

Л. МЭЛДЕР, Х. ТАМВЕЛИУС

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕОРИИ РЕГУЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ ОПИСАНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛОВ И АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ МЕЖДУ ФАЗАМИ ВОДЫ И ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

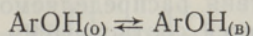
В литературе опубликовано много данных о распределении органических соединений между фазами воды и органических растворителей разного строения. В некоторых работах по равновесию жидкость—жидкость сделана попытка установить эмпирическую зависимость между экстрагирующей способностью экстрагента и его диэлектрической постоянной [1–7], параметром растворимости Гильдебранда [5–7], молярным объемом [7], а также параметром Кирквуда—Бауера—Мага [2–4]. Указано также на существование корреляции между коэффициентом распределения и взаимной растворимостью фаз [6] или межфазовым поверхностным натяжением [8]. В работах [9–12] предложен эмпирический, но простой и надежный метод для предсказания коэффициента распределения определенного класса веществ на основании данных о распределении «стандартного» (для данного класса) соединения.

В настоящей работе сделана попытка использовать для описания межфазового распределения ароматических гидроксил- и азотсодержащих соединений теорию регулярных растворов Дж. Х. Гильдебранда и Р. Л. Скотта [13]. При этом водная фаза условно рассматривается как регулярная, а взаимодействие между распределяемым веществом и водой учитывается путем введения эмпирического параметра растворимости для водной фазы. Такой подход ранее был предложен Т. Вакахайаши и др. [14–17] для корреляции распределения некоторых хелатизированных соединений и недавно использован И. Койма и др. [18] также для карбоновых кислот.

Модель для описания равновесия при распределении фенолов

Распределение фенолов (ArOH) между водой и органическим растворителем, не образующим с распределяемым веществом водородных связей, определяется следующими равновесными реакциями:

1. «Физическое» распределение мономера

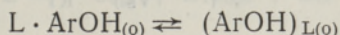
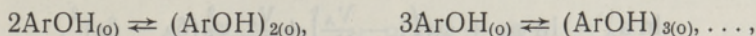


с константой равновесия

$$K_p = \frac{[\text{ArOH}]_{(o)}}{[\text{ArOH}]_{(в)}}, \quad (1)$$

где индексы (o) и $(в)$ относятся соответственно к органической и водной фазам.

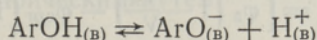
2. Самоассоциация в органической фазе



с константами равновесия соответственно

$$K_{12} = \frac{[(\text{ArOH})_2]_{(o)}}{[\text{ArOH}]_{(o)}^2}, \quad K_{13} = \frac{[(\text{ArOH})_3]_{(o)}}{[\text{ArOH}]_{(o)}^3}, \dots, \quad K_{1L} = \frac{[(\text{ArOH})_L]_{(o)}}{[\text{ArOH}]_{(o)}^L}. \quad (2)$$

3. Диссоциация (ионизация) в водной фазе



с константой ионизации

$$K_{\text{дисс}} = \frac{[\text{ArO}^-]_{(в)}[\text{H}^+]_{(в)}}{[\text{ArOH}]_{(в)}}. \quad (3)$$

Кажущийся коэффициент распределения (в мольных долях) выражается

$$P = \frac{x_{(o)}}{x_{(в)}} = \frac{y_{(в)}}{y_{(o)}} = \frac{[\text{ArOH}]_{(o)} + 2[(\text{ArOH})_2]_{(o)} + 3[(\text{ArOH})_3]_{(o)} + \dots + L[(\text{ArOH})_L]_{(o)}}{[\text{ArOH}]_{(в)} + [\text{ArO}^-]_{(в)}}, \quad (4)$$

где x — суммарная (стехиометрическая) концентрация распределяемого вещества (в мольных долях), y — его коэффициент активности.

С учетом (1), (2) и (3) из уравнения (4) путем несложного преобразования получаем

$$P = \frac{K_p}{1 + K_{\text{дисс}}[\text{H}^+]_{(в)}^{-1}} (1 + 2K_{12}[\text{ArOH}]_{(o)} + 3K_{13}[\text{ArOH}]_{(o)}^2 + \dots + K_{1L}[\text{ArOH}]_{(o)}^{L-1}). \quad (5)$$

Так как $K_{\text{дисс}}$ для фенолов имеет значение порядка 10^{-10} , то при экстракции из кислых и нейтральных растворов ($[\text{H}^+] \geq 10^{-7}$) диссоциацией фенола можно пренебречь, и

$$P = K_p (1 + 2K_{12}K_p[\text{ArOH}]_{(в)} + 3K_{13}K_p^2[\text{ArOH}]_{(в)}^2 + \dots + K_{1L}K_p^{L-1}[\text{ArOH}]_{(в)}^{L-1}). \quad (6)$$

Нетрудно убедиться, что при бесконечно малой концентрации распределяемого вещества ($[\text{ArOH}]_{(в)} \rightarrow 0$) P равен «физическому» коэффи-

енту распределения мономерного вещества K_p^* . Последний определяется параметрами взаимодействия распределяемого вещества с растворителями и численно выражается соотношением его коэффициентов активности в равновесных фазах при бесконечном разбавлении

$$K_p = (\gamma_{(B)})_{x \rightarrow 0} / (\gamma_{(O)})_{x \rightarrow 0}. \quad (7)$$

С другой стороны, согласно теории регулярных растворов Дж. Х. Гильдебранда [13], активность (a) вещества А в растворителе S выражается

$$\ln a_A = \ln \varphi_A + \varphi_S \left(1 - \frac{V_A}{V_S}\right) + \frac{V_A}{RT} \varphi_S^2 (\delta_A - \delta_S)^2, \quad (8)$$

где φ — объемная доля, V — молярный объем, δ — параметр растворимости Гильдебранда, индексы А и S относятся соответственно к растворенному веществу и растворителю.

Условно написав то же для водной фазы и пренебрегая взаимной растворимостью воды и органического растворителя, получаем для равновесного состояния ($a_{A(O)} = a_{A(B)}$)

$$\ln \frac{\varphi_{A(O)}}{\varphi_{A(B)}} = \left[\varphi_B \left(1 - \frac{V_A}{V_B}\right) - \varphi_{ORG} \left(1 - \frac{V_A}{V_{ORG}}\right) \right] + \frac{V_A}{RT} [\varphi_B (\delta_A - \delta_B) + \varphi_{ORG} (\delta_A - \delta_{ORG})] [\varphi_B (\delta_A - \delta_B) - \delta_{ORG} (\delta_A - \delta_{ORG})], \quad (9)$$

где индексы А, В и ОРГ относятся соответственно к распределяемому веществу, воде и органическому растворителю.

При бесконечно малой концентрации распределяемого вещества в обеих фазах

$$\varphi_B = \varphi_{ORG} = 1 \quad \text{и} \quad \varphi_{A(O)} / \varphi_{A(B)} = C_{A(O)} / C_{A(B)} = K_p \cdot V_B / V_{ORG},$$

где C — концентрация в кмоль/м^3 или кг/м^3 .

Тогда для объемного коэффициента распределения (K_p) получим

$$\lg K_p = \lg (K_p \cdot V_B / V_{ORG}) = \frac{V_A}{2,3RT} \left[(\delta_B + \delta_{ORG} - 2\delta_A) (\delta_B - \delta_{ORG}) - RT \left(\frac{1}{V_B} - \frac{1}{V_{ORG}} \right) \right]. \quad (10)$$

* Фактически и приведенная схема является упрощенной. Большинство полярных веществ подвергается сольватации в одной или обеих фазах. Поэтому

$$\lim_{[ArOH]_{(B)} \rightarrow 0} P = K_p = \frac{[ArOH]_{(O)} + [ArOH \cdot S_n]_{(O)}}{[ArOH]_{(B)} + [ArOH \cdot (H_2O)_m]_{(B)}} =$$

$$= K'_p (1 + \beta_n S_{(O)}^n) (1 + \beta_m [H_2O]_{(B)}^m)^{-1}$$

$$K_p = K'_p \alpha_{(O)} \alpha_{(B)}^{-1},$$

где S — растворитель, K'_p — коэффициент распределения несольватированного мономера, β_n и β_m — константы образования сольватов $ArOH \cdot S_n$ (в органической фазе) и $ArOH \cdot (H_2O)_m$ (в водной фазе), $\alpha_{(O)}$ и $\alpha_{(B)}$ — суммарные константы, учитывающие химическое взаимодействие (сольватацию) соответственно в органической и водной фазах.

Обозначив

$$Y = \frac{2,3RT}{V_A} \lg k_p, \quad A = RT \left(\frac{1}{V_B} - \frac{1}{V_{орг}} \right) \quad \text{и} \quad Z = Y + A, \quad (11)$$

уравнение (10) можно написать в виде

$$Z = (\delta_B + \delta_{орг} - 2\delta_A) (\delta_B - \delta_{орг}) \quad (12)$$

$$\text{или} \quad Z/(\delta_B - \delta_{орг}) = \delta_B + \delta_{орг} - 2\delta_A \quad (13)$$

$$\text{и} \quad Z = -\delta_{орг}^2 + B_1\delta_{орг} + B_0, \quad (14)$$

где $B_1 = 2\delta_A$ и $B_0 = \delta_B(\delta_B - 2\delta_A)$.

Коэффициенты уравнения (14) B_0 и B_1 , найденные методом наименьших квадратов из опытных данных по равновесию жидкость—жидкость в системах, где органическая фаза при бесконечном разбавлении подчиняется теории регулярных растворов, дают δ_A и δ_B , в которых фактическое отклонение поведения водной фазы от теории регулярных растворов учтено чисто эмпирическим путем.

Экспериментальная часть и обработка результатов

Использованные в работе растворители (исходные препараты марки «ч.» или «х. ч.») перед применением были очищены от примесей способами, предложенными в монографии [19], и ректифицированы. Фенолы очищались путем отгонки из них нейтральных примесей (в щелочной среде) и тщательной ректификации в высокоэффективной колонне. В качестве водной фазы использовался бидистиллят.

При определении коэффициентов распределения равновесие фаз достигалось путем интенсивного встряхивания смеси растворителя и водного раствора фенола в термостатированной ($20 \pm 1^\circ \text{C}$) делительной воронке и последующего расслаивания в течение 2 ч. После этого равновесную органическую фазу обрабатывали избытком раствора NaOH, полученный фенолят анализировали на фенол (крезол) бромометрически (после отгонки следов растворителя). Из подщелоченной водной фазы отгоняли следы растворителя, после чего раствор анализировали бромометрически. Как правило, расхождения в балансе распределяемого вещества не превышали $\pm 2\%$. Коэффициенты распределения в параллельных опытах обычно не отличались больше, чем на 2—3%.

Как правило, общая концентрация распределяемого вещества в органической фазе не превышала 0,015 моль/л, что дает право интерпретировать соотношение концентраций распределяемого вещества в равновесных фазах как коэффициент распределения мономера при бесконечном разбавлении** (K_p).

С целью проверки правильности исходных теоретических соображений на более широком экспериментальном материале при обработке

** Для некоторых растворителей исследовалась также зависимость кажущегося коэффициента распределения от концентрации. Результаты показали, что в области концентрации до 0,03 моль/л R мало отличается от значения, полученного экстраполяцией до нулевой концентрации. Это свидетельствует, что в столь разбавленных растворах самоассоциацией распределяемого вещества в первом приближении можно пренебречь.

результатов, кроме оригинальных данных самих авторов, использовались также данные Я. Коренмана и др. [7, 20, 21] и И. Коренмана и др. [22, 23]. Коэффициенты распределения для фенола были авторами определены заново, так как данные, опубликованные Я. Коренманом [7, 24, 25], не сходятся с нашими результатами, а также между собой.

Параметры растворимости ($\delta_{орг}$), молярные объемы и параметр A использованных в работе растворителей приводятся в табл. 1. Параметр растворимости при 20° находили из соотношения $d \ln \delta_{орг} / d \ln V_{орг} = -1,25$ по данным [13] и [26], молярный объем — линейной интерполяцией, параметр A — по (11).

Экспериментально найденные коэффициенты распределения, а также функция Z (см. уравнение (11)) для исследованных фенолов приведены в табл. 2. На основании их методом наименьших квадратов рассчитаны коэффициенты B_0 и B_1 уравнения (14), из которых получены δ_A и δ_B . В расчетах молярные объемы фенолов (V_A) при 20° приняты (в $\text{см}^3/\text{моль}$): фенол — 87,7, *о*-крезол — 103,5, *м*-крезол — 104,6, *п*-крезол — 104,5, α -нафтол — 120,0.

Таблица 1

Параметры растворимости, молярные объемы и параметр A использованных растворителей при 20°C

Растворитель	$\delta_{орг},$ ($\text{кал}/\text{см}^3$) $^{1/2}$	$V_{орг},$ $\text{см}^3/\text{моль}$	A
1 Гексан	7,34	130,7	27,8
2 Гептан	7,53	146,6	28,3
3 Октан	7,60	162,6	28,7
4 Нонан	7,71	178,7	29,0
5 Декан	7,79	194,9	29,25
6 Циклогексан	8,18	108,1	26,85
7 Бензол	9,23	88,9	25,65
8 Толуол	8,96	106,3	26,8
9 <i>о</i> -Ксилол	9,05	120,6	27,4
10 <i>м</i> -Ксилол	8,82	122,8	27,5
11 <i>п</i> -Ксилол	8,71	123,3	27,5
12 Этилбензол	8,86	122,4	27,5
13 Изопропилбензол	8,70	139,5	28,05
14 Четыреххлористый углерод	8,66	96,5	26,2
15 Хлороформ	9,28	80,2	25,0
16 Хлорбензол	9,56	101,7	26,6
17 1,2-Дихлорэтан	9,85	79,0	24,85

Результаты расчетов показали, что межфазовое распределение исследованных фенолов, за исключением *о*-крезола, хорошо описывается уравнением (12), если использовать для параметра растворимости водной фазы значение $\delta_B = 19,0$, полученное как среднее для фенола, *м*- и *п*-крезолов и α -нафтола. Для них зависимость $Z/(\delta_B - \delta_{орг})$ от $\delta_{орг}$ (уравнение (13)) действительно представляет собой прямую с угловым коэффициентом 1,00 (рис. 1—3). По-видимому, постоянство δ_B при распределении указанных фенолов свидетельствует о приблизительно одинаковой степени разрушения структуры воды и роли образования Н-связей между фенолом и водой в водной фазе. В случае же *о*-крезола (рис. 4), имеющего приблизительно такой же молярный объем, аналогичная обработка дает $\delta_B = 18,05$, что, по мнению авторов, является следствием большего разрушения структуры воды при гидратации гидроксильной группы, замещенной в *орто*-положении.

Таблица 2

Коэффициенты распределения и функция Z для фенолов при 20° С

Растворитель	Фенол		o-Крезол (по данным [20])		m-Крезол		p-Крезол		α-Нафтол (по данным [21])	
	lg k _p	Z	lg k _p	Z	lg k _p	Z	lg k _p	Z	lg k _p	Z
Гексан	-0,963	13,1	0,283	31,45	-0,372	23,0	-0,346	23,35	0,544	33,85
Гептан	-0,983	13,3	0,246	31,45	-0,367	23,6	-0,358	23,7	0,518	34,5
Октан	-0,967	13,95	0,212	31,35	-0,357	24,1	-0,370	24,0	0,518	34,5
Нонан	—	—	0,238	31,1	—	—	—	—	0,633	36,1
Декан	-0,991	14,1	—	—	-0,413	23,95	-0,424	23,85	—	—
Циклогексан *	-0,824	14,25	0,146	28,75	-0,260	23,5	-0,248	23,7	0,581	33,3
Бензол	0,391	31,6	1,246	41,75	0,862	36,7	0,869	36,8	1,854	46,35
Толуол	0,260	30,75	1,137	40,45	0,785	36,9	0,772	36,7	1,813	47,1
o-Ксилол	0,152	29,7	1,009	40,05	0,721	36,65	0,709	36,5	1,681	46,2
m-Ксилол	0,152	29,85	1,004	40,45	0,714	36,65	0,702	36,5	1,709	46,6
p-Ксилол	0,140	29,65	1,009	40,05	0,668	36,1	0,687	36,3	1,708	46,6
Этилбензол	—	—	1,013	40,6	—	—	—	—	—	—
Изопропилбензол	0,037	28,65	—	—	0,537	34,9	0,559	35,2	—	—
Четыреххлористый углерод	-0,354	20,8	0,672	34,85	0,253	29,45	0,258	29,5	1,233	40,0
Хлороформ	0,336	30,1	1,230	40,9	0,886	36,35	0,960	37,3	1,816	45,3
Хлорбензол	0,030	27,95	1,072	40,4	0,675	35,25	0,736	36,05	1,806	46,75
1,2-Дихлорэтан	0,608	34,1	1,360	42,4	1,152	39,65	1,182	40,0	1,882	45,85

* Не использован при расчете δ_v и δ_A .

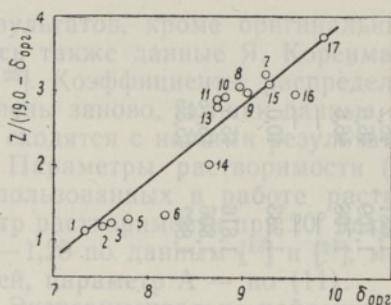


Рис. 1. Зависимость $Z/(\delta_{\text{в}} - \delta_{\text{орг}})$ от $\delta_{\text{орг}}$ при распределении фенола. Растворители см. табл. 1.

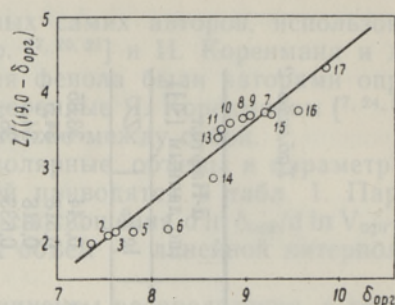


Рис. 2. Зависимость $Z/(\delta_{\text{в}} - \delta_{\text{орг}})$ от $\delta_{\text{орг}}$ при распределении м-крезола. Растворители см. табл. 1.

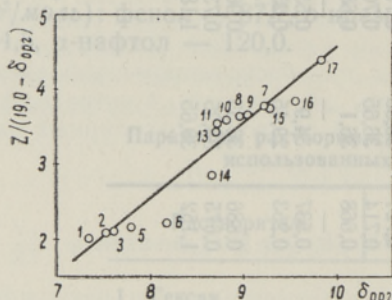


Рис. 3. Зависимость $Z/(\delta_{\text{в}} - \delta_{\text{орг}})$ от $\delta_{\text{орг}}$ при распределении п-крезола. Растворители см. табл. 1.

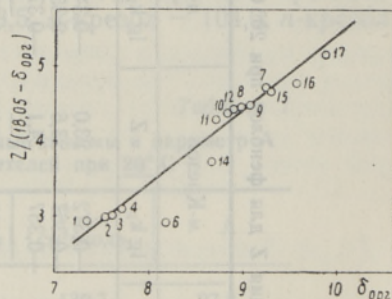


Рис. 4. Зависимость $Z/(\delta_{\text{в}} - \delta_{\text{орг}})$ от $\delta_{\text{орг}}$ при распределении о-крезола. Растворители см. табл. 1.

Таблица 3

Параметры растворимости и коэффициенты активности в водной фазе при бесконечном разбавлении для фенолов и ароматических аминов при 20° С

Распределяемое вещество	$\delta_{\text{в}},$ (кал/см ³) ^{1/2}	$\delta_{\text{Л}},$ (кал/см ³) ^{1/2}	$\lg(\gamma_{\text{Л}}(\text{в}))_{x \rightarrow 0}$
Фенол	19,0 ± 0,21	12,60 ± 0,14	1,693
о-Крезол	18,05 ± 0,10	11,30 ± 0,06	2,224
м-Крезол	19,0 ± 0,15	12,24 ± 0,10	2,249
п-Крезол	19,0 ± 0,14	12,23 ± 0,09	2,259
α-Нафтол	19,0 ± 0,16	11,76 ± 0,10	3,067
о-Толуидин	18,50 ± 0,07	11,38 ± 0,05	2,692
м-Толуидин	18,50 ± 0,08	11,42 ± 0,05	2,661
п-Толуидин	18,50 ± 0,06	11,46 ± 0,04	2,618
α-Нафтиламин	20,0 ± 0,07	12,07 ± 0,05	3,872
β-Нафтиламин	20,0 ± 0,07	12,08 ± 0,05	3,858

Обработка результатов И. Коренмана и др. [22, 23] показала, что способ описания данных равновесия жидкость—жидкость, изложенный в настоящей работе, успешно применим также в случае органических аминов. Для о-, м- и п-толуидинов (11 растворителей) аналогичным способом получено $\delta_{\text{в}} = 18,50$, для нафтиламинов (10 растворителей) — $\delta_{\text{в}} = 20,0$.

Знание величин $\delta_{\text{Л}}$ и $\delta_{\text{в}}$ дает возможность расчета коэффициента активности распределяемого вещества в водной фазе при бесконечном

разбавлении по формуле (8) (табл. 3). При этом, конечно, не следует ожидать большой точности. Тем не менее, найденный в настоящей работе коэффициент активности фенола ($\lg \gamma = 1,693$) приблизительно сходится с величиной $\lg \gamma = 1,93$, полученной путем температурной экстраполяции из данных [27] о равновесии жидкость—пар.

Нетрудно убедиться, что способ описания равновесия жидкость—жидкость, изложенный в настоящей работе, применим только в случае растворителей, не взаимодействующих с распределяемым веществом посредством водородной связи. Протоноакцепторные растворители обуславливают отклонение от теории, как правило, в сторону увеличения коэффициента распределения (уменьшения коэффициента активности в органической фазе). По мнению авторов, такое отклонение следует интерпретировать как результат связывания части распределяемого вещества в органической фазе в комплекс с растворителем.

Выводы

1. Предложена модель для описания равновесия жидкость—жидкость с помощью теории регулярных растворов, если распределяемое вещество в органической фазе склонно к самоассоциации, а в водной фазе — к диссоциации. Применимость модели проверена на наших данных о распределении фенола и крезолов, а также на данных литературы о распределении α -нафтола, o -крезола, толуидинов и нафтиламинов.

2. Теория регулярных растворов применима для описания межфазового распределения фенолов и ароматических аминов при условии, что взаимодействие между распределяемым веществом и водой учитывается путем введения эмпирического значения для параметра растворимости водной фазы.

3. Для распределяемых веществ рассчитаны параметры растворимости и коэффициенты активности в водной фазе при бесконечном разбавлении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brown C. P., Mathieson A. R., J. Phys. Chem., **58**, 1057 (1954).
2. Kemula W., Buchowski H., Lewandowski R., Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim., **12**, 267 (1964).
3. Kemula W., Buchowski H., Teperek J., Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim., **12**, 343, 347 (1964).
4. Kemula W., Buchowski H., Pawlowski W., Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim., **12**, 491 (1964).
5. Kemula W., Buchowski H., Lewandowski R., Pawlowski W., Teperek J., Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim., **14**, 395 (1966).
6. Mottola H. A., Freisner H., Talanta, **13**, 55 (1966); **14**, 864 (1967).
7. Коренман Я. И., Свиридова Л. А., Тр. по химии и хим. технологии (Горький), вып. 2 (20), 122 (1968).
8. Vignes A., J. chim. phys. et phys.-chim. biol., **57**, 966 (1960).
9. Fujita T., Iwasa J., Hansch C., J. Amer. Chem. Soc., **86**, 5175 (1964).
10. Hansch C., Anderson S. M., J. Organ. Chem., **32**, 2983 (1967).
11. Hansch C., Quinlan J. E., Lawrence G. L., J. Organ. Chem., **33**, 347 (1968).
12. Currie D. J., Longh C. E., Silver R. F., Holmes H. L., Canad. J. Chem., **44**, 1035 (1966).
13. Hildebrand J. H., Scott R. L., The Solubility of Nonelectrolytes, 3rd Edn., Dover, New York, 1964.
14. Wakabayashi T., Oki S., Omori T., Suzuki N., J. Inorg. and Nucl. Chem., **26**, 2255 (1964).
15. Omori T., Wakabayashi T., Oki S., Suzuki N., J. Inorg. and Nucl. Chem., **26**, 2265 (1964).
16. Wakabayashi T., Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 2836 (1967).

17. Suzuki N., Akiba K., Kanno T., Wakabayashi T., J. Inorg. and Nucl. Chem., 30, 2521 (1968).
18. Kojima I., Yoshida M., Tanaka M., J. Inorg. and Nucl. Chem., 32, 987 (1970).
19. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э., Органические растворители, М., 1958.
20. Коренман Я. И., Перешин В. В., Ж. прикл. химии, 43, 1410 (1970).
21. Коренман Я. И., Свиридова Л. А., Тр. по химии и хим. технологии (Горький), вып. 2 (20), 117 (1968).
22. Коренман И. М., Карякина Л. Н., Тр. по химии и хим. технологии (Горький), вып. 1 (19), 113 (1968).
23. Коренман И. М., Кочеткова Т. М., Тр. по химии и хим. технологии (Горький), вып. 2 (20), 110 (1968).
24. Коренман Я. И., Ж. прикл. химии, 43, 1100 (1970).
25. Коренман Я. И., Тр. по химии и хим. технологии (Горький), вып. 1 (19), 118 (1968).
26. Hansen C. M., Ind. Engng Chem., Product Research and Development, 8, 2 (1969).
27. Röck H., Rothe R., Z. phys. Chem. (Frankfurt), 12, 47 (1957).

Таллинский политехнический институт

Поступила в редакцию
4/V 1971

L. MÖLDER, H. TAMVELIUS

FENOOLIDE JA AROMAATSETE AMIINIDE FAASIDEVAHELISE JAOTUMISE KIRJELDAMINE REGULAARLAHUSTE TEOORIA ABIL

Artiklis esitatakse meetod iseassotsieeruvate ainete faasidevahelise jaotumise kirjeldamiseks regulaarlahuste teooria abil. Kõnesoleva meetodi kasutatavust kontrolliti ühealuseliste fenoolide ja aromaatsete amiinide jaotumise kaudu. Selleks määrati fenooli ning 3- ja 4-metüülfenoolide jaotuskoefitsiendid vee ja 15 orgaanilise lahusti vahel $20 \pm 1^\circ \text{C}$ juures; kasutati ka kirjanduses avaldatud 2-metüülfenooli, 1-naftooli ja viie aromaatses amiini jaotusisotermide. Kõikide nende puhul leiti, et jaotuskoefitsient ja lahusti lahustuvusparameeter on omavahel heas korrelatsioonis. See meetod annab väga häid tulemusi siis, kui vee faasi lahustuvusparameetrina kasutada empiiriliselt leitud väärtusi (fenooli, 3- ja 4-metüülfenoolide ja 1-naftooli jaotumisel on see 19,0, 2-metüülfenooli jaotumisel 18,05, metüülfenüülaminiinide jaotumisel 18,50, naftüülaminiinide jaotumisel 20,0), milles on arvestatud interaktsiooni vee ja jaotuva aine vahel. Saadud andmete alusel arvutati jaotuvate ainete lahustuvusparameetrid.

L. MÖLDER, H. TAMVELIUS

APPLICATION OF THE REGULAR SOLUTION THEORY TO SOLVENT EXTRACTION OF PHENOLS AND AROMATIC AMINES

The authors have made an attempt to extend the application of the regular solution theory to solvent extraction of self-associating substances. The validity of this treatment has been verified by presenting an example of monofunctional phenols and aromatic amines.

The partition coefficients of phenol and *m*- and *p*-cresols between 15 inert organic solvents and an aqueous solution were determined at $20 \pm 1^\circ \text{C}$, and the data were tabulated. To get more information for discussion, the published data on the partition of isotherms of *o*-cresol, α -naphthol and five organic amines were recalculated. The limiting values of the partition coefficients at infinite dilution were then correlated quantitatively with the solubility parameters of the solvents. When an empirical value (19.0 for phenol, *m*- and *p*-cresols and α -naphthol, 18.05 for *o*-cresol, 18.50 for toluidines, 20.0 for naphthylamines) was employed as a solubility parameter of aqueous solution, the regular solution theory was confirmed to be distinctly valid. The solubility parameter for phenol was evaluated as 12.60 ± 0.14 , *o*-cresol — 11.30 ± 0.06 , *m*-cresol — 12.24 ± 0.10 , *p*-cresol — 12.23 ± 0.09 , α -naphthol — 11.76 ± 0.10 , *o*-toluidine — 11.38 ± 0.05 , *m*-toluidine — 11.42 ± 0.05 , *p*-toluidine — 11.46 ± 0.04 , α -naphthylamine — 12.07 ± 0.05 , β -naphthylamine — 12.08 ± 0.05 .