

Л. МЭЛДЕР, А. ЭББЕР

## РАЗДЕЛЕНИЕ СУММАРНОГО ПАРАМЕТРА РАСТВОРИМОСТИ ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ БЕЗ Н-СВЯЗИ НА ДИСПЕРСИОННУЮ, ОРИЕНТАЦИОННУЮ И ИНДУКЦИОННУЮ СОСТАВЛЯЮЩИЕ

(Представил О. Эйзен)

В [1, 2] нами показано, что данные о распределении полярных соединений между рядом неполярных растворителей и водой и о коэффициентах их активности в воде дают возможность рассчитать ориентационную ( $\delta_{or}$ ) и индукционную ( $\delta_{in}$ ) составляющие (компоненты) параметра растворимости этих соединений. При этом дисперсионную составляющую параметра растворимости ( $\delta_d$ ) распределяющегося полярного соединения необходимо определить независимым способом: по углеводородному гомоморфу [3] или с помощью уравнения Келлера [4]. Однако, для некоторых классов полярных соединений (например, для галогенпроизводных углеводов) эти методы определения  $\delta_d$  дают ненадежные результаты, вследствие чего расчет  $\delta_{or}$  и  $\delta_{in}$  для этих веществ по [1] лишен практической ценности.

В настоящей работе предлагается способ определения одновременно всех составляющих параметра растворимости полярного растворителя, исходя из данных о константах распределения ряда полярных соединений с известными  $\delta_d$ ,  $\delta_{or}$  и  $\delta_{in}$  между этим растворителем и водой и данных о коэффициентах активности распределяющихся соединений в воде. Рассматриваются только растворы, в которых отсутствует взаимодействие посредством Н-связи.

Согласно [1], для парциальной мольной избыточной энергии ( $\bar{E}^E$ ) растворенного вещества  $B$  в растворителе  $S$  при бесконечном разбавлении можем написать

$$\bar{E}_B^E = v_B [(\delta_{dB} - \delta_{dS})^2 + (\delta_{orB} - \delta_{orS})^2 + 2(\delta_{inB} - \delta_{inS})(\delta_{dB} - \delta_{dS})], \quad (1)$$

где  $v$  — мольный объем, а индексы  $B$  и  $S$  относятся соответственно к компонентам раствора  $B$  и  $S$ . Учитывая, что для чистого вещества

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

уравнение (1) легко преобразуется

$$\bar{E}_B^E = v_B [\delta_B^2 + \delta_S^2 - 2\delta_{dS}(\delta_{dB} + \delta_{inB}) - 2\delta_{orS}\delta_{orB} - 2\delta_{inS}\delta_{dB}], \quad (3)$$

где  $\delta$  — суммарный параметр растворимости,

Если же выразить для бесконечно разбавленного раствора с молекулами различных размеров парциальную избыточную энтропию с помощью уравнения Флори-Хаггинса, то, принимая  $\bar{v}^E=0$ , получим

$$RT \ln \gamma_{B(S)}^\infty = \bar{E}_B^E + RT \left( \ln \frac{v_B}{v_S} + 1 - \frac{v_B}{v_S} \right), \quad (4)$$

где  $\gamma_{B(S)}^\infty$  — предельный коэффициент активности  $B$  в  $S$ .

Величину  $\gamma_{B(S)}^\infty$  можно определить из экспериментальных значений константы распределения  $B$  между  $S$  и водой ( $W$ ) при бесконечном разбавлении ( $K_{B(S/W)}^\infty$ ) и предельного коэффициента активности  $B$  в воде ( $\gamma_{B(W)}^\infty$ )

$$K_{B(S/W)}^\infty = \gamma_{B(W)}^\infty / \gamma_{B(S)}^\infty. \quad (5)$$

Тогда из уравнения (4) получим

$$\bar{E}_B^E = RT \left[ \ln \gamma_{B(W)}^\infty - \ln K_{B(S/W)}^\infty - \left( \ln \frac{v_B}{v_S} + 1 - \frac{v_B}{v_S} \right) \right]. \quad (6)$$

Введем обозначение

$$\delta_B^2 + \delta_S^2 - \frac{\bar{E}_B^E}{v_B} \equiv F. \quad (7)$$

Тогда уравнение (3) можно записать в следующем виде

$$F = \delta_{dS}(\delta_{dB} + \delta_{inB}) + \delta_{orS}\delta_{orB} + \delta_{inS}\delta_{dB}, \quad (8)$$

где искомыми величинами являются  $\delta_{dS}$ ,  $\delta_{orS}$ ,  $\delta_{inS}$ .

Кроме того  $\delta_{dS}$ ,  $\delta_{orS}$ ,  $\delta_{inS}$  должны удовлетворять условию (2) и, согласно [2], условию

$$\delta_{in} = Cv\delta_{or}^2, \quad (9)$$

где  $C$  — константа, равная  $(2,26 \pm 0,26) \cdot 10^{-3}$ .

Подставляя (2) и (9) в уравнение (8), получим

$$F = \delta_{dS}(\delta_{dB} + \delta_{inB}) + \delta_{orB} \sqrt{\frac{\delta_S^2 - \delta_{dS}^2}{1 + 2Cv_S\delta_{dS}}} + \delta_{dB}Cv_B \left( \frac{\delta_S^2 - \delta_{dS}^2}{1 + 2Cv_S\delta_{dS}} \right), \quad (10)$$

где неизвестным является лишь  $\delta_{dS}$ .

Уравнение (10) может быть решено относительно  $\delta_{dS}$  на ЭВМ методом подбора. При решении необходимо добиться, чтобы значения  $F$ , рассчитанные по уравнению (10) ( $F_{cal}$ ), наилучшим образом совпали с  $F_{ex}$  — значениями  $F$ , рассчитанными из экспериментальных данных о  $\gamma_{B(W)}^\infty$  и  $K_{B(S/W)}^\infty$  по уравнениям (6) и (7). Этому условию соответствует минимум функции

$$Z = \sum_{i=1}^n [F_{cali} - F_{exi}]^2,$$

где  $n$  — число значений  $F_{ex}$ , полученных для различных  $B$  (с известными  $\delta_{dB}$ ,  $\delta_{orB}$  и  $\delta_{inB}$ ) в данном  $S$ ,

## Обработка результатов

В расчетах значений  $F_{ex}$  по уравнениям (6) и (7) использовали экспериментальные данные о предельных коэффициентах активности в воде 6 кетонов, 4 простых и 8 сложных эфиров, а также константы распределения этих соединений между 6 полярными растворителями и водой, опубликованные нами ранее [5-8]. Согласно методике [9], дополнительно были измерены некоторые константы распределения простых эфиров. Суммарные параметры растворимости и их составляющие для эфиров и кетонов взяты из [2], молярные объемы рассчитаны по данным [10]. Для полярных растворителей суммарные параметры растворимости, рассчитанные из энтальпий испарения, и молярные объемы приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры растворимости ( $кал/см^3$ )<sup>0,5</sup> и молярные объемы ( $см^3/моль$ ) полярных растворителей при 293,15 К (компоненты параметра растворимости рассчитаны из «сглаженных» значений  $\delta_{orB}$  и  $\delta_{inB}$  [2])

Растворитель	$v$	$\delta$	$\delta_d$	$\delta_{or}$	$\delta_{in}$
1,2-Дихлорэтан	80,12	9,93*	8,90	2,14	0,95
Хлоргексан	137,3	8,41**	8,15	0,84	0,25
Фтороктан	163,2	7,95***	7,61	0,89	0,34
Бромоктан	173,6	8,59**	—	—	—
Хлорбензол	101,8	9,62*	8,76	1,77	0,83
Бромбензол	105,0	9,82*	9,29	1,37	0,51

\* — рассчитано из энтальпии испарения при 298 К [11];

\*\* — рассчитано из энтальпии испарения при 298 К [12];

\*\*\* — из рассчитанного значения энтальпии испарения [13].

Таблица 2

Компоненты параметра растворимости полярных растворителей ( $кал/см^3$ )<sup>0,5</sup> при 293,15 К, рассчитанные с помощью экспериментальных значений  $\delta_{orB}$  и  $\delta_{inB}$

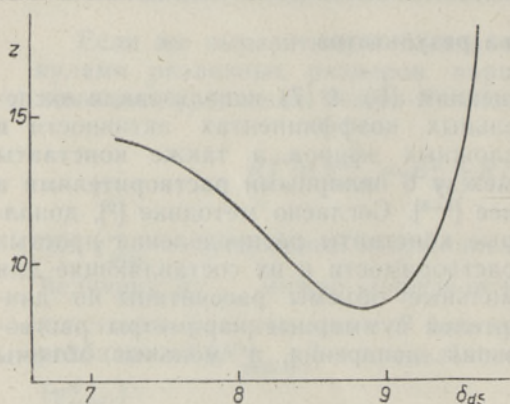
Растворитель	$\delta_d$	$\delta_{or}$	$\delta_{in}$
1,2-Дихлорэтан	9,05	1,98	0,81
Хлоргексан	8,25	0,66	0,16
Фтороктан	7,77	0,65	0,18
Хлорбензол	8,83	1,70	0,76
Бромбензол	9,49	1,08	0,32

Для поиска минимума функции  $Z$  на ЭВМ\* задавались величиной  $\delta_{dS}$  в интервале  $6,50 \leq \delta_{dS} \leq \delta_S$  с шагом 0,01, и для каждого шага рассчитывали значение  $Z$ . Анализ полученных зависимостей  $Z=f(\delta_{dS})$  показал, что во всех случаях, за исключением бромоктана, минимум действительно наблюдается в указанной области варьирования  $\delta_{dS}$ . Типичный вид зависимости  $F=f(\delta_{dS})$  показан на рисунке.

По значениям  $\delta_{dS}$  в точке минимума, используя соотношения (2) и (9), были рассчитаны  $\delta_{orS}$  и  $\delta_{inS}$  (табл. 1).

Следует отметить, что для распределяющихся соединений в расче-

\* Расчет проводился на ЭВМ ЕС 1022 с использованием языка ФОРТРАН.



Зависимость функции  $Z$  от  $\delta_{dS}$  для 1,2-дихлорэтана.

тах использовались «сглаженные»  $\delta_{orB}$  и  $\delta_{inB}$ , полученные согласно условию пропорциональности между  $\delta_{in}$  и  $\delta_{or}^2$  (уравнение (9)) из известных величин  $\delta_B$  и  $\delta_{dB}$ . Если же использовать  $\delta_{orB}$  и  $\delta_{inB}$ , рассчитанные непосредственно из экспериментальных данных [2], то полученные компоненты параметра растворимости

(табл. 2) несколько отличаются от значений, приведенных в табл. 1. Отличие для  $\delta_d$  в среднем составляет 0,14, для  $\delta_{or}$  — 0,19 и для  $\delta_{in}$  — 0,14 (кал/см<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup>. Соответствующие различия в составляющих общей когезионной энергии равны: для дисперсионной составляющей 2,35, для ориентационной составляющей 0,45 и для индукционной составляющей 2,12 кал/см<sup>3</sup>.

По мнению авторов, предложенный подход применим также для оценки  $\delta_d$ ,  $\delta_{or}$  и  $\delta_{in}$  других классов полярных соединений без Н-связи, если для них имеется достаточный набор экспериментальных данных о коэффициентах активности и константах распределения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мэлдер Л. И., Эббер А. В. Применение теории регулярных растворов для описания растворов с полярными компонентами без Н-связи. Сообщение 1. Выбор способа выражения поляризуемости компонентов раствора при расчете энергии индукционного взаимодействия. — Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1981, № 492, с. 3—15.
2. 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. — Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1981, № 492, с. 16—25.
3. Bondi, A., Simkin, D. J. On the hydrogen bond contribution to the heat of vaporization of alifatic alcohols. — J. Chem. Phys., 1956, v. 25, N 5, p. 1073—1074.
4. Keller, R. A., Karger, B. L., Snyder, L. R. Use of the solubility parameter in predicting chromatographic retention and eluotropic strength. — Gas Chromatogr., Proc. Intern. Symp. (Europe), 1971, v. 8, N 125, p. 125—140.
5. Аарна А. Я., Мэлдер Л. И., Эббер А. В. Экстракция сложных эфиров предельными органическими растворителями. — Ж. прикл. химии, 1977, т. 50, № 11, с. 2604—2605.
6. Аарна А. Я., Мэлдер Л. И., Эббер А. В. Определение предельных коэффициентов активности сложных эфиров в неполярных растворителях. — Ж. прикл. химии, 1978, т. 51, № 6, с. 1359—1363.
7. Аарна А. Я., Мэлдер Л. И., Эббер А. В. Газохроматографическое определение термодинамических функций растворения кетонов и простых эфиров. — Ж. прикл. химии, 1979, т. 52, № 7, с. 1640—1641.
8. Аарна А. Я., Мэлдер Л. И., Эббер А. В. Использование модифицированной теории регулярных растворов для описания растворов кетонов в неполярных растворителях. — Ж. прикл. химии, 1980, т. 53, № 1, с. 156—158.
9. Эббер А. В. Методика определения коэффициентов распределения с применением газохроматографического анализа. — Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1976, № 405, с. 119—123.
10. Handbook of Chemistry and Physics (57-th edn). Cleveland, Ohio, 1976—1977.

11. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М., 1971.
12. Månsson, M., Sellers, P., Stridh, G., Sunner, S. Enthalpies of vaporization of some 1-substituted *n*-alkanes. — J. Chem. Thermodyn., 1977, v. 9, N 1, p. 91—97.
13. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л., 1971.

Таллинский политехнический  
институт

Поступила в редакцию  
20/VI 1980

L. MÖLDER, A. EBBER

#### VESINIKSIDEMETA POLAARSETE LAHUSTITE LAHUSTUVUSPARAMEETRI JAOTAMINE DISPERSIOONI-, ORIENTATSIOONI- JA INDUKTSIOONIKOMPONENDIKS

Artiklis on esitatud meetod polaarse lahusti lahustuvusparameetri dispersiooni- ( $\delta_d$ ), orientatsiooni- ( $\delta_{or}$ ) ja induktsioonikomponendi ( $\delta_{in}$ ) üheaegseks määramiseks katseandmetest, milleks on tuntud  $\delta_d$ ,  $\delta_{or}$  ja  $\delta_{in}$  väärtustega polaarse aine aktiivsustegurid vees ning jaotuskoefitsiendid uuritava lahusti ja vee vahel. On demonstreeritud meetodi kasutatavust süsivesinike halogeenderivaatide puhul.

L. MÖLDER, A. EBBER

#### SPLITTING OF THE SOLUBILITY PARAMETER OF POLAR SOLVENTS WITHOUT H-BONDING INTO DISPERSION, ORIENTATION AND INDUCTION COMPONENTS

A procedure of simultaneous calculating of dispersion, orientation and induction solubility parameter components of polar solvents has been proposed. The method is based on experimental data on partition of polar substances with known solubility parameter components between polar solvent and water and data on activity coefficients of partitioned substances in water.