under hydrothermal conditions at $CaO : SiO_2 = (0,1 + 3) : 1$ ratio has been studied.

The influence of temperature duration of the experiment, dispersity of the starting zeolite, as well as molar ratio of CaO/SiO_2 on the process has been studied.

It has been established that under those conditions the fine dispersed calcium hydrosilicate with the size of particles 3—10 m, volume weight 0,1—0,22 g/cm^3, characteristic surface $S = 80—44$ m^2/g and water sorbtion 77—84,5% is formed.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кирьянов Н. А.* — Сорбция ионных и молекулярных продуктов метаболизма из биологических жидкостей силикатными сорбентами. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, М., МХТИ им. Менделеева, 1983, с. 65.
2. [Обзор фирмы „Клайн" по наполнителям] — Amer. Paint of Coat. J., 1977, v. 62 № 7, p. 12.
3. *Forger Gary* — Plast World, 1980, v. 38, № 8, p. 61.
4. *Kahol V.* — Chem. Age of India, 1975, v. 26. № 4, p. 285.
5. *Волластонит* — Под ред. В. П. Петрова, М., Наука, 1982.
6. *Григорян Г. О., Григорян О. В., Мурадян А. Б.* — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 7, с. 597.
7. *Гогишвили В. Г., Хундадзе А. Г., Амирханова Н. Г.* — Клиноптилолит. Труды симпозиума по вопросам исследования и применения клиноптилолита, Тбилиси, 2—4 ноября, 1975, с. 75.
8. Заявка Японии № 53—106400, 15J1 (COI в 33/24) 1978/Вада Такзакн, Адзума Томисабуро—РЖХ, 1979, 17М222П.
9. *Бутт Ю. М., Тимашев В. В.* — Практикум по технологии вяжущих материалов. М., Высшая школа, 1973, с. 82.
10. *Киселев А. В., Яшин Я. И.* — Газо-адсорбционная хроматография. М., Наука, 1967, с. 40.
11. *Оглоблина И. П., Макеев В. Я. Сакадынский К. И., Бараник И. Д.* — Сб. Адсорбенты, их получение, свойства и применение. М., Наука, 1978, с. 159.

Армянский химический журнал, т. 42, № 2, стр. 87—92 (1989 г.)

УДК 542.61

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФЕНОЛОВ И НАФТОЛОВ В ТРЕХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ ВОДНЫЙ РАСТВОР $(NH_4)_2SO_4$—АЦЕТОН—ГЕКСАН

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

Киевский государственный университет им. Т. Г. Шевченко
Пятигорский фармацевтический институт

Поступило 12 IV 1988

Установлено влияние величины pH водного раствора электролита на химический состав равновесных фаз трехфазной экстракционной системы (ТЭС) 2,4 М водный раствор $(NH_4)_2SO_4$—ацетон—гексан. Изучено распределение органических веществ—1-нафтола, 2-нафтола, фенола, резорцина, пирогаллола, 8-оксихинолина и 2,5-динитрофенола—между тремя жидкими фазами.

Произведена количественная оценка процессов экстракции органических соединений в трехфазной системе посредством коэффициентов распределения D_I, D_{II}, D_{III} и D_A.

Рис. 1, табл. 2, библ. ссылок 6.

Данная работа является продолжением начатых ранее исследований [1, 2] в области трехфазной жидкостной экстракции органическими растворителями.

Экспериментальная часть

Реагенты и растворы. Ацетон и гексан очищали по методике [3]. В работе использовались $(NH_4)_2SO_4$ («х. ч.»), NaOH (х. ч.»), H_2SO_4 («х. ч.»). Все исследования проводились при температуре 20±2.

Методика эксперимента. При изучении влияния pH на химический состав равновесных фаз в делительную воронку емкостью 50 *мл* вводили 12 *мл* 2,0 М водного раствора $(NH_4)_2SO_4$, 0,1—2,0 *мл* раствора серной кислоты (1 : 3) или 10 М раствора едкого натра для создания необходимого значения pH, дист. воду до объема 14 *мл*, 8,5 *мл* ацетона и 7,5 *мл* гексана. Содержимое воронки перемешивали 5 мин. После расслоения и стабилизации (5 *мин*) фазы разделяли и измеряли их объемы мерным цилиндром с ценой деления 0,1 *мл*. Эксперимент состоял из двух параллельных серий. В одной из них определяли содержание воды в фазах II и III, титруя воду по методу Фишера [4], а во второй серии опытов, проводившихся в аналогичных условиях,—содержание в этих фазах гексана, используя методику, описанную в работе [5]. Количество ацетона в каждой фазе ТЭС определяли по разности.

При изучении распределения органических веществ в трехфазной системе в делительную воронку емкостью 50 *мл* вводили 12 *мл* 2,0 М водного раствора сульфата аммония, 1 *мл* водного раствора определенного органического вещества, 0,1—1,0 *мл* раствора серной кислоты (1 : 3) или 10 М раствора едкого натра для создания необходимого значения pH, дист. воду до объема 14 *мл*, 8,5 *мл* ацетона и 7,5 *мл* гексана. Содержимое воронки перемешивали 5 *мин*. После расслоения (5 *мин*) фазы разделяли. В водном растворе определяли pH (иономер ЭВ—74).

Содержание органических веществ (фенолов, нафтолов, 8-оксихинолина) после распределения в ТЭС определяли фотометрическим методом с 4-аминоантипирином [6] на приборе СФ—26; анализировались водная и ацетоновая фазы. Содержание вещества в фазе гексана находили по разности.

Результаты и их обсуждение

Представленная на рисунке диаграмма отражает зависимость химического состава фаз ТЭС: 2,4 М водный раствор сульфата аммония—ацетон—гексан от кислотности водного раствора. Из этого рисунка следует, что в сильнокислой области, т. е. при pH 1,8 и ниже, трехфазного расслоения не происходит. В этих условиях в равновесии находятся две фазы. В интервале pH 2,5—7,5 ТЭС заметных изменений не претерпе-

вает: практически не меняются ни объемы равновесных фаз, ни их химический состав. Дальнейшее увеличение pH приводит к уменьшению объема водной фазы и росту объема средней фазы. При этом в средней фазе уменьшается относительное содержание ацетона и увеличивается процентное содержание воды. Что же касается водной фазы, то уменьшение ее объема приводит к росту концентрации $(NH_4)_2SO_4$ в ней. При pH 9,0 концентрация $(NH_4)_2SO_4$ в водном растворе достигает своего критического значения и, если повышать pH и дальше, происходит высаливание сульфата аммония из пересыщенного водного раствора.

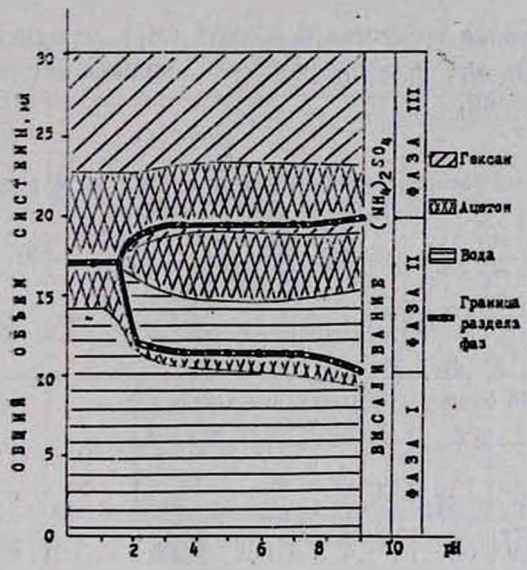

Рис. Зависимость химического состава равновесных фаз ТЭС: 2,4 М водный раствор $(NH_4)_2SO_4$ — ацетон — гексан от pH водного раствора. Исходные объемы, *мл*: H_2O — 14; $(CH_3)_2CO$ — 8,5; C_6H_{14} — 7,5. Время контактирования фаз 5 *мин*.

Химический состав равновесных фаз необходимо знать для объяснения и, что несомненно более важно, прогнозирования распределения органических веществ в ТЭС.

Важной характеристикой, количественно описывающей экстракцию органических веществ, является коэффициент распределения (D). В классической двухфазной системе коэффициент распределения представляет собой отношение количества вещества, перешедшего в органическую фазу (m_0) к количеству вещества, оставшемуся в водной фазе ($m_в$):

$$D = \frac{m_0}{m_в} \cdot \frac{v_в}{v_0}, \qquad (1)$$

где $v_в$ и v_0 — соответственно объемы водной и органической фаз.

По аналогии с двухфазной системой мы предлагаем вычислять следующие коэффициенты распределения в трехфазной системе:

$$D_{I} = \frac{m_{II}}{m_{I}} \cdot \frac{v_{I}}{v_{II}}, \quad (2)$$

$$D_{II} = \frac{m_{III}}{m_{I}} \cdot \frac{v_{III}}{v_{I}}, \quad (3)$$

$$D_{III} = \frac{m_{III}}{m_{II}} \cdot \frac{v_{II}}{v_{III}}, \quad (4)$$

$$D_{n} = \frac{(m_{II} + m_{III})}{m_{I}} \cdot \frac{v_{I}}{(v_{II} + v_{III})}, \quad (5)$$

где m — содержание вещества в водной (m_I), средней (m_{II}) и верхней фазах (m_{III}); v_I, v_{II}, v_{III} — объемы водной, средней и верхней фаз, соответственно.

Таблица 1

Коэффициенты распределения 1-нафтола в ТЭС: 2,4 М водный раствор $(NH_4)_2SO_4$—ацетон –гексан.

$$D_{I} = \frac{m_{II}}{m_{I}} \cdot \frac{v_{I}}{v_{II}}, \quad D_{II} = \frac{m_{II}}{m_{I}} \cdot \frac{v_{I}}{v_{III}}, \quad D_{III} = \frac{m_{III}}{m_{II}} \cdot \frac{v_{II}}{v_{III}},$$

$$D_{n} = \frac{(m_{II} + m_{III})}{m_{I}} \cdot \frac{v_{I}}{(v_{II} + v_{III})}. \quad pH_{эк}\ 4{,}10—9{,}32$$

$pH_{эк}$	Равновесный объем, *мл*			Содержание 1-нафтола, *мг*			D_I	D_{II}	D_{III}	D_n
	v_I	v_{II}	v_{III}	$m_I \cdot 10^2$	m_{II}	m_{III}				
4,27	10,0	9,9	10,1	1,5	1,160	1,325	78,1	87,5	1,12	82,8
4,55	10,1	9,6	10,3	1,7	1,115	1,369	69,0	79,0	1,14	74,2
6,72	10,2	9,7	10,1	1,6	1,198	1,286	78,7	81,2	1,03	80,0
7,51	10,3	9,6	10,1	1,4	1,112	1,374	84,8	86,8	1,02	92,2
9,32	9,3	10,6	10,2	1,5	1,179	1,306	68,9	79,0	1,15	73,2
4,10	22,0	8,7	9,3	4,0	0,722	1,738	46,7	101,8	2,18	44,6
4,55	22,0	8,6	9,4	3,5	0,734	1,731	53,7	115,8	2,16	51,2
5,41	22,1	8,4	9,5	3,5	0,748	1,717	56,2	114,1	2,03	51,7
6,25	22,0	8,5	9,5	3,2	0,756	1,711	61,2	123,8	2,02	56,1
4,25	45,2	7,3	7,0	14,3	0,602	1,755	26,1	79,3	3,04	52,1
4,59	46,0	7,3	9,6	17,0	0,510	1,820	19,0	51,3	2,70	37,4
6,48	46,3	5,9	9,6	14,2	0,548	1,810	30,1	60,4	2,01	48,9
7,48	45,5	8,0	9,5	14,3	0,773	1,588	30,7	53,2	1,73	42,0
8,16	44,6	8,6	9,5	13,0	0,633	1,737	25,3	62,7	2,48	44,9

Нами рассчитаны коэффициенты распределения 1-нафтола в трехфазной системе с примерно равными объемами равновесных фаз и в случае превышения объема водной фазы над объемами органических фаз. Эти данные представлены в табл. 1, из которой видно, что коэффициенты распределения органических веществ в ТЭС зависят от соотношения объемов равновесных фаз, что хорошо коррелирует с тради-

ционными двухфазными системами. Это нетрудно объяснить, приняв во внимание тот факт, что химический состав фаз при изменении соотношения их объемов также меняется. Например, с ростом соотношения $V_I : V_{II}$ коэффициент распределения 1-нафтола (D_I) уменьшается. Причиной этому является увеличение растворимости ацетона в водном растворе с увеличением его объема. Аналогичные изменения наблюдаются и с коэффициентом гидрофобности 1-нафтола (D_h). Рост объема водной фазы по сравнению с объемом верхней (гексановой) приводит вначале к увеличению коэффициента D_{II}, а затем к его уменьшению, т. е. D_{II} проходит через максимум.

Таблица 2

Коэффициенты распределения фенолов и нафтолов в ТЭС: 2,4 М водный раствор $(NH_4)_2SO_4$ – ацетон—гексан. $pH_{эк}$ 4,50 ± 0,10

Название вещества	Соотношение объемов фаз	Коэффициенты распределения			
		D_I	D_{II}	D_{III}	D_n
Фенол	10,1 : 9,8 : 10,1	33,3	23,2	0,70	28,3
Резорцин	10,1 : 9,8 : 10,1	54,0	2,2	0,04	27,7
Пирогаллол	10,1 : 9,7 : 10,2	7,9	—	—	7,9
2,5-Динитрофенол	10,2 : 9,6 : 10,2	16,3	—	—	16,3
1-Нафтол	10,2 : 9,7 : 10,1	69,0	79,0	1,14	77,2
2-Нафтол	10,2 : 9,6 : 10,2	63,8	53,1	0,83	77,5
8-Оксихинолин	10,5 : 9,1 : 10,4	9,0	3,8	0,42	6,2

В табл. 2 представлены коэффициенты распределения некоторых фенолов и нафтолов при условии, что объемы фаз ТЭС примерно равны. Прочерки в таблице означают, что пирогаллол и 2,5-динитрофенол практически не экстрагируются в среднюю и верхнюю фазы ТЭС. Фенол и резорцин, имея примерно равные коэффициенты гидрофобности (D_h), в то же время отличаются по своему экстракционному поведению. Резорцин лишь незначительно экстрагируется в фазу III, практически полностью переходит в среднюю фазу. Фенол примерно поровну распределяется между средней и верхней фазами; 1-нафтол более полно извлекается из водного раствора органическими растворителями, чем 2-нафтол, на что указывают все коэффициенты распределения. Но в отличие от 2-нафтола он лучше переходит в фазу III, чем в фазу II (соответствующие коэффициенты D_{III} у 1-нафтола—1,14, а у 2-нафтола—0,83).

ՈՐՈՇ ՖԵՆՈԼՆԵՐԻ ԵՎ ՆԱՖԹՈԼՆԵՐԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ ՎԱՐՔԸ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹ $(NH_4)_2SO_4$–ԱՑԵՏՈՆ–ՀԵՔՍԱՆ ԵՌԱՖԱԶ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ

Վ. Ա. ՖՐԱՆԿՈՎՍԿԻ, Մ. Ս. ԲՈՆԴԱՐԵՆԿՈ և Է. Տ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Հաստատված է էլեկտրոլիտի ջրային լուծույթի pH-ի մեծության ազդեցությունը 2,4 Մ $(NH_4)_2SO_4$ ջրային լուծույթ-ացետոն-հեքսան եռաֆազ էքստրակցիոն համակարգի հավասարակշիռ ֆազի քիմիական բաղադրության վրա։

Ուսումնասիրված է օրգանական նյութերի (1-նաֆթոլ, 2-նաֆթոլ, ֆենոլ, ռեզորցին, պիրոգալոլ, 8-օքսիքինոլին, 2,5-դինիտրոֆենոլ) բաշխումը երեք հեղուկ ֆազերի միջև։ Կատարված է եռաֆազ համակարգում օրգանական միացությունների էքստրակցիայի պրոցեսների քանակական գնահատումը բաշխման գործակիցների միջոցով։

EXTRACTIVE PROPERTIES OF SOME PHENOLS AND NAPHTHOLS IN THREE-PHASE SYSTEM AQUEOUS SOLUTION OF $(NH_4)_2SO_4$—ACETONE-HEXANE

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

The influence of pH of aqueous solution of electrolyte on chemical composition of being in equilibrium phase of three-phase extractive system; 2,4 M aqueous solution of $(NH_4)_2SO_4$—aceton-hexane has been established.

The distribution of organic compounds: 1-naphthol, 2-naphthol, resorcinol, pyrogallol, 8-hydroxyquinoline, 2,5-dinitro-phenol between three liquid phases has been studied.

The quantitative estimation of the extraction process of organic compounds in the three-phase system by means of distribution coefficients. D_I, D_{II}, D_{III}, and D_h has been carried out.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Франковский В. А., Пятницкий И. В., Алейнова А. П., Бондаренко М. С.* — Укр. хим. ж., 1987, т. 53, № 8, с. 851.
2. *Франковский В. А., Пятницкий И. В., Бондаренко М. С.* — ЖАХ, 1988, т. 43, № 3, с. 511.
3. *Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* — Органические растворители. М., ИЛ, 1958, 518 с.
4. *Губен-Вейль* — Методы органической химии. Методы анализа. Изд. 2-е. М., Химия, 1967, т. 2. с. 956.
5. *Губен-Вейль*—Методы органической химии. М., Госхимиздат, 1963, т. 2, с. 1032.
6. *Ершов Б. П., Борисов Ф. Б.* — Пластмассы, 1980, № 6, с. 66.

Армянский химический журнал, т. 42, № 2, стр. 92—99 (1989 г.)

УДК 546.18+546.19+543.432

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РОДАМИНА 6Ж С МОЛИБДЕНОВЫМИ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТАМИ ФОСФОРА(V) и МЫШЬЯКА(V)

Ф. В. МИРЗОЯН и Н. П. САРКИСЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 IV 1987

Определены границы зон устойчивости и избирательного образования соединений родамина 6Ж (РЖ) с молибдофосфорной (МФК) и молибдомышьяковой (ММК) гетерополикислотами (ГПК). Установлены составы и химико-аналитические