

11. Паховчишин С. В., Гриценко В. Ф. Влияние рН среды и электролитов на структурообразование тиксотропных дисперсий аэросила.— Укр. хим. журн., 1977, 43, № 5, с. 495—500.
12. Carrol D., Starkey C. H. Reactivity of clay mineral with acids and alcalis.— Clay and Clay minerals, 1971, 19, N 5, p. 321—333.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского АН УССР

Поступила
1 февраля 1982 г.

УДК 541.12.038.2

КОРРЕЛЯЦИЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ И КЕТОНОВ С ХАРАКТЕРИСТИКАМИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Р. Г. Макитра, Л. И. Мельдер, Я. Н. Пирог, А. В. Эббер

Для определения предельных коэффициентов активности веществ в растворах в зависимости от свойств растворителя и априорного прогнозирования коэффициентов распределения между несмешивающимися растворителями и водой используются различные теоретические [1, 2] и полуэмпирические [3, 4] подходы. Например, для описания растворов неэлектролитов без специфического взаимодействия использовали теорию регулярных растворов [5, 6], которая наиболее применима в углеводородных системах.

В случае растворов с полярными компонентами и сложным характером межмолекулярных взаимодействий для корреляции коэффициентов активности (или коэффициентов распределения) со свойствами растворителей распространение получили полуэмпирические, так называемые экстратермодинамические зависимости, охватывающие различные виды взаимодействия в растворах. Они основаны на принципе линейности свободных энергий и имеют вид полипараметрических линейных уравнений.

Т а б л и ц а 1
Свойства растворителей

Растворитель	$\frac{n^2-1}{n^2+2}$	$\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}$	δ^2	<i>B</i>	<i>E</i>
<i>n</i> -Гексан	0,2989	0,185	0,054	0	0
<i>n</i> -Гептан	0,2358	0,191	0,056	0	0
<i>n</i> -Октан	0,2411	0,194	0,057	0	0
<i>n</i> -Гексадекан	0,2596	0,206	0,102	0	0
Циклогексан	0,2563	0,203	0,068	0	0
CCl ₄	0,2742	0,225	0,076	0	0
Хлороформ	0,2653	0,359	0,088	14	3,3
Дихлорэтан	0,2661	0,431	0,108	40	0
Хлоргексан	0,2528	0,405	0,071	59*	0
Хлорбензол	0,3064	0,377	0,087	38	0
Бромбензол	0,3232	0,373	0,096	40	0
Бензол	0,2946	0,231	0,085	48	2,1
Толуол	0,2926	0,238	0,080	58	1,3
<i>o</i> -Ксилол	0,2968	0,265	0,081	68	1,0
<i>m</i> -Ксилол	0,2921	0,239	0,077	68	1,0
<i>p</i> -Ксилол	0,2920	0,229	0,077	68	1,0
Этилбензол	0,2921	0,238	0,078	58	1,0
Кумол	0,2399	0,239	0,074	56	1,2
Мезитилен	0,2938	0,231	0,077	77	0,8

* Величина для *n*-бутилхлорида.

Установлено, что коэффициенты распределения K фенолов [7], карбонильных соединений [8], карбоновых кислот [9] между фазами органического растворителя и воды, а также предельные коэффициенты активности $\lg \gamma^{\sim}$ углеводородов C_4-C_5 в различных растворителях [10] удовлетворительно коррелируют со свойствами растворителей посредством линейного пятипараметрового уравнения, учитывающего способность растворителя к неспецифической и специфической сольватации:

$$\lg K(\gamma^{\sim}) = a_0 + a_1 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + a_2 \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} + a_3 \delta^2 + a_4 B + a_5 E,$$

где n и ε — соответственно показатель преломления и диэлектрическая проницаемость растворителей; B и E — их нуклеофильность (основность) и электрофильность (кислотность) согласно [11, 12]; δ — параметр растворимости, характеризующей плотность энергии когезии вещества, который рассчитывают по уравнению

$$\delta = \sqrt{(H^v - RT)/v},$$

где H^v — мольная энтальпия испарения; v — мольный объем.

В настоящем сообщении показана применимость данного уравнения для описания корреляционной зависимости между свойствами растворителей (в том числе полярных галогенпроизводных углеводородов) и значениями предельных коэффициентов активности сложных эфиров и кетонов в этих растворителях. Были обработаны данные о предельных коэффициентах активности [13, 14] в 18 растворителях,

Таблица 2

Величины $\ln \gamma^{\sim}$ сложных эфиров в растворителях

Растворитель	Сложный эфир							
	Метил-ацетат	Этилацетат	Пропил-ацетат	Бутил-ацетат	Амилацетат	Метил-пропионат	Метил-валерат	Метил-капроат
<i>n</i> -Гексан	1,405	1,294	1,545	1,133	1,100	1,368	1,158	0,983
<i>n</i> -Гептан	1,548	1,372	1,444	1,066	1,145	1,285	1,073	0,898
<i>n</i> -Октан	1,269	1,283	1,350	0,992	1,151	1,274	1,069	0,937
<i>n</i> -Гексадекан	1,294	1,119	0,965	0,903	0,827	1,064	0,790	0,716
Циклогексан	1,799	1,564	1,287	1,188	0,974	1,460	1,188	0,990
CCl_4	0,633	0,280	0,272	0,175	-0,005	0,341	0,163	0,018
Хлороформ	-1,127	-1,508	-1,774	-1,528	-1,516	-1,330	-1,298	-1,222
Дихлорэтан	-0,523	-0,444	-0,166	-0,193	-0,219	-0,203	-0,092	-0,099
Хлоргексан	0,438	0,189	0,244	0,203	—	0,392	0,315	—
Хлорбензол	0,147	-0,166	0,009	-0,117	-0,292	0,090	-0,060	—
Бромбензол	0,357	-0,110	0,348	0,120	-0,090	—	—	—
Бензол	0,212	0,134	0,053	-0,062	-0,223	0,161	0,041	-0,025
Толуол	0,424	0,164	0,216	0,127	-0,189	0,203	0,166	-0,051
<i>o</i> -Ксилол	0,447	0,205	0,313	0,189	-0,516	—	—	—
<i>m</i> -Ксилол	0,479	0,212	0,313	0,253	0,030	0,500	0,152	-0,009
<i>p</i> -Ксилол	0,470	0,262	0,315	0,159	-0,051	0,405	0,087	-0,002
Этилбензол	0,412	0,186	0,189	0,122	0,009	0,343	0,186	—
Кумол	0,389	0,198	0,322	0,200	0,009	0,400	0,226	0,000

Таблица 3

Коэффициенты полипараметровых уравнений, описывающих зависимость $\ln \gamma^{\sim}$ сложных эфиров от свойств растворителей

Сложный эфир	Количество точек	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	R	s
Метилацетат ($R=0,948$; $s=0,270$)*	17	2,505	2,204	-5,404	-8,038	-0,004	-0,455	0,968	0,223
		2,939	0	-5,686	-6,478	0	-0,477	0,962	0,222
		2,632	0	-6,393	0	0	-0,494	0,957	0,239
Этилацетат ($R=0,953$; $s=0,271$)	17	2,848	-1,553	-3,171	-8,153	-0,012	-0,071	0,964	0,196
		2,550	0	-2,967	-10,38	-0,013	0	0,958	0,195
		2,045	0	-4,043	0	-0,014	0	0,935	0,240
Пропилацетат ($R=0,957$; $s=0,262$)	17	2,844	-0,275	-5,245	-6,447	-0,001	-0,599	0,986	0,161
		2,793	0	-5,276	-6,756	0	-0,603	0,985	0,148
		2,472	0	-6,012	0	0	-0,620	0,980	0,174
Бутилацетат ($R=0,958$; $s=0,217$)	17	2,479	-1,592	-4,742	-1,707	-0,001	-0,505	0,985	0,139
		2,173	0	-4,747	-3,195	0	-0,509	0,983	0,138
		2,022	0	-5,095	0	0	-0,518	0,982	0,140
Амилацетат ($R=0,949$; $s=0,276$)	16	2,616	-2,389	-4,782	-0,691	-0,005	-0,474	0,985	0,156
		2,060	0	-5,170	0	-0,006	-0,469	0,983	0,152
		2,004	0	-5,623	0	0	-0,530	0,958	0,235
Метилпропионат ($R=0,949$; $s=0,276$)	15	2,080	-0,963	-5,220	-5,291	0,001	-0,489	0,974	0,208
		2,686	0	-5,118	-5,912	0	-0,487	0,974	0,190
		2,396	0	-5,708	0	0	-0,505	0,968	0,207
Метилвалерат ($R=0,952$; $s=0,237$)	15	2,744	-2,721	-3,886	-3,987	-0,001	-0,441	0,980	0,163
		2,883	-4,096	-4,267	0	0	-0,447	0,977	0,156
		1,883	0	-4,538	0	0	-0,482	0,966	0,189
Метилкапроат ($R=0,942$; $s=0,280$)	12	1,289	1,978	-3,414	-2,890	-0,005	-0,420	0,988	0,142
		1,666	0	-3,869	0	-0,004	-0,408	0,986	0,128
		1,629	0	-4,072	0	0	-0,448	0,972	0,182

* В скобках приведены данные с учетом CCl_4 , количество точек, соответственно, на порядок больше.

для которых в литературе имеются все необходимые параметры специфической сольватации (табл. 1). При расчете по приведенному уравнению в случае сложных эфиров (табл. 2) общий коэффициент корреляции R достигает удовлетворительной величины 0,94—0,96. Во всех случаях от прямой регрессии больше всего отклоняются значения γ^{\sim} в CCl_4 . С исключением этого растворителя величина R повышается до 0,97—0,99. В табл. 3 приведены коэффициенты регрессии соответствующих уравнений, общие коэффициенты корреляции R и среднеквадратичные ошибки s . Все сольватационные взаимодействия, а также самоассоциация растворителя понижают величину γ^{\sim} , на что указывают отрицательные знаки при соответствующих членах уравнения регрессии.

Рассмотрев влияние отдельных параметров, поочередно исключая их, согласно [15], установили, что величины $\ln \gamma^{\sim}$ определяются только двумя характеристиками растворителя: электрофильностью и полярностью (табл. 3). Остальные параметры малозначимы, и их исключение почти не понижает величины общего коэффициента корреляции R . Таким образом, в рассмотренных растворах происходит специфическая электрофильная сольватация молекул сложных эфиров, что находится в соответствии с их электронодонорным характером. Одновременно с ростом полярности растворителей усиливается роль неспецифической сольватации. Значение нуклеофильной сольватации сложного эфира растворителями ничтожно. То же относится и к поляризуемости растворителей. Малозначима также роль их самоассоциации. Установленным закономерностям подчиняются семь из восьми рассмотренных сложных эфиров. Определенные отклонения отмечаются только для этилацетата, где наряду с фактором поляризуемости относительно малозначимым оказывается влияние электрофильной сольватации.

Таблица 4

Величины $\ln \gamma^{\sim}$ кетонов в растворителях

Растворитель	Кетон					
	Ацетон	Бутанон	Пентанон-2	Гексанон-2	Гептанон-2	Пинаколин
Гексан	2,251	1,757	—	1,589	1,481	1,138
Гептан	—	1,594	1,504	1,564	1,395	1,086
Октан	2,271	1,607	1,468	1,497	1,429	1,109
Гексадекан	1,763	1,346	1,165	1,103	1,251	0,934
Циклогексан	2,498	1,930	1,638	1,549	1,479	1,165
CCl_4	1,444	0,744	0,581	0,564	0,586	—
Хлоргексан	0,774	0,316	0,169	0,292	—	0,006
Хлорбензол	0,393	0,018	-0,283	-0,117	-0,130	-0,157
Бензол	0,698	0,243	0,111	0,147	0,173	—
Толуол	0,812	0,436	0,139	0,252	0,098	0,204
<i>m</i> -Ксилол	—	0,527	0,235	0,305	0,192	0,231
<i>n</i> -Ксилол	1,207	0,479	0,249	0,267	0,203	0,191
Этилбензол	0,962	0,417	0,266	0,303	0,309	0,202
Кумол	0,998	0,551	0,164	0,327	0,348	0,247
Мезитилен	—	0,572	0,245	0,416	0,366	0,319

Определяющее влияние на величины активностей полярности и электрофильности растворителей подтверждается при обработке данных по γ^{\sim} для кетонов (табл. 4). При корреляции величин $\ln \gamma^{\sim}$ со свойствами растворителей по пятипараметровому уравнению во всех случаях параметры поляризуемости, плотности энергии когезии и основности растворителей оказываются малозначимыми (табл. 5). Коэффициенты корреляции двухпараметровых зависимостей $\ln \gamma^{\sim}$ от по-

Таблица 5

Коэффициенты полипараметровых уравнений, описывающих зависимость $\ln \gamma^{\sim}$ кетонов от свойств растворителей

Кетон	Количество точек	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	R	s
Ацетон ($R=0,960$; $s=0,266$)*	11	4,738	-2,957	-5,911	-9,309	-0,005	-0,383	0,972	0,243
		4,395	0	-7,550	-10,86	0	-0,600	0,965	0,230
		3,747	0	-8,096	0	0	-0,661	0,947	0,282
Бутанон ($R=0,951$; $s=0,241$)	14	4,324	-7,097	-5,006	-2,224	-0,002	-0,320	0,972	0,172
		4,462	-8,031	-5,348	0	0	-0,363	0,970	0,157
		2,703	0	-6,624	0	0	-0,538	0,924	0,248
Пентанон-2 ($R=0,945$; $s=0,258$)	13	3,595	-2,949	-4,780	-6,988	-0,008	-0,309	0,973	0,197
		2,485	0	-5,399	0	-0,009	-0,393	0,955	0,221
		2,796	0	-7,382	0	0	-0,663	0,926	0,282
Гексанон-2 ($R=0,958$; $s=0,216$)	14	3,612	-3,312	-4,246	-7,821	-0,006	-0,303	0,984	0,141
		2,440	0	-5,108	0	-0,007	-0,411	0,960	0,200
		2,719	0	-6,805	0	0	-0,643	0,940	0,244
Гептанон-2 ($R=0,965$; $s=0,200$)	13	2,932	-0,891	-6,218	-1,363	-0,009	-0,282	0,993	0,095
		2,705	0	-6,637	0	-0,009	-0,297	0,993	0,088
		3,024	0	-8,860	0	0	-0,585	0,961	0,201
Пинаколин**	13	2,778	-2,709	-4,791	-1,459	-0,002	-0,386	0,989	0,094
		2,948	-3,453	-5,245	0	0	-0,471	0,988	0,087
		2,206	0	-5,814	0	0	-0,563	0,977	0,120

* В скобках приведены данные с учетом CCl_4 , количество точек, соответственно, на порядок больше; ** для CCl_4 данных нет.

лярности и электрофильности растворителей несколько меньше, чем для сложных эфиров, возможно потому, что для кетонов имеются данные по меньшему числу растворителей.

1. Статистические методы расчета коэффициента термодинамической активности в разбавленных растворах неэлектролитов / Г. Г. Девярых, В. М. Степанов, М. Я. Ширококов, С. В. Яньков.— В кн.: Гидриды, галиды и металлоорганические соединения особой чистоты. М.: Наука, 1976, с. 5—32.
2. Кузнецова Е. М. О возможности теоретического описания экстракции неполярными растворителями.— Журн. физ. химии, 1974, 48, № 11, с. 2865—2868.
3. Pierotti G., Deal C., Derr E. Activity coefficients and molecular structure.— Ind. Eng. Chem., 1959, 51, N 1, p. 95—102.
4. Noel D., Meloan C. Empirical correlations in solvent extraction.— Separ. Sci., 1972, 7, N 1, p. 95—102.
5. Srebrenik S., Cohen S. Theoretical derivation of partition coefficient from solubility parameter.— J. Phys. Chem., 1976, 80, N 9, p. 996—999.
6. Эббер А. В. Описание равновесия в экстракционных системах с распределяющимися кислородсодержащими соединениями без Н-связи: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Иваново, 1981.—24 с.
7. Макитра Р. Г., Пириг Я. Н. Влияние свойств растворителей на коэффициенты распределения. 4. Применение линейного пятипараметрового уравнения для описания распределения фенолов между водой и органической фазой.— Реакц. способность орган. соединений, 1979, 16, № 2, с. 261—272.
8. Макитра Р. Г., Пириг Я. Н. Влияние свойств растворителей на коэффициенты распределения. 2. Распределение некоторых карбонильных соединений между водой и органическими растворителями.— Там же, 1978, 15, № 4, с. 547—560.
9. Макитра Р. Г., Пириг Я. Н., Фильц Д. И. Влияние свойств растворителей на коэффициенты распределения. 5. Извлечение уксусной и пропионовой кислот из водной среды органическими растворителями.— Там же, 1979, 16, № 2, с. 261—262.
10. Макитра Р. Г., Пириг Я. Н. Применение линейных уравнений, включающих несколько параметров, для характеристики селективности растворителей при экстракции углеводородов.— Нефтехимия, 1980, 20, № 1, с. 145—154.
11. Коппель И. А., Паю А. И. Параметры общей основности растворителей.— Реакц. способность орган. соединений, 1974, 11, № 1, с. 121—138.
12. Коппель И. А., Паю А. И. Расширенная шкала параметров электрофильности растворителей.— Там же, с. 139—143.
13. Аарна А. Я., Мэльдер Л. И., Эббер А. В. Использование модифицированной теории регулярных растворов для описания растворов кетонов в неполярных растворителях.— Журн. прикл. химии, 1980, 53, № 1, с. 156—158.
14. Мэльдер Л. И., Эббер А. В. Коэффициенты активности сложных эфиров в гексакане и воде.— Тр. Таллин. политехн. ин-та, 1978, № 449, с. 3—11.
15. The influence of the solvent on organic reactivity. Pt. 1. Kinetics and mechanism of the reactions of carboxylic acids with diazodiphenylmethane in donor aprotic solvents / N. B. Chapman, M. R. J. Dack, D. J. Newinan, J. Shorter, R. Wilkinson— J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1974, pt. 2, N 8, p. 962—971.

Институт геологии и геохимии горючих ископаемых АН УССР
Таллинский политехнический институт
Львовский политехнический институт

Поступила
10 июня 1982 г.

УДК 517:511.1

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕКОТОРЫХ ТИОСУЛЬФОКИСЛОТ

А. А. Гундорина

Калийные соли тиосульфокислот общей формулы RS_2O_2K (R — органический радикал) используются в качестве исходных веществ в синтезе тиоэфиров, проявляющих биологическую активность на различного рода бактерии [1, 2]. Физико-химические свойства этих соединений изучены мало, что затрудняет расчеты при разработке аналитических методов, а также практическое использование их в химическом синтезе.

Цель данной работы — изучить кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства некоторых соединений этого ряда: $CH_3S_2O_2K$ — метантиосульфат (МТС), $C_2H_5S_2O_2K$ — этантиосульфо-