

УДК 541.123.3:547.775

Б.И. Петров, С.В. Шуляк

### Взаимная растворимость в системе вода–хлористый водород– диантипирилгептан–бензол

При трехфазной экстракции диантипирилалканами  $HSCN$ ,  $HNO_3$ ,  $HI$ , вода в обеих органических фазах обнаружена в следовых количествах, чего нельзя сказать о трехфазной экстракции  $HCl$  [1]. Различное распределение воды в противопоставленных системах отражается даже на составе препаративно полученных солей реагентов. Если тиоцианаты, нитраты, иодиды реагентов группы диантипирилметана (ДАМ) не содержат воду, то моно- и дихлориды кристаллизуются с тремя молекулами воды. Влияние гидратации хлоридов на расслаивание экстрактов рассмотрено на примере системы вода–хлористый водород–диантипирилгептан (ДАГ)–бензол. Выбор ДАГ обусловлен выделением осадков при уменьшении растворимости хлоридов ДАМ и его низших гомологов в экстракте, например, при добавлении инертных растворителей к хлороформному или дихлорэтановому экстракту. В случае же хлоридов ДАГ введение углеводородов, четыреххлористого углерода вызывает расслаивание экстракта. Как показали предварительные опыты, для осуществления трехфазной экстракции с ДАГ пригодны не только смеси растворителей, но и индивидуальные растворители, в частности, бензол. Замена смеси растворителей бензолом сократила число компонентов системы до трех, что уменьшило трудоемкость исследований и упростило построение фазовой диаграммы.

Вещества, приборы, методика эксперимента описаны в [2]. Изотерма растворимости в системе вода–хлороводород–ДАГ приведена в [3].

Необходимость извлечения совместно с хлористым водородом воды для образования трехфазной экстракционной системы становится очевидной при сравнении изотерм растворимости двух пограничных систем и разреза тетраэдра состава четырехкомпонентной системы.

На рисунке 1 показан принципиальный строй диаграммы растворимости системы вода–ДАГ–бензол. Трудность изображения самой изотермы связана с чрезвычайно малым развитием площади полей гомогенных растворов (I) и кристаллизации ДАГ (III). Растворимость ДАГ в воде составляет 0.002%, а взаимная растворимость воды и бензола не превышает 0.1%, поэтому одна часть поля I практически стянута в точку, отве-

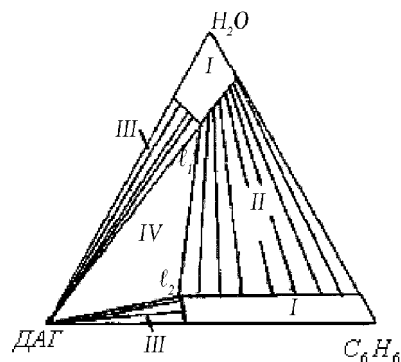


Рис. 1. Принципиальный строй диаграммы растворимости системы вода–ДАГ–бензол при 25 °С

чающую водной вершине треугольника, а другая вырождена в линию на стороне ДАГ–бензол. Почти всю площадь треугольника состава занимают поля двухфазного жидкого (II) и монотектического (IV) равновесия. Экспериментально определено, что предельная коннода области расслоения  $l_1 l_2$  направлена в водную вершину треугольника. С учетом вырождения поля I это означает, что одна из жидких фаз представляет почти чистую воду, а вторая – бензольный раствор ДАГ с ничтожным содержанием воды. Иными словами, распределение ДАГ в бензольную фазу тройной системы не сопровождается извлечением воды.

На кривой кристаллизации изотермы растворимости системы хлористый водород–ДАГ–бензол при 25 °С имеются два четко выраженных излома, свидетельствующие о существовании полей кристаллизации различных соединений, а именно: ДАГ, его моно- и дихлорида. Кривая кристаллизации отграничивает поле гомогенных ненасыщенных растворов от полей двухфазного равновесия твердого вещества с насыщенными в отношении его растворами либо трехфазного равновесия смеси двух твердых веществ с жидкостью постоянного состава. Область двухфазного жидкого равновесия на изотерме растворимости отсутствует, значит, безводные хлориды ДАГ не расслаивают бензол.

Разрез тетраэдра состава четырехкомпонентной системы, направленный со стороны двойной системы ДАГ–бензол на ребро двойной системы вода–хлористый водород с содержанием после-

дно 35.2%, пересекает 11 областей фазовых равновесий, в том числе отсутствующую на диаграммах тройных пограничных систем область существования трех жидких фаз. Пересечением плоскости разреза с объемом трехфазного жидкого равновесия образовано ограниченное прямыми  $l_1l_2$ ,  $l_2l_3$ ,  $l_3l_1$  поле V, которое занимает приблизительно половину площади разреза (рис. 2).

При изменении соотношения компонентов (концентрированной хлороводородной кислоты, ДАГ, бензола) возникает любое из четырех возможных жидкостных равновесий, а именно: между водой и бензольной фазами (поле III), водной и третьей фазами (поле II), бензольной и третьей (поле IV), а также между водой, третьей и бензольной фазами (поле V). Прямые  $l_1l_2$  и  $l_1l_3$  являются предельными коннодами областей расслаивания II и IV, поэтому смеси, отвечающие по составу фигуративным точкам этих коннод, распадаются на водную состава  $l_2$  и третью либо на бензольную состава  $l_3$  и третью фазы. В обоих случаях третья фаза имеет одинаковый состав  $l_1$  и содержит все четыре компонента. Следовательно, даже в областях двухфазного жидкого равновесия с участием обогащенной реагентом третьей фазы последняя содержит воду. К сожалению, рисунок 2 не дает информации о составах третьей фазы поля V. Состав каждой из трех равновесных жидких фаз, соответствующих смесям компонентов, расположенных по одному из лучей тетраэдра состава, определен аналитическим методом. В таблице приведены результаты анализа только третьей фазы, поскольку при расслаивании экстракта содержание реагента в водной и бензольной фазах не превышает 1.0%.

Какие же выводы следуют из полученных данных?

Во-первых, в хлоридной системе сохраняются уже известные особенности образования трехфазных экстракционных систем с диантипирилалканами. Действительно, третья фаза возникает при определенной исходной кислотности водного раствора, которая обеспечивает превращение основания в соль. В рассматриваемом примере

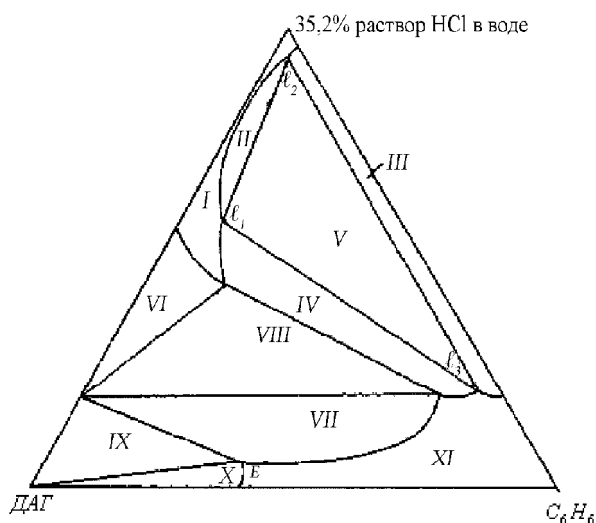


Рис. 2. Схема полного строя разреза тетраэдра.

Поля: гомогенных растворов I, XI; областей расслаивания II, III, IV; трехфазного жидкого равновесия V; кристаллизации соли VI, VII; равновесия соли и двух жидкостей VIII; равновесия жидкости состава E, ДАГ и его соли IX; кристаллизации ДАГ X

достаточно присоединения к ДАГ одной молекулы кислоты. Сохраняется и чрезвычайно неравномерное распределение реагента между фазами. На его долю приходится 40.0–45.0% массы третьей фазы и менее 1.0% массы водной и органической фаз, что свидетельствует о высокой степени концентрирования ДАГ в третьей фазе. Во-вторых, налицо отличие от тиоцианатных, нитратных, иодидных трехфазных систем в распределении кислоты и, особенно, воды. Если состав третьей фазы выразить в мольных долях, то соотношение ДАГ : HCl : H<sub>2</sub>O : C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> = 1:1:26:2 для экспериментальной точки №2 и 1:6:16:0,5 – для экспериментальной точки №5. Очевидно, что в третью фазу могут экстрагироваться сверхстехиометрические количества хлористого водорода, причем более 6 моль HCl на моль ДАГ из раствора концентрированной хлороводородной кислоты. Обращает на себя внимание очень высокая мольная доля воды, которая постепенно уменьшается от 0,86 до 0,68 при росте исходной

Влияние исходной кислотности водного раствора на состав третьей фазы

№ п/п	Содержание HCl в воде, %	Состав исходной смеси, %				Состав третьей фазы, %			
		H <sub>2</sub> O	HCl	ДАГ	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> O*	HCl	ДАГ	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
1	1.7	67.4	1.2	15.7	15.7	отсутствует			
2	3.5	66.3	2.4	15.6	15.7	41.3	3.5	41.4	13.8
3	10.0	60.3	6.7	16.5	16.5	35.7	7.8	40.3	16.2
4	20.0	55.6	13.9	15.2	15.3	27.5	11.5	40.7	20.3
5	35.2	43.1	23.4	16.7	16.8	28.8	21.7	45.9	3.6

\* Воду определяли методом К. Фишера [4].

кислотности водного раствора. В то же время максимальная мольная доля органического растворителя – бензола – равна 0,12, а минимальная – 0,02 соответственно для точек №4 и 5. Самое интересное, что вода оказалась основным компонентом третьей фазы, в связи с чем следует считать ее не второй органической, а второй

водной фазой. По всей вероятности, она представляет собой насыщенный раствор хлороводородной кислоты и бензола в гидратированных хлоридах ДАГ.

Высокая полярность третьей фазы объясняет малую растворимость в ней инертного растворителя бензола.

## Литература

1. Живописцев В.П. К вопросу об образовании трехфазных систем при экстракции элементов диантипирилметаном / В.П. Живописцев, К.И. Мочалов, Б.И. Петров, Т.П. Яковлева // Химия процессов экстракции. М., 1972.

2. Петров Б.И. Экстракционные системы различных типов с антипирином, диантипирилалканами и их использование в аналитической химии:

Дис. ... докт. хим. наук. Пермь, 1987.

3. Петров Б.И. Растворимость диантипирилметанов в водных растворах и органических растворителях / Петров Б.И., В.П. Живописцев, И.А. Кислицын, М.А. Волкова // Журнал аналитической химии. 1977. Т. 32. №8.

4. Митчелл Дж. Акватметрия / Дж. Митчелл, Д. Смит. М., 1952.