

УДК 536.777 : 532.77.2 : 547.26

А. ИГНАТ, Л. МЕЛЬДЕР

ПРЕДЕЛЬНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ СПИРТОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ И ВОДЕ

(Представил Ю. Канн)

Спиртсодержащие жидкие системы широко используются в химической технологии и лабораторной практике. Поэтому знание их физико-химического поведения представляет не только теоретический, но и чисто прикладной интерес.

Цель настоящей работы — определение предельных коэффициентов активности некоторых незамещенных и хлорированных спиртов нормального и изостроения в различных органических растворителях и воде. Сделана также попытка установить эмпирическую связь между коэффициентами активности спиртов и физико-химическими характеристиками растворителей.

Такая постановка задачи вытекает из практической необходимости прогнозировать экстрагирующую способность экстрагентов по отношению к спиртам и оценить возможность разделения некоторых спиртсодержащих растворов дистилляцией. Кроме того, предельные коэффициенты активности являются одним из важнейших источников информации о характере процессов межмолекулярного взаимодействия молекул в жидком состоянии.

Экспериментальная часть

Коэффициенты активности спиртов в воде ($\gamma_{(W)}^{\infty}$) (табл. 1) получили как произведение экспериментальных величин предельного коэффициента распределения между гексадеканом H и водой W ($K_{(H/W)}^{\infty}$) и предельного коэффициента активности в гексадекане ($\gamma_{(H)}^{\infty}$):

$$\ln \gamma_{(W)}^{\infty} = \ln K_{(H/W)}^{\infty} + \ln \gamma_{(H)}^{\infty} \quad (1)$$

Таблица 1

Предельные коэффициенты активности спиртов в гексадекане (H) и воде (W) и их коэффициенты распределения между H и W (мол.доли/мол.доли) при 293 К

Соединение	$\gamma_{(H)}^{\infty}$	$\gamma_{(W)}^{\infty}$	$K_{(H/W)}^{\infty}$
1-Пропанол	32,1	13,1	0,407
2-Метил-1-пропанол	28,0	46,8	1,67
1-Бутанол	32,9	46,1	1,40
2-Бутанол	18,2	18,9	1,04
3-Метил-1-бутанол	30,1	172,8	5,75
1-Пентанол	26,2	165,8	6,32
1-Гексанол	28,0	800,3	28,6
Циклогексанол	13,6	66,9	4,92
2-Хлор-1-этанол	40,4	38,6	0,219
1,3-Дихлор-2-пропанол	26,4	69,3	1,46

Значения $\gamma_{(H)}^\infty$ определяли методом ГЖХ в области 303—328 К по методике, описанной в [1]. Величины $\gamma_{(H)}^\infty$ при 293 К получили путем экстраполяции зависимости $\ln \gamma_{(H)}^\infty(T)$ от $1/T$ к 293,15 К по уравнению

$$\ln \gamma_{(H)}^\infty(T) = b_0 + b_1 \frac{T - 298,15}{T}, \quad (2)$$

где b_0 и b_1 — эмпирические константы (численные величины их для различных спиртов приведены в [2]).

Предельные коэффициенты активности спиртов в органических растворителях S ($\gamma_{(S)}^\infty$), не смешивающихся с водой, получили через $\gamma_{(W)}^\infty$ и экспериментальные значения коэффициентов распределения спирта между данным S и водой ($K_{(S/W)}^\infty$):

$$\ln \gamma_{(S)}^\infty = \ln \gamma_{(W)}^\infty - \ln K_{(S/W)}^\infty \quad (3)$$

или

$$\ln \gamma_{(S)}^\infty = \ln (K_{(H/W)}^\infty / K_{(S/W)}^\infty) + \ln \gamma_{(H)}^\infty. \quad (4)$$

Методика определения этих величин более подробно описана в [2].

Полученные результаты (табл. 2 и 3) показывают, что для растворов спиртов в неполярных растворителях характерна значительная положительная неидеальность ($\gamma^\infty > 1$), обусловленная затратой энергии на деполимеризацию спирта. Как правило, с ростом числа атомов углерода в молекуле спирта неидеальность растворов закономерно уменьшается. Это же явление наблюдается при перемещении ОН-группы ближе к центру молекулы.

Таблица 2

Предельные коэффициенты активности спиртов
нормального строения при 293 К

Растворитель	1-Пропанол	1-Бутанол	2-Бутанол	1-Пентанол	1-Гексанол
Гексан	—	46,6	21,4	34,6	37,1
Гептан	55,3	43,1	20,3	36,4	37,6
Октан	34,6	40,4	20,9	34,0	39,7
Декан	28,1	34,9	18,3	29,4	29,7
Циклогексан	—	—	19,1	33,4	36,0
Бензол	11,5	—	7,81	9,77	9,98
Толуол	11,6	12,0	8,04	—	9,54
о-Ксилол	18,1	12,7	7,68	10,0	9,57
м-Ксилол	24,4	14,5	8,21	9,70	—
п-Ксилол	13,9	22,0	6,92	9,58	—
Этилбензол	9,58	13,7	8,58	10,4	—
Тетрахлорметан	24,4	—	11,4	15,8	16,9
Хлоргексан	12,3	10,5	5,81	8,55	—
Хлороктан	13,1	15,9	7,74	10,9	11,8
Хлорбензол	13,9	11,9	8,40	9,15	—
Бромоктан	17,5	13,4	7,19	10,1	12,2
Бромбензол	18,0	13,3	9,69	10,1	11,1
1-Октанол	0,901	0,867	0,665	0,742	0,812
1-Нонанол	0,975	0,923	0,565	0,807	0,891
1-Деканол	0,953	0,906	0,680	0,813	0,927
Анизол	7,38	7,92	5,90	6,67	7,32
Бутилфениловый эфир	4,58	7,28	3,81	4,31	5,41
Бутилацетат	2,81	—	2,29	1,95	2,17
Дибутилфталат	3,23	—	2,00	2,28	2,90
2-Октанон	1,96	1,90	1,65	1,65	1,84
Нитробензол	10,4	9,88	6,25	8,66	9,48

Предельные коэффициенты активности разветвленных
и хлорированных спиртов при 293 К

Растворитель	2-Метил- 1-пропанол	3-Метил- 1-бутанол	Циклогексанол	2-Хлор- 1-этанол	1,3-Ди- хлор- 2-пропанол
Гексан	30,6	44,1	22,5	56,3	41,3
Гептан	39,3	45,9	18,9	39,6	33,4
Октан	37,1	39,7	17,0	42,6	41,4
Декал	30,6	35,0	17,8	38,9	41,7
Циклогексан	35,4	26,2	17,5	50,9	40,4
Бензол	13,9	11,3	5,84	—	5,58
Толуол	13,6	13,0	5,97	13,8	5,50
o-Ксилол	15,0	13,5	—	11,4	—
m-Ксилол	15,0	13,5	—	12,2	5,38
p-Ксилол	11,5	13,5	—	10,6	5,11
Этилбензол	15,8	13,8	—	12,3	6,08
Тетрахлорметан	23,6	19,5	9,23	—	15,04
Хлоргексан	13,6	12,3	4,46	12,9	6,18
Хлороктан	13,9	15,8	7,11	9,94	7,71
Хлорбензол	13,0	16,7	—	14,0	7,64
Бромоктан	12,8	14,2	6,48	15,9	8,76
Бромбензол	13,2	13,0	5,39	10,1	—
1-Октанол	1,03	1,01	0,477	1,18	0,748
1-Нонанол	1,03	0,987	0,493	1,09	0,737
1-Деканол	0,965	1,00	0,482	1,16	0,766
Анизол	9,02	10,1	3,67	5,17	—
Бутилфениловый эфир	6,33	6,94	2,75	4,99	3,16
Бутилацетат	3,90	2,79	1,53	—	0,412
Дибутилфталат	2,73	2,93	1,45	—	0,527
2-Октанол	3,14	2,29	1,21	1,18	0,542
Нитробензол	11,22	13,14	5,03	0,776	2,14

В полярных растворителях, склонных к образованию со спиртами Н-связи (кетоны, простые и сложные эфиры), величины $\gamma_{(S)}^{\infty}$ намного ниже, чем в неполярных, но все же выше единицы. Это значит, что энергия, расходуемая на деполимеризацию спирта, не компенсируется за счет энергии образования Н-связи между молекулами спирта и растворителя. Только растворы в высших спиртах близки к идеальным.

Связь между предельными коэффициентами активности и физико-химическими характеристиками растворителей

Экспериментальный материал о коэффициентах активности использовали для установления эмпирической связи между γ^{∞} и характеристиками X чистых растворителей. За основу принимали известное полипараметрическое уравнение Коппеля—Пальма. Это уравнение в виде

$$\ln \gamma^{\infty} = b_0 + \sum_{p=1}^m b_p X_p \quad (5)$$

неоднократно (напр., [3-6]) использовалось при описании термодинамического поведения растворов в зависимости от полярности Y ($Y \equiv (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$), где ϵ — диэлектрическая постоянная), поляризуемости P ($P \equiv (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$), где n — показатель преломления n_D^{20} ; электрофильности E и нуклеофильности B растворителя или растворенного соединения (p — номер параметра, m — общее число параметров).

Для данного соединения i в наборе растворителей S уравнение имеет вид

$$\ln \gamma_{i(S)}^{\infty} = b_{0i} + b_{1i} Y_S + b_{2i} P_S + b_{3i} E_S + b_{4i} B_S. \quad (6)$$

Коэффициенты регрессии и значения π_i уравнения (7)

Показатель	Число растворенных соединений	
	10	8*
Общие коэффициенты регрессии:		
b_0	$3,91 \pm 0,12$	$3,79 \pm 0,10$
b_1	$-3,28 \pm 0,36$	$-3,01 \pm 0,32$
$1000 b_3$	$-8,24 \pm 0,63$	$-7,23 \pm 0,55$
$10 b_4$	$-0,81 \pm 0,15$	$-1,05 \pm 0,13$
π_i для спиртов:		
1-пропанол	$0,26 \pm 0,11$	$0,258 \pm 0,091$
2-метил-1-пропанол	$0,25 \pm 0,11$	$0,251 \pm 0,089$
1-бутанол	$0,29 \pm 0,12$	$0,306 \pm 0,095$
2-бутанол	$-0,28 \pm 0,11$	$-0,281 \pm 0,089$
3-метил-1-бутанол	$0,25 \pm 0,11$	$0,253 \pm 0,089$
1-пентанол	0	0
1-гексанол	$0,14 \pm 0,12$	$0,142 \pm 0,095$
циклогексанол	$-0,52 \pm 0,12$	$-0,522 \pm 0,095$
2-хлор-1-этанол	$0,27 \pm 0,12$	—
1,3-дихлор-2-пропанол	$-0,44 \pm 0,11$	—
Коэффициент корреляции r	0,947	0,962
Стандартное отклонение s	0,353	0,284
Число точек	185	150

* Исключен 2-хлор-1-этанол, 1,3-дихлор-2-пропанол.

В расчетах использовали параметры растворителей из [7, 8]. Результаты показали, что уравнение (6) удовлетворительно описывает зависимость $\ln \gamma_{i(S)}^\infty$ спиртов i от физико-химических характеристик растворителей S (коэффициент множественной корреляции r в пределах 0,93—0,98, стандартное отклонение s величин $\ln \gamma_{i(S)}^\infty$ 0,24—0,40, т. е. 5—8% от интервала варьирования $\ln \gamma_{i(S)}^\infty$).

Однако при оценке влияния отдельных входных параметров на $\ln \gamma_{i(S)}^\infty$ выяснилось, что коэффициенты частной корреляции (r_{yx}), характеризующие связь между $\ln \gamma_{i(S)}^\infty$ и P_S растворителей, невысоки. Доверительный интервал коэффициентов b_{2i} по сравнению с их собственными величинами оказался значительным. Поэтому параметр P_S можно исключить из уравнения (6) без существенного ухудшения его статистической достоверности.

Такой вывод можно считать вполне закономерным, так как параметры Y и P описываются с помощью подобных эмпирических уравнений и близки по физическому смыслу [9].

Коэффициенты частной корреляции r_{yx} при исключении параметра P показывают, что наиболее сильная взаимосвязь наблюдается между $\ln \gamma_{i(S)}^\infty$ и нуклеофильностью B_S (r_{yx} около 0,9). Почти одинаковый r_{yx} (порядка 0,7) имеется между $\ln \gamma_{i(S)}^\infty$ и Y_S или между $\ln \gamma_{i(S)}^\infty$ и E_S . При этом характерно, что с ростом числа атомов углерода в молекуле спирта r_{yx} между $\ln \gamma_{i(S)}^\infty$ и Y_S имеет тенденцию к увеличению (в случае 1-пропанола r_{yx} равен 0,69, в случае 1-гексанола — 0,81).

Сравнение коэффициентов регрессии b_{1i} , b_{3i} и b_{4i} (при исключении члена $b_{2i}P_S$) показывает, что в пределах доверительных интервалов соответствующие величины для всех изученных спиртов практически совпадают. Это дает возможность описывать зависимость $\ln \gamma_{i(S)}^\infty$ от характеристик растворителя с помощью общего регрессионного уравнения, аналогичного предложенному в [2]:

$$\ln \gamma_{i(S)}^\infty = b_0 + b_1 Y_S + b_3 E_S + b_4 B_S + \pi_i, \quad (7)$$

где член b_{0i} для данного соединения i в уравнении (7) заменен суммой общей (b_0) и «характеристической» (π_i) частей:

$$b_{0i} = b_0 + \pi_i, \quad (8)$$

где $\pi_i = \frac{1}{k} \sum_{s=1}^k \ln (\gamma_{i(s)}^\infty / \gamma_{j(s)}^\infty)$, k — число растворителей S в наборе.

Приняв в качестве стандартного соединения j 1-пентанол (задав для него $\pi_i = 0$), мы рассчитали общие коэффициенты регрессии b_0 , b_1 , b_3 и b_4 , а также величины π_i для растворенных спиртов (табл. 4).

Анализ статистических характеристик уравнения (7) показывает, что коэффициенты активности спиртов удовлетворительно поддаются описанию с помощью линейного полипараметрического уравнения. По мнению авторов, данные табл. 4 могут быть использованы для прогнозирования коэффициентов активности более широкого круга спиртов, если для них имеется хотя бы одно достоверное значение $\gamma_{(s)}^\infty$.

Выводы

1. Определены предельные коэффициенты активности 10 спиртов в воде и 26 органических растворителях, включая алканы, ароматические углеводороды, галогенпроизводные углеводородов, высшие спирты, простые и сложные эфиры и др.

2. Найдено, что предельные коэффициенты активности спиртов описываются с помощью известного полипараметрического уравнения Коппеля—Пальма без параметра, характеризующего полярность. Предложена форма уравнения с константами, общими для всего набора спиртов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Игнат А., Мельдер Л. Некоторые закономерности распределения спиртов между фазами органического растворителя и воды // Изв. АН ЭССР. Хим., 1985, 34, № 1, 63—68.
2. Игнат А. В., Мельдер Л. И. Предельные коэффициенты активности спиртов в гексдекане // Ж. прикл. хим., 1985, 58, № 12, 2747—2749.
3. Макитра Р. Г., Пириг Я. Н. Применение линейных уравнений, включающих несколько параметров, для характеристики селективности растворителей при экстракции углеводородов // Нефтехимия, 1980, 20, № 1, 145—154.
4. Макитра Р. Г., Мельдер Л. И., Пириг Я. Н., Эббер А. В. Корреляция предельных коэффициентов активности сложных эфиров и кетонов с характеристиками растворителей // Укр. хим. ж., 1983, 49, вып. 4, 367—372.
5. Брик Д. В., Макитра Р. Г., Пириг Я. Н., Стефанюк Ю. В. Влияние свойств растворителей на растворимость кислорода // Ж. прикл. хим., 1988, 59, № 1, 91—97.
6. Мельдер Л. И., Кирьянен Э. И., Тамвелиус Х. Я. Взаимосвязь предельных коэффициентов активности органических соединений в фенолах с их физико-химическими характеристиками и структурой растворителя // Горючие сланцы, 1986, 3, № 1, 93—100.
7. Коппель И. А., Паю А. И. Параметры общей основности растворителей // Реакционная способность органических соединений, 1974, 11, № 1/39, 121—138.
8. Коппель И. А., Паю А. И. Расширенная шкала параметров органических соединений // Реакционная способность органических соединений, 1974, 11, № 1/39, 138—143.
9. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. Л., 1977.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
5/VII 1988

ALKOHOLIDE AKTIIVSUSTEGURID ORGAANILISTES LAHUSTITES
JA VEES LÕPMATUL LAHJENDUSEL

On määratud kümne asendamata alkoholi ja kloroalkoholi aktiivsustegurid vees ja 26 orgaanilises lahustis (alkaanid, aromaatsed süsivesinikud, süsivesinike halogeenderivaadid, kõrgemad alkoholid, eetrid, estrid jm.). Lõpmatul lahjendusel saadud aktiivsustegurite sõltuvust lahusti füüsikalis-keemilistest omadustest on kirjeldatud Koppeli—Palmi polüparameetrilise võrrandiga, millest võib elimineerida polariseeritavust iseloomustava parameetri. On esitatud selle võrrandi erikuju, mille konstandid on uuritud alkoholidele ühised.

A. IGNAT, L. MÖLDER

THE ACTIVITY COEFFICIENTS OF ALCOHOLS IN ORGANIC SOLVENTS
AND WATER AT INFINITE DILUTION

The activity coefficients of 10 alcohols in 26 organic solvents (alkanes, aromatic hydrocarbons, halogenated hydrocarbons, alcohols, ethers, esters, a.o.) have been determined. The dependence of activity coefficients on various physico-chemical characteristics of pure solvents has been described with the Koppel—Palm multiple linear equation excluding polarizability. The equation describing all the systems studied has been derived.