

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ТРЕХФАЗНЫХ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ

В. А. ФРАНКОВСКИИ, М. С. БОНДАРЕНКО и Э. Т. ОГАНЕСЯН

Киевский государственный университет им. Т. Г. Шевченко
НИИ курортологии и физиотерапии, Пятигорск

Поступило 15 X 1987

Изучены условия получения трехфазных экстракционных систем, включающих водный раствор сульфата аммония, гексан и полярный органический растворитель—ацетонитрил, ацетон или этанол. Установлено влияние концентрации высаливателя (сульфата аммония и хлорида натрия) на pH и э. д. с. растворов. Изучены условия экстракции в ТЭС некоторых органических веществ.

Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылки 5.

Одним из перспективных направлений в аналитической химии является трехфазная экстракция [1]. В трехфазной экстракционной системе (ТЭС), в отличие от классической двухфазной, находятся в равновесии одна водная и две органические фазы. ТЭС образуются при смешивании водных растворов солей минеральных кислот, полярных органических растворителей (например, ацетона, ацетонитрила, этанола, диоксана или изопропанола) и алкана с числом углеродных атомов от 6 до 12 [2].

Настоящая работа посвящена изучению закономерностей образования трехфазных экстракционных систем: водный раствор сульфата аммония—ацетон (ацетонитрил или этанол)—гексан.

Экспериментальная часть

Реагенты и растворы. Применялись $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ («х. ч.»), NaCl («х. ч.»). Гексан, ацетон, ацетонитрил и этанол подвергались дополнительной очистке по методике [3]. Все исследования проводились при комнатной температуре.

Методика эксперимента. В делительную воронку емкостью 50 мл вводили 10 мл 2,34; 2,10 или 1,87 М водного раствора сульфата аммония, 5 мл гексана и возрастающие количества ацетона (от 0 до 10 мл). Концентрацию сульфат-ионов определяли по методике [4] в водной и ацетоновой фазах (из водной фазы бралась аликвотная часть 1 мл; ацетоновая фаза анализировалась вся).

Для изучения влияния полярного органического растворителя на образование трехфазной системы в делительную воронку емкостью 50 мл помещали 3,0—24,0 мл 1,87 М водного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 3,0—24,0 мл ацетона (ацетонитрила или этанола), 3,0—24,0 мл гексана так, чтобы суммарный объем составлял 30 мл. После перемешивания содержимого воронки в течение 5 мин и установления четкой границы раздела фаз (3 мин) фазы разделяли и измеряли их объемы мерным цилиндром с ценой деления 0,1 мл.

Результаты и их обсуждение

При изучении условий образования ТЭС оказалось, что существенный вклад в процесс трехфазного расслоения вносит эффект высаливания. Ацетон или этанол, неограниченно смешивающиеся с водой в нормальных условиях, высаливаются из нее хлоридами или сульфатами щелочных металлов. Образовавшаяся органическая фаза представляет собой смесь полярного органического растворителя, воды и небольшого количества соли. Если к такой двухфазной системе прилить алкан (гексан, гептан и т. п.), то образуется трехфазная жидкая система. Для того, чтобы в равновесии находились три несмешивающиеся жидкие

фазы, необходимо, чтобы концентрация электролита-высаливателя достигла определенного уровня. Полученные нами экспериментальные данные позволяют расположить известные соли в определенной последовательности по степени их влияния на процесс трехфазного расслоения. Так, наиболее сильное влияние на данный процесс оказывают сульфат и хлорид натрия, менее всего влияют нитраты калия и аммония [5].

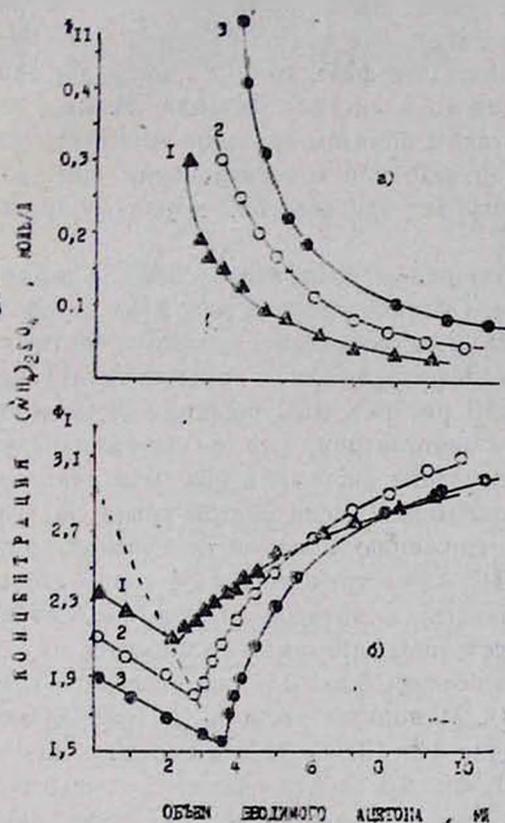


Рис. 1. Зависимость концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в органической (а) и водной (б) фазах от количества прибавляемого ацетона. Исходные концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 2,34 (1), 2,10 (2), 1,87 (3) моля/л. Исходные объемы: водного раствора — 10 мл, гексана — 5 мл. Время контактирования фаз 5 мин.

С целью количественного описания процесса трехфазного расслоения было изучено распределение электролита-высаливателя (сульфата аммония) между водной и ацетоновой фазами. Результаты исследований представлены на рис. 1, который иллюстрирует зависимость концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в водной и средней фазах от количества вводимого в систему ацетона. Исходные объемы водного раствора были равны 10 мл, гексана — 5 мл.

Из рисунка следует, что вторая органическая фаза (средняя) появляется в том случае, когда концентрация электролита в водном растворе (при заданной исходной его концентрации) достигает определенного уровня (точка перегиба на рис. 1 б). С этого момента кон-

центрация высаливателя в водной фазе с увеличением количества вводимого ацетона начинает расти, а это, в свою очередь, приводит к уменьшению растворимости ацетона в водном растворе и его высаливанию. В момент образования средней фазы концентрация сульфата аммония в ней максимальна. С ростом объема фазы II она падает и независимо от исходной концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ устремляется к определенному значению. В данном случае это значение оказалось равным 0,05 моль/л. Увеличение объема вводимого ацетона приводит также к тому, что концентрация сульфата аммония в водной фазе стремится к значению 3,1 моль/л.

При рассмотрении рис. 1 б видна одна особенность. Если соединить отрезком точки перегиба на кривых 1, 2 и 3, соответствующие началу трехфазного расслоения, а затем продолжить этот отрезок до пересечения с осью ординат, то в результате можно получить значение концентрации сульфата аммония в водной фазе, которого достигает она при увеличении количества вводимого в систему ацетона. Можно условно считать, что определенное таким образом значение концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ является максимальной исходной концентрацией, при которой трехфазное расслоение наступает при введении в систему минимального количества ацетона.

По разному относятся к образованию трехфазной системы полярные органические растворители, что иллюстрируется рис. 2, на котором представлены треугольные диаграммы состояния трехкомпонентных систем: 1,87 М водный раствор сульфата аммония—ацетонитрил (ацетон или этанол)—гексан. Из этого рисунка следует, что лучше всего для получения ТЭС использовать ацетонитрил, т. к. он не высаливает сульфат аммония и образует трехфазные системы в широком диапазоне соотношений всех трех компонентов. Замена ацетонитрила на этанол приводит к существенному снижению области трехфазного расслоения (четыреугольник ABCD). Часть треугольника с горизонтальной штриховкой показывает область, в которой этанол высаливает сульфат аммония. Точка К на всех трех диаграммах указывает на условия получения трех, равных по объему, фаз. Для систем с ацетонитрилом исходное соотношение 1,87 М водный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ —полярный растворитель—гексан равно 9,3 : 10,9 : 9,8. Для систем с ацетоном это соотношение равно 14,0 : 8,0 : 8,0, а для систем с этанолом—13,6 : 7,2 : 9,2. Следует отметить, что, если в системе не происходит высаливания электролита, точку К можно получить в результате пересечения медиан треугольника. В системах с высаливанием точка К определяется только экспериментально.

Трехфазная экстракционная система предполагает наличие высокого солевого фона. Логично было бы предположить, что определяемые на рН-метре в среде 2—3 мол. растворов солей значения рН несколько отличаются от значений рН, которые имеют растворы в отсутствие соли. С этой целью мы исследовали влияние концентраций хлорида натрия и сульфата аммония на те величины, которые контролируются универсальным иономером ЭВ—74 (рН и экв. д. с. раствора). Методика эксперимента была следующей. Точную навеску тетраэксалата калия

($\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), смеси однозамещенного фосфорнокислого калия и двузамещенного фосфорнокислого натрия ($\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$), кислого виннокислого калия ($\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{K}$) или тетрабората натрия ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) растворяли в небольшом количестве дистиллированной воды, переносили в мерную колбу емкостью 50 мл и доводили дистиллированной водой до метки. Параллельно ставились две другие серии опытов. Во второй серии опытов точно такая же навеска кислой соли калия или натрия доводилась до метки (50 мл) раствором сульфата аммония с возрастающей концентрацией последнего. Третья серия опытов отличалась от второй тем, что вместо сульфата аммония брался хлорид натрия. Затем в каждом растворе определяли pH на универсальном иономере ЭВ-74 э. д. с. водных растворов контролировали платиновым электродом.

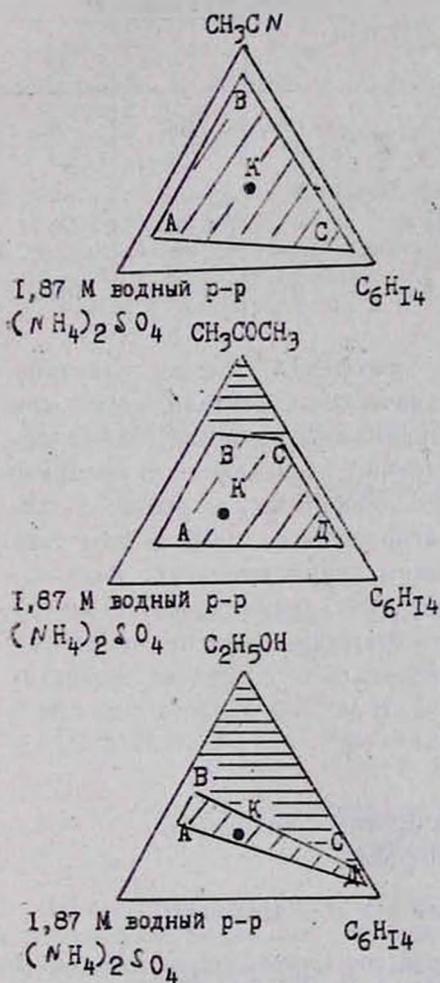


Рис. 2. Треугольные диаграммы состояния трехкомпонентных систем: 1,87 M водный раствор сульфата аммония — полярный органический растворитель (ацетонитрил, ацетон или этанол) — гексан. Время контактирования фаз 5 мин.

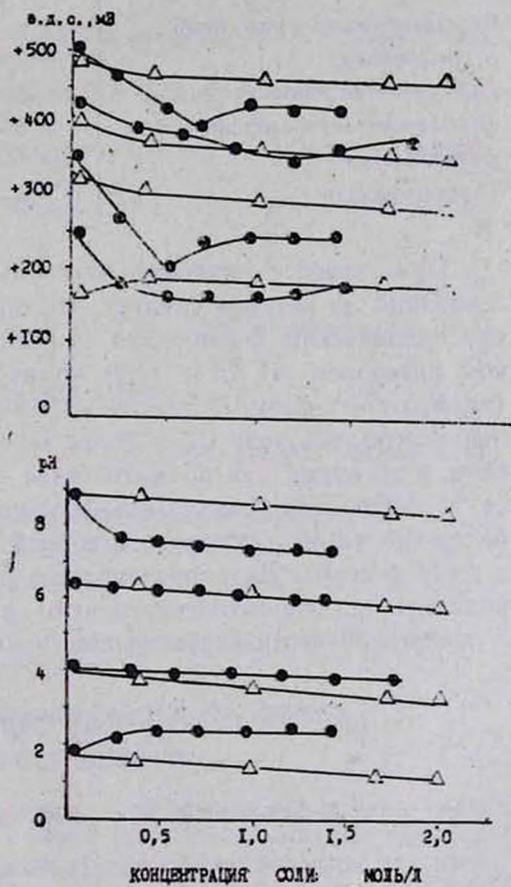


Рис. 3. Зависимость pH и э. д. с. водных растворов от концентрации в них сульфата аммония (●) и хлорида натрия (Δ).

На рис. 3 представлена зависимость рН и э. д. с. водных растворов от концентрации соли в водной фазе. Из этого рисунка следует, что сульфат аммония оказывает определенное буферное действие на систему. Наиболее сильно проявляется это действие в интервале концентраций сульфата аммония 0—0,3 моль/л. Дальнейший рост концентрации сульфата аммония приводит к незначительному понижению рН (в щелочной, нейтральной и слабокислой областях) или к незначительному росту рН (в сильнокислой области). В случае применения хлорида натрия в качестве высаливателя во всем интервале рН рост концентрации NaCl приводит к понижению рН.

Таблица

Условия экстракции органических веществ в трехфазной системе:
1.87 М водный раствор сульфата аммония — ацетон — гексан

Название вещества	рН _{эк}	Содержание: вещества %		
		Ф _I	Ф _{II}	Ф _{III}
Кристаллический фиолетовый	2,0—12,0	0	100	0
м-Нитроанилин	2,5—14,0	0	71	29
2,4,6-Тринитрофенол	3,3—7,9	6	94	0
4-(2-Пиридилазо)-резорцин (ПАР)	3,3—14,0	0	100	0
Формальдегид	4,5—9,1	81	16	"
Гексадециламин	8,6—14,0	0	0	100

Практическое значение изучаемых трехфазных систем показано в таблице, из которой следует, что органические красители, такие, как кристаллический фиолетовый, 4-[(2-пиридилазо)-резорцин], в широком интервале рН (3,3—14,0) количественно извлекаются в среднюю (ацетоновую) фазу. В щелочной области алифатические амины с длинной углеродной цепью C₁₆ и более экстрагируются на 100% в фазу гексана, в то время как ароматические амины преимущественно находятся в ацетоновой фазе. Сильнополярные соединения (формальдегид) более чем на 80% остаются в водной фазе и лишь частично переходят в фазу ацетона. Нитропроизводные фенолов практически не экстрагируются в неполярную (гексановую) фазу. В кислой области они преимущественно экстрагируются ацетоном.

ԵՌԱՅԱԶ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ԳՈՑԱՅՄԱՆ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Վ. Ա. ՅՐԱՆԿՈՎՍԿԻ, Մ. Ս. ԲՈՒԴԱՐԵՆԿՈ և Է. Տ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված են ամոնիումի սուլֆատի ջրային լուծույթ, հեքսան և բենզոացած օրգանական լուծույթ պարունակող եռաֆազ էքստրակցիոն համակարգերի ստացման պայմանները: Հաստատված է աղարկիչի խտնության ազդեցությունը լուծույթների рН-ի և էլեկտրաշարժող ուժի վրա: Ուսումնասիրված են բոլոր օրգանական նյութերի էքստրակցիայի պայմանները եռաֆազ էքստրակցիոն համակարգերում:

THE REGULARITIES OF THREE-PHASE EXTRACTION SYSTEMS FORMATION

V. A. FRANKOVSKIY, M. S. BONDARENKO and E. T. HOVHANESSIAN

The condition of separation into layers in the three-phase system comprising aqueous solution of ammonium sulfate, acetonitrile (acetone or water), hexane have been studied. The triangle diagrams of the systems' states have been obtained. The plots of pH and emf of aqueous solutions against concentrations of ammonium sulfate (sodium chloride) have been constructed. The correlation equation linking the genuine value of pH (pH_1) and the value of pH determined by pH-metre device (pH_2) has been proposed. The extraction conditions of some organic compounds have been studied.

ЛИТЕРАТУРА

1. Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М. — Концентрирование микроэлементов. М., Химия, 1982, с. 37.
2. Авт. свид. 1158890, СССР/Пятницкий И. В., Франковский В. А. — Бюлл. изобр. 1985, № 20.
3. Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. — Органические растворители. М., ИЛ, 1958, с. 518.
4. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши/Под ред. Семенова А. Д. Л., Гидрометеонздат, 1977, с. 121.
5. Пятницкий И. В., Франковский В. А., Бондаренко М. С. — Укр. хим. ж., 1986, т. 52, № 2, с. 171.

Армянский химический журнал, т. 42, № 1, стр. 29—36 (1989 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.955.1+547.313.4.113

О СОСТАВЕ ПРОДУКТОВ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ 1,4-ДИХЛОР-2-БУТЕНА КИСЛОРОДОМ

Г. С. ГРИГОРЯН, А. И. ТАМОЕВА, В. С. ТОВМАСЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН
и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 15 VII 1987

Изучен состав основных продуктов окисления 1,4-дихлор-2-бутена кислородом в жидкой фазе. Встречными синтезами и физико-химическими методами установлены конечные и ряд промежуточных продуктов реакции. Состав продуктов окисления 1,4-дихлор-2-бутена кислородом указывает на протекание реакции по радикально-цепному разветвленному механизму.

Рис. 2, библиограф. ссылки 13.

Ранее было установлено, что при катализируемой нафтенатом меди изомеризации 1,4-дихлор-2-бутена (1,4-ДХБ) в 3,4-дихлор-1-бутен