

5,28 д (1H, CH); 5,82 д (1H, CH); 3,80 шс (1H, NH); 6,95-7,25 м (4H, CH_{ар}); 7,35-7,55 м (5H, CH_{ар}). Найдено, %: С 51,1; Н 4,3; N 4,1; S 17,9. C₁₅H₁₅NO₅S₂. Вычислено, %: С 51,0; Н 4,3; N 4,0; S 18,1.

Литература

1. Opitz G. Sulfine und sulfene – die S-oxide und S,S-dioxide der thioaldehyde und thioketone // *Angew. Chem.*, 1967. — V. 79. — № 4. — P. 161–177.
2. Wallace T.J. The chemistry of sulfene intermediates // *Quart. Rev.*, 1972. — P. 67–74.
3. Rossi S., Maiorana S. Reactions of sulfenes with diazomethane // *Tetrahedron Lett.*, 1966. — V. 7. — № 2. — P. 263–267.
4. Truce W.E., Naik A.R. Sulfonate esters of α -chloroaloximes, aldoximes and amidoximes via "sulfene" addition // *Can. J. Chem.*, 1966. — V. 44. — № 3. — P. 297–305.
5. King J.F., Durst T. Organic sulfur mechanisms: III. A brief investigation into the reaction of benzonitrile oxide with sulfenes // *Can. J. Chem.*, 1966. — V. 44. — № 3. — P. 409–412.
6. Huisgen R. 1,3-Dipolare cycloadditionen // *Angew. Chem.*, 1963. — V. 75. — № 13. — P. 604–637.
7. Bianchi G., De Micheli C., Gandolfi R., in «The Chemistry of Double-bonded Functional Groups» / ed. S.Patai. - New York: Interscience, , 1977, Suppl. A, part 1, chapter 6. — P. 369–532.
8. Black D.St.C., Crozier R.F., Davis V.C. 1,3-Dipolar cycloaddition reactions of nitrones // *Synthesis*, 1975. — № 4. — P. 205–221.
9. Boyland E., Nery R. Arylhydroxylamines. Part II. Phenylhydroxylamine-N- and -O-sulphonic acids // *J. Chem. Soc.*, 1962. — № 12. — P. 5217–5222.
10. Stewart J.J.P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods V: Modification of NDDO Approximations and Application to 70 Elements // *J. Mol. Modeling*, 2007. — V. 13. — № 12. — P. 1173–1213.
11. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. — М.: Мир, 1976. — 542 с.
12. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. — М.: ИЛ, 1958. — 520 с.
13. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. — М.: Химия, 1969. — 944 с.
14. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. — М.: Химия, 1967. — 207 с.
15. Stewart J.J.P. MOPAC2007. — Colorado Springs: Stewart Computational Chemistry, USA.
16. Suenaga M. Facio: new computational chemistry environment for PC GAMESS // *J. Comput. Chem. Jpn.*, 2005. — V. 4. — № 1. — P. 25–32.
17. Schmidt M.W., Gordon M.S., Dupuis M. The intrinsic reaction coordinate and the rotational barrier in silaethylene // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1985. — V. 107. — № 9. — P. 2585–2589.

© Ляшук С.Н., Дорошенко Т.Ф., 2009
Поступила в редакцию 18.11.2008 г.

УДК 541.123.38:541.123.31:546.226-325:547.21

Луцык А.И., Суйков С.Ю., Рудаков Е.С., Акопов А.В., Суслов А.С.
(ИнФОРУ НАНУ)

РАСТВОРИМОСТЬ ПРОПАНА И Н-ГЕКСАНА В СИСТЕМЕ ВОДА–СЕРНАЯ КИСЛОТА ПРИ 283–363 К

Измерены коэффициенты распределения газ/раствор пропана и н-гексана в системе вода–серная кислота во всей области ее состава в интервале температур 283–363 К. Показано, что все полученные данные количественно передаются уравнением, связывающим избыточное значение коэффициента распределения с относительным сжатием раствора. При этом в случае выражения избыточного значения коэффициента распределения через объемные доли компонентов среды уравнение не

чувствительно к выбору формы представления электролитного компонента, который можно взять в виде индивидуального вещества (например, H_2SO_4), либо его произвольного сольвата ($H_2SO_4 \cdot nH_2O$).

Ключевые слова: растворимость, неэлектролиты, гексан, пропан, вода, серная кислота, модель раствора.

Для учета эффектов высаливания неэлектролитов в водных растворах электролитов широко используется уравнение Сеченова:

$$\lg(S_0/S) = K \cdot c,$$

где S_0 — растворимость данного неэлектролита в воде, S — растворимость в присутствии электролита концентрации c (моль/л), K — коэффициент высаливания. Однако это уравнение применимо только в области разбавленных растворов электролитов [1].

В работе [2] для учета растворимости неэлектролитов в системе вода–серная кислота во всей области ее состава было предложено уравнение:

$$(\lg \alpha)_x^E \equiv \lg \alpha - x_w \lg \alpha_w - x_A \lg \alpha_A = L_x (V^E/V) \quad (1)$$

где α — предельный коэффициент распределения неэлектролита (NE) между газовой фазой и раствором $\alpha = \lim([NE]_{\text{gas}}/[NE]_{\text{sol.}})$ при $[NE]_{\text{gas}} \rightarrow 0$; $(\lg \alpha)_x^E$ — избыточное значения $\lg \alpha$; α_w и α_A — коэффициенты распределения неэлектролита в воде и в 100%-ной кислоте; x_w и x_A — мольные доли воды и кислоты; $V^E = V - x_w V_w - x_A V_A$ — избыточный объем; V_w и V_A — мольные объемы воды и кислоты; V — объем 1 моля раствора; V^E/V — относительное сжатие раствора; L_x — коэффициент пропорциональности.

В качестве единицы представления растворимости неэлектролита в этом уравнении использован коэффициент α . Согласно [3], «коэффициент распределения является с важнейшей характеристикой гетерогенной системы жидкость–газ. Его величина безразмерна, но в зависимости от выбора концентрационной шкалы численные значения α для одной и той же системы могут быть различными. В аналитических измерениях $[NE]_{\text{gas}}$ и $[NE]_{\text{sol.}}$ принято выражать в массовых концентрациях (масса в объеме), так как эти единицы существенно упрощают расчеты, в которых не требуется использовать молекулярные массы или плотности жидких или газовых сред. К тому же значения коэффициентов распределения в шкалах массовых и молярных концентраций совпадают». Величина α^{-1} равна растворимости при заданной концентрации субстрата в паровой фазе и совпадает с коэффициентом Оствальда. При выборе в качестве стандартной системы идеального газа в условиях предельного разбавления коэффициент α совпадает с коэффициентом активности субстрата в жидкой фазе и, таким образом, является наиболее удобной величиной представления растворимости газов и летучих веществ [4].

В [5] показано, что уравнение (1) в форме:

$$(\lg \alpha)_\varphi^E \equiv \lg \alpha - \varphi_w \lg \alpha_w - \varphi_e \lg \alpha_e = L_\varphi (V^E/V), \quad (2)$$

где избыточное значение $(\lg \alpha)_\varphi^E$ выражено с помощью объемных долей воды (φ_w) и электролита (φ_e), лучше передает экспериментальные данные,

чем (1), и, в отличие от уравнения (1), не чувствительно к выбору формы представления электролитного компонента, который можно взять в виде индивидуального вещества (например, H_2SO_4) либо его произвольного сольвата ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Цель настоящей работы — измерение растворимости пропана и н-гексана в системе вода–серная кислота во всей области ее состава в температурном интервале 283–363 К и проверка на этих данных независимости модели (2) от способа представления состава раствора ($\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Экспериментальные данные и их обсуждение

В работе использовали реактивы квалификации «хч». Рабочие растворы серной кислоты готовили по весу разбавлением концентрированной H_2SO_4 дистиллированной водой или специально приготовленной (~20%) кислотой с дополнительным контролем их концентрации титрованием. Для приготовления растворов с концентрацией кислоты более 95% использовали 100%-ную H_2SO_4 , полученную «титрованием» олеума серной кислотой по методу [6].

Растворимость определяли как в работе [7] в виде предельного коэффициента распределения субстрата между газовой и жидкостной фазой $\alpha = \lim([\text{CH}_4]_{\text{газ}}/[\text{CH}_4]_{\text{раствор}})$ при $[\text{CH}_4]_{\text{газ}} \rightarrow 0$ в условиях равновесного распределения углеводорода между фазами.

Экспериментальные данные, полученные в настоящей работе, вместе с опубликованными ранее, приведены на рисунке 1 (значение α_w при 363К получено экстраполяцией по полиномиальному ряду на основании данных [8]).

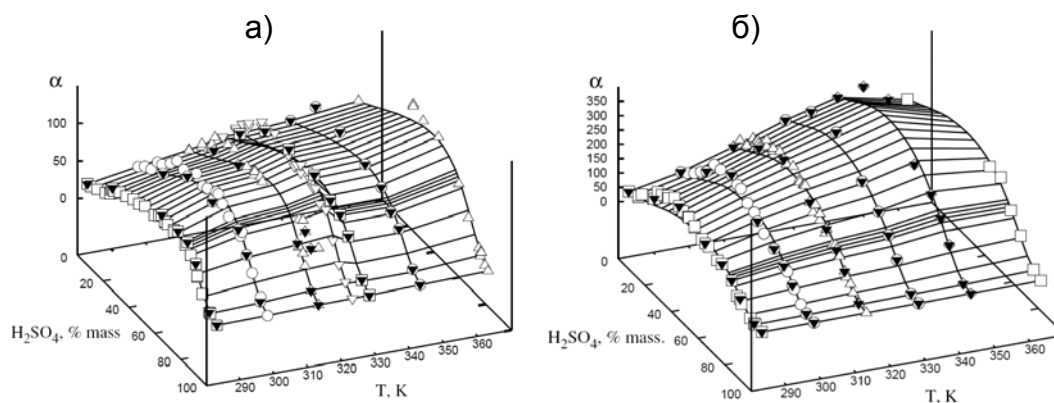


Рис. 1. Растворимость пропана (а) и н-гексана (б) в системе вода–серная кислота при 283–363 К. Линии — расчет по уравнению (2), зачерненные точки — данные [2,5,9]

Результаты обработки полученных данных по уравнениям (1) и (2) приведены в таблице 1.

На рис. 2 сравнены невязки (разница логарифмов расчетного и экспериментального значений) прогноза коэффициента распределения по уравнениям (1) и (2) для пропана в виде полученной с помощью пакета GNU R [10] коробчатой диаграммы (boxplot) — одной из самых удобных для отображения основных статистических характеристик [11]: для каждой температуры представлены пять параметров — медиана, границы нижнего и верхнего квартилей, положение крайних точек внутри 1,5 интерквартильного интервала (значения, которые «выпадают» за засечки, приводятся индивидуально).

Таблица 1. Параметры уравнений (1) и (2) для растворов пропана и н-гексана в системе вода–серная кислота

T, K	Число точек	L_x	r	L_φ	r
Пропан					
283	33	-8,6	0,984	-10,4	0,993
298	29	-8,2	0,959	-10,5	0,980
313	33	-7,0	0,923	-9,3	0,965
318	26	-6,8	0,893	-9,3	0,957
328	9	-5,6	0,970	-8,1	0,989
343	9	-5,3	0,911	-7,7	0,964
363	13	-5,1	0,938	-7,5	0,974
н-Гексан					
283	31	-10,9	0,888	-15,0	0,964
298	22	-9,5	0,943	-14,4	0,985
313	46	-7,5	0,928	-12,6	0,985
328	9	-6,1	0,954	-11,3	0,991
343	9	-5,7	0,928	-10,8	0,986
363	7	-5,2	0,979	-9,3	0,996

Прорез (notch) указывает доверительный интервал медианы (медиана используется в данном графике по причине большей устойчивости для распределений с «тяжелыми» хвостами).

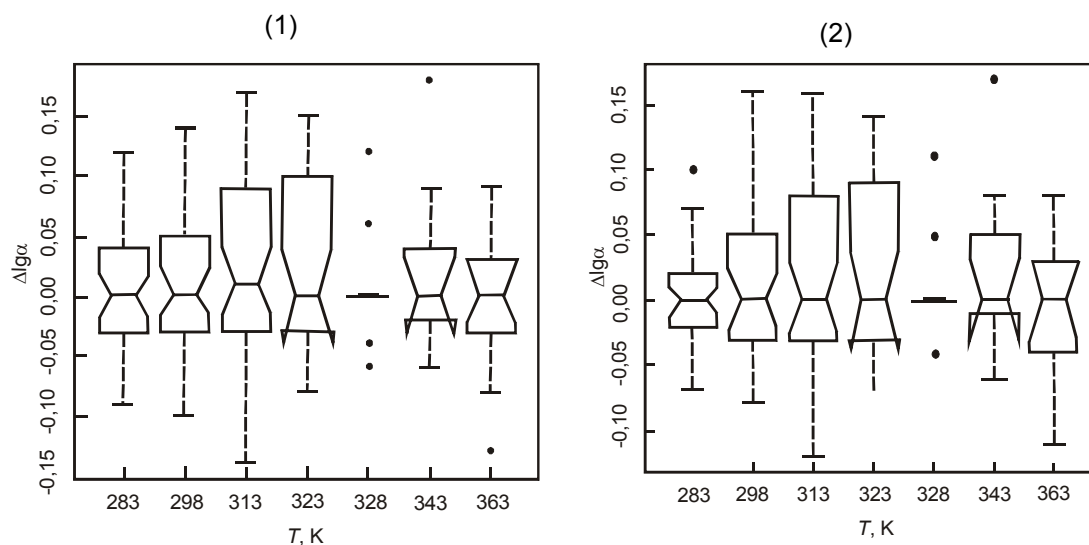


Рис. 2. Невязки прогноза коэффициента распределения для пропана по уравнениям (1) и (2)

Как видно из табл. 1 и рис. 2 полученные экспериментальные данные по растворимости углеводородов в системе $H_2O-H_2SO_4$ при всех изученных температурах хорошо передаются уравнениями (1) и (2), причем значения параметра r для уравнения (2) в 1,01–1,09 выше, чем для уравнения (1). Во всех случаях параметры L_x и L_φ линейно зависят от обратной температуры (рис. 3).

При этом наклон зависимости

$$L = a (1/T) + b, \quad (3)$$

как видно из таблицы 2, линейно связан с парциальным мольным объемом углеводорода (\bar{V}).

Таблица 2. Параметры уравнения (3) для растворов углеводородов в системе вода–серная кислота при 283–363 К

Углеводород	\bar{V} , см ³ /моль [12]	Число точек	L_x		L_ϕ		Ссылка
			a	r	a	r	
Метан	37	7	-3,41	0,975	-2,75	0,957	[7]
Пропан	67	7	-5,06	0,959	-4,45	0,944	Настоящая работа
н-Гексан	112	6	-7,77	0,974	-7,49	0,990	Настоящая работа

Для проверки независимости модели (2) от способа представления состава раствора ($H_2O-H_2SO_4 \cdot nH_2O$) полученные данные были обработаны по

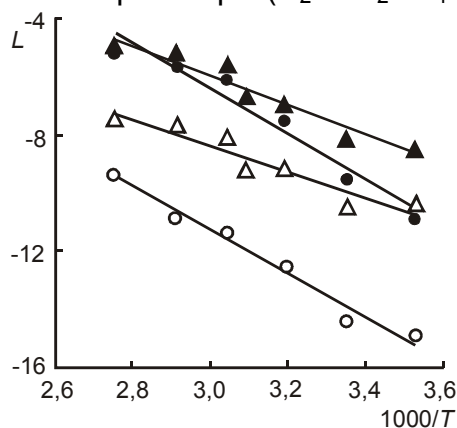


Рис.3. Зависимость параметров L_x (зачерненные точки) и L_ϕ для пропана (Δ) и н-гексана (\circ) от обратной температуры

уравнениям (1) и (2) в «подсистемах» $H_2O-H_2SO_4 \cdot nH_2O$, в которых кислотный компонент представлен как формальный сольват $H_2SO_4 \cdot nH_2O$ при $n = 1, 2, 3, 4$ и 5 (область 0–84,48% H_2SO_4 , являющаяся частью всей области $H_2O-100\% H_2SO_4$, была представлена как система $H_2O-H_2SO_4 \cdot H_2O$ с диапазоном концентрации от 0 до 100% компонента $H_2SO_4 \cdot H_2O$. Аналогично, область 0–73,13% H_2SO_4 рассмотрена как система $H_2O-H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, 0–64,47% H_2SO_4 — как система $H_2O-H_2SO_4 \cdot 3H_2O$ и т.д.). Пример такой обработки представлен на рис.4 для н-гексана при 313 К

Видно, что в случае уравнения (2) данные для всех «подсистем» $H_2O-H_2SO_4 \cdot nH_2O$ передаются единой зависимостью ($r = 0,987$, $n = 156$, $L_\phi = -12,8$) тогда как в уравнении (1) величина L_x изменяется от -7,5 при $nH_2O = 0$ до -28,7 при $nH_2O = 5$.

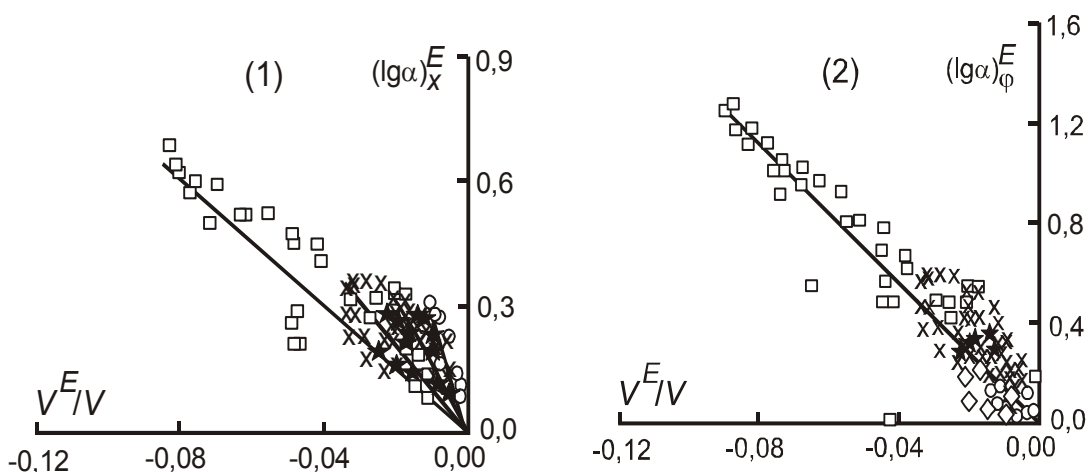


Рис. 4. Обработка экспериментальных данных по растворимости н-гексана в системе вода–серная кислота при 313 К по уравнениям (1) и (2). \square — система $H_2O-H_2SO_4$, \times — система $H_2O-H_2SO_4 \cdot H_2O$, \diamond — система $H_2O-H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, Δ — система $H_2O-H_2SO_4 \cdot 3H_2O$, $*$ — система $H_2O-H_2SO_4 \cdot 4H_2O$, \circ — система $H_2O-H_2SO_4 \cdot 5H_2O$. Значения V^E/V рассчитаны из данных по плотности системы $H_2O-H_2SO_4$ [13]

Таким образом:

- измерены коэффициенты распределения газ/раствор пропана и н-гексана в системе вода–серная кислота во всей области ее состава в интервале температур 283–363 К;
- установлено, что все полученные данные количественно передаются уравнением, связывающим избыточное значение коэффициента распределения с относительным сжатием раствора;
- показано, что в случае выражения избыточного значение коэффициента распределения через объемные доли компонентов среды уравнение во всем изученном диапазоне условий не чувствительно к выбору формы представления электролитного компонента, который можно взять в виде индивидуального вещества (например, H_2SO_4) либо его произвольного сольвата ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Литература

1. Конник Э. И. Высаливание-всаливание газообразных неэлектролитов в водных растворах электролитов. // Успехи химии, 1977. — Т. 46. — № 6. — С. 1097–1121.
2. Рудаков Е.С., Луцык А.И., Суйков С.Ю. Экстремальное изменение растворимости неэлектролитов в системе вода–серная кислота в области от 0 до 100% H_2SO_4 . Модификация уравнения Сеченова // Журн. физ. химии, 1987. — Т. 61. — № 5. — С. 1153–1164.
3. Витенберг А.Г., Добряков Ю.Г. Газохроматографическое определение коэффициентов распределения летучих веществ в системе жидкость–газ // Журн. прикладн. Химии, 2008. — Т. 81. — № 3. — С. 353–37.
4. Ben-Naim A., Mazo R. Size dependence of solvation Gibbs energies: a critique and a rebuttal of some recent publications. // J. Phys. Chem. B, 1997. — Vol. 101. — № 51. — P. 11221–11225.
5. Луцык А.И., Рудаков Е.С., Акопов А.В., Мочалин В.Н. Эмпирическое уравнение растворимости неполярных газов и паров в концентрированных водно-кислотных и водно-солевых средах // Журн. физ. Химии, 2002. — Т. 76. — № 12. — С. 2194–2199.
6. Gillespie R.J., Robinson E.A., Solomons C. Solutions in sulphuric acid. Pt16. Temperature dependence of the self-dissociation equilibria and the heats of autoprotolysis and ionic self – dehydrotation // J.Ghem.Soc., 1960. — № 11. — P. 4320–4326.
7. Луцык А.И., Суйков С.Ю., Рудаков Е.С., Акопов А.В., Суслов А.С. Растворимость метана в системе вода-серная кислота при 283-363 К // Вісник Донецького університету. Серія А: Природничі науки, в печати.
8. Wilhelm E., Battino R., Wilcock R.J. Low-Pressure Solubility of Gases in Liquid Water // Chem.Revs, 1977. — V. 77. — № 2. — P. 219–262.
9. Луцык А.И., Рудаков Е.С., Гундилович Г.Г., Мочалин В.Н. Растворимость метана, пропана и н-гексана в системе вода–серная кислота при 283–343 К // Журн. физ. химии, 1999. — Т. 73. — № 3. — С. 460–464.
10. A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. R Development Core Team. (2005) ISBN 3-900051-07-0, URL <http://www.R-project.org>.
11. Tukey J. Exploratory Data Analysis. — MA.: Addison-Wesley, 1977. — 503 p.
12. Луцык А.И., Гундилович Г.Г. Растворимость и парциальные мольные объемы неэлектролитов в воде при 298 К // Деп. ГНТБ Украины, №2151-Ук-96 от 04.11.96.
13. Перри Дж. Справочник инженера-химика. — Л.: Химия, 1969. — 640 с.

© Луцык А.И., Суйков С.Ю., Рудаков Е.С.,
Акопов А.В., Суслов А.С., 2009

Поступила в редакцию 20.03.2009 г.