

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК

КИЕВ — 1989

ДВУХФАЗНЫЕ ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ АССОЦИАТОВ ТРИХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С ПОЛИЭФИРАМИ

В. В. Сухан, А. Ю. Назаренко, О. И. Крониковский

В литературе [1—4] имеются данные о возможности получения двухфазных экстракционных систем на основе водорастворимых полимеров, в том числе полиэтиленгликолей (ПЭГ) — дешевых, доступных и нетоксичных полимеров. Такие системы образуются при смешивании концентрированных водных растворов некоторых неорганических солей, например $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, и водных растворов ПЭГ. В полученную фазу могут извлекаться органические реагенты и их комплексы с металлами [4—6].

Мы обнаружили возможность образования двухфазных экстракционных систем на основе ассоциатов макроциклических и ациклических полиэфиров с трихлоруксусной кислотой (НТХА) в отсутствие минеральных солей. Учитывая способность полиэфиров образовывать комплексы с ионами свинца, щелочных и щелочноземельных металлов и способность их экстрагироваться органическими растворителями в присутствии анионов органических кислот, можно было предположить, что данные экстракционные системы являются перспективными для выделения свинца. Изучению свойств таких систем посвящена настоящая работа.

В работе применяли 18-краун-6 производства Института органической химии СО АН СССР, ПЭГ-400, ПЭГ-600, ПЭГ-1000 («Loba Feinchemie»), ПЭГ-1500 («Merck»), Triton X-305 («Ferak»). Водные растворы этих реагентов готовили по навеске. Исходные растворы нитратов металлов «х. ч.» и трихлоруксусной кислоты «ч. д. а.» стандартизовали титриметрическими методами. Содержание полиэфиров определяли экстракционно-фотометрическим методом по [7]. Содержание металлов в фазах находили атомно-абсорбционным методом на ААС С-302 (пламя пропан-бутан-воздух). ИК-спектры измеряли на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле, спектры ПМР — на спектрометре WP-100 «Bruker» (100 МГц) в дейтерохлороформе.

Для построения фазовых диаграмм водные растворы полиэфиров заданной концентрации титровали стандартным раствором НТХА до появления второй фазы и рассчитывали общие концентрации полиэфира и НТХА в полученном объеме.

Экстракционную способность системы ПЭГ-1500 — НТХА изучали следующим образом. В центрифужную пробирку помещали 1 мл 7 М раствора НТХА, воду, с учетом того, чтобы общий объем составлял 10 мл, вводили раствор соли исследуемого металла и приливали 1 мл 0,1 М раствора ПЭГ-1500. Полученный раствор центрифугировали в течение 5 мин (3000 об/мин), после чего отбирали аликвотную часть органической фазы (нижняя фаза), разбавляли до определенного объема спиртом (метанолом, этанолом или изопропанолом) и определяли содержание металлов атомно-абсорбционным методом.

На рисунке приведены фазовые диаграммы, иллюстрирующие условия образования двух несмешивающихся жидких фаз в системе НТХА — полиэфир — вода в зависимости от природы и молекулярной массы полимера, а также концентрации полиэфиров и НТХА. Видно, что использование НТХА дает возможность получить две несмешивающиеся фазы на основе полиэфиров различной природы: макроциклических (18-краун-6), ациклических (ПЭГ различной молекулярной массы), а также ПАВ (Triton X-305). Для 15-краун-5 получить аналогичную двухфазную диаграмму нам не удалось.

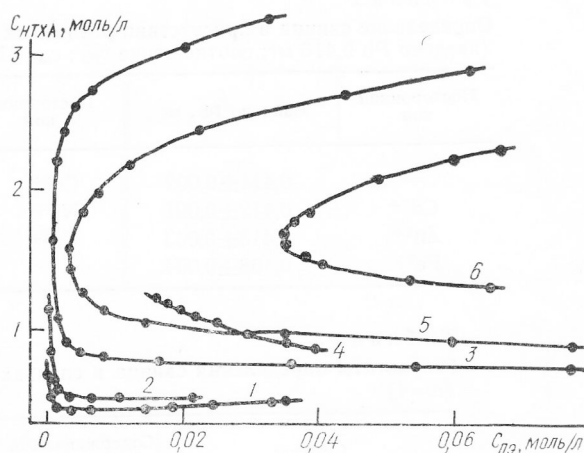
Ассоциат НТХА с 18С6 может быть выделен в твердом виде из водных растворов сливанием насыщенных водных растворов реагентов. В ИК-спектре этого соединения не наблюдается полосы ионов гидроксо-

ния и трихлорацетат-ионов, напротив, при 1760 см^{-1} видна интенсивная полоса протонированной карбоксильной группы НТХА. Полоса колебаний группировки C—O—C (1110 см^{-1}) смещена по сравнению с полосой краун-эфира (1120 см^{-1}). В спектре ПМР в дейтерохлороформе наблюдается единственный сигнал протонов метиленовых групп (3,84 м. д.), существенно смещенный по сравнению с сигналом свободного 18C6 (3,56 м. д.). Приведенные данные позволяют утверждать, что трихлоруксусная кислота в ассоциате находится в молекулярной форме.

Определено соотношение компонентов в ассоциате 18C6 с НТХА.

Найдено, %: НТХА 56,2, 18C6 42,3; $18\text{C6} \cdot 2\text{НТХА}$. Вычислено, %: НТХА 55,3, 18C6 44,5.

Фазовые диаграммы системы НТХА — полиэфир (ПЭ): 1 — Triton X-305; 2 — ПЭГ-1500; 3 — ПЭГ-1000; 4 — 18C6 ; 5 — ПЭГ-600; 6 — ПЭГ-400.



Для ассоциата 15C5 с НТХА (перекристаллизованного из гексана). Найдено, %: НТХА 56,8; $15\text{C5} \cdot 2\text{НТХА}$. Вычислено, %: НТХА 59,7.

По фазовой диаграмме нами рассчитано произведение растворимости ассоциата $18\text{C6} \cdot 2\text{НТХА}$ в воде (табл. 1). При этом учитывали диссоциацию НТХА в водных растворах по уравнению $\text{НТХА} = \text{H}^+ + \text{ТХА}^-$ ($K_a = 0,3$ при $\mu = 0,1$ [8]). Сходимость полученных результатов свидетельствует о том, что равновесие $18\text{C6} \cdot 2\text{НТХА} = 18\text{C6} + 2\text{НТХА}$; $\text{ПР} = [18\text{C6}] [\text{НТХА}]^2$ в данных условиях соблюдается.

В случае Triton X-305 и полиэтиленгликолей ассоциаты выделяются в виде второй жидкой фазы. Для ассоциата ПЭГ-1500 · n НТХА найдено, %: ПЭГ-1500 18, НТХА 64, что соответствует $n = 33$. В ИК-спектре наблюдаются интенсивные широкие полосы приблизительно при 3450 и 1650 см^{-1} , относимые к колебаниям воды. Следовательно, состав органической фазы можно записать как ПЭГ-1500 · $33\text{НТХА} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Для Triton X-305 органическая фаза содержит 56 % НТХА и 32,8 % Triton X-305. Полосы поглощения воды в ИК-спектре примерно в 2 раза менее интенсивны, чем в случае ПЭГ-1500. Результаты анализа соответствуют формуле Triton X-305 · 16НТХА .

В обоих случаях наблюдается полоса поглощения протонированной формы НТХА (1745 см^{-1} для ПЭГ-1500 · 33НТХА и 1759 см^{-1} для Triton X-305 · 16НТХА). Полосы поглощения C—O—C широкие и так же, как и для 18C6 , смещены (соответственно 1100 и 1107 см^{-1}). Органическая фаза с Triton X-305 вязкая и мало пригодна для экстракции. В случае ПЭГ-1500 · 33НТХА вязкость значительно ниже; именно эту систему мы и применили в дальнейшем для экстракционного отделения свинца.

Т а б л и ц а 1

Определение произведения растворимости в воде ассоциата $18\text{C6} \cdot 2\text{НТХА}$

$c_{\text{НТХА}}$, моль/л	$c_{18\text{C6}}$, моль/л	ПР · 10^3	$c_{\text{НТХА}}$, моль/л	$c_{18\text{C6}}$, моль/л	ПР · 10^3
0,956	0,0294	8,6	1,122	0,0178	7,9
1,017	0,0241	8,3	1,165	0,0170	8,3
1,067	0,0210	8,2	1,168	0,0164	8,0
1,119	0,0185	8,1			
ПР _{ср} = $8,2 \pm 0,2 \cdot 10^{-3}$					

Нами обнаружено, что в экстракционной системе ПЭГ-1500 — НТХА количественно экстрагируется свинец. В то же время нам не удалось обнаружить экстракции кобальта, никеля, кадмия, цинка; незначительная экстракция (около $\sim 3-4\%$) наблюдается для меди и железа (III). Стократные концентрационные избытки этих металлов также не оказывают заметного влияния на экстракцию свинца (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Определение свинца в присутствии различных элементов
(введено Pb 0,416 мг; соотношение $c_{Pb} : c_M = 1 : 100$; $n=4$)

Посторонний ион	Найдено Pb, мг	Посторонний ион	Найдено Pb, мг
—	0,414 \pm 0,002	Co ²⁺	0,410 \pm 0,003
Cd ²⁺	0,412 \pm 0,001	Ni ²⁺	0,414 \pm 0,002
Zn ²⁺	0,413 \pm 0,003	Cu ²⁺	0,412 \pm 0,002
Fe ³⁺	0,408 \pm 0,004		

Т а б л и ц а 3

Результаты определения свинца в сплавах на основе меди
($n=4$)

Образец	Содержание Pb, % (по паспорту)	Найдено Pb, %
ЛЖМц 59-1-1 М-163х	0,33	0,33 \pm 0,01
БрКН 1-3 М-196х	0,147	0,147 \pm 0,003
Медь черновая А-935х	0,12	0,12 \pm 0,01
Л-68 М-204х	0,088	0,086 \pm 0,002
БрАЖМц 10-3-1 М-115х	0,030	0,030 \pm 0,001
БрАЖНМц М-496х	0,052	0,053 \pm 0,002

На основании этих данных нами разработана методика экстракционно-атомно-абсорбционного определения свинца в цветных сплавах без использования органического растворителя. Навеску образца сплава растворяли в азотной кислоте (1:1), переносили в мерную колбу емкостью 25 мл и доводили до метки водой. Аликвотную часть раствора переносили в центрифужную пробирку, приливали воду так, чтобы $V_{\text{общ}}=10$ мл, 1 мл 0,1 М раствора ПЭГ-1500 и 1 мл 7 М раствора НТХА. Содержимое пробирки центрифугировали в течение 5 мин (3000 об/мин). После разделения фаз отбирали аликвотную часть фазы ассоциата, разбавляли спиртом до определенного объема и определяли свинец атомно-абсорбционным методом. Содержание свинца в экстракте находили по градуировочному графику, построенному либо по стандартному раствору соли свинца, либо по растворам образцов цветных сплавов с известным содержанием свинца. Полученные результаты удовлетворительно совпадают с паспортными данными исследуемых образцов (табл. 3).

1. Eisenberg H., Ram Mohan G. Aqueous solutions of polyvinylsulfonic acid: phase separation and specific interaction with ions, viscosity, conductance and potentiometry // J. Phys. Chem.— 1959.— 63, N 5.— P. 671—680.
2. Eisenberg H., Casassa E. F. Aqueous solutions of salts of poly (vinylsulfonic acid) // J. Polym. Sci.— 1960.— 47, N 1.— P. 29—36.
3. Зварова Т. И., Шкинев В. М. Фазовые равновесия в новой экстракционной системе водный раствор соли — водный раствор полиэтиленгликоля // VII Всесоюз. конф. по химии экстракции: Тез. докл.— М.: Наука, 1984.— С. 43.
4. Нифантьева Т. И. Экстракция в двухфазных водных системах на основе полиэтиленгликоля и ее применение для разделения элементов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Москва, 1987.— 21 с.
5. Жидкостная экстракция в системах водный раствор соли — водный раствор поли-