

桉叶油素+ 三氯甲烷和桉叶油素+ 四氯化碳的固液平衡^{*}

黄钟奇 杨小平 陈 勇 欧阳钢锋 邹永匡

(中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

摘 要 测定了桉叶油素 (1, 8-Cineole, $C_{10}H_{18}O$) + 三氯甲烷和桉叶油素+ 四氯化碳的固液平衡相图, 发现桉叶油素和三氯甲烷能形成氢键的稳定固体化合物 $C_{10}H_{18}O \cdot HCCl_3$, 桉叶油素和四氯化碳是简单的低共熔体系。

关键词 相图, 固液平衡, 固体化合物, 桉叶油素

分类号 O 642. 42

桉叶油素 (1, 8-Cineole, $C_{10}H_{18}O$) 可从天然精油桉叶油中精制得到。桉叶油素在医药、日用化工、食品添加剂以及合成新型特殊性能材料方面有着广泛的用途^[1]。桉叶油中主要杂质与桉叶油素的沸点接近, 用普通的精馏的方法难以获得高纯的桉叶油素 ($w > 99\%$)。工业上常采用先蒸馏后冷冻结晶的工艺精制桉叶油素, 但都较难获得高纯的桉叶油素产品。结合高效分离桉叶油素的新技术, 研究了桉叶油素+ 三氯甲烷以及桉叶油素+ 四氯化碳二元系的固液平衡。发现桉叶油素能和三氯甲烷形成氢键的稳定固体化合物, 但它不能和四氯化碳形成固体化合物。国内外未见报道。

1 实验部分

1.1 试剂 桉叶油素用催促精馏法从桉叶油中提取, 再用高效精馏柱精馏; 三氯甲烷、四氯化碳用 AR 级试剂经高效精馏柱精馏, 试样全部存放在干燥器中备用。经毛细管色谱分析, 1, 8-Cineole, $CHCl_3$, CCl_4 纯度全部为 99.95%。凝固点测定值 (文献值) 分别为 274.63 (274.65)^[2], 209.62 (209.65)^[3], 250.39 (250.39)^[4] K。

1.2 实验方法 仪器装置与文献 [5] 相同。体系的温度以云南仪表厂生产的一级标准铂电阻温度计为探头, 用美国 Lees and Northrup 高精度电阻记录仪进行测定。实验前后, 用冰点 (273.15 K), $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 的转熔点 (305.534 K) 和汞的凝固点 (234.29 K) 对测温系统作校验。在实验温度范围内, 测温准确度为 ± 0.03 K。用称重法配制各浓度溶液, 天平称准到 0.000 1 g。以注射器转移液样, 体系熔点由温度-时间加热曲线确定, 液氮作为冷冻剂, 熔点测定的准确度为 ± 0.05 K。

2 结果与讨论

在整个温度范围内测定了 $(1-x) C_{10}H_{18}O + x CHCl_3$ 和 $(1-x) C_{10}H_{18}O + x CCl_4$ 二元系

* 国家“八五”重点科技攻关 (85-513-26-01) 资助项目

收稿日期: 1998-01-06 黄钟奇, 男, 54 岁, 副教授

的熔点,其固液相平衡图示于图 1.

熔点 T_m 与摩尔分数 x 的关系用最小二乘法按方程 (1) 进行拟合^[6]

$$T_m = T_m^* \left[1 + \sum_{j=1}^n A_j (x - x^*)^j \right]$$

(1)

拟合方程的系数及偏差列于表 1. 式中 T_m 是 x 的二元系的熔点,是纯物质的熔点, x^* 是曲线上特殊的点,当 $T_m = T_m^*$ 时, $x = x^*$ ^[6].

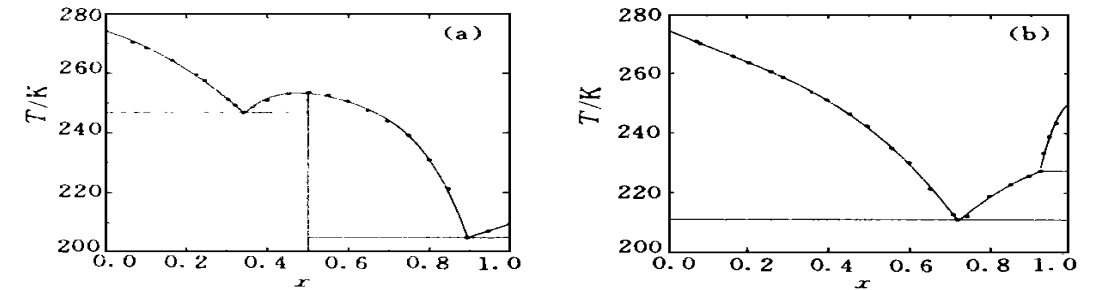


图 1 $(1-x) \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} + x \text{CHCl}_3$ 体系 (a) 和 $(1-x) \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} + x \text{CCl}_4$ 体系 (b) 固液相图
Fig. 1 Solid-liquid phase diagram for $(1-x) \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} + x \text{CHCl}_3$ (a) and $(1-x) \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} + x \text{CCl}_4$ (b)

表 1 方程 (1) 的系数
Tab. 1 Coefficients for equation (1)

$x_{\min}$	$x_{\max}$	x^*	T_m^*/K	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	$S^{(1)}$
$(1-x) \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} + x \text{CHCl}_3$									
0.0	0.341	0	274.63	-0.277 12	1.002 2	-5.219 8	6.181 4		0.06
0.341	0.893	0.500	253.48	-0.020 94	-1.193 4	1.484 0	5.607 3	-23.858	0.09
0.893	1.000	1.000	209.62	0.211 69	0.045 0				0.003
$(1-x) \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} + x \text{CCl}_4$									
0.0	0.719	0	274.63	-0.195 14	0.012 99	-0.045 49	-0.306		0.08
0.719	0.924	0.924	227.35	0.006 05	10.956 5	-86.677	209.74		0.004
0.924	1.000	1.000	250.39	0.722 18	2.991 6	97.437 7			0.003

1) S 为标准偏差 (T/K)

如图 1(a)所示, $(1-x) \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} + x \text{CHCl}_3$ 体系有 2 个低共熔点, 低共熔点混合物的组成和低共熔点的温度分别为 0.341, 246.79 K 和 0.893, 204.98 K. 在 $x = 0.5$ 处, 能形成稳定的固体化合物 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} \cdot \text{HCl}_3$, 其熔点为 253.48 K. 但对 $(1-x) \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} + x \text{CCl}_4$ 体系, 如图 1(b)所示, 没有固体化合物生成, 只有 1 个低共熔点, 其低共熔混合物的组成和温度分别为 0.719 和 211.06 K. 在 $x > 0.924$ 右边 CCl_4 高浓度区测得四氯化碳晶型转变温度为 227.35 K.

显而易见, 桉叶油素与三氯甲烷的相互作用和桉叶油素与四氯化碳的相互作用之间存在很大差别. 尽管三氯甲烷和四氯化碳分子类似, 但三氯甲烷分子中的氢原子受到 3 个氯原子的吸引使它成为很强的质子授体, 它能和杂环化合物桉叶油素分子中的质子受体氧原子发生强烈作用, 形成氢键 ($\text{O}^{\cdots} \text{H} - \text{C}$) 稳定固体化合物 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} \cdot \text{CCl}_3$. CCl_4 中氯原子的 3d 轨道是电子受体, 但它仍不能和桉叶油素形成电荷转移络合物.

参 考 文 献

- 1 李士雨, 王静康. 桉叶素应用与制备综述. 精细化工, 1995 (12): 12~ 15
- 2 Robert C W. Hand book of chemistry and physics. 69th ed. USA: CRC Inc Press, 1988~ 1989
- 3 Che G Q, Huang Z Q, Li D. (Solid-liquid) phase equilibria and solid-compound formation in (trichloromethane+ cyclohexanone, or butanone, or 1-methyl-2-pyrrolidinone). J Chem Thermodynamics, 1996, 28: 159~ 165
- 4 Che G Q, Luo S L, Huang Z Q. Solid and liquid phase equilibria in mixture of tetrachloromethane with oxygen-containing compounds. Chinese Science Bulletin, 1995, 40 (2): 133
- 5 车冠全, 黄钟奇, 罗三来, 等. 对二甲苯+ 环己烷及对二甲苯+ 二甲基亚砷的固液相平衡和过量吉布斯自由能. 高等学校化学学报, 1994, 15: 1353
- 6 Ott J B, Goates J R. (Solid+ liquid) phase equilibria in binary mixture containing benzene, a cycloalkane an *n*-alkane, or tetrachloromethane an equation for representing (solid+ liquid) phase equilibria. J Chem Thermodynamics, 1983, 15: 267~ 278

Solid-Liquid Phase Equilibria for 1, 8-Cineole+ Trichloromethane and 1, 8-Cineole+ Tetrachloromethane

Huang Zhongqi* Yang Xiaoping Chen Yong Ouyang Gangfeng Zou Yongkuang

Abstract Melting temperatures were measured and the solid-liquid phase diagrams were constructed for 1, 8-cineole+ trichloromethane and 1, 8-cineole+ tetrachloromethane. It is evident from the phase diagram that 1: 1 congruently melting solid addition compound $C_{10}H_{18}O \cdot HCCl_3$ form in $(1-x) C_{10}H_{18}O + x CHCl_3$. $(1-x) C_{10}H_{18}O + x CCl_4$ is a simple eutectic system.

Keywords phase diagram, solid-liquid equilibria, solid compound, 1, 8-cineole

* School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China