

А. ИГНАТ, Л. МЕЛЬДЕР

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СПИРТОВ· МЕЖДУ ФАЗАМИ ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ И ВОДЫ

(Представил О. Эйзен)

Для очистки сточных вод предприятий основного органического синтеза нередко наиболее экономичным методом является извлечение примесей органическими экстрагентами, не растворяющимися в воде или легко отгоняемыми из нее. Обычно коэффициенты распределения, используемые для расчета статистики распределения между двумя жидкими фазами, зависят от концентрации исследуемых соединений. Тем не менее для оценки относительной экстрагирующей способности органических растворителей можно пользоваться величинами предельных коэффициентов распределения (определенными при бесконечно малой концентрации соединений).

В настоящей работе экспериментально определены предельные коэффициенты распределения семи спиртов нормального и изостроения, двух хлорпроизводных спиртов, а также эпихлоргидрина. Статика межфазового распределения некоторых из этих соединений ранее неоднократно исследовалась (см., напр., [1-3]), но данные весьма противоречивы и охватывают лишь узкий круг экстрагентов. Нами в качестве экстрагентов были выбраны представители различных классов органических соединений — алифатические и циклические насыщенные углеводороды, ароматические углеводороды, галогенпроизводные углеводородов, высшие спирты, кетоны, простые и сложные эфиры (всего 27 растворителей).

Экспериментальная часть. Предельные коэффициенты распределения (K^∞ , мол. доли/мол. доли) спиртов и эпихлоргидрина определяли по методике, описанной в [4]. Концентрацию распределяющегося соединения в водных фазах до и после экстракции определяли методом ГЖХ. Использовали колонки из нержавеющей стали длиной 3,7 м и диаметром 3 мм, заполненные хроматоном N-AW-HMDS (0,315—0,400 мм), пропитанным 5% силиконового масла DC-550. Применяли хроматограф «Хром-5» с пламенно-ионизационным детектором. Избыточное давление газа-носителя (гелия) перед входом в колонку составляло 0,4—0,6 МПа, скорость 1,0 см³/с. В зависимости от анализируемого соединения температуру колонки поддерживали 0—30 К ниже температуры кипения распределяющегося вещества. Величина вводимой пробы водного раствора составляла 2—3 мкл.

Чистоту растворителей и распределяющихся веществ (товарные продукты марки «хч» или «чда») проверяли методом газовой хроматографии. При необходимости исходные вещества перед применением очищали ректификацией.

Полученные экспериментальные значения предельных коэффициентов распределения (табл. 1 и 2) свидетельствуют о том, что наибольшей экстрагирующей способностью по отношению к исследованным соединениям обладают высшие спирты. Простые и сложные эфиры, хотя и

Коэффициенты распределения K^∞ эпихлоргидрина, хлорэтанола и спиртов изостроения при 20 °С (мол. доли/мол. доли)

Растворитель	Распределяющиеся соединения				
	Эпихлор- гидрин	2-хлор- 1-этанол	1,3-ди- хлор-2-про- панол	2-метил- 1-пропанол	3-метил- 1-бутанол
Гексан	7,46	0,156	0,934	1,53	3,92
Гептан	4,86	0,222	1,15	1,19	3,77
Октан	—	0,206	0,929	1,26	4,35
Декан	8,41	0,226	0,924	1,53	4,93
Гексадекан	6,96	0,219	1,46	1,67	5,75
Циклогексан	8,76	0,173	0,954	1,32	6,60
Бензол	1,36	—	6,91	3,36	15,3
Толуол	—	0,661	7,01	3,45	13,2
<i>o</i> -Ксилол	1,85	0,722	—	3,13	12,8
<i>m</i> -Ксилол	1,57	0,770	7,16	3,11	12,8
<i>n</i> -Ксилол	1,76	0,828	7,54	4,07	12,8
Этилбензол	1,86	0,713	6,34	2,96	12,5
CCl ₄	—	—	2,56	1,98	8,84
Хлоргексан	27,2	0,680	6,24	3,45	14,1
Хлороктан	26,8	0,883	5,00	3,36	10,9
Хлорбензол	45,7	0,627	5,04	3,61	10,3
Бромоктан	26,9	0,551	4,40	3,65	12,2
Бромбензол	49,2	0,868	—	3,55	13,3
Октанол	19,1	7,41	51,5	45,4	172
Нонанол	15,5	8,04	52,3	45,6	175
Деканол	16,0	7,58	50,3	48,5	173
Метоксibenзол	65,2	1,70	—	5,19	17,1
Бутоксibenзол	49,8	1,76	12,2	7,39	24,9
Бутилацетат	77,8	—	93,5	12,0	61,9
Дибutilфталат	98,5	—	73,1	17,1	58,9
2-Октанон	60,1	1,25	71,2	21,2	75,4
Нитробензол	61,5	4,73	18,0	4,17	13,1

склонны к образованию со спиртами водородной связи, уступают по K^∞ высшим спиртам в 2—5 раз. Очень низкую экстрагирующую способность проявляют алифатические и циклические насыщенные углеводороды.

Как и следовало ожидать, с увеличением длины углеводородной цепи экстрагируемость спиртов увеличивается. Спирты изостроения экстрагируются, как правило, несколько хуже, чем спирты с неразветвленной цепью.

Обработка результатов. Для нахождения зависимости коэффициентов распределения экстрагируемых соединений от свойств органического растворителя экспериментальные значения K^∞ коррелировали по известному полипараметрическому уравнению Коппеля—Пальма. Это уравнение неоднократно (напр., в [5]) использовалось также для описания зависимости растворимости, коэффициентов активности и распределения от поляризуемости ($(n^2-1)/(n^2+2)$), полярности ($(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$), нуклеофильности (B) и электрофильности (E) растворителя в виде

$$\ln K_i^\infty = a_{0i} + a_{1i} \frac{n^2-1}{n^2+2} + a_{2i} \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} + a_{3i}B + a_{4i}E, \quad (1)$$

где n — показатель преломления (n_D^{20}), ϵ — диэлектрическая проницаемость, индекс i означает i -е соединение.

Коэффициенты a_{0i} , a_{1i} , ... уравнения (1) рассчитывали на ЭВМ ЕС

Таблица 2

Коэффициенты распределения K^∞ спиртов нормального строения при 20 °С (мол. доли/мол. доли)

Растворитель	Распределяющиеся соединения				
	1-Пропанол	1-Бутанол	2-Бутанол	1-Пентанол	1-Гексанол
Гексан	—	0,988	0,881	4,79	21,6
Гептан	0,236	1,07	0,928	4,56	21,3
Октан	0,377	1,14	0,905	4,88	20,1
Декан	0,465	1,32	1,03	5,64	26,9
Гексадекан	0,407	1,40	1,04	6,32	28,6
Циклогексан	—	—	0,991	4,96	22,2
Бензол	1,14	—	2,42	17,0	80,2
Толуол	1,13	3,85	2,35	—	83,9
о-Ксилол	0,536	3,17	2,30	17,1	—
м-Ксилол	0,721	3,62	2,46	16,5	—
п-Ксилол	0,941	2,09	2,73	17,3	—
Этилбензол	0,994	3,36	2,20	16,0	—
CCl ₄	0,535	—	1,65	10,5	73,9
Хлоргексан	1,06	4,39	3,25	19,4	—
Хлороктан	0,995	2,90	2,44	15,3	67,7
Хлорбензол	0,939	3,86	2,25	18,1	—
Бромктан	0,746	3,44	2,63	16,5	65,8
Бромбензол	0,726	3,46	1,95	16,5	72,0
Октанол	14,5	53,1	28,4	224	985
Нонанол	13,4	49,9	33,4	206	898
Деканол	13,7	50,8	27,8	204	863
Метоксибензол	1,77	5,82	3,20	24,9	109
Бутоксибензол	2,85	6,33	4,96	38,5	148
Бутилацетат	4,65	—	8,25	85,2	369
Дибутилфталат	3,93	—	9,43	72,6	276
2-Октанон	6,67	24,3	11,9	100	436
Нитробензол	1,26	4,66	3,02	19,2	84,4

1022, используя значения B и E из [6, 7]. Результаты расчетов показали, что экспериментальные данные удовлетворительно описываются уравнением (1): за исключением 1-пропанола для всех соединений коэффициенты корреляции r были выше 0,95, остаточная дисперсия s — ниже 0,25. При этом оказалось, что коэффициенты регрессии a_{1i}, a_{2i}, \dots для всех соединений очень близки, причем различия в значениях a_{1i}, a_{2i}, \dots не выходили за пределы их доверительных границ, определенных на уровне достоверности 0,95. Таким образом, различия в значениях a_{1i}, a_{2i}, \dots могут считаться несущественными, и различия в $\ln K^\infty$ для отдельных соединений отражаются только на величине коэффициента a_{0i} . Поэтому соотношение K_i^∞/K_j^∞ для любых двух соединений i и j во всех растворителях должно быть приблизительно постоянным и

$$a_{0i} = a_{0j} + \ln (K_i^\infty/K_j^\infty) \quad (2)$$

или

$$a_{0i} = a_0 + \pi_i \quad (3)$$

где член π_i характеризует экстрагируемость соединения i по отношению к соединению j .

Тогда уравнение (1) может быть записано в виде

$$\ln K_i^\infty = a_0 + a_1 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + a_2 \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} + a_3 B + a_4 E + \pi_i \quad (4)$$

Таблица 3

Коэффициенты регрессии и значения π_i при распределении спиртов по уравнению (4)

	Число распределяющихся соединений		
	10	9*	7**
Общие коэффициенты регрессии:			
a_0	0,0206	0,246	0,531
a_1	5,786	4,751	4,107
a_2	1,392	1,467	1,210
a_3	0,0106	0,0106	0,0100
a_4	0,0464	0,0684	0,0930
π_i для спиртов:			
1-Пропанол	-2,758	-2,747	-2,727
2-Метил-1-пропанол	-1,520	-1,509	-1,499
2-Бутанол	-1,907	-1,896	-1,885
1-Бутанол	-1,595	-1,568	-1,549
1-Пентанол	0	0	0
3-Метил-1-бутанол	-0,218	-0,207	-0,197
1-Гексанол	1,511	1,515	1,523
2-Хлорэтанол	-3,173	-3,160	
1,3-Дихлор-2-пропанол	-1,006	-1,000	
Эпихлоргидрин	0,442		
Коэффициент корреляции	0,972	0,979	0,983
Остаточная дисперсия	0,403	0,345	0,291

* Исключен эпихлоргидрин.

** Исключены эпихлоргидрин, 2-хлор-1-этанол и 1,3-дихлор-2-пропанол.

где коэффициенты a_0, a_1, \dots являются общими для всех экстрагируемых соединений.

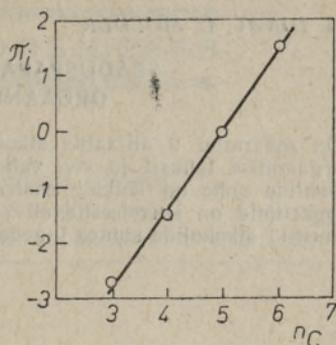
Приняв в качестве «стандартного» соединения j 1-пентанол (задав $\pi_j = 0$), на ЭВМ рассчитали коэффициенты a_0, a_1, \dots и константы π_i для экстрагируемых соединений. Расчеты проводили:

- 1) с исследованием всех экспериментальных данных;
- 2) исключив данные о распределении эпихлоргидрина;
- 3) исключив данные о распределении всех хлорпроизводных (эпихлоргидрина, 1,3-дихлор-2-пропанола и 2-хлор-1-этанола).

Полученные результаты (табл. 3) показали, что хотя исключение соединений, отличающихся по полярности от незамещенных спиртов, приводит к некоторому изменению коэффициентов a_0, a_i, \dots , значения π_i для отдельных соединений остаются практически постоянными. Тем не менее увеличение коэффициента корреляции и уменьшение остаточной дисперсии $\ln K^\infty$ показывают, что исключенные соединения поддаются корреляции явно хуже, чем гомологи незамещенных спиртов.

Аналогичные расчеты проводили, исключив экстрагенты, способные к образованию водородной связи (в табл. 1 и 2 начиная с октанола). В этом случае наблюдалось некоторое изменение коэффициентов a_0, a_1, \dots . Тем не менее исключение полярных растворителей не влияло на значения π_i , но общая корреляция несколько улучшалась ($r = 0,991$, $s = 0,180$).

Таким образом, данные о распределении спиртов удовлетворительно поддаются корреляции с помощью полипараметрического уравнения (4). Экстрагируемость всеми органическими растворителями увеличивается в ряду: 2-хлор-1-этанол < 1-пропанол < 2-бутанол < 1-бутанол \approx 2-метил-1-пропанол < 1,3-дихлор-2-пропанол < 3-метил-1-бутанол < 1-пентанол < эпихлоргидрин < 1-гексанол. Как и следовало ожидать, с увеличением



Зависимость π_i от числа атомов углерода n_C в молекуле спирта нормального строения.

числа атомов углерода в молекуле экстрагируемость спиртов увеличивается. При этом для спиртов нормального строения с ОН-группой в положении 1 значение π_i зависит от числа атомов С в молекуле спирта почти линейно (рисунок). Гомологическая разность для спиртов при 20 °С составляет $1,44 \pm 0,07$.

По мнению авторов, коэффициенты уравнения (4) в табл. 3 могут быть использованы для прогнозирования коэффициентов распределения более широкого набора спиртов, если для них имеется одно достоверное значение K^∞ .

Выводы

1. Экспериментально определены коэффициенты распределения девяти алифатических спиртов и эпихлоргидрина между 27 органическими экстрагентами и водой. Найдено, что соотношение коэффициентов распределения любых двух спиртов практически не зависит от экстрагента.
2. Показано, что логарифмы коэффициентов распределения поддаются корреляции с помощью линейного полипараметрического уравнения Коппеля—Пальма, имеющего для всех распределяющихся гомологов одинаковые коэффициенты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Leo, A., Hansch, O., Elkins, D. Partition coefficients and their uses. — Chem. Revs, 1971, 71, N 6, 525—616.
2. Коренман И. М. Константы распределения органических веществ между двумя жидкими фазами, вып. 1—3. Горький, 1976.
3. Tevari, Y. B., Miller, M. M., Wasik, S. P., Martic, D. E. Aqueous solubility and octanol/water partition coefficient of organic compounds at 25 °C. — J. Chem. and Eng. Data, 1978, 27, N 4, 451—454.
4. Эббер А. В. Методика определения коэффициентов распределения с применением газохроматографического анализа. — Тр. Таллин. политехн. ин-та, 1976, № 405, 119—123.
5. Макитра Р. Г., Пириг Я. Н. Применение линейных уравнений, включающих несколько параметров для характеристики селективности растворителей при экстракции углеводов. — Нефтехимия, 1980, 20, № 1, 145—154.
6. Коппель И. А., Паю А. И. Параметры общей основности растворителей. — Реакционная способность органических соединений, 11. 1974, № 1/39, 121—138.
7. Коппель И. А., Паю А. И. Расширенная шкала параметров органических соединений. — Реакционная способность органических соединений, 11. 1974, № 1/39, 138—143.

Таллинский политехнический институт

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
10/IV 1984

A. IGNAT, L. MÖLDER

**SEADUSPÄRASUSED ALKOHOLIDE JAOTUMISEL
ORGAANILISE LAHUSTI JA VEE VAHEL**

On määratud 9 alifaatse alkoholi ja 3-kloro-1,2-epoksüpropani jaotuskoefitsiendid 27 orgaanilise lahusti ja vee vahel ning leitud, et mis tahes kahe alkoholi jaotuskoefitsientide suhe on kõikide ekstrahentide korral peaaegu konstantne. Jaotuskoefitsientide logaritmid on korreleeritavad polüparameetrilise võrrandi abil, mille koefitsiendid võib uuritud alkoholide suhtes lugeda võrdseteks.

A. IGNAT, L. MÖLDER

**LEGITIMACIES OF THE PARTITION OF ALCOHOLS
BETWEEN ORGANIC SOLVENTS AND WATER**

The partition coefficients of 9 alcohols and epichlorhydrine between 27 organic solvents and water have been determined.

The correlation between the logarithms of partition coefficients of alcohols and the properties of solvents (polarity, polarizability, nucleophilicity and electrophilicity) has been determined.