЕЛЕЙ И ВОДОЙ

Смешанные растворители широко распространены в химической промышленности при экстракции полярных и самоассоциирующихся соединений. Однако нередко выбор оптимального состава экстрагента по свойствам чистых компонентов затруднен из-за невозможности предсказания термодинамического поведения извлекаемых веществ в смешанном растворителе. Хотя в случае простейших систем (смеси неполярных растворителей или гомологов) при описании равновесия жидкость-жидкость достигнут некоторый успех [1, 2], однако свойства экстрагентов, компоненты которых взаимодействуют между собой (диполь-дипольное взаимодействие или образование Н-связи), как правило, не поддаются количественному описанию.

С другой стороны, в последнее время предложен ряд методов предсказания равновесия жидкость-пар в многокомпонентных системах (см. напр., [3, 4]) среди которых своей универсальностью привлекает внимание метод УНИФАК [5]. В настоящем сообщении сделана попытка применить метод УНИФАК для предсказания коэффициентов распределения полярных соединений при их экстракции из воды смесями растворителей.

Теоретические основы

Согласно концепции групповых взаимодействий [5] коэффициент активности вещества А в растворителе S выражается соотношением

$$\ln \gamma_{A(S)} = \ln \gamma_{A(S)}^C + \ln \gamma_{A(S)}^R, \quad (I)$$

где верхними индексами С и R обозначены, соответственно, комбинаторная и остаточная составляющие коэффициента активности А в S. $\ln \gamma_{A(S)}^C$ учитывает различия в строении молекул А и S, а $\ln \gamma_{A(S)}^R$ - вклады всех групповых взаимодействий в бинарной системе AS.

$$\ln \gamma_{A(S)}^R = \sum_{K=1}^n L_K^{(A)} [\ln \Gamma_{K(S)}^{(A)} - \ln \Gamma_{K(A)}^{(A)}], \quad (2)$$

где $L_K^{(A)}$ - число аддитивных групп типа K в молекуле А, $\ln \Gamma_{K(S)}^{(A)}$ и $\ln \Gamma_{K(A)}^{(A)}$ - групповые вклады остаточной составляющей $\ln \gamma_{A(S)}$, соответственно в бинарной смеси AS и в чистом веществе А.

Обозначим через $K_{A(BC)}$ - коэффициент распределения между фазами воды и смеси экстрагентов В и С ($K_{A(BC)} \equiv \equiv X_{A(BC)} / X_{A(W)} \equiv Y_{A(W)} / Y_{A(BC)}$ при $X_{A(BC)} \rightarrow 0$, где X - мольная доля).

Учитывая уравнение (2) получим

$$\begin{aligned} \ln K_{A(BC)} &= \ln \gamma_{A(W)}^C + \sum_{K=1}^n L_{K(W)}^{(A)} \ln \Gamma_{K(W)}^{(A)} - \\ &- \ln \gamma_{A(BC)}^C - \sum_{K=1}^n L_{K(BC)}^{(A)} \ln \Gamma_{K(BC)}^{(A)}. \end{aligned} \quad (3)$$

Введя обозначения

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{A(W)}^C + \sum_{K=1}^n L_{K(W)}^{(A)} \ln \Gamma_{K(W)}^{(A)} &= P, \\ \ln \gamma_{A(BC)}^C + \sum_{K=1}^n L_{K(BC)}^{(A)} \ln \Gamma_{K(BC)}^{(A)} &= \beta_{A(BC)} \end{aligned}$$

и пренебрегая взаимной растворимостью фаз ($P = \text{const}$) получим

$$\ln K_{A(BC)} = P - \beta_{A(BC)}, \quad (4)$$

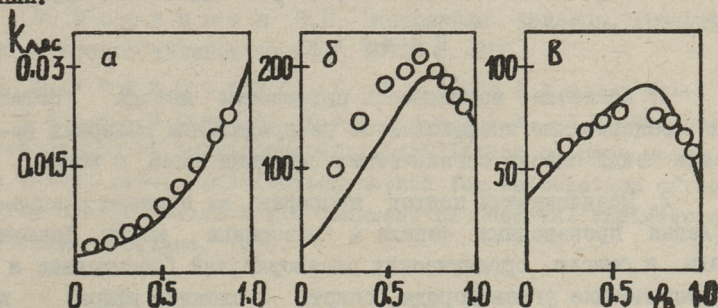
т.е. рассчитывая $\beta_{A(BC)}$ (необходимые параметры взаимодействия всех аддитивных групп в молекулах А, В и С) можно по известному значению $K_{A(S)}$ определить $K_{A(BC)}$ при любом составе смешанного экстрагента.

Проверка теоретических обоснований

Для этого использовались данные о коэффициентах распределения ряда производных фенола и резорцина между водой и смесью органических растворителей при 20 °С, определенные по методикам, описанным в [2] и [6]. Кроме оригинальных данных самих авторов использовались также данные из [7].

В расчетах величин $\beta_{A(s)}$ использовались уточненные параметры парных взаимодействий аддитивных групп молекул А и S из [8].

Используя рассчитанные значения $\beta_{A(s)}$ для ряда фенолов в различных растворителях и экспериментальные значения соответствующих $K_{A(s)}$ найдено, что для данного А часто не выполняется постоянство Р. Это, очевидно, обусловлено неточностями в величинах $K_{A(s)}$, а также указывает на то, что метод УНИФАК грубо описывает термодинамическое поведение фенолосодержащих растворов, даже при бесконечном разбавлении.



Фиг. 1. Зависимость коэффициента распределения (концентрации моль/л) некоторых фенолов от состава смешанного растворителя при экстракции из воды: а - 5-метилрезорцин (А), бензол (В) и CCl_4 (С); б - 4-этилфенол (А), н-деканол (В) и бензол (С) [7]; в - фенол (А), амилacetат (В) и н-гексанол (С) [7].

Точки - экспериментальные данные,
кривые - расчетные.

Тем не менее, принимая, что в таких случаях Р линейная функция состава экстрагента

$$P = X_B(\ln K_{A(B)} + \beta_{A(B)}) + X_C(\ln K_{A(C)} + \beta_{A(C)}), \quad (5)$$

во многих случаях получено удовлетворительное согласие экспериментальных и рассчитанных значений $K_{A(BC)}$.

Для подтверждения этого на фигуре I приведены некоторые примеры. Сравнение рассчитанных и экспериментальных величин $K_{A(BC)}$ (A — одноатомные фенолы) для различных смесей растворителей показывает, что в случае насыщенных углеводородов (включая CCl_4) и ароматических растворителей (7 систем) средняя погрешность — 32%. В случае смесей, содержащих один или два полярных компонента (спирты и сложные эфиры), средняя погрешность — 37% (12 систем). При этом относительно хорошо описывается экстракция смесью спирт-сложный эфир. Если распределяющееся вещество двухатомный фенол, то результаты немного хуже. Всего проверено 27 систем.

Таким образом метод УНИФАК применим для предсказания коэффициентов распределения полярных веществ между водой и смесью органических растворителей в прикладных расчетах. По мнению авторов точность и универсальность предложенного подхода будет увеличиваться по мере усовершенствования и уточнения банка параметров аддитивных групп.

В ы в о д ы

1. Показана возможность применения метода УНИФАК для предсказания коэффициентов распределения полярных веществ между смесью органических растворителей и водой.

2. Предложенный подход проверен на примере распределения производных фенола и резорцина между фазами воды и смесью органических растворителей (насыщенные и ароматические углеводороды, спирты и сложные эфиры) и обнаружено удовлетворительное согласие экспериментальных и рассчитанных значений $K_{A(BC)}$ (27 систем).

Л и т е р а т у р а

1. М э л д е р Л.И. Там в е л и у с Х.Я. Некоторые закономерности распределения органических веществ между фазами воды и смеси органических растворителей. — Х. физ. химии, 1972, 46, № 7, с. 1884.

2. А р р о Я.В., М э л д е р Л.И. Расчет коэффициентов распределения полярных веществ между смесью органических растворителей и водой. — Х. физ. химии, 1976, 50, № 10, с. 2601–2604.

3. H a u t h a l, W.H. Zur Korrelation von Grenzaktivitätskoeffizienten und Aktivitätskoeffizienten in endlichen Konzentrationsbereichen unter Anwendung moderner Inkrementen und matematischer Verfahren. - Zeitschrift für Chemie, 1978, 18, N 3, S. 81-88.

4. N i c o l a d e s, G.L., E s k e r t, C.A. Optimal representation of binary liquid mixture nonidealities. - Ind. Eng. Chem. Fundam. 1978, 17, N 7, p. 331-340.

5. F r e d e s l u n d, A., J o n e s, R.L., P r a u s n i t z, J.M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. - AIChE Journal, 1975, 21, N 6, p. 1086-1099.

6. М э л д е р Л., Т а м в е л и у с Х. Использование теории регулярных растворов для описания распределения фенолов и ароматических аминов между фазами воды и органического растворителя. Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1972, 21, № 3, с. 204-212.

7. К о р е н м а н Я.И. Экстракция фенолов. Горький. Волго-Вятское книжное изд-во, 1973, с. 215.

8. R a s m u s s e n, P., M i c h e l s e n, M.L., F r e d e 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.

J. Arro, A. Ignat

Application of UNIFAC Method for Determining
Partition Coefficients of Polar Substances
between Mixtures of Organic Solvents and Water

Summary

In this paper the possibility of application of UNIFAC method for calculating the partition coefficients of polar substances between mixtures of organic solvents and water has been shown.

Х.Я. Тамвелиус

РАСТВОРИМОСТЬ 5-МЕТИЛРЕЗОРЦИНА В АРОМАТИЧЕСКИХ
УГЛЕВОДОРОДАХ

Ранее нами [1, 2] была изучена растворимость резорцина в ароматических углеводородах и на ее основе рассчитаны энтальпии растворения и предельные коэффициенты активности резорцина в этих растворителях. С точки зрения разделения смеси алкилрезорцинов на компоненты (путем экстракции или кристаллизации), несомненный интерес представляют растворимости всех основных компонентов смеси в ароматических углеводородах. В настоящей статье рассматривается растворимость 5-метилрезорцина, как главного представителя сланцевых алкилрезорцинов в ароматических углеводородах.

Экспериментальная часть. Определение растворимости 5-метилрезорцина провели с применением газохроматографического метода (после предварительного концентрирования проб), разработанного в [1]. Анализ растворов проводился на хроматографе "Хром-3" с пламенно-ионизационным детектором. Применялась колонка из нержавеющей стали длиной 1,6 м и диаметром 3 мм, наполненная насадкой из инертна AW-NMDS (0,125-0,16 мм), пропитанного 10 % смеси апиэзона L (75 %) и лукооила DF (25 %). Температура колонки 200 °С, испарителя - 300 °С. Газ-носитель - гелий, скорость - 20 - 25 мл/мин. 5-метилрезорцин (фирмы E. Merck) был предварительно освобожден от кристаллизационной воды путем приведения к постоянному весу при температуре 45 °С и давлении 20 мм рт.ст. Растворители очищались по методике, описанной в [3]. Чистку растворителей проверяли хроматографически.

Результаты определения растворимости 5-метилрезорцина в ароматических углеводородах приведены в таблице I.

Т а б л и ц а I
 Растворимость 5-метилрезорцина в ароматических
 углеводородах (молярные доли · 10³)

Растворитель	Температура, °С				
	20	25	30	35	40
Бензол	2,603	3,067	3,620	4,040	4,717
Толуол	2,323	2,898	3,347	4,082	4,600
о-Ксилол	2,591	3,176	3,814	4,738	5,318
м-Ксилол	2,341	2,935	3,547	3,944	4,695
п-Ксилол	2,178	2,642	3,288	3,771	4,159
Этилбензол	2,246	2,496	3,021	3,598	4,211

Растворимость 5-метилрезорцина в ароматических углеводородах при 20 °С превышает растворимость резорцина в среднем в 1,5 раза. При более высоких температурах эта разница в растворимостях уменьшается (за исключением о- и м-ксилолов). Лучшим ароматическим растворителем для 5-метилрезорцина можно считать о-ксилол (для резорцина - бензол).

Расчет термодинамических функций растворителя. В изученном интервале температур отдельные определения растворимости хорошо сходятся. Это подтверждается соблюдением линейной зависимости $\ln x$ (x - молярная доля 5-метилрезорцина в насыщенном растворе) от $1/T$. Константы уравнения $\ln x = a + b \cdot \frac{1}{T}$ приводятся в таблице 2.

Из таблицы 2 видно, что стандартное отклонение s во всех случаях меньше 0,6 % от значения $\ln x$. Линейность температурной зависимости растворимости позволяет из угловых коэффициентов b в таблице 2 рассчитать энтальпию растворения ($\Delta H_{\text{раст}}$) 5-метилрезорцина в использованных растворителях. Из отличий коэффициента b при различных растворителях и из того, что при $T = T_{\text{пл}}$ $\ln x \neq 0$ вытекает, что растворы 5-метилрезорцина в ароматических углеводородах являются довольно неидеальными. Таким образом, $\Delta H_{\text{раст}}$ в данном случае получается в виде суммы энтальпий плавления ($\Delta H_{\text{пл}}$) и смешения ($\Delta H_{\text{см}}$) жидкого переохлажденного 5-метилрезорцина с растворителями.

Энтальпии и энтропии растворения 5-метилрезорцина в ароматических углеводородах представлены в таблице 3.

Т а б л и ц а 2

Константы уравнения $\ln x = a + b \cdot \frac{1}{T}$ для насыщенных растворов 5-метилрезорцина в ароматических углеводородах

Растворитель	a	b	Стандартное отклонение s	Стандартные ошибки		Коэффициент корреляции r
				s _a	s _b	
Бензол	3,2342	-2689	0,0110	0,0064	82,7	0,9989
Толуол	4,6677	-3139	0,0197	0,0114	147,4	0,9968
о-Ксилол	5,5760	-3376	0,0197	0,0114	147,4	0,9973
м-Ксилол	4,5574	-3102	0,0251	0,0145	187,7	0,9946
п-Ксилол	4,2521	-3035	0,0302	0,0174	226,1	0,9920
Этилбензол	4,0252	-2975	0,0215	0,0124	161,0	0,9958

Т а б л и ц а 3

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

Растворитель	$\Delta H_{\text{раст}}$, ккал/моль	$\Delta S_{\text{раст}}$, кал/моль·К
Бензол	5,34 ± 0,16	6,42 ± 0,01
Толуол	6,24 ± 0,29	9,28 ± 0,02
о-Ксилол	6,71 ± 0,29	11,08 ± 0,02
м-Ксилол	6,16 ± 0,37	9,04 ± 0,03
п-Ксилол	6,03 ± 0,45	8,45 ± 0,03
Этилбензол	5,91 ± 0,32	7,99 ± 0,02

Коэффициенты активности 5-метилрезорцина (γ_2) рассчитывали по уравнению

$$\ln a_2 = \ln(\gamma_2 x_2) = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{RT_{\text{пл}}} \left[\frac{T - T_{\text{пл}}}{T} \right] - \frac{\Delta C_p(\text{пл})}{R} \left[\frac{T - T_{\text{пл}}}{T} + \ln \frac{T}{T_{\text{пл}}} \right], \quad (\text{I})$$

где a - активность;

x - мольная доля;

H - энтальпия;

C_p - теплоемкость при постоянном давлении;

$2, \text{пл}$ - индексы, обозначающие растворенное вещество и плавление.

Уравнение (I) отличается от оригинала в [4] отсутствием члена, учитывающего переход растворенного вещества из одной кристаллизационной модификации в другую, так как соответствующие данные (энтальпия и температура перехода) для 5-метилрезорцина отсутствуют. Но поскольку по нашим расчетам вклад этого члена в $\ln a_2$ составляет только 2-3%, пренебрежение им не вызывает существенной погрешности.

В расчетах использовали: $T_{пл} = 380,5 \text{ K}$ [5], $\Delta C_{p(пл)} = 9,9 \text{ кал/моль} \cdot \text{K}$ (аналогично резорцину в [4]), $\Delta H_{пл} = 4780 \text{ кал/моль}$ (получена методом дифференциального термического анализа)^x.

Коэффициенты активности при бесконечном разбавлении (γ^∞), приведенные в таблице 4, нашли экстраполяцией по уравнению Маргулеса.

Т а б л и ц а 4

$\ln \gamma^\infty$ 5-метилрезорцина в ароматических углеводородах

Растворитель	Температура, °C				
	20	25	30	35	40
Бензол	4,271	4,224	4,174	4,176	4,144
Толуол	4,383	4,280	4,251	4,166	4,168
о-Ксилол	4,276	4,190	4,123	4,021	4,027
м-Ксилол	4,375	4,267	4,194	4,200	4,148
п-Ксилол	4,446	4,371	4,268	4,244	4,266
Этилбензол	4,416	4,426	4,351	4,289	4,254

Предельные коэффициенты активности 5-метилрезорцина в большинстве случаев меньше соответствующих величин для резорцина: при 20 °C например, эта разница составляет 81 - 88 %.

Сравнение $\ln \gamma^\infty$ для 5-метилрезорцина с коэффициентами активности, полученными из данных о распределении между двумя жидкими фазами при 20 °C [6] показывает удовлетворительное согласие. Среднее расхождение $\ln \gamma^\infty$ в изученных растворителях составляет 0,75, при этом $\ln \gamma^\infty$,

^x $\Delta H_{пл}$ определена с.н.с. М.Э. Пылдме.

полученные из данных о растворимости, систематически превышают соответствующие величины, рассчитанные на основе межфазового распределения. Причины этого явления обсуждаются в [2].

Расчет растворимости по свойствам чистых компонентов.
 В литературе встречается множество попыток связать растворимость с определенными показателями растворенного вещества или растворителя. В качестве коррелирующего параметра использованы, например: молекулярная масса [7], приведенная температура $T/T_{пл}$ [8-10], эффективный дипольный момент [11] и др. Опыт показывает, что таким путем можно достичь неплохих результатов, особенно в пределах одного гомологического ряда или при достаточно большом числе коррелирующих параметров [12]. Большую перспективу в отношении прогнозирования, видимо, все же имеют те методы корреляции растворимости, которые учитывают в какой-то мере размеры и характер взаимодействия частиц, присутствующих в растворе [13-15].

Интересной возможностью для оценки растворимости является корректирование идеальной растворимости (найденной по уравнению Шредера из табличных данных $\ln x_2^{id} = \frac{\Delta H_{пл}(T - T_{пл})}{RTT_{пл}}$) путем учета отклонения реального раствора от идеального. Такой метод может дать удовлетворительную согласованность расчетных значений растворимости с опытом для систем с умеренной неидеальностью [11]. В таком случае

$$\ln x_2 = \ln x_2^{id} - \frac{\Delta \bar{H}^E}{RT}, \quad (2)$$

где $\Delta \bar{H}^E$ - энтальпия смешения растворенного вещества, получаемая из известного уравнения

$$\frac{d \ln \gamma^\infty}{dT} = - \frac{\Delta \bar{H}^E}{RT^2}.$$

При допущениях регулярного раствора получаем следующее уравнение:

$$\ln x_2 = \ln x_2^{id} - \frac{V_2 \phi_1^2 (\delta_2 - \delta_1)^2}{RT}, \quad (3)$$

где V_2 - мольный объем растворенного вещества;

ϕ_1 - объемная доля растворителя;

δ_2 и δ_1 - параметры растворимости для растворенного вещества и растворителя.

При разделении параметра растворимости полярного вещества на дисперсионную (δ_{d2}) и полярную (τ_2) составляющие [16] уравнение (3) принимает вид:

$$\ln x_2 = \ln x_2^{id} - \frac{V_2 \phi_1^2 [(\delta_{d2} - \delta_1)^2 + \psi' \tau_2^2]}{RT}, \quad (4)$$

где ψ' - эмпирический коэффициент.

Т а б л и ц а 5

Сопоставление расчетных и опытных данных по растворимости 5-метилрезорцина в ароматических углеводородах при 20 °С

Растворитель	ΔH^E , кал/моль	Растворимость 5-метилрезорцина, мол. доли $\cdot 10^3$			
		опытные данные	по урав- нению (2)	по урав- нению (3)	по урав- нению(4)
Бензол	1110	2,603	22,4	2,457	5,233
Толуол	2000	2,323	4,864	1,510	5,147
о-Ксилол	2445	2,591	2,265	1,776	4,799
м-Ксилол	1915	2,341	5,629	1,161	5,149
п-Ксилол	1795	2,178	6,932	0,941	4,347
Этилбензол	1675	2,246	8,501	1,251	4,859

В таблице 5 приводятся растворимости 5-метилрезорцина в ароматических углеводородах при 20 °С, рассчитанные по уравнениям (2), (3) и (4). Идеальная растворимость 5-метилрезорцина при 20 °С составляет 0,151 мол. доли. ΔH^E находили из угловых коэффициентов графиков зависимости $\ln \gamma^\infty$ от $1/T$, при которых линейность соблюдается с коэффициентом корреляции 0,90-0,97). Параметры растворимости, молярные объемы и значения ψ' взяты из [6] и [16].

Из таблицы 5 видно, что расчет по уравнениям (2), (3) и (4) дает ориентировочные данные по растворимости 5-метилрезорцина в ароматических углеводородах. Средние отношения расчетных и опытных величин растворимости составляют, соответственно использованию уравнений (2), (3) и (4) - 2,22, 0,59 и 2,08 (для идеальной растворимости это соотношение 62,5). В целом, надо отметить, что при использовании уравнения (4) для данной группы растворителей расчетные значения растворимости сочетаются между собой лучше всего.

Выводы

1. Изучена растворимость 5-метилрезорцина в шести ароматических углеводородах при пяти различных температурах от 20 до 40 °С.

2. Рассчитаны энтальпии растворения и предельные коэффициенты активности 5-метилрезорцина в использованных ароматических углеводородах.

3. Рассмотрены некоторые возможности расчета растворимости твердых веществ в жидкостях.

Литература

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

2. Тамвелиус Х.Я., Арро Я.В., Мэлдер Л.И. Энтальпии растворения и предельные коэффициенты активности резорцина в ароматических углеводородах. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1978, № 449, с. 29-33.

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

4. Tsouporoulos, G., Prausnitz, J.M. Activity coefficients of aromatic solutes in dilute aqueous solutions. - Ind. Eng. Chem. Fundam. 1971, 10, N 4, p. 593-600.

5. Handbook of Chemistry and Physics, 37-th ed., Cleveland, Ohio, 1955, 1500 p.

6. Арро Я.В., Мэлдер Л.И. Определение коэффициентов активности двухатомных фенолов в воде по данным распределения между двумя жидкими фазами. - Ж. физ. химии, 1975, т. XLIX, № 4, с. 1077-1079.

7. N o r v a t h, A.L. Solubilities of members of homologous series. Correlation and prediction. - Chem. Eng. Sci., 1973, 28, N 1, p. 299-304.

8. Шенкин Я.С. Фазовое равновесие раствор - кристалл в бинарных системах.-Ж. физ. химии,1979, т. LIII, № 9, с. 2196-2199.

9. Buchowski, H., Domanska, U., Ufnalski, W. Solubility and hydrogen bonding. Part IV. Solubility of 2-nitro-5-methylphenol in two-component solvents. - Pol. J. Chem., 1979, 53, N 3, p. 679-688.

10. Buchowski, H., Domanska, U., Ksiazczak, A. Solubility and hydrogen bonding. Part V. Synergic effect of solubility in mixed solvents. - Pol. J. Chem., 1979, 53, N 5, p. 1127-1138.

II. Зарецкий М.И., Голуб В.Б., Подольяк В.Г. и др. Растворимость нафталина в некоторых органических растворителях.-Химия тверд. топлива, 1977, № 5, с. 160-165.

12. Макитра Р.Г., Пирог Я.Н., Политанская Т.И., Моин Ф.Б. Влияние свойств растворителей на коэффициенты распределения. III. Растворимость некоторых низших фтор- и хлоруглеродородов в органических растворителях. Реакционная способность орг. соед. (Тарту), 1978, т. XV, № 4(56), с. 561-570.

13. Бушинский В.И., Фрейдлин Г.Н., Коломиец В.А. Корреляция между растворимостью твердых тел в жидкостях и свободной энергией межмолекулярного взаимодействия растворителя.-Ж. прикл. химии, 1974, т. 47, № 5, с. 1054-1058.

14. Gmelting, J.G., Anderson, T.F., Prausnitz, J.M. Solid - liquid equilibria using UNIFAC. - Ind. Eng. Chem. Fundam., 1973, 17, N 4, p. 269-273.

15. Yalkowsky, S.H., Valvani, S.C. Solubilities and partitioning. Relationships between aqueous solubilities, partition coefficients and molecular surface areas of rigid aromatic hydrocarbons. - J. Chem. Eng. Data, 1979, 24, N 2, p. 127-129.

16. Аарна А., Апро Я., Мелдер Л., Тамвеллус Х. Разделение параметра растворимости на составляющие и определение коэффициентов активности самоассоциирующихся веществ по данным распределения меж-

ду двумя жидкими фазами.-Изв. АН ЭССР. Хим. Госл., 1975,
т. 24, № 2, с. 115-122.

H. Tamvelius

Solubility of Orcinol in Aromatic Hydrocarbons

Summary

The solubilities of orcinol in aromatic hydrocarbons (benzene, toluene, xylenes, éthyl benzene) have been measured at 20-40 °C using gas-liquid chromatography. The solution enthalpies and the activity coefficients at the infinite dilution have been calculated from experimental data. The possibility to estimate the solubility of a solid compound in a liquid solvent is discussed.

М.А. Арро[✶]ИЗЫТОЧНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СМЕШЕНИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ С 1,3-ДИМЕТОКСИБЕНЗОЛОМ

Основной характеристикой неидеальности растворов являются избыточные термодинамические функции смешения их составляющих. Хотя в литературе описан ряд корреляционных уравнений и моделей, связывающих избыточную свободную энергию (\bar{G}^E) и энтальпию смешения (\bar{H}^E) со свойствами чистых компонентов (см. напр. [1-3]), основным способом получения информации о термодинамическом поведении растворов, особенно с полярными компонентами, все же является эксперимент. Для характеристики свойств бесконечно разбавленных растворов наиболее надежные результаты можно получить с помощью газожидкостной хроматографии [4].

Целью настоящего исследования является определение избыточных термодинамических функций смешения (\bar{G}^E , \bar{H}^E и \bar{S}^E) ряда растворителей с 1,3-диметоксибензолом, исходя из результатов газохроматографических измерений.

Экспериментальная часть. Лабораторный эксперимент проводился на хроматографе "Хром-31", который в целях повышения точности и надежности измерений был несколько усовершенствован.

Скорость газа-носителя (гелия) на выходе из колонки измеряли мыльно-пленочным ротаметром. Исправленное время удерживания измеряли от пика неадсорбирующегося воздуха до максимума пика исследуемого вещества. Перепад давления в колонке определяли ртутным манометром. Для поддержа-

* Работа выполнена под руководством Л.И. Мэлдера.

ния температуры с точностью $\pm 0,05$ К в термостат была вмонтирована обогревающая спираль из медной трубки, через которую прокачивали воду из ультратермостата. Нагревательный элемент самого хроматографа был выключен.

Для компенсации потерь стационарной фазы перед испарителем в газовую трассу был вмонтирован сатуратор с 1,3-диметоксибензолом, который поддерживали при рабочей температуре колонки. Для измерения в испаритель вводили около 1 мкл пробы, детектирование осуществляли катарометром.

Использовали колонки из нержавеющей стали размерами $100 \times 0,4$ см. Насадка была приготовлена внутри колонки. Для этого через колонку, заполненную твердым носителем (хроматон N-AW-HMDS с зернением 0,20-0,25 мм), со скоростью 20-30 мл/мин продували гелий, содержащий пары 1,3-диметоксибензола. При этом насыщение гелия проводили при температуре, на 30-40 К выше температуры колонки. С целью обеспечения более равномерного пропитывания насадки неподвижной фазой, направление газового потока во время пропитывания несколько раз изменяли. Путем взвешивания колонки на аналитических весах до и после пропитки, количество жидкой фазы удалось измерить с точностью 1-2 мг. Опыты были проведены с тремя колонками, содержащими 1-1,5 г 1,3-диметоксибензола на 4,2-4,6 г твердого носителя.

Обработка результатов. В поставленных опытах определяли удельные удерживаемые объемы (V_g) органических растворов, которые рассчитываются согласно [5] непосредственно из эксперимента по следующему уравнению

$$V_g = \frac{F \cdot t_r}{m} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{(P/P_0)^2 - 1}{(P/P_0)^3 - 1} \cdot \frac{T_k}{T_{uz}} \cdot \frac{P_0 - \bar{P}_{\text{вог}}}{P_0}, \quad (I)$$

где F - объемная скорость газа-носителя;

t_r - исправленное время удерживания;

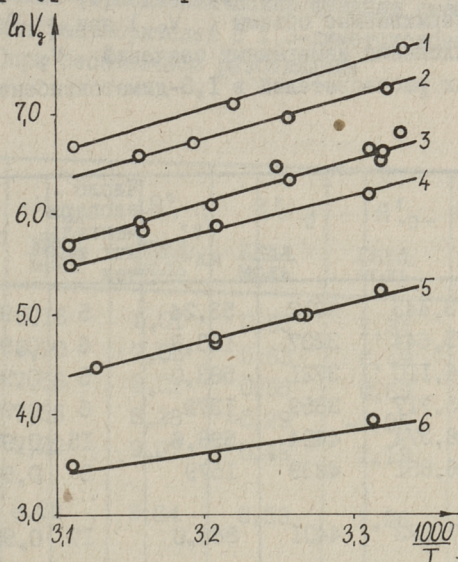
m - количество неподвижной фазы в колонке;

P и P_0 - давления газа-носителя, соответственно, на входе в колонку и выходе из нее;

T_k и T_{uz} - температуры колонки и измерителя скорости газа-носителя;

$\bar{P}_{\text{вог}}$ - давление насыщенных паров воды при T_{uz} .

Измерив входящие в уравнение (I) величины, были рассчитаны V_g для 16 органических растворителей при различных температурах в интервале 27–48 °С.



Фиг. 1. Температурная зависимость удельных удерживаемых объемов органических растворителей в 1,3-диметоксибензоле.
1 - этилацетат; 2 - дихлорэтан; 3 - изопропиловый спирт; 4 - гексан; 5 - диэтиловый эфир; 6 - пентан.

Сопоставление полученных значений $\ln V_g$ с обратной температурой (фиг. I) показало, что между этими величинами существует линейная зависимость:

$$\ln V_g = a + \frac{b}{T} \quad (2)$$

С другой стороны, из термодинамической трактовки межфазового равновесия в хроматографической колонке согласно [4] вытекает, что

$$R \frac{d \ln(V_g/T)}{d(1/T)} = \Delta H^V - H^E = \bar{H}^S, \quad (3)$$

где ΔH^V - энтальпия испарения исследуемого вещества;
 \bar{H}^S - энтальпия растворения исследуемого вещества в стационарной фазе.

Т а б л и ц а I

Константы уравнения (2), коэффициенты регрессии (r), удельные удерживаемые объемы (V_g) при 25 °С и стандартные отклонения измеренных значений V_g (S_{V_g}) органических растворителей в 1,3-диметоксибензоле

Соединение	$-a$	b	V_g , мл	Число экспери- менталь- ных то- чек	r	S_{V_g} , %
Пентан	3,443	2212	53,24	5	0,929	8,83
Гексан	5,644	3237	183,3	6	0,998	2,06
Гептан	6,110	3721	583,0	5	0,990	4,92
Бензол	5,717	3859	1372	6	0,996	5,11
Этиловый спирт	8,374	4404	598,6	15	0,971	8,32
Пропиловый спирт	6,851	4239	1579	3	0,999	0,27
Изопропиловый спирт	7,973	4401	885,0	17	0,984	6,42
Дихлорметан	5,971	3575	410,6	6	0,993	4,70
Хлороформ	5,260	3608	933,8	7	0,973	7,87
Четыреххлористый углерод	5,958	3779	824,4	8	0,965	8,05
Дихлорэтан	7,518	4551	2307	4	0,999	2,62
Ацетон	7,060	4064	712,3	21	0,986	4,89
Метилэтилкетон	5,944	4019	1870	3	0,999	0,37
Диэтиловый эфир	7,591	3850	204,3	6	0,986	5,00
Диизопропиловый эфир	9,080	4597	564,4	4	0,990	6,43
Этилацетат	6,899	4263	1631	4	0,999	1,43

Таблица 2

Избыточные термодинамические функции смешения органических растворителей с 1,3-диметоксибензолом при 25 °С при бесконечном разбавлении

Соединение	$\Delta H_{\text{ткун}}^V$	\bar{H}^E	\bar{G}^E	\bar{H}^E	\bar{S}^E	γ_{25}^{∞}
	$\frac{\text{ккал}}{\text{МОЛЬ}}$	$\frac{\text{ккал}}{\text{МОЛЬ}}$	$\frac{\text{ккал}}{\text{МОЛЬ}}$	$\frac{\text{ккал}}{\text{МОЛЬ}}$	$\frac{\text{кал}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{К}}$	
Пентан	6,16	5,01	0,65	1,31	2,22	2,99
Гексан	6,90	7,05	0,63	0,49	-0,47	2,90
Гептан	7,58	8,01	0,66	0,69	+0,09	3,06
Бензол	7,35	8,28	-0,29	-0,25	0,14	0,61
Этиловый спирт	9,22	9,07	0,45	1,19	2,49	2,13
Пропиловый спирт	9,85	9,04	0,53	2,26	5,81	2,44
Изопропиловый спирт	9,55	9,36	0,39	1,42	3,44	1,95
Дихлорметан	6,69	7,72	-0,46	-0,84	-1,27	0,46
Хлороформ	6,84	7,79	-0,49	-0,50	-0,02	0,43
Четыреххлористый углерод	7,15	7,51	-0,11	0,27	1,27	0,83
Дихлорэтан	7,65	9,66	-0,49	-1,24	-2,53	0,44
Ацетон	6,95	8,69	-0,42	-1,30	-2,95	0,49
Метилэтилкетон	7,64	8,60	-0,43	-0,96	-1,77	0,48
Диэтиловый эфир	6,49	8,27	-0,18	-1,78	-5,36	0,74
Диизопропиловый эфир	6,96	9,76	-0,03	-2,12	-7,00	0,95
Этилацетат	7,74	9,08	-0,40	-0,53	-0,44	0,51

Рассчитанные из опытных данных значения \bar{H}^S и \bar{H}^E приведены в таблице 2. Необходимые в расчетах энтальпии испарения исследованных соединений взяты из [6,7] и приведены к 25 °С с помощью корреляции Ватсона.

Предельные коэффициенты активности (γ^∞) органических растворителей определяли по известному соотношению

$$\gamma^\infty = \frac{RT}{M V_g P^\circ}, \quad (4)$$

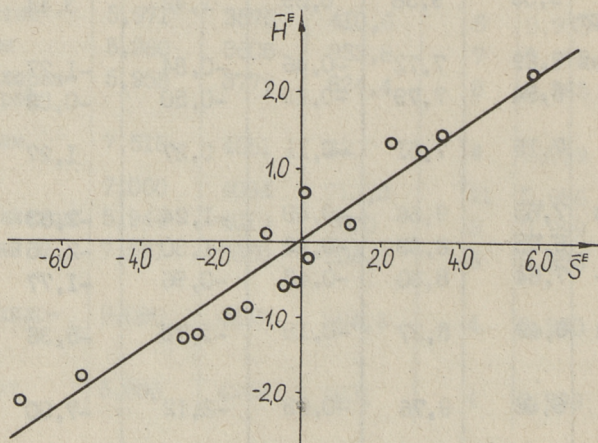
где M – молекулярная масса стационарной фазы;

P° – давление насыщенного пара растворенного в стационарной фазе вещества (при температуре колонки).

В уравнении (4) газовая фаза принята идеальной, так как поправка на неидеальность в случае применения в качестве газоносителя гелия является ничтожной. Для экстраполяции V_g к 25 °С использовали коэффициенты a и b из таблицы I.

Давления паров растворенных соединений при 25 °С определены по данным из [8] с помощью уравнения Антуана.

Значения \bar{G}^E и \bar{S}^E рассчитывали из γ_{25}^∞ и \bar{H}^E с помощью известных термодинамических соотношений.



Фиг. 2. Зависимость \bar{H}^E [ккал/моль] от \bar{S}^E [ккал/моль·К] при смешении органических растворителей с 1,3-диметоксibenзолом при 25 °С.

Из фиг. 2 вытекает, что между величинами \bar{H}^E и \bar{S}^E существует линейная зависимость ($r = 0,9499$).

$$\bar{H}^E = 30,58 + 374,7 \cdot \bar{S}^E. \quad (5)$$

Естественно, это является дополнительным доказательством консистентности и надежности полученной информации.

В ы в о д ы

1. Измерены удельные удерживаемые объемы 16 органических растворителей в 1,3-диметоксибензоле при различных температурах.

2. На основании данных газохроматографических измерений рассчитаны термодинамические характеристики (\bar{H}^E , \bar{S}^E и \bar{G}^E) этих соединений в 1,3-диметоксибензоле.

2. Найдено, что между величинами \bar{H}^E и \bar{S}^E существует линейная зависимость.

Л и т е р а т у р а

1. Weimer, R.F., Prausnitz, J.M. Screen extraction solvents this way. - Hydrocarbon Process, 1965, 44, N 9, p. 237-242.

2. Keller, R.A., Karger, B.L., Snyder, L.R. Use of the solubility parameter in predicting chromatographic retention and elutropic strength. - Gas Chromatogr., Proc. Int. Symp. (Europe), 1970, (Pub. 1971), 8, p. 125-140.

3. Fredenslund, A., Jones, R.L., Prausnitz, J.M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. - AIChE Journal, 1975, 21, N 6, p. 1086-1099.

4. Король А.Н. Определение термодинамических функций растворов при помощи газожидкостной хроматографии. - Успехи химии, 1972, 41, № 2, с. 321-345.

5. Киселев А.В. и др. Физико-химическое применение газовой хроматографии. М., Химия, 1973.

6. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л., Химия, 1971.

7. Краткая химическая энциклопедия, т. IV. М., Советская энциклопедия, 1967.

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

M. Arro

Excess Thermodynamics Functions of Mixing
Organic Solvents with 1,3-Dimethoxybenzene

Summary

Excess enthalpies, entropies and Gibbs free energies of mixing 16 organic solvents (alkanes, benzene, alcohols, ethers, ketones and ethylacetate) with 1,3-dimethoxybenzene have been determined using gas-liquid chromatography.

РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ СЛАНЦЕВЫХ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ
МЕТОДОМ ЭКСТРАКЦИИ

В последние годы появился ряд новых областей применения резорцинов и его гомологов. Вследствие этого к настоящему времени потребность в резорцине и в резорциновом сырье вообще сильно возросла. С другой стороны, во многих областях производные резорцина (в частности алкилпроизводные) могут заменить дорогой и дефицитный синтетический резорцин.

Одним из источников алкилрезорцинов являются сланцевые суммарные фенолы смольных вод, из которых производные резорцина составляют 85–92%. Среди них преобладающим (20–25%) и наиболее ценным является 5-метилрезорцин (5-МР). Выражено даже мнение (см. напр. [1–3]), что выделение 5-МР должно стать главным процессом в схеме комплексной переработки сланцевых фенолов.

С целью решения указанной задачи в [3] изучена возможность использования вакуумной ректификации как способа для получения 5-МР из суммарных водорастворимых фенолов. Но оказалось, что из-за образования полиазетропных смесей этот метод не обладает достаточной четкостью разделения. От указанного недостатка свободен метод, при котором ректификации подвергаются не сами алкилрезорцины, а их метиловые эфиры, получаемые при обработке исходной смеси гексаметилдисилазаном [4]. Однако широкому применению этого метода препятствует высокая стоимость гексаметилдисилазана и невозможность его регенерации. В препаративных целях хорошие результаты получены также при использовании метода зонной плавки [5].

С точки зрения технологического осуществления пока наибольший успех достигнут при получении концентрата 5-МР методом селективной кристаллизации из дихлорэтана [3]. Одна-

ко селективная кристаллизация как способ разделения сложной смеси в промышленных масштабах обладает серьезными недостатками: требуется концентрированное (68-70 %) по отношению к 5-МР сырье, процесс плохо управляем, трудоемок и связан с использованием дорогого, ядовитого и корродирующего растворителя.

Поэтому не потеряла актуальность и разработка других методов разделения алкилрезорцинов, свободных от указанных недостатков. Одним из таких методов является селективная экстракция.

Идея применения экстракционного метода базируется на различиях в экстрагируемости основных составляющих сланцевых алкилрезорцинов. Как правило, все алкилпроизводные резорцина извлекаются органическими растворителями из водного раствора лучше, чем 5-метилрезорцин (табл. I). Поэтому при обработке смеси алкилрезорцинов по противоточной схеме двумя растворителями (органическим экстрагентом и водой), остальные алкилрезорцины концентрируются в органической, а 5-МР совместно с резорцином - в водной фазе.

Т а б л и ц а I
Коэффициенты распределения некоторых алкилрезорцинов
между органическими растворителями и водой при
температуре 50 °С

Соединение	Циклогексан	Бензол	Диизопропиловый эфир	Бутилацетат
Резорцин	0,0004	0,024	0,8	3,3
2-Метилрезорцин	-	0,16	-	-
4-Метилрезорцин	-	0,13	-	-
5-Метилрезорцин	0,0008	0,062	1,6	7,6
2,5-Диметилрезорцин	0,010	0,40	5,7	35
4,5-Диметилрезорцин	0,0035	0,42	2,1	10
5-Этилрезорцин	0,0022	0,35	6,1	34

Целью настоящей работы является выяснение некоторых закономерностей разделения смеси алкилрезорцинов в экстракторе непрерывного действия.

Экспериментальная часть и методика анализов

Лабораторные опыты проводились в роторно-кольцевой экстракционной колонне непрерывного действия, идея конструкции которой взята из [6]. Использовались два экстрактора - А (из нержавеющей стали) и Б (статор из стекла, ротор из нержавеющей стали).

Экстракторы имели следующие основные размеры (в мм): длина рабочей части экстрактора А - 1300, Б - 950, внутренние диаметры статоров - 34 (А) и 28-29 (Б), диаметры роторов - 30 (А) и 25 (Б). Общий объем экстракторов вместе с сепараторами составлял: у А - 530 мл, у Б - 230 мл.

Органический растворитель (легкая фаза) вводят в нижнюю часть, а питание (водный раствор алкилрезорцинов) в верхнюю часть экстрактора. Экстракт (раствор примесей в легкой фазе) выходит из верхней части экстрактора, а рафинат (водный раствор концентрата 5-МР) получают через гидравлический затвор из нижней части экстрактора. Для проведения экстракции двумя растворителями (второй растворитель - вода) экстракторы снабжены боковыми штуцерами для ввода питания на различные высоты. В таком случае воду подают в экстрактор сверху.

Для термостатирования оба экстрактора снабжены нагревательными рубашками.

Экстракторы испытывали путем распределения фенола в системе бензол - вода. Было установлено, что высота, соответствующая одной теоретической ступени (ВТС), хотя и зависит от линейной скорости ротора, но находится в пределах 15-30 см.

В опытах использовали водный раствор (500 г/л) дистиллятной фракции сланцевых фенолов смольных вод с пределами кипения 272-290 °С (фракция "алкирез I"). Характеристика сырья приводится в таблице 2.

В качестве органического экстрагента использовали бензол или его смеси с диизопропиловым эфиром (ДИПЭ). Такой выбор экстрагента основывается на результатах многочисленных предварительных опытов, где найдено, что бензол достаточно избирателен по отношению к основным компонентам, поддаваемым извлечению из 5-МР, и при повышенных температу-

рах из неполярных растворителей обладает наибольшей экстракционной способностью. Добавление к бензолу ДИПЭ преследует цель дополнительного увеличения его экстракционной способности.

Все расходы жидкостей измеряли с точностью до 1%. Истинный расход питания (водного раствора сырья) определяли на основе материального баланса.

Пусковой период экстрактора (или период перехода на другой режим) составлял, в зависимости от суммарного расхода жидкостей (нагрузки) 1-2 часа.

Для определения содержания алкилрезорцинов в экстракте из отобранной пробы (20-50 мл) при атмосферном давлении отгоняли большую часть растворителя. Полученные фенолы высушивали в вакууме (остаточное давление 10-20 мм.рт.ст.) в течение 1-2 часов и взвешивали. К пробе рафината (объемом 5-10 мл) добавляли бензол и отгоняли воду в аппарате Дина-Старка. Затем отгоняли бензол, фенолы высушивали и взвешивали.

Т а б л и ц а 2
Состав использованных партий фракции "алкирез I"

Соединение	Содержание, %	Соединение	Содержание, %
Резорцин	2,6-3,3	2,5-диметилрезорцин	15,9-18,5
2-метилрезорцин	1,5-1,9	5-этилрезорцин	6,0-9,3
4-метилрезорцин	4,0-4,3	4,5-диметилрезорцин	7,1-10,6
5-метилрезорцин	43,8-50,1	Остальные алкилрезорцины	8,4-13,4

Состав полученных алкилрезорцинов определяли на газохроматографе ЛХМ-72 с пламенно-ионизационным детектором на колонке 3 м x 4 мм, заполненной хроматоном N-AW-HMDS (0,16-0,20 мм) с 10% смешанной фазы (75% апиэзона L и 25% лукооила DF). Температура колонки 150-160 °C, газ-носитель гелий, скорость 30-40 мл-мин.

В опытах варьировали следующие независимые параметры процесса (x_i):

x_1 - удельная нагрузка экстрактора (90-300 мл/ч·см²);

- x_2 - линейная скорость ротора (1,0-3,8 м/с);
- x_3 - доля высоты экстрагирующей секции в общей высоте колонны (1,0; 0,67; 0,58; 0,50; 0,42 и 0,33);
- x_4 - объемное соотношение органического экстрагента и водной фазы (ОСФ) в экстрагирующей секции колонны (от 1 до 16);
- x_5 - доля расхода питания в суммарном расходе водной фазы (от 0,3 до 1);
- x_6 - температура экстракции (20-60 °С);
- x_7 - содержание ДИПЭ в органическом экстрагенте (от 0 до 20 объемн. %).

Исследовалась зависимость следующих характеристик эффективности процесса (выходных параметров y_i) от входных параметров x_i .

- y_1 - доля алкилрезорцинов, переходящих в экстракт, %;
- y_2 - выход 5-МР, % от его потенциального содержания;
- y_3 - содержание примесей в продукте, % (за примеси принимали все соединения, исключая резорцин и 5-МР);
- y_4 - фактор очистки (соотношение содержания примесей в сырье и продукте).

Результаты экспериментов изображены на фигурах 1, 2 и 3.

Обработка результатов

Для количественной характеристики процесса разделения алкилрезорцинов полученный экспериментальный материал (результаты 98 балансовых опытов) обрабатывали на ЭВМ. При этом пытались найти корреляцию между величинами y_j и независимыми параметрами x_i (учитывались также квадраты и некоторые двойные произведения x_i , всего 20 независимых и взаимно связанных входных параметров) в виде

$$y_j = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + \dots + b_n x_n, \quad (I)$$

где $b_0, b_1, b_2, \dots, b_n$ - коэффициенты корреляции.

Значения коэффициентов (b_i) в уравнении (I) определяли на ЭВМ "Минск-22" по стандартной программе корреляционного анализа [7]. При этом критерием выбора конкретного вида корреляционного уравнения (набора значений x_i) было вы-

брано уменьшение значения остаточной дисперсии выходного параметра y_j (s_y) после введения очередного аргумента x_i . Выбирались только те параметры x_i , учет которых отражался в значении s_y вкладом не менее 10 %.

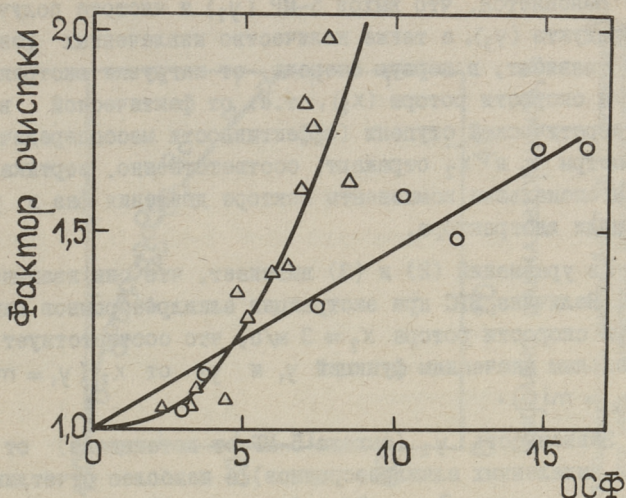
Анализ полученных корреляционных уравнений по значениям коэффициентов регрессии (r_j) показал, что с использованными входными параметрами лучше всего коррелируют y_4 (доля выделенных алкилрезорцинов, $r_4 = 0,931$) и y_3 (содержание примесей в продукте, $r_3 = 0,921$). С использованным набором x_i плохо коррелирует y_4 (фактор очистки; $r_4 = 0,789$).

Количественное сравнение влияния отдельных факторов (x_i) на выходные параметры (y_j) показывает, что все y_j в значительной степени зависят от x_7 , т.е. от содержания ДИПЭ в экстрагенте. С увеличением этого параметра заметно повышается доля выделенных экстракцией фенолов (y_1) и уменьшается содержание примесей в продукте (y_3 и y_4). Естественно, что это должно сопровождаться уменьшением выхода целевого продукта (y_2).

Влияние состава экстрагента (содержания в нем ДИПЭ) настолько существенно, что оно полностью или частично покрывает влияние других факторов. Так вклады x_3 (доля высоты экстрагирующей секции в колонне) и x_6 (температура экстракции) при заданном наборе x_i оказались ничтожными, так как при их введении s_y уменьшалась менее 10 %.

С другой стороны, влиянием температуры полностью пренебречь нельзя (фиг. I). Из результатов опытов экстракции бензолом вытекает (см. фиг. I), что в области ОСФ > 5 повышение температуры сопровождается существенным улучшением селективности процесса. Это значит, что с точки зрения промышленного осуществления процесса наиболее целесообразной является экстракция при повышенных температурах. В случае же добавления к бензолу ДИПЭ влияние температурного фактора почти незаметно.

Для выяснения влияния остальных параметров x (x_1, x_2, \dots, x_5) на результат процесса экстракционного разделения алкилрезорцинов рассмотрим лишь ту часть экспериментальных данных, которая получена при постоянном составе экстрагента (10 % ДИПЭ) и температуре (55 °C).



Фиг. 1. Зависимость фактора очистки от объемного соотношения бензольной и водной фазы (ОСФ) при непрерывной экстракции водного раствора сланцевых алкилрезорцинов. o - 20 °С, Δ - 60 °С.

Математической обработки результатов 34 опытов, проведенных при $x_6 = 55$ и $x_7 = 10$, дала следующие результаты:

$$y_1 = -189 + 140x_2 + 6,8x_4 - 22,8x_2^2 + 0,094x_1x_3 \quad (2)$$

($s_y = 6,18$; $r = 0,940$).

$$y_2 = 405 - 197x_2 - 7,7x_4 + 32,5x_2^2 - 0,146x_1x_3 \quad (3)$$

($s_y = 7,44$; $r = 0,941$).

$$y_3 = 15,3 - 0,044x_1 + 5,7x_2 + 10,8x_2x_3 - 4,0x_3x_4 + 45x_3^2 + 8,6x_5^2 \quad (4)$$

($s_y = 2,66$; $r = 0,890$).

На основании полученных корреляционных уравнений (2), (3) и (4) можно сделать ряд ценных с прикладной точки зрения выводов о зависимости характеристик эффективности процесса получения 5-МР из смеси алкилрезорцинов от условий проведения процесса.

Выясняется, что выход 5-МР (y_2) и чистота получаемого продукта (y_3), а также количество извлеченных фенолов (y_1) зависят, в первую очередь, от нагрузки экстрактора (x_1) и скорости ротора (x_2), т.е. от фактической высоты теоретической ступени (эффективности массопередачи). Параметры x_1 и x_2 отражают, соответственно, вертикальные и тангенциальные компоненты вектора движения фаз в рабочей щели экстрактора.

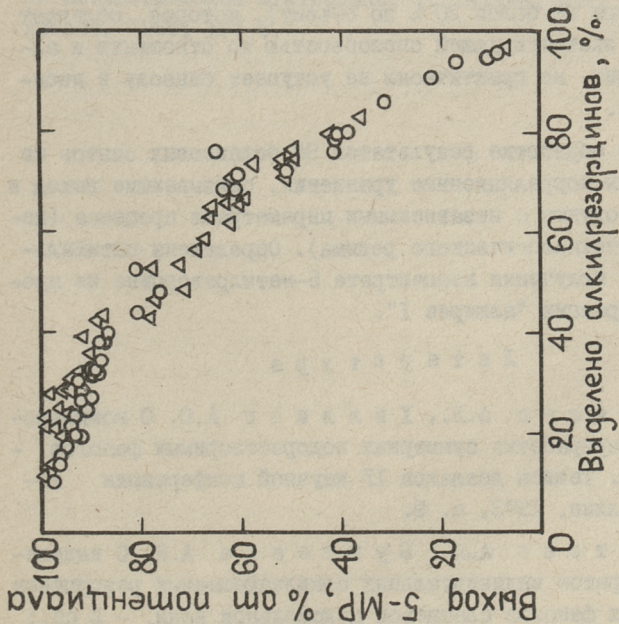
Из уравнений (2) и (3) вытекает, что они взаимно связаны. Величина ВТС при экстракции алкилрезорцинов минимальна при скорости ротора $x_2 \approx 3$ м/с, что соответствует экстремальным значениям функций y_1 и y_2 от x_2 ($y_1 = \max$ и $y_2 = \min$).

Зависимость y_2 (выхода 5-МР от потенциала) от y_1 (доли выделенных алкилрезорцинов) в наиболее отчетливой форме проявляется на графике (фиг. 2 и 3). Отступление графика этой зависимости от диагонали в положительную сторону показывает, что процесс действительно является селективным по отношению к 5-МР. В пределах погрешности эксперимента селективность бензола и его смесей с ДИПЭ можно считать практически одинаковой (фиг. 3).

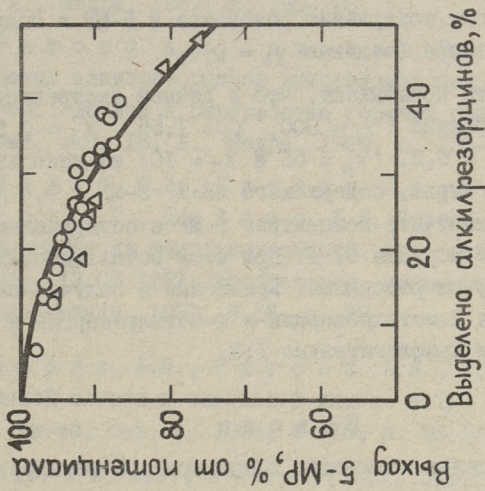
Из фиг. 2 также вытекает, что экстракция двумя экстрагентами (органическим растворителем и водой) является более селективной, чем обработка водного раствора алкилрезорцинов только одним органическим экстрагентом. К такому же заключению можно прийти на основе уравнений (2) и (3): в первом случае $x_3 < 1$, если же использовать схему без подачи в экстрактор чистой воды, то $x_3 = 1$.

Различия в схемах экстракции учитываются также параметром x_5 , характеризующим степень разбавления в экстракторе питания. Нетрудно убедиться, что подача в верхнюю часть колонны чистой воды существенно увеличивает избирательность процесса.

Анализ уравнения (4) показывает, что существует экстремальное (минимальное) значение y_3 как функции аргумента x_3 . Минимум находится в области $x_3 = 0,5$. Это значит, что оптимальная высота экстрагирующей секции составляет приблизительно 0,5 от общей высоты рабочей части экстрактора. Тогда из уравнения (4) можно найти оптимальные



Фиг. 2. Зависимость выхода 5-МР (% от потенциала) от доли выделенных фенолов при разделении сланцевых алкилрезорцинов непрерывной экстракцией.
 о - экстракция одним экстрагентом,
 Δ - экстракция двумя экстрагентами.



Фиг. 3. Зависимость выхода 5-МР (% от потенциала) от доли выделенных фенолов при разделении сланцевых алкилрезорцинов непрерывной экстракцией одним экстрагентом,
 о - бензол,
 Δ - смесь бензола с ДИПЭ.

условия проведения процесса, соответствующие максимально- суммарному содержанию резорцина и 5-МР в получаемом водном растворе (задавая $y_3 = 0$).

Расчеты показывают, что в данном экстракторе при оптимальном режиме ($x_1 = 300$, $x_2 = 1,55$, $x_3 = 0,5$, $x_4 = 7,3$, $x_5 = 0,3$, $x_6 = 55$ и $x_7 = 10$) из использованного в опытах сырья, содержащего 48 % 5-МР и 3,4 % резорцина, можно получить концентрат 5-МР с содержанием основного вещества порядка 91 %. При этом остальные 9 % состоят, в основном, из резорцина. Примесями в получаемом продукте являются 2-метилрезорцин и 4-метилрезорцин в соотношении, равном приблизительно 1:3.

В ы в о д ы

1. С целью получения концентрата 5-метилрезорцина исследовано разделение смеси сланцевых алкилрезорцинов методом избирательной экстракции в аппарате непрерывного действия. Выяснено, что в качестве органического экстрагента целесообразно использовать смесь бензола с диизопропиловым эфиром (эфира не более 20 % по объему), которая обладает повышенной экстрагирующей способностью по отношению к алкилрезорцинам, но практически не уступает бензолу в избирательности.

2. При обработке результатов 98 балансовых опытов на ЭВМ получены корреляционные уравнения, связывающие выход и чистоту продукта с независимыми параметрами процесса (показателями технологического режима). Определены оптимальные условия получения концентрата 5-метилрезорцина из промышленной фракции "алкирез I".

Л и т е р а т у р а

1. Р я т с е п А.Я., Х а л л и н г А.О. О комплексной схеме переработки суммарных водорастворимых фенолов. - НИИ сланцев. Тезисы докладов IV научной конференции института. Таллин, 1973, с. 9.

2. Р я т с е п А.Я., Б у х т е е в а А.К. О выделении концентратов индивидуальных алкилзамещенных резорцинов из суммарных фенолов сланцевой подсмольной воды. - В сб.:

Добыча и переработка горючих сланцев. Тр. НИИ сланцев, вып. 16, Л., Недра, 1967, с. 180-185.

3. Рятсеп А.Я., Халлинг Э.К. О разделении сланцевых алкилрезорцинов кристаллизацией из растворов. - В сб.: Добыча и переработка горючих сланцев. Тр. НИИ сланцев, вып. 18, Л., Недра, 1969, с. 135-140.

4. Лилле Ю.Э., Биттер Л.А., Кундель Х.А., Мурд А.Г., Пейнар У.Л. Способ выделения 5-метилрезорцина из фенольных смесей. Авт. свид. № 199905, (СССР), опубл. 13.07.1967. Изобретения, промышленные образцы, товарные знаки, 1967, № 16, с. 28.

5. Аарна А.Я., Рятсеп А.Я., Применение метода зонной плавки в сланцевой химии. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, сер. А, 1964, № 210, с. 93-104.

6. Davis, M.W., Weber, E.J. Liquid-liquid extraction between rotating concentric cylinders. - Ind. Eng. Chem., 1960, 52, p. 929-934.

7. Программы для ЭЦВМ "Минск-2", вып. 2. Программы по математической статистике. I. Таллин, изд. Коммунал-проект, 1966, 187 с.

J. Arro,
L. Mölder,
H. Tamvelius

Separation of Shale Alkylresorcinols
by Extraction

Summary

Separation of the fraction 275–290 °C from the industrial alkylresorcinols to get a concentrate of orcinol has been studied. The separation has been carried out in extraction column with a cylindrical rotor. Water, benzene and benzene/isopropyl ether have been used as solvents. The results of extraction with a single and mixed solvents are compared. The correlation equations to analyse the experimental data have been found by using a computer. The optimum conditions to get 91 % concentrate of orcinol have been determined from these correlations.

МИКРОКАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИЙ РАСТВОРЕНИЯ ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ

Данные об энтальпиях растворения двухатомных фенолов в различных полярных и неполярных растворителях представляют несомненный интерес не только с точки зрения оценки поведения растворов этих соединений в технологических процессах (напр., при экстракции), но и для расчета термодинамических функций и коэффициентов активности при описании термодинамического поведения растворов.

Справочные данные об энтальпиях растворения двухатомных фенолов резорцинового ряда в литературе практически отсутствуют, имеются лишь некоторые значения теплот растворения резорцина в ароматических углеводородах [1], полученных из измерений растворимости при различных температурах.

Целью настоящей работы являлось микрокалориметрическое [2] определение энтальпий растворения при бесконечном разбавлении (ΔH^∞) резорцина (Р) и 5-метилрезорцина·Н₂О (5-МР·Н₂О) в полярных растворителях: диизопропиловом эфире (ДИПЭ), дибутиловом эфире (ДБЭ) и воде.

Исследуемые вещества. В опытах использовались резорцин и 5-метилрезорцин·Н₂О фирмы "PROLABO", диизопропиловый эфир и дибутиловый эфир фирмы "KARLO ERBA" и бидистиллированная вода.

Калориметр. Энтальпии растворения двухатомных фенолов измерялись в стандартном микрокалориметре типа Кальве фирмы "SETARAM". Использовались два калориметрических элемента (рабочий и элемент сравнения), соединенные дифференциально. Стекланные ячейки для растворения высотой 80 мм и

диаметром 16,9 мм были тщательно подогнаны к соответствующему патрону микрокалориметрического элемента. Выводные трубки от ячеек были также стеклянными длиной 100 см и снабжены ртутным затвором для предотвращения ошибок из-за испарения растворителя.

Калибрование калориметра. Калибрование производили электрическим методом. Для ввода постоянной тепловой мощности служила нагревательная катушка сопротивлением 679,41 Ом. Нагреватель помещали на дно рабочей калориметрической ячейки. Подводящие провода от катушки выводились наружу непосредственно по трубке ячейки, поскольку калибровка проводилась при температуре 298 К, близкой к комнатной. Введенная электрическая мощность W определялась потенциометрически; соответствующая ей площадь S под кривой тепловыделения на диаграммной ленте измерялась планиметрически.

По серии калибровочных опытов для каждого диапазона чувствительности калориметра (1,0, 1/2, 1/4) находили константы калориметра (S/W) соответственно равные 29575,5, 13851,1 и 4336,0 мм²/кал.

Проведение измерений. В опытах использовались навески фенолов I — 40 мг и постоянное количество растворителя 5 мл. Исследуемый порошок соответствующего фенола (Р или 5-МР·Н₂O) взвешивали в тонкостенной ампуле с точностью $1 \cdot 10^{-5}$ г. Ампулу запаивали и прикрепляли к стеклянному стержню, проходящему через выводную трубку. Ячейку со взвешенным количеством растворителя присоединяли к выводной трубке и погружали в калориметр. После стабилизации калориметра (температура в калориметрическом элементе сравнения была 298 К) ампулу с навеской фенола разбивали обо дно ячейки в среде растворителя. Полученную площадь под кривой тепловыделения на термограмме измеряли планиметрически.

В специальных опытах дополнительно определяли теплоту, выделяющуюся при разбивании пустой ампулы, которая в среднем была равной $-0,84 \cdot 10^{-2}$ кал при чувствительности калориметра 1,0.

Энтальпии растворения резорцина (Р) и 5-метилрезорцина Н₂O (5-МР Н₂O) в полярных растворителях

№ п.п.	Р - ДВЭ (298 К)		Р - Н ₂ O (298 К)		5-МР·Н ₂ O - ДИЭ (298 К)		5-МР·Н ₂ O - ДВЭ (298 К)	
	ΔН, кал/моль на 1 моль Р	х ₂ , м.д. Р	ΔН, кал/моль на 1 моль Р	х ₂ , м.д. Р	ΔН, кал/моль на 1 моль Р	х ₂ , м.д. 5-МР·Н ₂ O	ΔН, кал/моль на 1 моль 5-МР·Н ₂ O	х ₂ , м.д. 5-МР·Н ₂ O
1.	451,6	0,01826	4258,6	0,4411 10 ⁻³	3082,3	0,003495	6218,8	0,002138
2.	485,9	0,01696	4239,8	0,3733 10 ⁻³	3870,4	0,003378	6082,9	0,001706
3.	436,5	0,01589	4270,8	0,3638 10 ⁻³	2973,6	0,003009	6214,4	0,001478
4.	491,6	0,01527	4111,5	0,2944 10 ⁻³	3073,4	0,002685	6053,9	0,001422
5.	466,1	0,01324	4178,7	0,2515 10 ⁻³	3605,3	0,002328	6345,8	0,001265
6.	483,6	0,01053	4434,1	0,2019 10 ⁻³	3579,7	0,001850	6193,5	0,001194
7.	451,8	0,00829	4396	0,1929 10 ⁻³	3485,1	0,001343	6816,5	0,001074
8.	512,8*	0,00582	4180,6	0,1356 10 ⁻³	3486,7	0,001342	6227,1	0,9699 10 ⁻³
9.	396,8*	0,00559	4429,3	0,1191 10 ⁻³	3405,5	0,001045	6036,0	0,8858 10 ⁻³
10.	381,9*	0,00491	4481,7	0,8967 10 ⁻⁴	3944,7	0,8157 10 ⁻³	6178,6	0,6305 10 ⁻³
11.	385,2*	0,00443	4408,2	0,6308 10 ⁻⁴	3431,9	0,6070 10 ⁻³	5670,7	0,7493 10 ⁻³
12.	491,2*	0,00443	4392,1	0,4867 10 ⁻⁴	3673,9	0,5472 10 ⁻³	6060,8	0,5569 10 ⁻³
13.	461,3*	0,00325	461,3*		3519,2	0,4853 10 ⁻³	6335,3	0,4843 10 ⁻³
14.	440,5*	0,00278	440,5*		3832,8	0,2670 10 ⁻³	6810,2	0,4536 10 ⁻³
15.	473,7*	0,00276	473,7*					
16.	516,7*	0,00202	516,7*					
17.	450,2*	0,00126	450,2*					

*Значения ΔН с учетом поправки δ_{разб} = -0,84 10⁻² кал при чувствительности калориметра I, 0.

Результаты определений. На основе экспериментально полученных величин были рассчитаны энтальпии растворения фенолов (ΔH , кал/моль) по следующему уравнению

$$\Delta H = (Q_{\text{общ}} - \delta_{\text{разб}}) / n_2, \quad (I)$$

где $Q_{\text{общ}}$ - общий тепловой эффект, кал;

$\delta_{\text{разб}}$ - поправка на разбивание ампулы в кал при чувствительности калориметра $I,0$;

n_2 - число молей фенола.

Полученные результаты приведены в таблицах I и 2 и на фиг. I и 2.

Т а б л и ц а 2

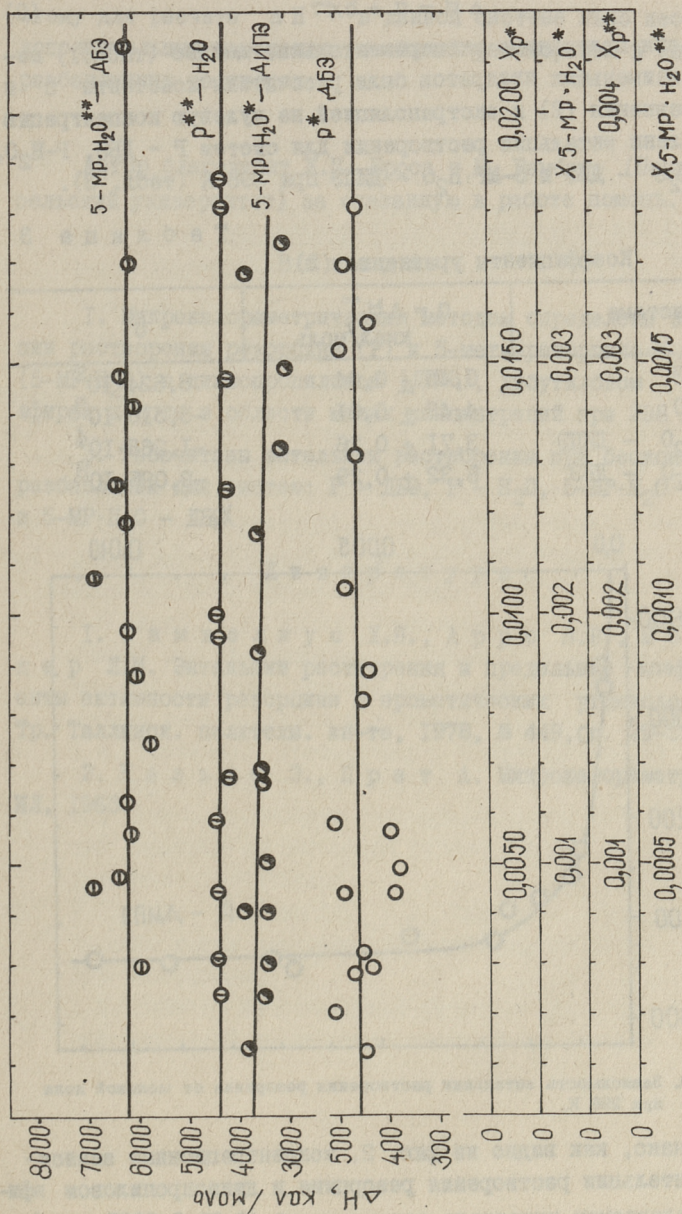
Энтальпии растворения резорцина (Р) в диизопропиловом эфире (ДИПЭ) при 298 К

№ п/п.	Р - ДИПЭ		№ п/п.	Р - ДИПЭ	
	x_2 , м.д.Р	ΔH , кал/моль на I моль Р		x_2 , м.д.Р	ΔH , кал/моль на I моль Р
I	0,01070	-1462,6	8.	0,002588	-1380,1
2	0,009429	-1520,7	9.	0,001952	-1361,3
3.	0,007254	-1526,8	10.	0,001309	-1322,7
4.	0,006852	-1507,8	11.	0,001061	-1266,7
5.	0,005102	-1587,2	12.	$0,9717 \cdot 10^{-3}$	-1134,9
6.	0,004536	-1403,3	13.	$0,5872 \cdot 10^{-3}$	-896,7
7.	0,002799	-1451,9	14.	$0,5587 \cdot 10^{-3}$	-961,8

Обсуждение результатов. Полученные в данной работе результаты показывают, что при использовании микрокалориметрического метода можно получить достаточно стабильные и воспроизводимые результаты по определению энтальпий растворения Р и 5-МР·Н₂О в полярных растворителях при малых концентрациях и небольших количествах выделяющейся теплоты.

Из фиг. I следует, что в области малых концентраций зависимость ΔH от мольной доли растворенного фенола (x_2) является линейной, т.е. результаты измерений можно

При значениях ΔH , превышающих 1000 кал/моль и чувствительности калориметра $I,0$, поправка $\delta_{\text{разб}}$ не учитывалась.



Фиг. 1. Зависимость энтальпии растворения двухатомных фенолов от мольной доли при 298 К.

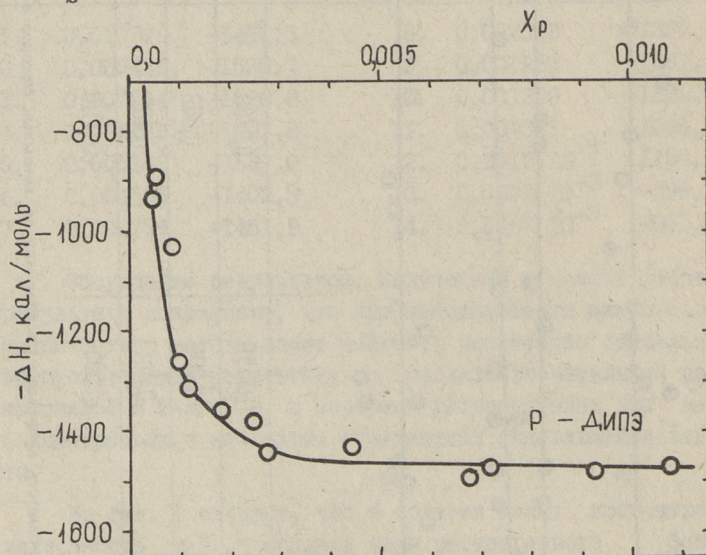
описать зависимость

$$\Delta H = a + bx. \quad (2)$$

Используя полученные экспериментальные данные (табл. I) методом наименьших квадратов были рассчитаны константы a и b уравнения (2) и экстраполяцией на нулевую концентрацию определены энтальпии растворения для систем Р - ДБЭ, Р-Н₂O, 5-МР·Н₂O - ДИПЭ и 5-МР·Н₂O - ДБЭ при 298 К (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Коэффициенты уравнения (2)		
Система	$a = \Delta H^\infty$, ккал/моль	b
Р - ДБЭ	$0,45 \pm 0,04$	$8,624 \cdot 10^2$
Р - Н ₂ O	$4,43 \pm 0,01$	$-5,510 \cdot 10^3$
5-МР·Н ₂ O - ДИПЭ	$3,71 \pm 0,26$	$-1,268 \cdot 10^4$
5-МР·Н ₂ O - ДБЭ	$6,32 \pm 0,29$	$-9,095 \cdot 10^3$



Фиг. 2. Зависимость энтальпии растворения резорцина от мольной доли при 298 К.

Однако, как видно из фиг. 2, концентрационная зависимость энтальпии растворения резорцина в диизопропиловом эфире в исследуемом интервале концентраций (0,01-0,0005 м.д.)

не является линейной, что свидетельствует о более сложной картине межмолекулярных взаимодействий в этой системе. Поэтому для расчета ΔH^∞ в данной системе явно необходимы дополнительные измерения энтальпий растворения в еще более разбавленных растворах.

Автор благодарит Ж.П. Броса и М. Гамбино (Первый Марсельский университет) за оказанную в работе помощь.

В ы в о д ы

1. Микрокалориметрическим методом определены энтальпии растворения резорцина (Р) и 5-метилрезорцина·Н₂О (5-МР·Н₂О) в диизопропиловом (ДИПЭ), дибутиловом (ДБЭ) эфирах и воде в области малых концентраций при 298 К.

2. Рассчитаны энтальпии растворения при бесконечном разбавлении для систем: Р - ДБЭ, Р - Н₂О, 5-МР·Н₂О - ДИПЭ и 5-МР·Н₂О - ДБЭ

Л и т е р а т у р а

1. Тамвелиус Х.Я., Арро Я.В., Мэлдер Л.И. Энтальпии растворения и предельные коэффициенты активности резорцина в ароматических углеводородах. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1978, № 449, с. 29-32.

2. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. М., ИЛ, 1963.

A. Viikna

A Microcalorimetric Determination of Solution
Enthalpies of Dihydroxy Benzenes

Summary

The solution enthalpies of resorcinol (R) and 5-methyl resorcinol $\cdot H_2O$ (5-MR $\cdot H_2O$) have been measured at 25 °C in polar solvents: dibutyl ether (DBE), diisopropyl ether (DIPE) and water using microcalorimetric method.

The solution enthalpies at the infinite dilution have been calculated for the systems R - DBE (25 °C), R - H_2O (25 °C), 5-MR $\cdot H_2O$ - DIPE (25 °C) and 5-MR $\cdot H_2O$ - DBE (25 °C).

С о д е р ж а н и е

1.	Л.И. Мэлдер, А.В. Эббер. Применение теории регулярных растворов для описания растворов с полярными компонентами без Н-связи. Сообщение 1. Выбор способа выражения полярности компонентов раствора при расчете энергии индуктивного взаимодействия.	3
2.	А.В. Эббер. Применение теории регулярных растворов для описания растворов с полярными компонентами без Н-связи. Сообщение 2. Определение ориентационного и индукционного компонентов параметра растворимости.	15
3.	М.Ю. Тооме, Л.С. Кудрявцева. Расчет азеотропных характеристик тройных систем по бинарным данным.	27
4.	М.Э. Куус, Р.Х. Камдрон, Х.Х. Кирсс. Равновесие жидкость-пар в бинарных смесях н-бутанола с цис- и транс-4-октенами.	37
5.	Я.В. Арро, А.В. Игнат. Применение метода УНИФАК для предсказания коэффициентов распределения полярных веществ между смесью органических растворителей и водой.	43
6.	Х.Я. Тамвелиус. Растворимость 5-метилрезорцина в ароматических углеводородах.	49
7.	М.А. Арро. Избыточные термодинамические функции смешения органических растворителей с 1,3-диметоксибензолом.	59
8.	Я.В. Арро, Л.И. Мэлдер, Х.Я. Тамвелиус. Разделение смеси сланцевых алкилрезорцинов методом экстракции.	67
9.	А.Х. Вийкна. Микрокалориметрическое определение энтальпий растворения двухатомных фенолов	79



ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
Труды № 508
СВОЙСТВА РАСТВОРОВ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ II
Органическая химия и технология IX
Редактор М. Миккал
Техн. ред. М. Тамме
Сборник утвержден коллегией ТПИ 20.02.81
Подписано к печати 8.10.81
Бумага 60x90/16. Печ. л. 5,5 + 0,5 приложение
Уч.-изд. л. 5,03. Тираж 300. МВ-08021
Ротапринт ТПИ, Таллин, ул. Коскла, 2/9. Зак. № 610.
Цена 75 коп.

© Таллинский политехнический институт, 1981

№ 509

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 541.123

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ II

Органическая химия и технология IX

УДК 541.123

Применение теории регулярных растворов для описания растворов с полярными компонентами без Н-связи. Сообщение I. Выбор способа выражения поляризуемости компонентов раствора при расчете энергии индукционного взаимодействия. Мэддер Л.И., Эббер А.В. - Труды Таллинского политехнического института, 1981, № 509, с. 3-13.

Разработан метод расчета ориентационного и индукционного компонентов параметра растворимости полярных соединений на основе экспериментальных данных об их коэффициентах активности в воде и константах распределения между рядом неполярных растворителей и водой. Показано, что при расчете энергии индукционного взаимодействия в растворах дисперсионный компонент параметра растворимости является подходящей величиной для характеристики поляризуемости жидкости.

Таблиц - I, фигур - I, библиографических наименований - 9.

УДК 541.123

Применение теории регулярных растворов для описания растворов с полярными компонентами без Н-связи. Сообщение 2. Определение ориентационного и индукционного компонентов параметра растворимости. Эббер А.В. - Труды Таллинского политехнического института, 1981, № 509, с.15-26.

На основе ранее опубликованных автором с сотр. данных о константах распределения сложных эфиров и кетонов между неполярными растворителями и водой и их коэффициентах активности в воде рассчитаны ориентационные и индукционные компоненты параметра растворимости. Получено следующее соотношение

$$\delta_{in} = C \nu \delta_{or}^2,$$

где δ_{in} и δ_{or} - соответственно индукционный и ориентационный компоненты параметра растворимости; ν - мольный объем; C - константа, равная $(2,26 \pm 0,26) \cdot 10^{-3}$, которая позволяет рассчитывать для полярных соединений без Н-связи компоненты параметра растворимости априорно.

Таблиц - 6, фигур - 1, библиографических наименований - 17.

УДК 541.123.3

Расчет азеотропных характеристик тройных систем по бинарным данным. Тооме М.Ю., Кудрявцева Л.С. - Труды Таллинского политехнического института, 1981, № 509, с. 27-36.

На примере трех азеотропов н-гексан - н-гексин-I - метанол, н-гептен-I - вода - этанол и н-октен-I - вода - изопропанол показана возможность более точного расчета их состава ранее предложенным методом по данным о концентрационной зависимости температур кипения бинарных составляющих. Приведены результаты исследований этой зависимости при нормальном давлении в бинарных смесях н-гексин-I - метанол, н-гептен-I - этанол, н-октен-I - изопропанол, а также азеотропные характеристики систем н-гексин-I - метанол и н-гексин-I - метанол.

Таблиц - 3, фигур - 1, библиографических наименований - 14,

УДК 541.123.2

Равновесие жидкость-пар в бинарных смесях н-бутанола с цис- и транс-4-октенами. Куус М., Камдрон Р., Кирсс Х. - Труды Таллинского политехнического института, 1981, № 509, с. 37-42.

По данным о концентрационной зависимости бинарных смесей н-бутанола и цис- и транс-4-октенами рассчитаны константы уравнения Вильсона, состав пара и относительная летучесть компонентов. В обеих системах образуются азеотропы, параметры которых близки к параметрам азеотропа н-1-октен - н-бутанол. Сделан вывод о возможности использования равновесных данных системы н-1-октен - н-бутанол для расчетов в системах подобного типа.

Таблиц - 2, библиографических наименований - 7.

УДК 541.123.4

Применение метода УНИФАК для предсказания коэффициентов распределения полярных веществ между смесью органических растворителей и водой. Арро Я.В., Игнат А.В. - Труды Таллинского политехнического института, 1981, № 509, с. 43-47.

Метод УНИФАК использован для предсказания коэффициентов распределения полярных веществ между смесью органических растворителей и водой. Предложенный подход проверен на примере экстракции ряда производных фенола и резорцина смешанными растворителями из водных растворов.

Всего исследовано 27 систем и обнаружено удовлетворительное согласие экспериментальных и рассчитанных значений $K_A(S)$

Фигур - 1, библиографических наименований - 8.

УДК 532.73-3:547.565.2

Растворимость 5-метилрезорцина в ароматических углеводородах. Тамвелиус Х.Я. - Труды Таллинского политехнического института, 1981, № 509, с. 49-57.

Растворимость 5-метилрезорцина определена газохроматографическим методом в ароматических углеводородах (бензоле, толуоле, ксилолах, этилбензоле) при пяти различных температурах от 20 до 40 °С. Рассчитаны энтальпии растворения и предельные коэффициенты активности 5-метилрезорцина в использованных растворителях. Рассмотрены некоторые возможности расчета растворимости по свойствам чистых компонентов раствора.

Таблиц - 5, библиографических наименований - 16.

УДК 536.77+541.123.23

Избыточные термодинамические функции смешения органических растворителей с 1,3-диметоксибензолом. Арро М.А. - Труды Таллинского политехнического института, 1981, № 509, с. 59-66.

Газохроматографическим методом измерены удельные удерживаемые объемы (V_g) 16 органических растворителей в 1,3-диметоксибензоле. Из температурной зависимости V_g рассчитаны избыточные энтальпии смешения (\bar{H}^E) этих же соединений с жидкой фазой. С помощью предельных коэффициентов активности (γ^∞) и \bar{H}^E определены \bar{G}^E и \bar{S}^E .

Таблиц - 2, фигур - 2, библиографических наименований - 8.

УДК 542.61:547.565.2

Разделение смеси сланцевых алкилрезорцинов методом экстракции. Арро Я.В., Мэлдер Л.И., Тамвелиус Х.Я. - Труды Таллинского политехнического института, 1981, № 509, с. 67-78.

Методом избирательной экстракции в лабораторном роторно-кольцевом экстракторе непрерывного действия исследовано разделение смеси сланцевых алкилрезорцинов. Выяснено, что в качестве органического экстрагента целесооб-

разно использовать смесь бензола и диизопропилового эфира (эфира не более 20 % по объему), которая обладает повышенной экстрагирующей способностью по отношению к алкилрезорцинам, но практически не уступает бензолу в избирательности. Экспериментальные данные 98 балансовых опытов обработаны на ЭВМ. Получены корреляционные уравнения, описывающие зависимость величин, характеризующих работу экс-трактора от независимых параметров процесса. Определены оптимальные условия получения концентрата 5-метилрезорци-на из промышленной фракции алкилрезорцинов.

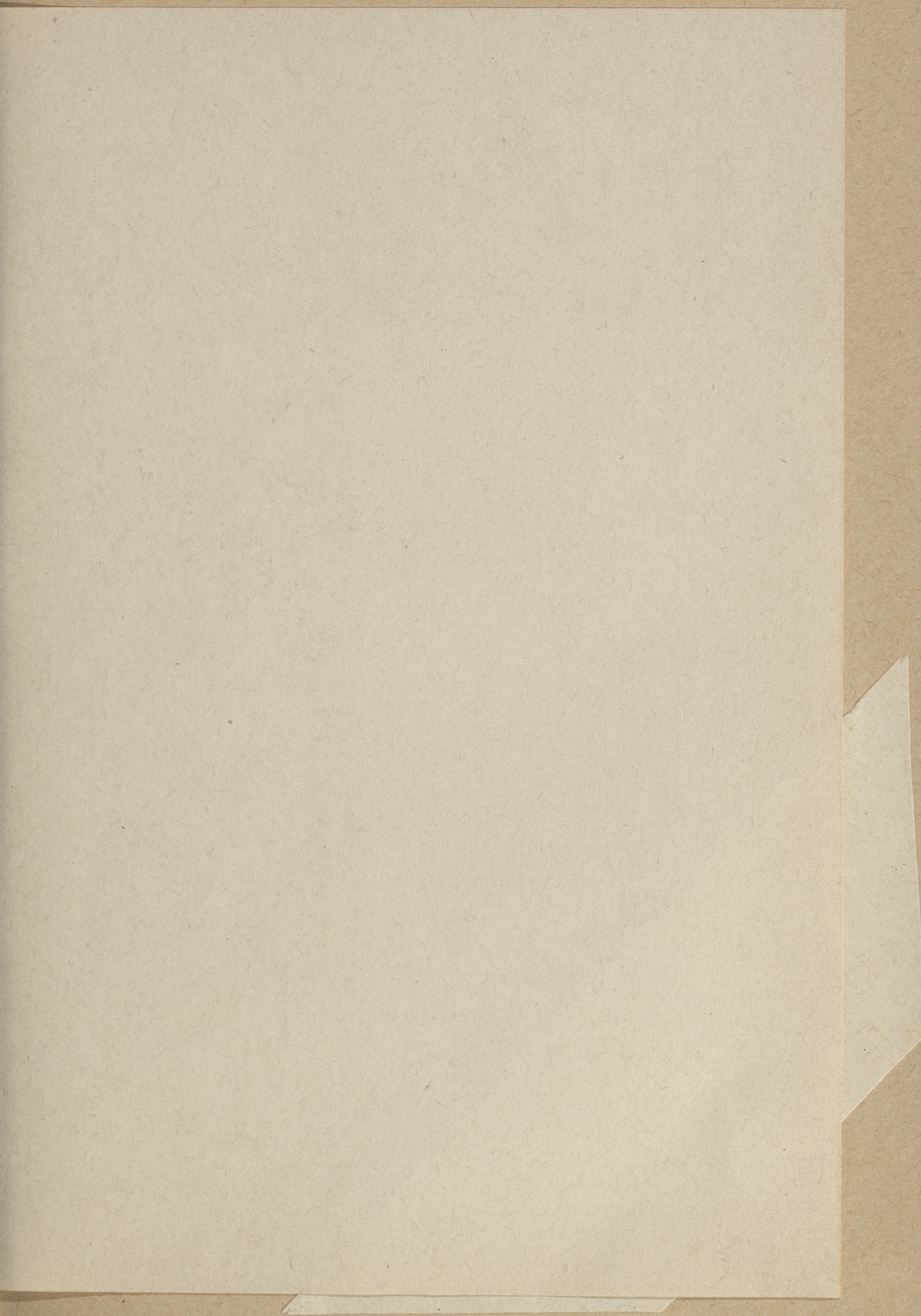
Таблиц - 2, фигур - 3, библиографических наименований - 7.

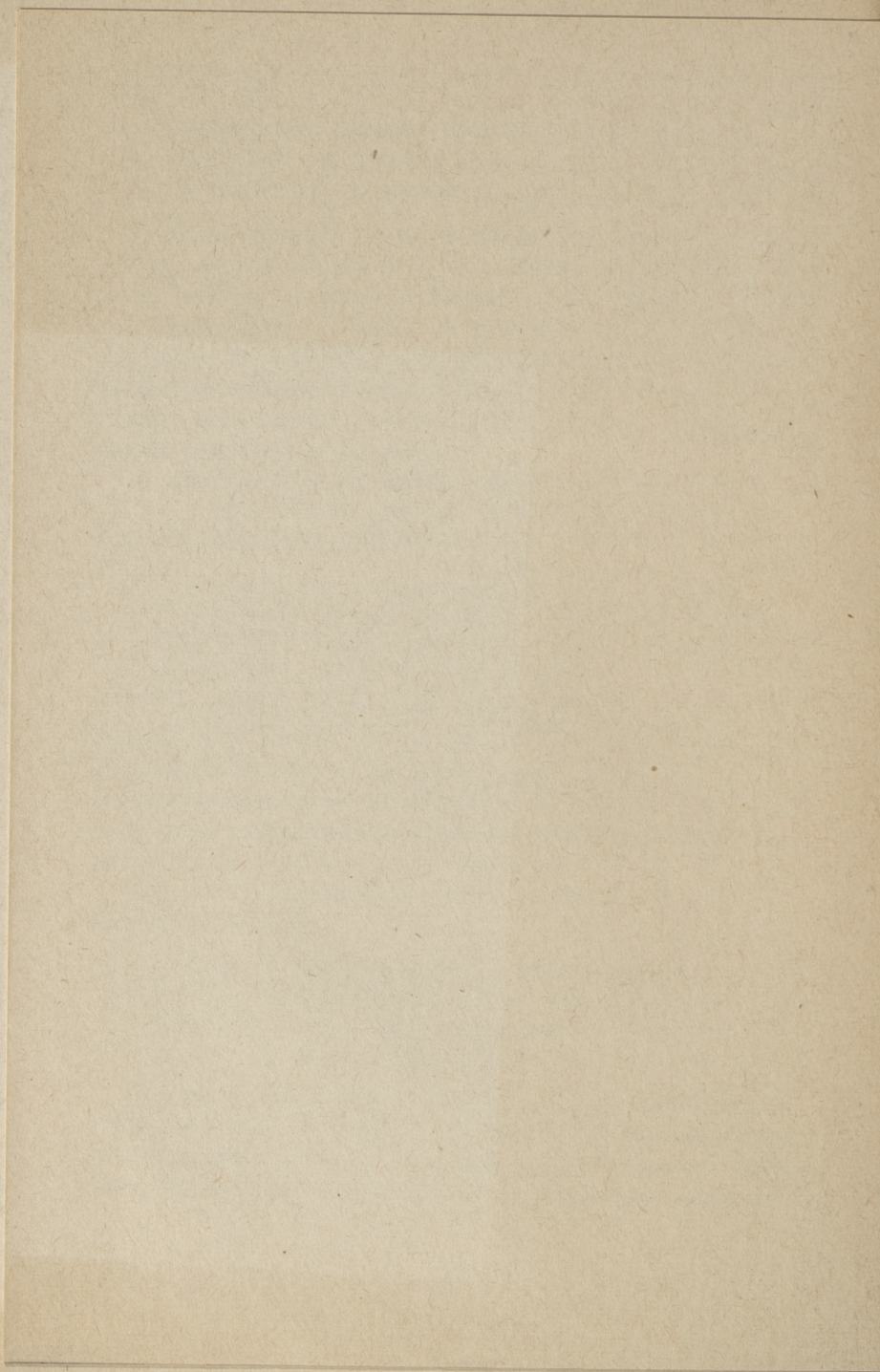
УДК 536.653

Микрокалориметрическое определение энтальпий
растворения двухатомных фенолов. Вийкна А.Х.
Труды Таллинского политехнического института,
1981, № 509, с. 79-86.

Микрокалориметрическим методом при 25 °С определены энтальпии растворения резорцина (Р) и 5-метилрезорцин · Н₂О (М-МР·Н₂О) в полярных растворителях: дибутиловом эфире (ДБЭ), диизопропиловом эфире (ДИПЭ) и воде. Рассчитаны энтальпии растворения при бесконечном разбавлении для систем: Р - ДБЭ (25 °С) Р - Н₂О (25 °С), 5-МР·Н₂О - ДИПЭ (25 °С) и 5-МР·Н₂О - ДБЭ (25 °С).

Таблиц - 3, фигур - 2, библиографических наименований - 2.







Цена 75 коп.