

Академик А. В. НИКОЛАЕВ, А. А. КОЛЕСНИКОВ, Г. М. ГРИШИН, З. А. ГРАНКИНА  
**ЭКСТРАКЦИЯ НЕКОТОРЫХ КИСЛОТ ТРИ-*n*-ОКТИЛАМИНОМ**

Исследование экстракции кислот высокомолекулярными аминами обычно осуществляется в системах типа амин — кислота — вода — разбавитель. Настоящая работа посвящена изучению систем типа три-*n*-октил-амин — вода — кислота. Исследование проводилось для кислот HCl (1), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (2), HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

В работе использовались три-*n*-октиламин с характеристиками  $n_D^{25}$  1,4500;  $d_4^{20}$  0,8120, т. кип. 175—176° С при 1,0 мм рт. ст.; кислоты марки х.ч. и осушенный газ HCl. При анализе органической фазы для всех систем применялся метод потенциометрического титрования в среде метанола метанольным раствором КОН. Вода в органической фазе определялась методом Фишера. И.-к. спектры были получены на спектрофотометре UR-10 в области призм NaCl и LiF, использовались кюветы из CaF<sub>2</sub> и KRS-5 (слой капиллярный) при 20°.

На тройных диаграммах система вода — три-*n*-ОА — кислота имеет значительную область существования трех жидких фаз: одной водной и двух органических. На рис. 1 эта область обозначена АВК. Любая смесь состава, находящегося внутри треугольника АВК, будет расслаиваться на три фазы, составы которых отвечают точкам А, В и К. Одна из органических фаз представляет собой гидратированную соль триоктиламмония соответствующей кислоты, другая — чистый амин, а третья — водную фазу, равновесную двум органическим, с содержанием кислоты <math>3 \cdot 10^{-2}</math> мол/л, т. е. почти чистую воду, поэтому она обозначена условно точкой А.

Образование третьей фазы обусловлено нерастворимостью соли ТОА в чистом три-*n*-октиламине. Увеличение концентрации кислоты в системе приводит к исчезновению третьей фазы и дальнейшему растворению кислоты в органической фазе, сверх той, которая идет на нейтрализацию амина. Кислота связанная, идущая на образование соли, и «свободная» (сверхэквивалентная) четко регистрируется методом потенциометрического титрования (3). Для всех кислот, когда анализу подвергается средняя органическая фаза, на кривой титрования наблюдается один скачок, что отвечает количеству эквивалентной кислоты, находящемуся с три-*n*-ОА в отношении 1 : 1. Наличие двух перегибов на кривой титрования свидетельствует о присутствии в органической фазе как эквивалентной, так и сверхэквивалентной кислоты.

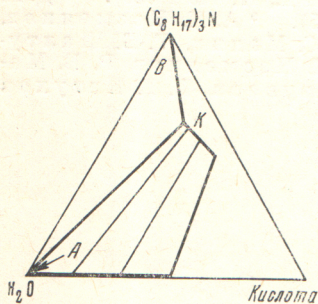


Рис. 1. Схематическое изображение тройной системы типа три-*n*-октиламин — H<sub>2</sub>O — кислота для HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Фаза, отвечающая точке К на диаграммах рис. 1, для всех изученных кислот содержит воду. Хотя амины и обладают большей основностью, чем вода, и три-*n*-октиламин должен был бы полностью дегидратировать протон кислоты с образованием ониевых соединений, т. е. безводных стехиометрических солей, однако, они обладают и слабой нуклеофильностью, а поэтому третья фаза содержит воду, и количество ее различно для различных кислот. Установленное ранее постоянство отношений H<sub>2</sub>O : HCl = 1,5 (1) или H<sub>2</sub>O : ТОА (2) почти для всей области концентраций в системах с HCl и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> наблюдается и для системы HNO<sub>3</sub> — H<sub>2</sub>O — ТОА, где мольные отношения H<sub>2</sub>O : ТОА = 0,5. Для системы с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> подобного постоянства не наблюдается. Мольное отноше-

ние  $\text{TOA} : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}$  в точке К, отвечающей составу средней фазы в трехфазной области, равно 2 : 1 : 7. Это говорит о значительной роли воды в экстракции кислот три-*n*-октиламином.

Для выяснения характера взаимодействия между  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TOA}$  в органической фазе использовался метод и.-к. спектроскопии. И.-к. спектры солей аминов и их соединений с кислотами рассматривались неоднократно, например (4-7), однако изучению экстрактов, содержащих воду, уделялось значительно меньше внимания. В настоящей работе были получены спектры экстрактов, содержащих воду и кислоту, а также безводных образцов солей аминов. Известно, что в солях алкиламмония может возникать водородная связь благодаря взаимодействию протонов группы  $\text{NH}^+$  с атомом-акцептором протонов, в результате чего в и.-к. спектрах должна уменьшаться частота валентных колебаний  $\text{N}-\text{H}^+$  и происходить уширение соответствующей полосы поглощения. Так, в случае возмущенного колебания связи  $\text{N}-\text{H}^+$  (разбавленные растворы солей третичных аминов (9)) эта полоса

Таблица 1

Образцы органической фазы системы  $\text{TOA}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$  с различным отношением  $\text{TOA} : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$

№ образца	TOA	HCl	H <sub>2</sub> O
1	Чистый TOA		
2	1	0,5	—
3	1	1	—
4	1	2	—
5	1	1	2
6	1	1,25	2,2
7	1	2	3

расположена при  $3100 \text{ см}^{-1}$ . А в структуре  $\text{N}-\text{H}^+ \dots$  Гал-полоса, приписанная валентным колебаниям связи  $\text{N}-\text{H}^+$ , возмущенной водородной связью с анионом, в случае  $\text{NH}_4^+$  расположена при  $2550 \text{ см}^{-1}$  (4), в спектрах  $\text{R}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$  эта полоса находится вблизи  $2400 \text{ см}^{-1}$  (4), а также

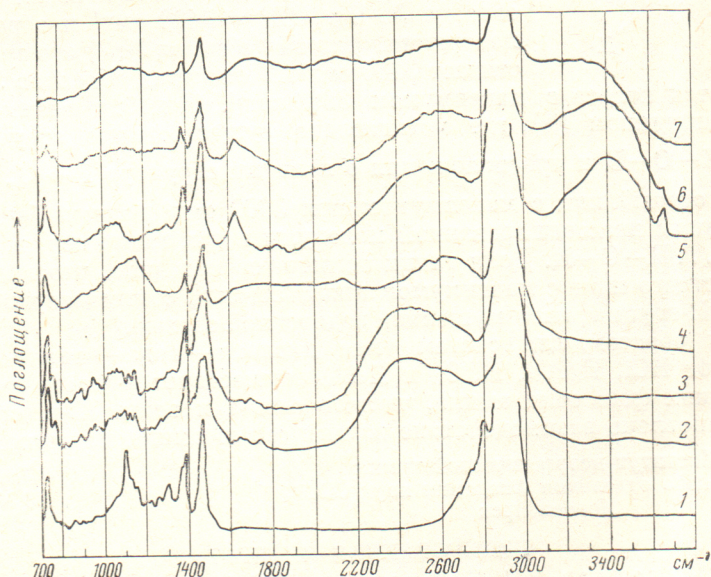
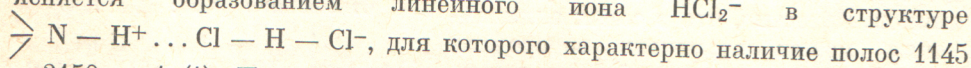


Рис. 2. И.-к. спектры  $\text{TOA}$  (1), безводных хлоридов триоктил-аммония (2-4) и экстрактов  $\text{HCl}$  в  $\text{TOA}$  (5-7)

в спектрах  $\text{R}_3\text{N} \cdot \text{HF}$  обнаружена широкая полоса с центром около  $2260 \text{ см}^{-1}$  (5). Аналогичное смещение в низкочастотную область спектра полосы, относимой к валентным колебаниям  $\text{N}-\text{H}^+$ , обнаружено в спектрах галогенсодержащих солей трибутиламмония (6) и тридециламмония (4, 5). В спектрах безводных образцов до соотношения  $\text{TOA} : \text{HCl} \geq 1$  наблюдается широкая интенсивная полоса с максимумом  $2450 \text{ см}^{-1}$  (об-

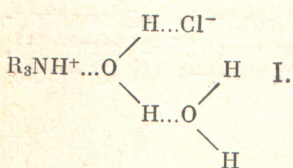
разцы №№ 2 и 3, табл. 1, рис. 2). С ростом концентрации HCl полоса поглощения при 1100 см<sup>-1</sup>, относимая к колебаниям CN<sup>(9)</sup>, уменьшается по интенсивности и при отношении амин : кислота = 1 исчезает.

В нашем случае добавление сверхэквивалентной молекулы HCl (образец № 4) приводит к заметному изменению характера поглощения: полоса валентных колебаний N—H<sup>+</sup> смещается в высокочастотную область до 2620 см<sup>-1</sup>; появляется размытая широкая полоса в интервале 1600—2200 см<sup>-1</sup> с различными максимумами при ~1750 и 2150 см<sup>-1</sup> и четкая полоса с максимумом 1150 см<sup>-1</sup>. Ранее в работах (4, 9) отмечалось, что присоединение сверхэквивалентной молекулы HCl приводит к смещению полосы валентных колебаний N—H<sup>+</sup> в сторону больших частот. Это объясняется образованием линейного иона HCl<sub>2</sub><sup>-</sup> в структуре

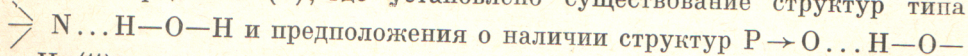


для которого характерно наличие полос 1145 и 2150 см<sup>-1</sup> (4). Появляющиеся в спектрах образца № 4 полосы близки к этим значениям. Это дает основание полагать, что и в нашем случае образуется ион HCl<sub>2</sub><sup>-</sup>. Характер взаимодействия группы NH<sup>+</sup> с новым анионом HCl<sub>2</sub><sup>-</sup> отличается от взаимодействия с ионом Cl<sup>-</sup>, что проявляется в смещении полосы в высокочастотную область спектра.

Присутствие воды в спектрах оказывает влияние на положение частот валентных колебаний NH<sup>+</sup>-группы, аналогичное действию сверхвалентной молекулы HCl. Так, в спектре образца № 5 отмечается значительный сдвиг этой полосы в высокочастотную область спектра до 2580 см<sup>-1</sup>. Очевидно, вода связана с молекулой соли R<sub>3</sub>N·HCl водородной связью типа I.



О связанном состоянии воды в экстрактах (образцы №№ 5, 6, 7) свидетельствует и характер собственного поглощения воды. Полосы валентных колебаний ν(OH) для свободной воды: в спектре образца № 5 ν(OH) = 3420 см<sup>-1</sup> и с ростом концентрации кислоты (образец № 7) это значение достигает 3280 см<sup>-1</sup>. В спектрах образцов №№ 5 и 6 наблюдается полоса с максимумом 3690 см<sup>-1</sup>. Подобно взаимодействию воды с пиридином (10), где установлено существование структур типа



—H (11) острый пик с максимумом при 3690 см<sup>-1</sup> должен быть отнесен к колебаниям неассоциированной молекулы воды, например, в структуре типа Cl<sup>-</sup> ... H—O—H. Доля таких ассоциатов невелика, что видно по величине острого пика с максимумом при 3690 см<sup>-1</sup>, соответствующего колебаниям OH-группы, невозмущенной водородной связью.

Таким образом, для систем типа кислота — вода — три-*n*-октиламин для кислот HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> существует область равновесия трех жидких фаз: соли амина, чистого амина и воды. И.-к. спектроскопией установлено взаимодействие воды с солью амина на примере с HCl.

Институт неорганической химии  
Сибирского отделения Академии наук СССР  
Новосибирск

Поступило  
23 XII 1969

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. В. Николаев, А. А. Колесников, Г. И. Погадаев, Изв. СО АН СССР, сер. хим., в. 5, № 12, 20 (1967).
- <sup>2</sup> А. В. Николаев, А. А. Колесников, Г. М. Гришин, ДАН, 180, № 1, 120 (1968).
- <sup>3</sup> А. П. Крешков, Н. А. Казарян, Е. С. Рубцова, Тр. Московск. хим.-технол. инст. им. Д. И. Менделеева, в. 58, 265 (1968).
- <sup>4</sup> В. М. Вдовенко, А. А. Липовский, С. А. Никитина, Радиохимия, 6, 56, (1954).
- <sup>5</sup> А. А. Липовский, С. А. Никитина, Радиохимия, 10, 1, 176 (1965).
- <sup>6</sup> В. Shepon, C. Sandorfy, Canad. J. Chem., 36, 8, 1181 (1958).
- <sup>7</sup> Ю. Г. Фролов, В. В. Сергиевский, Тр. Московск. хим.-технол. инст. им. Д. И. Менделеева, в. 51, 201 (1966).
- <sup>8</sup> A. Foldes, C. Sandorfy, J. Mol. Spectroscop., 20, 262 (1966).
- <sup>9</sup> H. Brusset, C. Duboc, F. Haffner, Bull. Soc. chim. France, 9, 3546 (1968).
- <sup>10</sup> А. Н. Сидоров, Оптика и спектроскопия, 8, 51 (1960).
- <sup>11</sup> Ю. А. Дядин, Кандидатская диссертация, Новосибирск, 1967.