

УДК 541.123.3:547.775

Б.И. Петров, С.В. Шуляк

### Растворимость динитрата диантипирилметания в бензольно-спиртовых смесях

Малорастворимые в воде алифатические спирты с длинным радикалом рекомендованы в качестве солюбилизующей добавки к промышленным экстракционным реагентам – третичным аминам [1]. Последние по экстракционным свойствам аналогичны диантипирилалканам при извлечении ацидокомплексов [2], поэтому поиск эффективных гомогенизаторов целесообразно вести в ряду спиртов. На примере амилового, изоамилового и третилового спиртов уже показано значительное влияние разветвления углеродной цепи в молекуле спирта на его способность гомогенизовать область расслаивания в тройной системе, содержащей динитрат диантипирилметания и бензол [3]. В настоящем сообщении приводятся результаты по влиянию длины цепи углеродных атомов на гомогенизирующую способность спирта, которые позволили предложить наиболее эффективную добавку, предотвращающую расслаивание органической фазы при экстракции ионов металлов диантипирилметаном из нитратных растворов.

**Экспериментальная часть.** В работе использовали бензол для криоскопии. Спирты – метиловый, этиловый, бутиловый, амиловый, октиловый, нониловый, дециловый и бензиловый, квалификации ч. или ч.д.а. – очищали по известным методикам [4], высушивали оксидом кальция (дециловый и бензиловый спирты – безводным сульфатом натрия) и перегоняли с дефлегматором. Динитрат диантипирилметания ( $D \cdot 2HNO_3$ ) получали, как указано в [5]. Аппаратура и методы исследования описаны в [6].

**Система динитрат диантипирилметания–бензол–метиловый спирт.** Изотерма растворимости представлена на рисунке 1.

Расположение коннод области расслаивания определяли по результатам изучения трех сечений, проведенных из вершины треугольника состава, отвечающего метиловому спирту, на сторону двойной системы бензол–динитрат диантипирилметания при массовом соотношении компонентов 75.3:24.7, 70.2:29.8, 65.0:35.0 соответственно. В качестве контролируемого физического свойства использовали электропроводность растворов нижнего слоя, обогащенного солью диантипирилметания.

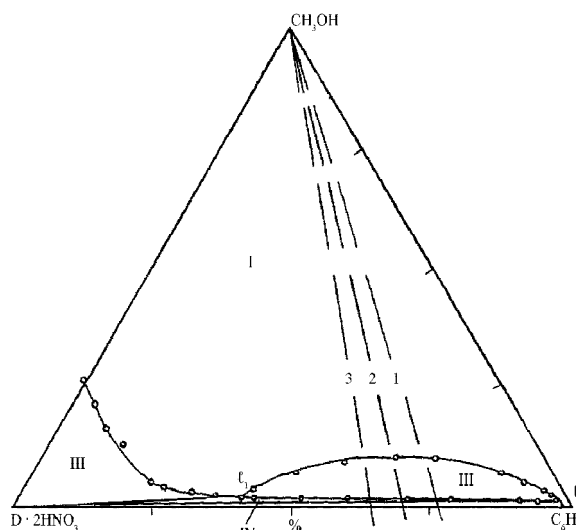


Рис. 1. Изотерма растворимости системы динитрат диантипирилметания–бензол–метиловый спирт при 25 °С

Ноды пересекаются внутри области расслаивания, причем точки, которые по результатам измерений должны принадлежать одной и той же ноде, не лежат на прямой. Это дает основание считать, что по мере увеличения содержания метилового спирта в системе, т.е. увеличения диэлектрической проницаемости бензольно-спиртовой смеси, происходит сдвиг протолитического равновесия  $DH_2^{2+} \leftrightarrow DH^+ + H^+ \leftrightarrow D + 2H^+$  вправо. Следовательно, система  $D \cdot 2HNO_3 - C_6H_6 - CH_3OH$  не является тройной, и ее можно рассматривать как диагональный разрез четверной системы  $D - HNO_3 - C_6H_6 - CH_3OH$ .

На концентрационном треугольнике системы имеются четыре поля: I – поле ненасыщенных гомогенных растворов, II – поле двухфазного жидкого равновесия, III – поле кристаллизации динитрата диантипирилметания, состоящее из двух областей (одна из них на рисунке 1 не показана ввиду малой площади), на которые его делит поле IV монотектического равновесия кристаллов соли и жидких фаз состава  $l_1$  и  $l_2$ . Поле жидкофазного равновесия незначительно по площади; для полной гомогенизации системы требуется 10,0% метилового спирта.

*Система динитрата диантипирилметания-бензол-этиловый спирт.* Результаты исследования этой системы приведены в работе [2]. Изотерма растворимости подобна изотерме с метиловым спиртом. Гомогенизация области двухфазного жидкого равновесия происходит при содержании в системе более 12,2% этилового спирта

*Система динитрат диантипирилметания-бензол-бутиловый спирт.* Изотерма растворимости представлена на рисунке 2.

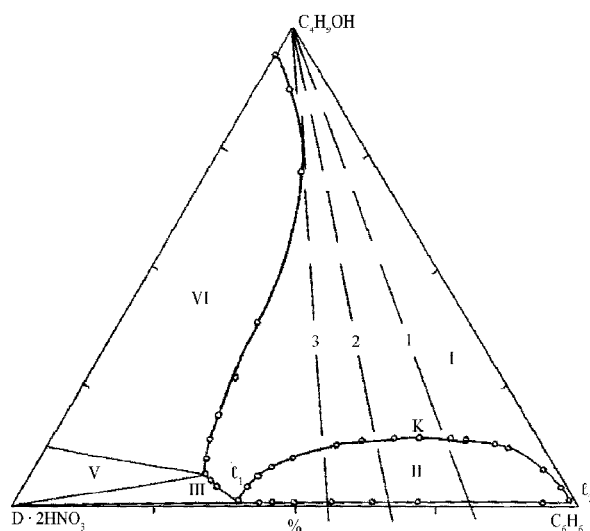


Рис. 2. Изотерма растворимости системы динитрат диантипирилметания-бензол-бутиловый спирт при 25 °C

Для определения коннод области расслоения изучены три сечения, направление которых аналогично выбранным для систем с метиловым и этиловым спиртами, при соотношении масс бензол-динитрат диантипирилметания 81.2:18.8, 67.3:32.7 и 55.4:44.6. Изучение электропроводности растворов нижнего слоя позволяет говорить о протекании и в этой системе сольволиза соли, поэтому ее также нельзя рассматривать как тройную.

В отличие от систем с метиловым и этиловым спиртами на концентрационном треугольнике состава имеются шесть полей за счет появления двух новых: трехфазного равновесия кристаллов продукта взаимодействия динитрата диантипирилметания с бутиловым спиртом, твердого динитрата диантипирилметания и двояко насыщенного раствора (поле V) и двухфазного равновесия кристаллов химического соединения и насыщенных растворов (поле VI). Поле монотектического равновесия не обозначено, поскольку площадь его чрезвычайно мала, и на рисунке 2 показано только положение предельной ноды области жидкофазного равновесия.

Анализ твердых остатков трехкомпонентных гетерогенных смесей вышеуказанным методом показал, что одной из кристаллизующихся фаз является соединение динитрата диантипирилметания с бутиловым спиртом с мольным соотношением компонентов 1:1. Это соединение непрочное, разлагается при хранении на воздухе на соль и спирт. Растворимость образующегося сольвата возрастает с увеличением содержания бензола в бензольно-спиртовых смесях. Поле жидкофазного равновесия незначительно по площади; для полной гомогенизации системы требуется около 11,0% бутилового спирта. Следует отметить уменьшение примерно в 2 раза поля гомогенных растворов по сравнению с предыдущими системами из-за ограниченной растворимости образующегося сольвата в бутиловом спирте.

*Система динитрата диантипирилметания-бензол-амиловый спирт.* Изотерма растворимости представлена на рисунке 3. Сравнение рисунков 2 и 3 свидетельствует об аналогичном характере изотерм растворимости систем, содержащих бутиловый или амиловый спирт.

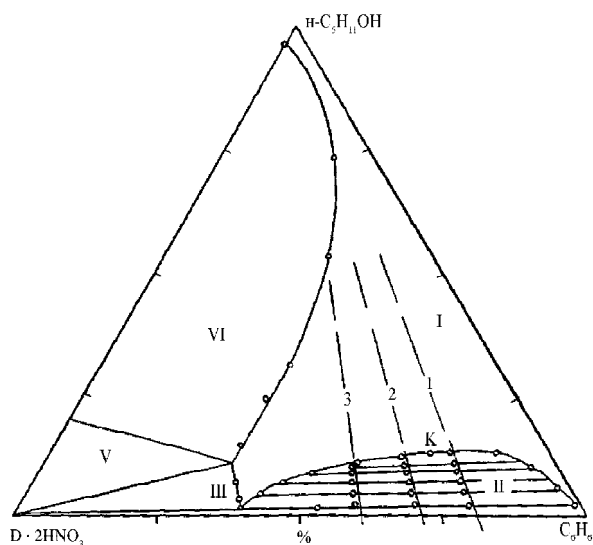


Рис. 3. Изотерма растворимости системы динитрат диантипирилметания-бензол-амиловый спирт при 25 °C

Принципиальное отличие от рассмотренных ранее систем заключается в возможности построения коннод области расслаивания. Расположение коннод определяли по результатам изучения трех сечений, проведенных из вершин треугольника состава, отвечающего чистому амиловому спирту, на сторону двойной системы бензол-динитрат диантипирилметания при

массовом соотношении компонентов 80:20, 70:30, 60:40 соответственно. В качестве контролируемых физических свойств определяли электропроводность и плотность нижнего слоя.

Независимо от свойства, используемого для определения направления коннод, получены одинаковые результаты, т.е. ноды, построенные по результатам измерений электропроводности или плотности нижнего слоя, совпадают. Конноды поля расслоения расположены почти параллельно стороне двойной системы бензол-динитрат диантипирилметания. Положение критической точки смешиваемости  $K$  определено методом Алексева.

*Система динитрат диантипирилметания-бензол-октиловый спирт.* Изотерма растворимости представлена на рисунке 4.

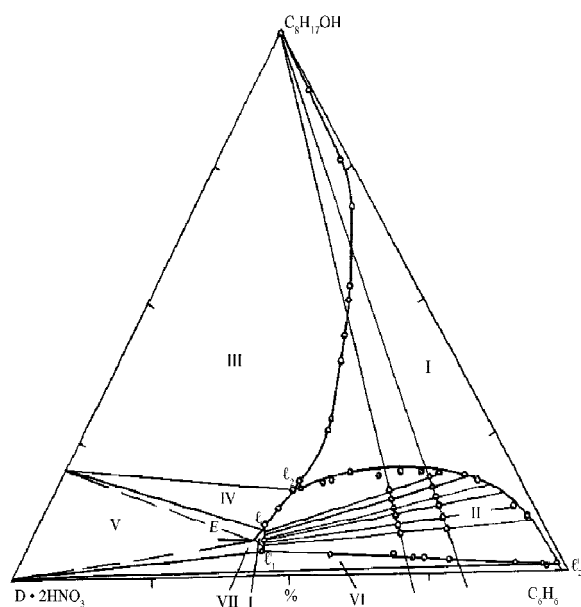


Рис. 4. Изотерма растворимости системы динитрат диантипирилметания-бензол-октиловый спирт при 25 °С

Для определения направления коннод области расслаивания выбраны два сечения с соотношением масс компонентов соль-бензол соответственно 29:71 и 19:81 и измерены плотности нижнего слоя. Ноды этой области расходятся веером в сторону двойной системы бензол-октиловый спирт.

На изотерме растворимости имеются семь полей: I – гомогенных ненасыщенных растворов; II – двухфазного жидкого равновесия; III – двухфазного равновесия, слагающегося из кристаллов химического соединения  $D \cdot 2HNO_3 \cdot C_8H_{17}OH$  и насыщенных в отношении их растворов; IV – область трехфазного монотектиче-

ского равновесия кристаллов химического соединения и жидких фаз состава  $\ell_1$  и  $\ell_2$ ; V – область трехфазного равновесия кристаллов сольвата, динитрата диантипирилметания и двояконасыщенного раствора E. Предельные ноды, ограничивающие область трехфазного равновесия, нанесены предположительно (на рисунке 4 показаны пунктиром), так как надежно установить состав эвтоникки не удалось. Поле гомогенных растворов, ограниченное кривыми кристаллизации образующегося соединения ( $\ell_1 E$ ), динитрата диантипирилметания ( $E \ell'_1$ ) и ветвь бинадальной кривой ( $\ell'_1 \ell_1$ ), чрезвычайно мало по площади. Его протяженность вдоль двойной системы динитрат диантипирилметания-бензол не превышает 1,5–2%. Поле VI – монотектического равновесия, твердого динитрата диантипирилметания и жидких фаз состава  $\ell'_1$  и  $\ell'_2$  делит поле VII – двухфазного равновесия твердой соли и насыщенных в отношении ее растворов на две весьма незначительных по площади области. Область, которая прилегает к стороне треугольника состава, соответствующего двойной системе соль-бензол, практически вырождается в линию, поскольку содержание октилового спирта в жидкой фазе состава  $\ell'_2$  не превышает 0,5%.

Растворимость образующегося химического соединения в октиловом спирте – 0,16%. Заметное увеличение растворимости начинается при содержании 30% и более бензола в смеси, при этом значительно изменяется наклон кривой кристаллизации. Анализ выделенных твердых фаз для всех смесей, фигуративные точки которых лежат внутри полей III и IV, показал, что состав кристаллизующейся фазы один и тот же и соответствует соединению с соотношением компонентов соль:октиловый спирт 1:1.

*Система динитрат диантипирилметания-бензол-нониловый спирт.* Изотерма растворимости представлена на рисунке 5.

Она принципиально не отличается от предыдущей и также имеет семь полей, соответствующих различным фазовым состояниям системы. Разница заключается в значительно меньшей растворимости сольвата с нониловым спиртом в бензолно-спиртовых смесях по сравнению с растворимостью сольвата с октиловым спиртом, что приводит к уменьшению площади поля (I) гомогенных растворов. Большую часть треугольника состава занимает поле (III) кристаллизации химического соединения. Анализ твердого остатка для всех гетерогенных смесей, фигуративные точки которых лежат внутри поля III, показывает, что кристаллизуется соединение с мольным соотношением соли и спирта 1:1.

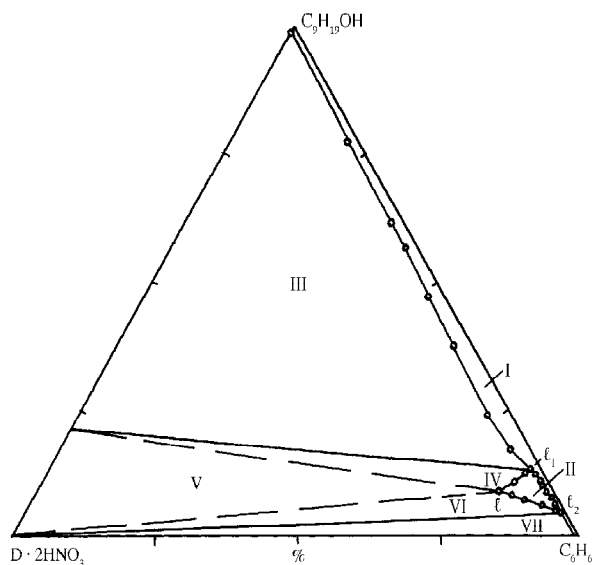


Рис. 5. Изотерма растворимости системы динитрат диантипирилметания–бензол–нониловый спирт при 25 °С

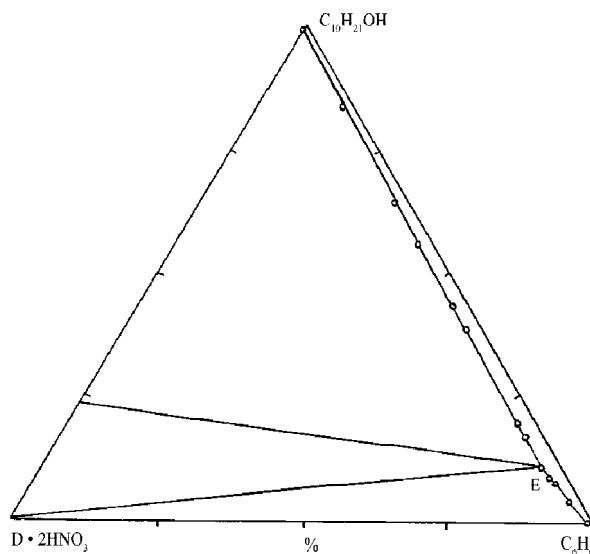


Рис. 6. Изотерма растворимости системы динитрат диантипирилметания–бензол–дециловый спирт при 25 °С

Ввиду весьма ограниченной растворимости образующегося соединения область равновесия двух жидких фаз (II), заключенная между полями монотектического равновесия IV и VI, очень мала. Предельные ноды области расслоения  $l_1l$  и  $l_2l$  сходятся практически в одной точке  $l$ . По этой причине область гомогенных растворов, заключенная между полями двухфазных равновесий и лежащая внутри треугольника состава, еще меньше, чем в системе с октиловым спиртом, и практически вырождается в точку, а области двухфазных равновесий кристаллов сольвата или соли и насыщенных растворов, примыкающие к полю трехфазного равновесия V, вырождаются в линии. В связи с этим поле трехфазного равновесия кристаллов сольвата, соли и двойки насыщенного раствора ограничено на рисунке 7 пунктирными линиями. Анализ твердой фазы гетерогенных смесей, соответствующих полю VII, свидетельствует о кристаллизации динитрата диантипирилметания.

*Система динитрат диантипирилметания–бензол–дециловый спирт.* Изотерма растворимости представлена на рисунке 6.

Динитрат диантипирилметания имеет в дециловом спирте минимальную, по сравнению с остальными изученными спиртами, растворимость (0,1%). Область расслаивания в этой системе отсутствует. Изотерма растворимости состоит из двух ветвей, соответствующих насыщенным в отношении сольвата и соли растворам. Аналитическим методом установлено, что в этом случае продукт взаимодействия содер-

жит динитрат диантипирилметания и спирт в соотношении 1:1.

*Система динитрат диантипирилметания–бензол–бензиловый спирт.* Изотерма растворимости представлена на рисунке 7.

Расположение коннод области расслаивания определено по результатам изучения трех сечений, проведенных из вершины треугольника состава, отвечающего бензиловому спирту, на сторону двойной системы бензол–динитрат диантипирилметания при соотношении масс компонентов соответственно 20.34:79.66, 27.70:72.30

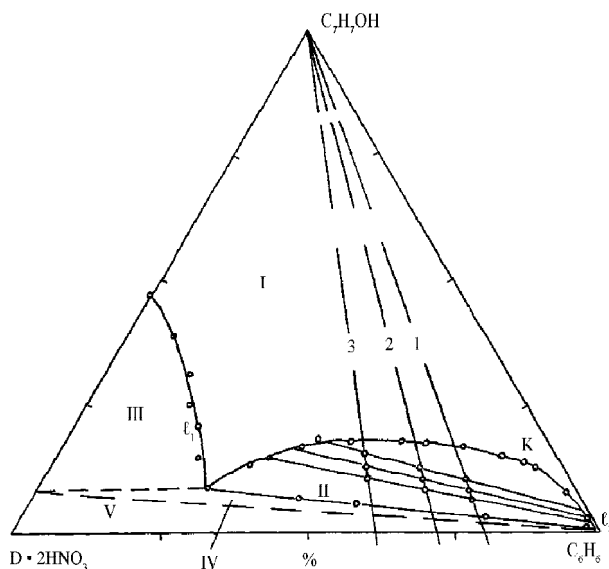


Рис. 7. Изотерма растворимости системы динитрат диантипирилметания–бензол–бензиловый спирт при 25 °С

и 39.02:60.98. В качестве контролируемого физического свойства определялась плотность нижнего слоя, обогащенного солью.

В отличие от систем с алифатическими спиртами нода поля II жидкофазного равновесия расходится веером в сторону двойной системы спирт-соль, а критическая точка растворимости обращена к стороне двойной системы бензиловый спирт-бензол.

Определение состава твердой фазы гетерогенных смесей, фигуративные точки которых соответствуют полям III и IV, показало, что в данном случае кристаллизуется соединение динитрата диантипирилметания и бензинового спирта с мольным соотношением 2:1.

Поле IV монотектического равновесия делит, таким образом, поле двухфазного равновесия III на две области. Одна из них, граничащая с полем V трехфазного равновесия кристаллов химического соединения, твердой соли и жидкости эвтонического состава, чрезвычайно мала по площади и на диаграмме не обозначена. На диаграмме не обозначены также положение эвтоники ввиду очень небольшой протяженности ветвей кристаллизации химического соединения и динитрата диантипирилметания, лежащих в бензольном углу треугольника состава, и поле двухфазного равновесия твердой соли и насыщенного в отношении ее раствора. Как видно из диаграммы, бензиловый спирт в отношении гомогенизирующей способности приближается к низшим алифатическим спиртам.

**Заключение.** Сопоставление изотерм растворимости изученных тройных систем показывает, что в них, за исключением систем с метанолом и этанолом, имеет место взаимодействие между солью диантипирилметания и спиртом. В системах с химическим взаимодействием одной из кристаллизующихся фаз является сольват с мольным отношением соль: алифатический спирт 1:1. В случае бензинового спирта это соотношение равно 2:1. Сольваты устойчивы только в равновесии с насыщенным в отношении их раствором, а выделенные препаративно разлагаются на воздухе с различной скоростью. Проведенный через различные промежутки времени анализ выделенной твердой фазы на содержание соли и спирта свидетельствует, что соединения с дециловым и нониловым спиртом заметно не разрушаются на воздухе в течение недели и более, сольват с амиловым спиртом –

несколько суток, с бутиловым спиртом – не более суток, а сольваты с этанолом и метанолом не выделены вообще. Различие в кинетике разложения сольватов на воздухе связано не столько с их устойчивостью, сколько с величиной упругости пара спирта при комнатной температуре, так как существует пропорциональность между ней и скоростью разложения сольвата.

Растворимость сольвата уменьшается с ростом молярной массы спирта. Начиная с октилового спирта ветвь кристаллизации сольвата лежит ниже критической точки бинодальной кривой, что приводит к образованию второй области монотектического равновесия кристаллов химического соединения и двух взаимонасыщенных жидкостей. Из-за развития поля кристаллизации сольвата суживается область расслоения, которая в системе с дециловым спиртом исчезает вообще. В связи с заменой алифатического радикала на ароматический система с бензиловым спиртом по площади поля гомогенных растворов и области двухфазного жидкого равновесия близка к системе с этанолом.

Способность спиртов к гомогенизации области двухфазного жидкого равновесия связана с величиной их диэлектрической проницаемости и электрофильностью. При высокой диэлектрической проницаемости спирта динитрат диантипирилметания диссоциирует, и по мере увеличения доли спирта в смеси менее полярная фаза, обогащенная бензолом, растворяется в более полярной нижней.

Системы с метиловым, этиловым и бутиловым спиртами нельзя считать тройными, так как в них не представляется возможным определить направление коннод, а тем самым и состав равновесных жидких фаз, по-видимому, из-за сольволиза динитрата диантипирилметания до мононитрата и свободного основания. При уменьшении диэлектрической проницаемости спирта на первый план выступает специфическая сольватация нуклеофильного аниона соли, способного образовать водородную связь с молекулой спирта. Об этом свидетельствует выделение сольватов.

За счет положительного индукционного эффекта бензольного радикала электрофильность бензинового спирта выше, чем у алифатических спиртов, поэтому бензиловый спирт является хорошим гомогенизатором, хотя его молярная масса близка к молярной массе гептилового спирта.

## Литература

1. Шмидт В.С. Экстракция аминами. М., 1980.
2. Петров Б.И. Экстракционные системы различных типов с антипирином, диантипирилалканами и их использование в аналитической химии: Дис. ... докт. хим. наук. Пермь, 1987.
3. Щуров Ю.А. Влияние строения амиловых спиртов на растворимость динитрата диантипирилметана в их смесях с бензолом / Ю.А. Щуров, Б.И. Петров, А.А. Афонина // Журнал общей химии. 1980. Т. 50. №1.
4. Мазуренко Е.А. Справочник по экстракции. Киев, 1972.
5. Яковлева Т.П. Явление расслаивания в экстракционных системах, содержащих диантипирилметан. II. Равновесие двух жидких фаз в системах хлороформ-дихлорэтан-гексанитроцирконат диантипирилметана и хлороформ-динитрат диантипирилметана-гексанитроцирконат диантипирилметана / Т.П. Яковлева, В.П. Живописцев, К.И. Мочалов, Б.И. Петров // Журнал общей химии. 1971. Т. 41. №2.
6. Щуров Ю.А. Явление расслаивания в экстракционных системах, содержащих диантипирилметан. VII. Растворимость динитрата диантипирилметана в смесях бензола с полярными растворителями / Ю.А. Щуров, Б.И. Петров // Журнал общей химии. 1983. Т. 53. №7.