

ТРЕХФАЗНЫЕ ЖИДКИЕ СИСТЕМЫ ТИПА ВОДНЫЙ РАСТВОР СУЛЬФАТА АММОНИЯ—АЦЕТОН—ГЕКСАН. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ФАЗ

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

Киевский государственный университет им. Т. Г. Шевченко
Фармацевтический институт, Пятигорск

Поступило 23 II 1988

Установлены условия образования жидких трехфазных систем: водный раствор сульфата аммония—ацетон—гексан, когда объем водного раствора соли превышает исходные объемы органических растворителей и образующихся органических фаз. Выявлена зависимость химического состава равновесных фаз от концентрации электролита-высаливателя и от соотношения объемов воды и органических растворителей.

Рис. 3, табл. 1, библиографических ссылок 8.

Полученные нами трехфазные экстракционные системы (ТЭС) типа водный раствор электролита—полярный и неполярный органические растворители [1] можно применить для разделения триад металлов [2], трех органических веществ [3] и раздельного концентрирования элементов [4]. Вместе с тем, для выяснения механизма трехфазной экстракции, концентрирования и условий, оказывающих на них влияние, необходимо было изучить химический состав каждой из фаз ТЭС, когда объем водного раствора соли превышает исходные объемы органических растворителей и образующихся фаз. В работе [5] приведен химический состав фаз в условиях равенства их объемов. Между тем, несомненный интерес представляют не полученные данные о химическом составе в каких-то строго фиксированных условиях, а воздействие на него конкретного компонента, входящего в состав ТЭС, таких как концентрация электролита-высаливателя, соотношения объемов органических и водной фаз. Это и явилось предметом исследования данной работы.

Методика эксперимента

Методика эксперимента при изучении ТЭС, предназначенных для концентрирования, была следующей. В делительную воронку емкостью 500 мл (100 мл) вводили от 20 до 150 мл 2,34 М водного раствора сульфата аммония, 10 мл гексана и от 4 до 23 мл ацетона. Содержимое воронки перемешивали 5 мин. После расслоения (3 мин) фазы разделяли. Органические фазы переносили в мерные цилиндры с ценой деления 0,1 мл и измеряли их объемы.

При изучении влияния концентрации сульфата аммония на химический состав равновесных фаз поступали следующим образом. В делительную воронку емкостью 50 мл вводили 20 мл водного раствора

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с возрастающей концентрацией последнего (от 0,2 до 2,34 М), 10 мл ацетона и 5 мл гексана. Содержимое воронки перемешивали 5 мин. После расслоения фазы разделяли и измеряли их объемы мерным цилиндром с ценой деления 0,1 мл. Эксперимент состоял из двух серий. В одной из них определяли содержание воды в фазах II и III, титруя воду по методу Фишера [6], в другой серии опытов (проводившихся в аналогичных условиях) — содержание в этих фазах гексана, используя методику, описанную в работе [7]. Количество ацетона в каждой фазе ТЭС определяли по разности. Концентрацию сульфат-ионов определяли по методике, описанной в работе [8], в водной и ацетоновой фазах (из водной фазы бралась аликвотная часть 1 мл; ацетоновая фаза анализировалась вся).

Все исследования проводились при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение

Представленные на рис. 1 диаграммы показывают зависимость объемов равновесных гексановой и ацетоновой фаз от исходного объема ацетона. Во всех трех случаях исходный объем гексана оставался неизменным (10 мл), равно как и концентрация высаливателя

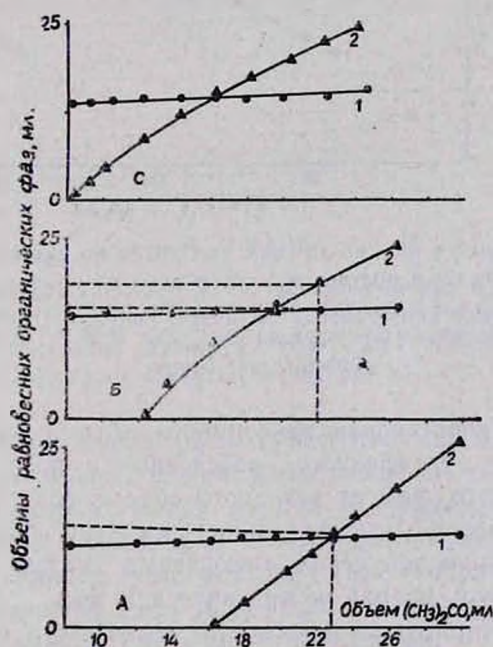


Рис. 1. Изменение объемов верхней (1) и средней (2) органических фаз в ТЭС в зависимости от количества вводимого ацетона при постоянных объемах гексана и воды. Исходные объемы: C_6H_{14} — 10 мл; H_2O — 150 мл (А), 100 мл (Б), 50 мл (С). $C_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 2,34$ М.

(сульфата аммония) — 2,34 М. Из данного рисунка видно, что по мере увеличения количества вводимого в систему ацетона происходит насыщение ацетоном водной фазы. По достижении критического значения концентрации растворенного в воде ацетона происходит обра-

зование средней фазы. Точка пересечения кривых на диаграммах соответствует условиям получения ТЭС, у которых объемы органических фаз равны. Например, если взять 150 мл 2,34 М водного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и 10 мл гексана (рис. 1 А), то для получения ТЭС с равными органическими фазами необходимо ввести в систему 23 мл ацетона. В образовавшейся трехфазной системе объемы верхней и средней фаз будут равными по 13 мл каждая. Полученные ТЭС перспективны для раздельного концентрирования, причем степень концентрирования веществ должна зависеть как от их природы, так и от объемов фаз. Поэтому представляет интерес и получение ТЭС с различными соотношениями объемов равновесных фаз. Так, если смешать 100 мл 2,34 М водного раствора сульфата аммония, 10 мл гексана и 22 мл ацетона, получим трехфазную систему, у которой объем верхней фазы будет равен 15 мл, а объем средней фазы—20 мл.

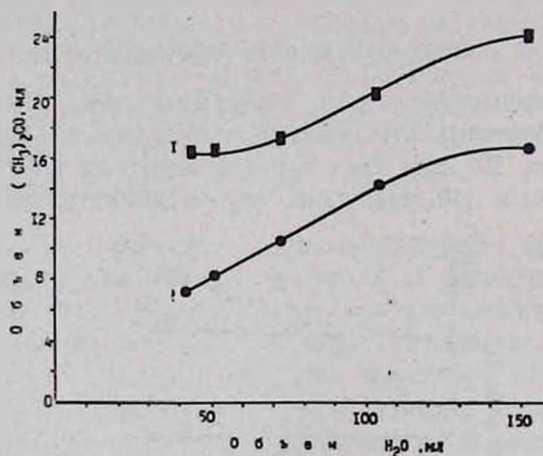


Рис. 2. Зависимость объема ацетона, необходимого для начала трехфазного расслоения (2) и получения двух равных по объему органических фаз (1), от исходного объема водного раствора. Исходный объем гексана 10 мл. Исходная концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 2,34 М. Время контактирования фаз 5 мин.

На рис. 2 представлена зависимость объема ацетона, необходимого для начала трехфазного расслоения и получения равных по объему органических фаз, от исходного объема водного раствора электролита-высаливается. Представленные на этом рисунке диаграммы определяют условия получения трехфазных систем в широком диапазоне соотношений водной и органических фаз.

Рис. 3 иллюстрирует зависимость химического состава водной и органических фаз ТЭС от концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в водном растворе. Общий объем системы составляет 35 мл, из них 20 мл водного раствора соли, 10 мл ацетона и 5 мл гексана. Единственным изменяющимся параметром является концентрация соли в воде. Из рис. 3 следует, что при концентрации сульфата аммония в воде 0,98 М и менее и соотношении исходных объемов растворителей водный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: ацетон : гексан, равном 4 : 2 : 1, получить ТЭС не-

возможно, т. к. в равновесии будет существовать только двухфазная система; причем органическая фаза на 78% состоит из гексана и на 22% из ацетона. Остальная часть ацетона растворяется в воде. При увеличении концентрации сульфата аммония с 0,98 до 1,06 М происходят образование и скачкообразный рост средней фазы. Соответственно скачкообразно уменьшается объем водной фазы. Уменьшение объема водной фазы сопровождается относительным увеличением концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в ней. Так, если в начале трехфазного расщепления при исходной концентрации сульфата аммония 0,98 М его равновесная концентрация в водной фазе ТЭС составляла 0,60 М, то

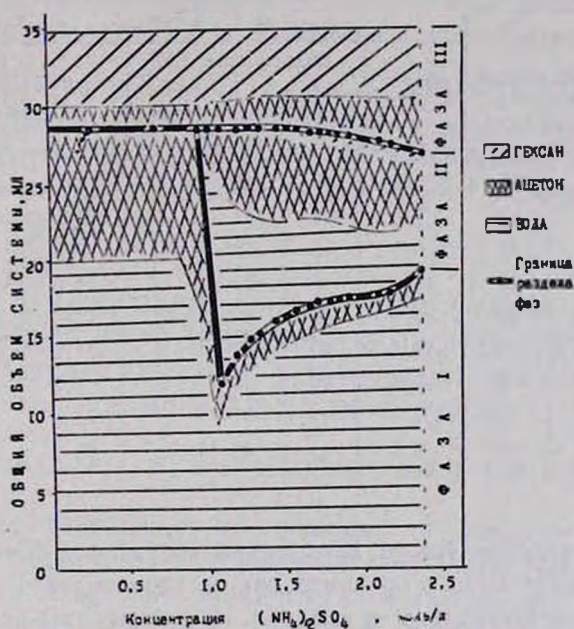


Рис. 3. Зависимость химического состава равновесных фаз ТЭС водный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — ацетон — гексан от концентрации сульфата аммония в водной фазе. Исходные объемы, мл: H_2O — 20; $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ — 10; C_6H_{14} — 5. Время контактирования фаз 5 мин.

увеличение исходной концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ до 1,06 М и одновременное уменьшение объема водной фазы влечет за собой рост концентрации сульфата аммония в ней до 1,40 М. Процесс увеличения концентрации сульфата аммония в водной фазе приводит к снижению растворимости в данной фазе ацетона. Таким образом, ацетон, вода и небольшое количество соли (0,04—0,28 М), вследствие невозможности растворения данной смеси ни в гексановой, ни в водной фазах, образуют самостоятельную среднюю фазу. Максимальная концентрация соли в средней фазе наблюдается в момент образования данной фазы. Дальнейший рост концентрации сульфата аммония в водной фазе еще более уменьшает растворимость ацетона в воде. Ацетон «вытесняется» из воды; в средней фазе его концентрация растет. По мере роста концентрации высаливателя в водной фазе его концентрация в средней фазе уменьшается и дости-

гает предельного значения 0,4—0,5 М, что, в свою очередь, является предпосылкой для роста взаимной растворимости гексана и относительно «обезвоженной» и «обессоленной» средней фазы. Так, если в начале трехфазного расслоения состав верхней фазы был следующим: 75% гексана и 25% ацетона, то при концентрации сульфата аммония в воде 2,34 М содержание гексана уменьшается до 54%, а ацетона увеличивается до 46%.

Таблица

Влияние соотношения исходных объемов воды и органических растворителей в ТЭС 2,12 М водный раствор сульфата аммония—ацетон—гексан на химический состав равновесных фаз

Исходный объем, мл			Равновесные органические фазы							
2,12 М водный раствор (NH ₄) ₂ SO ₄	ацетон	гексан	фаза II				фаза III			
			объем, мл	содержание, %			объем, мл	содержание, %		
				вода	ацетон	гексан		вода	ацетон	гексан
20	10	10	7,0	43	46	11	14,5	—	37	63
25	10	10	7,6	44	47	9	13,1	—	30	70
40	10	10	6,1	46	38	16	13,5	—	33	67
50	5	10	11,0	60	31	9	14,0	—	36	64
50	10	10	4,0	42	33	25	12,4	—	28	72
50	20	10	19,5	40	53	7	11,0	—	37	67
50	10	5	10,5	49	45	6	7,2	—	39	61
30	10	10	7,4	42	47	11	13,8	—	34	66
30	10	15	5,0	44	46	10	20,0	—	27	73

Нами исследован также химический состав фаз ТЭС при различных соотношениях воды и органических растворителей. Результаты этих исследований представлены в таблице. Из данных таблицы следует, что при повышении степени концентрирования, т. е. при увеличении объема водной фазы по сравнению с объемами органических фаз, происходит изменение химического состава фаз. В верхней фазе увеличивается относительное содержание гексана и соответственно пропорционально уменьшается содержание ацетона. В средней фазе при этом происходит процесс, обратный вышеописанному. Содержание воды в средней фазе лишь незначительно повышается (с 43 до 46%).

Если исходные объемы водного раствора сульфата аммония и гексана оставить неизменными, а увеличивать только исходный объем ацетона, то это повлечет за собой снижение содержания воды в средней фазе и повышение содержания в ней ацетона. Что же касается верхней фазы, то здесь отмечаются вначале рост, а затем падение процентного содержания гексана.

При фиксированных исходных объемах водного раствора (NH₄)₂SO₄ и ацетона увеличение исходного объема гексана приводит к росту объема верхней фазы, в которой доминирующим компонентом становится гексан. Объем средней фазы при этом уменьшается,

причем в ней происходит и перераспределение содержания компонентов: уменьшается содержание воды, увеличивается содержание гексана. Практически неизменным остается лишь относительное содержание ацетона.

**ԱՄՈՆԻՈՒՄԻ ՍՈՒԼՖԱՏԻ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒԽՈՒՅԹ-ԱՅԵՏՈՆ-ՀԵՔՍԱՆ ՏՊՊԻ
ԵՌԱՅԱԶ ԶՐԱՅԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐ: ՖԱԶԵՐԻ ԳՈՑԱՅՄԱՆ
ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԵՎ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ**

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

Հաստատված են ամոնիումի սուլֆատի ջրային լուծույթ-ացետոն-հեքսան հոսքազ ջրային համակարգերի գոյացման պայմանները: Հայտնաբերված է հավասարակշիռ ֆազերի քիմիական կառուցվածքի կախվածությունը էլեկտրոլիտի-աղարկիչի խտությունից և ջրի ծավալի ու օրգանական լուծիչների հարաբերակցությունից:

**AQUEOUS SOLUTION OF AMMONIUM SULFATE—ACETONE—
HEXANE TYPE THREE-PHASE LIQUID SYSTEM.
REGULARITIES OF THEIR FORMATION AND CHEMICAL
COMPOSITIONS OF PHASES**

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

It has been established the conditions of formation of aqueous solution of ammonium sulfate—acetone—hexane liquid three-phase system when a volume of aqueous solution of salt exceeds the starting volumes of organic solvents and the conditions of forming organic phases, as well. It has been brought to light the dependence of chemical composition of being in equilibrium phases on concentration of electrolyte (salting out agent) and on water and organic solvents volumes ratio as well.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. № 1158890 (1985), СССР/Пятницкий И. В., Франковский В. А. — Бюлл. изобр. 1985, № 20.
2. Авт. свид. № 1165420 (1985), СССР/Пятницкий И. В., Франковский В. А. — Бюлл. изобр. 1985, № 25.
3. Франковский В. А., Пятницкий И. В., Бондаренко М. С. — ЖАХ, 1988, т. 43, № 3, с. 511.
4. Пятницкий И. В., Савицкий В. Н., Франковский В. А., Пелешенко В. И., Осадчий В. И. — Укр. хим. журн., 1986, т. 52, № 1, с. 44.
5. Франковский В. А., Пятницкий И. В., Алейнова А. П., Бондаренко М. С. — Укр. хим. ж., 1987, т. 53, № 8, с. 851.
6. Губен—Вейль — Методы органической химии. Методы анализа. Изд. 2-е, М., Химия, 1967, т. 2, с. 956.
7. Губен—Вейль. — Методы органической химии, М., Госхимиздат, 1963, т. 2, с. 1032.
8. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши/Под ред. Семенова А. Д., Л., Гидрометеониздат, 1977, с. 121.