ЛИТЕРАТУРА

1. *Б. Д. Айзенберг, А. Г. Баратов*, Электрон. промышл., 10, 21 (1980).
2. *А. Т. Шелкова*, Канд. дисс., М., 1979.
3. *В. Г. Джавадян, Р. С. Едоян, С. Б. Гукасян*, в сб. «Стеклообразное состояние», Тр. III Всесоюзн. симпозиума, Ереван, 1972.
4. *V. Sawan, F. G. Wakin, M. El. Cabaly, M. K. Rayses*, J. Non. Cryst. Solids, 41, (1980).
5. *З. У. Борисова*, Химия стеклообразных полупроводников, Изд. ЛГУ, 1972.
6. *Р. Л. Мюллер*. Электропроводность стеклообразных веществ, Изд. ЛГУ, 1972.
7. *А. В. Пазин, Е. Д. Глушков*, Физ. и хим. стекла, 6, 693 (1980).
8. *Н. Е. Щукин, Б. Е. Касаткин, З. У. Борисова, В. А. Ананичев*, Физ. и хим. стекла, 2, 54 (1976).

Армянский химический журнал, т. 38, № 7, стр. 413—417 (1985 г.)

УДК 542.61+547.23

ЭКСТРАКЦИЯ ЙОДИД-ИОНА ЧЕТВЕРТИЧНЫМИ АММОНИЕВЫМИ ГАЛОГЕНИДАМИ

А. Л. ШАБАНОВ, С. С. СУЛТАНЗАДЕ, А. М. АЗИЗОВ и И. БЕГЕР

Азербайджанский институт нефти и химии им. М. Азизбекова, Баку
Фрайбергская горная академия, Фрайберг, ГДР

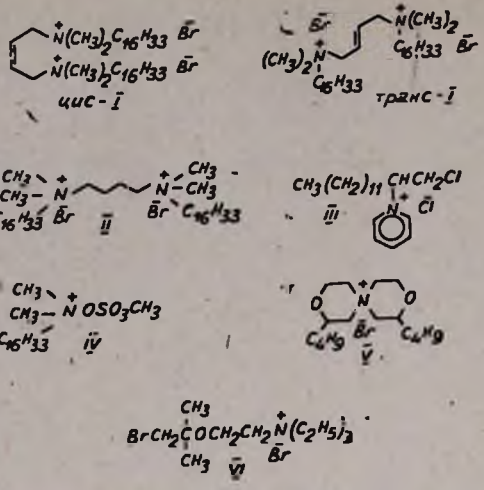
Поступило 11 VIII 1983

Изучена анионообменная экстракция йодид-иона из водных растворов четвертичными аммониевыми солями. Установлены составы экстрагируемых соединений. Показана возможность извлечения микроколичеств йодид-иона хлороформными растворами ЧАС из водных растворов и буровых вод, содержащих ионы Cl^-, Br^-, SO_4^{2-} и HCO_3^-.

Рис. 3, табл. 1, библ. ссылок 7.

Экстракция йодид-иона аминами и четвертичными аммониевыми солями (ЧАС) привлекает в последнее десятилетие большое внимание исследователей. Интерес к этим экстрагентам объясняется широкими возможностями их применения для извлечения и очистки солей металлов и кислот. В частности, широкое применение находит анионообменная экстракция ЧАС [1, 2].

В современных методах извлечения йода широко применяются ионообменные смолы с кватернизированным азотом. Однако механизм улавливания йодид-иона и йода этими смолами пока не изучен [3]. Большой теоретический и практический интерес представляет применение ЧАС для экстракции йодид-иона из природных и буровых вод. С этой целью нами были применены некоторые новые непредельные и предельные ЧАС: *цис-транс*-1,4-ди(диметилцетиламмоний)-2-бутендибромид (I), 1,4-ди(диметилцетиламмоний)бутандибромид (II), 1-хлортетрадекан-2-пиридинийхлорид (III), триметилцетиламмонийметилсульфат (IV), 4,8-дибутил-3,9-диокса-6-аммониоспиро- [5, 5] ундеканбромид (V), 5-бром-4,4-диметил-3-оксапентилтриэтиламмонийбромид (VI):



Особый интерес представляет изучение сравнительной экстратирующей способности геометрических изомеров *цис-транс*-I и их предельного аналога II.

Экспериментальная часть

транс-I (т. пл. 240° из этанола) и *цис*-I (т. пл. 205° из пропанола) получали взаимодействием *транс-* и *цис*-1,4-дибром-2-бутенов с диметилцетиламином в толуоле при комнатной температуре. Для *транс*-I найдено %: $\overline{Br}$ 20,96. $C_{40}H_{84}N_2Br_2$. Вычислено %: $\overline{Br}$ 21,27. Для *цис*-I найдено %: $\overline{Br}$ 20,89.

Соединение II (т. пл. 215—225°, из этанола) получали аналогично из 1,4-дибромбутана. Найдено %: Br 21,27. $C_{40}H_{86}N_2Br_2$. Вычислено %: Br 21,22.

Соединение III получали по [4] путем сопряженного хлорирования 1-тетрадецена с пиридином, а IV, V и VI—по известным методикам [5, 6].

Стандартные растворы ЧАС различных концентраций были приготовлены растворением точной навески в хлороформе. Использовали водный раствор KJ («ч. д. а»), стандартизированный по тиосульфату натрия. Экстракцию проводили в делительных воронках при равных объемах (5 *мл*) водной и органической фаз при 20—22°.

Анализ фаз на содержание йодид-иона проводили спектрофотометрически и фотометрически (СФ-4А и ФЭК-56М). Сущность метода заключается в том, что йодид-ион из хлороформного экстракта реэкстрагируют раствором щелочи, а к реэкстракту добавляют 4 *н* H_2SO_4 (до pH 1) и 2% раствор $NaNO_2$. Выделившийся йод экстрагируют $CHCl_3$ и определяют по известной методике [7].

Обсуждение результатов

Сущность экстракции йодид-иона ЧАС заключается в межфазном анионном обмене. Химизм экстракции можно представить следующим общим уравнением:

$$R_4N^{\oplus}X_o^{\ominus} + J_в^- \rightleftarrows R_4N^{\oplus}J_o^- + \overline{X}_в$$

где R_4N^+ — катион соли; X^- — анион соли, а индексы „о" и „в" обозначают органическую и водную фазы, соответственно.

Экстракция йодид-иона из водных растворов *цис-* и *транс-*I с образованием в хлороформном растворе соединений VII, VIII показала, что в межфазном обмене участвует только один из кватернизированных центров, т. е. один из бромид-ионов инертен в межфазном ионном обмене.

В случае экстракции йодид-иона насыщенным соединением II в межфазном обмене участвуют оба бромид-иона, т. е. в хлороформном растворе образуется соль IX, содержащая два йодид-иона. Составы солей VII, VIII, IX определены анализом насыщенных йодид-ионом экстрактов. Экстракцию проводили 50 *мл* 1×10^{-3} М хлороформного раствора ЧАС из равного объема 0,05 М раствора KJ.

После взбалтывания и отстаивания в аликвотных частях экстракта определяли содержание йодид- и бромид-ионов потенциометрически после их предварительной реэкстракции. Использованные нами ЧАС практически не растворимы в воде, поэтому их концентрацию в экстракте принимали равной начальной.

Таблица

Результаты анализа составов полученных солей

Соединение	Найдено				Молекулярная формула
	ЧАС, *моль*	J^-, *моль*	Br^-, *моль*	ЧАС : Br : J	
VII	$8{,}80\cdot10^{-4}$	$8{,}5\cdot10^{-4}$	$8{,}85\cdot10^{-4}$	1 : 1 : 1	$C_{40}H_{84}N_2BrJ$
VIII	$8{,}75\cdot10^{-4}$	$8{,}8\cdot10^{-4}$	$8{,}85\cdot10^{-4}$	1 : 1 : 1	$C_{40}H_{84}N_2BrJ$
IX	$1{,}01\cdot10^{-3}$	$2{,}01\cdot10^{-3}$	0,0	1 : 0 : 2	$C_{40}H_{88}N_2J_2$

На кривых экстракции йодид-иона *цис-* и *транс-*I (рис. 1) имеются резкие перегибы при мольном соотношении лиганда и йодид-иона 1 : 1, что вполне согласуется с данными анализа состава экстрагируемых соединений. При мольном соотношении 1 : 2 наблюдается резкий перегиб кривых при экстракции йодид-иона насыщенным лигандом II (рис. 1). Изучение влияния концентраций *цис-* и *транс-* I и II на степень извлечения йодид-иона показало, что для количественного извлечения йодид-иона достаточны эквивалентные количества лигандов, что свидетельствует о высокой экстрагирующей способности этих реагентов.

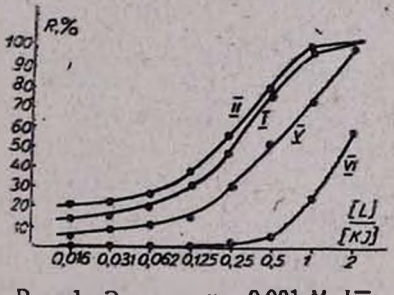


Рис. 1. Экстракция 0,001 М J^- в зависимости от концентраций I, II, V, VI в хлороформе.

Как видно из рис. 2, хорошим экстрагентом йодид-иона является также III. Несколько уступает по количественному извлечению йодид-

иона реагент VI. Как видно из рис. 1, наибольшее извлечение йодид-иона из водного раствора этим реагентом достигает 58%, тогда как другими—100%.

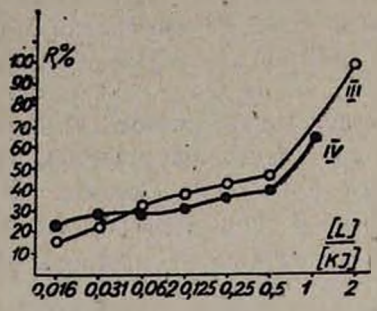


Рис. 2. Экстракция 0,001 М J^- в зависимости от концентраций III и IV в хлороформе.

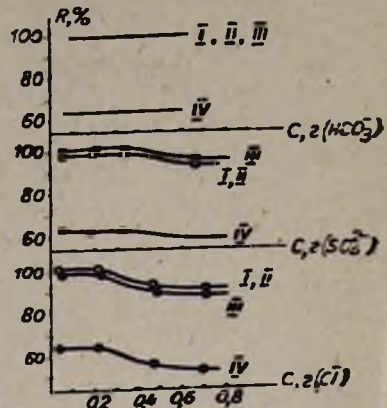


Рис. 3. Влияние различных анионов на степень извлечения йодид-иона солями ЧАС: I, II, III, IV; температура 22 ± 1°С, растворитель — хлороформ, [ЧАС] и]KJ]=$1 \cdot 10^{-3}$ М.

Поскольку в буровых водах содержатся также анионы Cl^-, Br^-, HCO_3^- и SO_4^{2-}, то нами было изучено влияние этих анионов на полноту извлечения йодид-иона. Из рис. 3 видно, что многократный избыток хлорид-иона практически не мешает экстракции йодид-иона. Более чем в 500 раз превышающее количество SO_4^{2-} и HCO_3^- незначительно влияет на экстракцию йодид-иона.

ԻՈԴԻԴԱՅԻՆ ԻՈՆԻ ԱՐՏԱՀԱՆՈՒՄԸ ՁՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐՈՎ

Ա. Լ. ՇԱԲԱՆՈՎ, Ս. Ս. ՍՈՒԼԹԱՆԶԱԴԵ, Ա. Մ. ԱԶԻԶՈՎ, և Յո. ԲԵԳԵՐ

Ուսումնասիրված է իոդիդային իոնի ջրային լուծույթներից ձորրորդային ամոնիումային աղերի միջոցով անիոնափոխանակային արտահանումը։

Իոդիդային իոնի հանքային ջրերից անջատման ժամանակ հետազոտված է տարբեր անիոնների ազդեցությունը նշված իոնի արտահանման վրա։

EXCHANGE OF IODIDE IONS BY HALIDES ON TERTIARY AMMONIUM BASES

A. L. SHABANOV, S. S. SULTANZADE, A. M. AZIZOV and Y. BEGUER

Anion exchange extraction of iodide ions from aqueous solutions with salts of tertiary ammonium bases has been studied.

The action of various anions upon the exchange percentage in the separation of iodide ions from mineral waters has been investigated during subsequent application of these compounds.

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. С. Шмидт*, Экстракция аминами, Атомиздат, М., 1980, стр. 3.
2. *Р. Д. Дарст*, Ионселективные электроды, Изд. «Мир», М., 1972, стр. 68.
3. *Л. Г. Богашова, М. Г. Валяшко, Д. С. Порывкин, Е. А. Матерова*, Изв. вузов, «Химия и хим. технология», 13, 380 (1970).
4. *А. Л. Шабанов*, Докт. дисс., АзИНЕФТЕХИМ, Баку, 1973.
5. *А. М. Азизов*, Канд. дисс., АзИНЕФТЕХИМ, Баку, 1983.
6. *М. М. Мовсумзаде, И. Бегер, П. А. Гурбанов, А. М. Азизов, К. Пошманн*, Тематич. сб. научн. тр. «Хлорсодержащие органические соединения», Баку, 1982, стр. 3.
7. *О. С. Мухин, Л. В. Годик, Л. Д. Фараджев*, Деп. статья № 591 ХП-Д 82 № 9, 1982, стр. 97; РЖХ, 1982, 18Г132 Деп.

Армянский химический журнал, т. 38, № 7, стр. 417—423 (1985 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.947+542.951.8+547.12+547.333+547.388

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

CLXXXIX. СИНТЕЗ ИМИННЫХ И ЕНАМИННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 4-ПЕНТЕНАЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ВИНИЛЬНУЮ ГРУППУ В α-ПОЛОЖЕНИИ

А. Ж. ГЕВОРКЯН, А. М. ГАЛОЯН, Дж. В. ГРИГОРЯН, Н. П. ГРИГОРЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 VIII 1984

Показано, что 1,4-*бис*(диметилаллил)аммониевые соли с 2-бутениленовой общей группой в водно-щелочной среде в присутствии первичных и вторичных аминов подвергаются перегруппировке-расщеплению с образованием иминов и енаминов, соответственно. Установлено, что в отсутствие едкой щелочи реакция протекает медленнее.

Табл. 4, библ. ссылок 7.

Диалкилаллиламмониевые соли, содержащие потенциальную α,β-непредельную группу, под действием первичных аминов образуют имины [1, 2], а под действием вторичных аминов—енамины [3—5].

Известно также, что 1,4-дичетвертичные аммониевые соли, содержащие аллильного типа группы наряду с общей 2,3-непредельной, под действием водной щелочи подвергаются перегруппировке-расщеплению с образованием альдегидов за счет общей и боковой групп [6, 7].

В связи со сказанным было интересно выяснить поведение 1,4-диаммониевых солей I—V по отношению к первичным и вторичным аминам. В настоящей работе показано, что 1,4-*бис*-(диметилаллил)аммониевые соли с 2-бутениленовой общей группой взаимодействуют с первичными и вторичными аминами в водно-щелочной среде, образуя соответствующие имины и енамины замещенных 2-винил-4-пентеналей с высокими выходами.