

Б.И. Петров, Л.С. Егорова, С.Н. Комиссарова

Физико-химический анализ тройной системы вода-ортофосфорная и трихлоруксусная кислоты

В последние годы большое внимание уделяется изучению экстракционных систем, в которых единственным растворителем является вода. К такому типу относится изученная нами трехкомпонентная система, содержащая воду, трихлоруксусную и ортофосфорную кислоты. В системе обнаружена область двухфазного жидкого равновесия. Расслаивание обусловлено высаливанием органического компонента из водного раствора.

Среди экстракционных систем с водной и органической фазами чаще всего встречаются системы, причина расслоения которых кроется в ограниченной взаимной растворимости жидкостей, например, воды и гептана, воды и эфира [1]. Более редки системы типа вода-ацетон (водорастворимый полимер) — высаливатель [2].

В системах третьего типа расслаивание происходит в результате химического взаимодействия компонентов водного раствора. Так, при сливании водного раствора антипирина с водным раствором монохлоруксусной кислоты расслаивание обусловлено ограниченной растворимостью в воде сольвата как продукта химического взаимодействия между основанием и кислотой [3, 4].

Эффективность применения для экстракции ионов металлов указанной тройной системы с водой в качестве единственного жидкого компонента установлена экспериментально. Аналогичные результаты получены в тройной системе с трихлоруксусной кислотой и в четверных системах с добавлением серной, либо хлороводородной кислот. Во всех случаях наблюдается количественное извлечение ионов металлов [5].

Физико-химический анализ четверной системы вода-антипирин-трихлоруксусная кислота-серная кислота показал, что расслаивание в тройной системе вода-серная кислота-трихлоруксусная кислота вызывается высаливанием органического компонента из водного раствора [6]. Расслаивание наблюдается и при замене серной кислоты индифферентными электролитами типа сульфата, хлорида и перхлората натрия. Названные системы могут быть использованы для экстракции органических соединений, поскольку при высаливании наблюдается избирательное распределение компонентов. Высаливатель концентрируется в водной фазе, а органический компонент образует собственную жидкую фазу.

При замене серной кислоты ортофосфорной также наблюдается расслаивание тройной

смеси. В работе приводятся результаты физико-химического анализа тройной системы вода-ортофосфорная и трихлоруксусная кислоты. Целесообразность построения изотермы растворимости связана с тем, что она дает представление о фазовых равновесиях при любой массовой доле (от 0 до 100%) каждого компонента. Указанное обстоятельство позволяет определить оптимальный состав тройной смеси для экстракции.

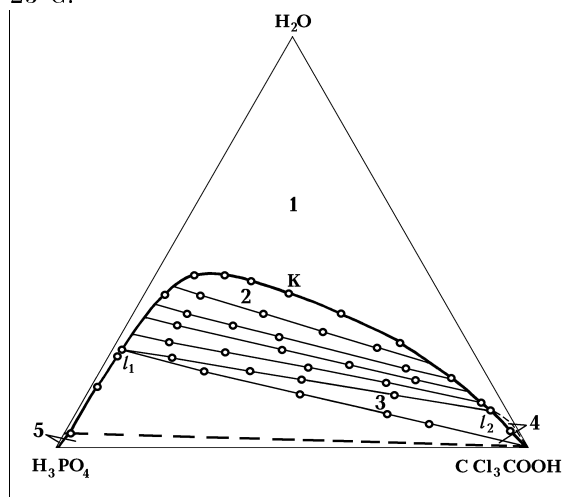
Экспериментальная часть

В работе использовали трихлоруксусную кислоту (ТХУК) с температурой плавления 57°C , ортофосфорную кислоту марки х.ч., а также их водные растворы различной концентрации от 4.0 до 12.0 моль/л.

Положение бинаodalной кривой устанавливали методом изотермического титрования [7], а направление нод — методом сечений [8]. Фазовые переходы регистрировали визуально. В качестве измеряемого физического свойства использовали показатель преломления растворов, измеряемый на рефрактометре "УРЛ".

Обсуждение результатов

На рисунке приведена изотерма растворимости тройной системы вода-ортофосфорная и трихлоруксусная кислоты при 25°C .



Изотерма растворимости системы вода-ортофосфорная и трихлоруксусная кислоты при 25°C

Концентрационный треугольник системы делится на пять полей: 1 поле — гомогенных растворов; 2 поле — двухфазного жидкого равновесия (область расслаивания); 3 поле — трехфазного монотектического равновесия; 4

поле — двухфазного равновесия кристаллов ТХУК и насыщенных в отношении их растворов; 5 поле — двухфазного равновесия кристаллов ортофосфорной кислоты и насыщенных в отношении их растворов.

Для экстракции представляет интерес поле двухфазного жидкого равновесия. Область расслаивания занимает значительную часть площади концентрационного треугольника, а именно 26,18%.

В системах с расслаиванием важно определить положение нод. Как видно из рисунка, ноды пересекаются за стороной вода-трихлоруксусная кислота, вблизи вершины, отвечающей ТХУК. Направление нод на

сторону вода-ортофосфорная кислота свидетельствует о взаимодействии этих компонентов. Связывание воды ортофосфорной кислотой приводит к высаливанию ТХУК в собственную жидкую фазу. В данной системе наблюдается концентрирование ортофосфорной кислоты в верхней фазе, а трихлоруксусной — в нижней фазе.

По мере продвижения от критической точки (К) бинодали к предельной ноде увеличивается различие в составе равновесных жидких фаз, которое достигает максимума при использовании смесей, отвечающих фигуративным точкам предельной ноды I_1I_2 (табл.).

**Состав точек бинодальной кривой I_1K_2 системы:
вода-ортофосфорная кислота-трихлоруксусная кислота при 25°C.**

Способы представления состава	Верхний слой			Нижний слой		
	H ₂ O	H ₃ PO ₄	CCl ₃ COOH	H ₂ O	H ₃ PO ₄	CCl ₃ COOH
масс, %	*25,0	72,0	3,0	11,0	2,5	86,5
мольн, %	64,8	34,3	0,9	52,4	2,2	45,4
	1,9	1,0	-	1,2	-	1,0
масс, %	28,5	68,5	3,0	13,5	5,5	81,0
мольн, %	68,9	30,3	0,8	57,6	4,3	38,1
масс, %	31,5	65,0	3,5	15,5	8,0	76,5
мольн, %	71,8	27,3	0,9	61,0	5,8	33,2
масс, %	34,0	62,0	4,0	23,0	11,0	70,0
мольн, %	74,1	24,9	1,0	70,2	6,2	23,6
масс, %	38,0	56,5	5,5	23,0	14,0	63,0
мольн, %	77,6	21,2	1,2	70,7	8,0	21,3
масс, %	40,5	40,0	19,5	Критическая точка К		
мольн, %	81,0	14,7	4,3			

* — предельная нода.

Если выразить состав равновесных жидких фаз, на которые распадаются тройные смеси, отвечающие фигуративным точкам предельной ноды I_1I_2 , в мольных долях, то различие в составе жидких фаз становится еще более заметным (табл.). В верхней фазе расчетное гидратное число ортофосфорной кислоты равно 1,90, а гидратное число трихлоруксусной кислоты в нижней фазе равно 1,20. Значения гидратных чисел свидетельствуют о разной степени связывания воды ортофосфорной и трихлоруксусной кислотами, что подтверждает и направление нод области расслаивания.

При таком направлении нод в процессе распада исходной тройной смеси вода перераспределяется между образующимися жидкими фазами.

Таким образом, верхняя фаза представляет

собой раствор ТХУК в дигидрате ортофосфорной кислоты, а нижняя фаза — раствор ортофосфорной кислоты в гидрате трихлоруксусной кислоты.

Выводы

1. Методом физико-химического анализа изучена тройная система вода-ортофосфорная и трихлоруксусная кислоты при температуре 25°C.
2. Установлено, что на изотерме расслаивания имеется значительная область расслаивания, занимающая 26,18% площади концентрационного треугольника. Расслаивание обусловлено высаливанием трихлоруксусной кислоты ортофосфорной кислотой, связывающей воду.

Литература

1. Френсис А. Равновесие жидкость-жидкость. М.: Химия, 1969. 238 с.
2. Зварова Т.И., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я., Золотов Ю.А. Докл. АН СССР. 1983. Т. 273. N 1. С. 107.
3. Петров Б.И., Афеидикова Г.Ю. Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. N 10. С. 2194.
4. Петров Б.И., Рогожников С.И. Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. N 2. С. 247.
5. Петров Б.И., Рогожников С.И. Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1985. Т. 28. N 8. С. 40.
6. Петров Б.И., Яковлева Т.П., Чукин В.М., Егорова Л.С. Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. N 8. С. 1751.
7. Аносов А.Я., Озерова М.И., Филалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. С. 442.
8. Нукурашина Н.И., Мерцлин Р.В. Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов: Изд-во Саратов ун-та, 1969. 120 с.