

УДК 542.61

Е.М. Рахманько, В.А. Ковалевич, А.Л. Гулевич

РАСЧЕТ РАВНОВЕСИЙ В АНИОНООБМЕННЫХ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ

Рассмотрены анионообменные экстракционные системы на основе растворов высших четвертичных аммониевых солей в присутствии сольватирующих добавок – производных трифторацетофенона различного строения. Исследована анионообменная экстракция ClO_4^- , SCN^- , Br^- и NO_3^- – анионов толуольными растворами пикрата тринилоктадециламмония в присутствии сольватирующих добавок. Разработана математическая модель экстракционной системы и на основании экспериментальных данных рассчитаны средние сольватные числа и константы сольватации ClO_4^- , SCN^- , Br^- и NO_3^- – ионов производными трифторацетофенона различного строения.

Введение

В настоящее время наиболее эффективным путем усиления экстракции анионов высшими четвертичными аммониевыми солями (ЧАС) является модифицирование фазы жидкого анионообменника сольватирующими добавками – производными трифторацетофенона [1]. Наиболее известной сольватирующей добавкой является гексиловый эфир п-трифторацетилбензойной кислоты [2; 3]. Введение этого вещества в органическую фазу позволяет резко усилить анионообменную экстракцию двухзарядных карбонат- и оксалат-анионов [3–5], а также практически всех органических анионов, содержащих –COOH-группу [1]. Величина эффекта прямо пропорциональна содержанию ГЭ в экстрагенте и составляет 3-4 порядка при 0,01 М его содержании. В работах [1; 6] описаны еще более эффективные сольватирующие добавки, представляющие собой нитро- и галоидпроизводные трифторацетофенона.

Основная сложность при исследовании таких экстракционных систем заключается в правильной интерпретации полученных экспериментальных данных, а именно в расчете стехиометрии образующихся сольватов, а также констант анионообменной экстракции и констант сольватации.

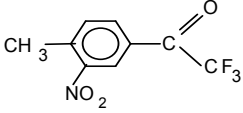
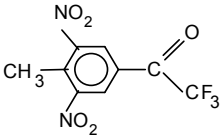
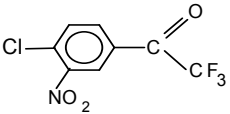
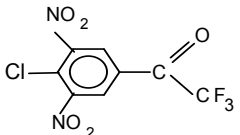
В данной работе предложена математическая модель анионообменной экстракционной системы и алгоритм расчета констант анионообменной экстракции и констант сольватации, реализованный посредством программы Mathematica 5.0.

Экспериментальная часть

В качестве анионообменника были использованы толуольные растворы пикратной соли тринилоктадециламмония $(\text{C}_9\text{H}_{19})_3\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}^+\text{Kp}^-$ (ТНОДА). Исходная иодидная соль ТНОДА содержала более 99,7% масс. основного вещества и переводилась в пикратную форму экстракционным методом [1]. Водная фаза экстракционных систем представляла собой растворы перхлората, роданида, бромида и нитрата натрия. В качестве сольватирующих добавок были использованы производные трифторацетофенона, приведенные в таблице 1.

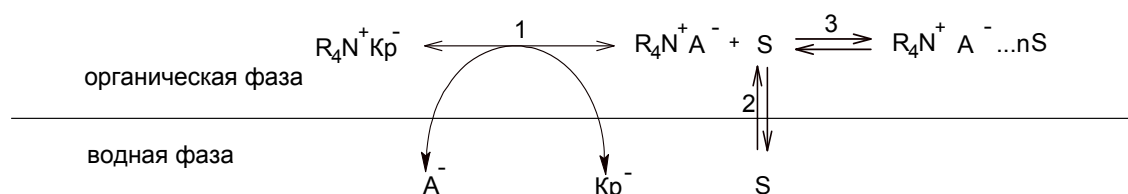
Экстракцию проводили в пробирках с пришлифованными пробками при соотношении объемов фаз 1:1 и температуре $293 \pm 1\text{K}$. После экстракции водную фазу отделяли, фильтровали и определяли содержание пикрат-анионов в водной фазе на спектрофотометре СФ-26 [7].

Таблица 1 – Используемые в работе сольватирующие добавки

Сольватирующая добавка	Обозначение	Константа распределения в системе толуол-вода P_S
	S13	102 ± 21
	S14	$2,6 \pm 0,3$
	S17	$11,1 \pm 0,9$
	S18	$2,5 \pm 0,4$

Математическая модель экстракционной системы

Совокупность равновесий в такого рода экстракционных системах может быть представлена следующей схемой (рисунок 1):

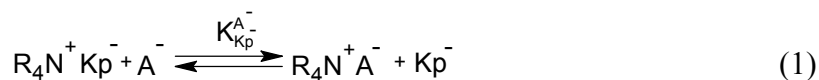


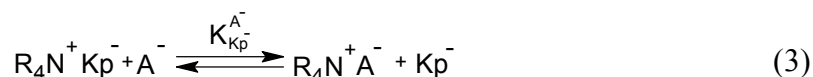
$R_4N^+Kp^-$ – экстрагент в форме красителя; A^- – экстрагируемый анион;

S – сольватирующая добавка; n – среднее сольватное число

Рисунок 1 – Схема анионообменной экстракционной системы

Как видно из рисунка 1, в этой системе можно выделить 3 основных равновесия: равновесие анионообменной экстракции (1), равновесие распределения сольватирующей добавки между водной и органической фазами (2) и равновесие образования в органической фазе сольвата (3):





Ранее было экспериментально доказано [8], что ЧАС в форме красителя практически не сольватируется молекулами S. Кроме того, в представленной схеме не учтена диссоциация ЧАС в органической фазе вследствие очень низких значений констант диссоциации (примерно на уровне 10^{-24} [9]).

Вышеприведенные равновесия (1–3) описываются константой обмена $K_{Kp^-}^{A^-}$, константой распределения P_S и константой сольватации K_S :

$$K_{Kp^-}^{A^-} = \frac{[R_4N^+ A^-][Kp^-]}{[R_4N^+ Kp^-][A^-]} \quad (4)$$

$$P_S = \frac{[S]_{org}}{[S]_{aq}} \quad (5)$$

$$K_S = \frac{[R_4N^+ A^- \cdots nS]}{[R_4N^+ A^-][S]_{org}^n} \quad (6)$$

Из 11 параметров, которые входят в выражения (4–6), известными являются только 4: константа обмена $K_{Kp^-}^{A^-}$ (определяется в отсутствие сольватирующей добавки), константа распределения P_S (определяется дополнительно по результатам эксперимента), а также равновесная концентрация красителя в водной фазе $[Kp^-]$ (определяется спектрофотометрически).

Так как исходные концентрации экстрагента, экстрагируемого аниона и сольватирующей добавки известны, то можно написать еще 4 независимых уравнения, отражающих материальные балансы по экстрагируемому аниону (7), красителю (8), катиону ЧАС (9) и сольватирующей добавке (10):

$$C_{0,A^-} = [A^-] + [R_4N^+ A^-] + [R_4N^+ A^- \cdots nS], \quad (7)$$

$$C_{0,R_4N^+ Kp^-} = [R_4N^+ Kp^-] + [Kp^-], \quad (8)$$

$$C_{0,R_4N^+ Kp^-} = [R_4N^+ Kp^-] + [R_4N^+ A^-] + [R_4N^+ A^- \cdots nS], \quad (9)$$

$$C_{0,S} = [S]_{org} + [S]_{aq} + n[R_4N^+ A^- \cdots nS]. \quad (10)$$

В итоге общее количество независимых уравнений достигло 7 при 8 неизвестных. По этой причине система уравнений не может быть решена напрямую численными методами.

Нами для решения этой системы нелинейных уравнений был использован метод линеаризации с использованием итерационных процедур. Для этого система уравнений (4–10) рядом алгебраических преобразований приводится к двум уравнениям, одно из которых может быть реализовано в виде прямолинейной графической зависимости, по тангенсу угла которой можно судить о среднем сольватном числе. Рассмотрим кратко этот вывод.

Сложив выражения (7) и (8) и отняв (9), получаем выражение (11), отражающее принцип эквивалентности обмена анионов:

$$C_{0,A^-} = [A^-] + [Kp^-]. \quad (11)$$

Приравниваем уравнения (8) и (9) и находим:

$$[R_4N^+ A^-] = [Kp^-] - [R_4N^+ A^- \cdots nS]. \quad (12)$$

С другой стороны, из (6):

$$[R_4N^+A^-] = \frac{[R_4N^+A^- \cdots nS]}{K_s \cdot [S]_{org}^n}. \quad (13)$$

Тогда из (12) и (13):

$$[R_4N^+A^- \cdots nS] = \frac{[Kp^-]}{1 + \frac{1}{K_s \cdot [S]_{org}^n}}. \quad (14)$$

Теперь, подставив (14) в (13), находим $[R_4N^+A^-]$:

$$[R_4N^+A^-] = \frac{[Kp^-]}{1 + K_s \cdot [S]_{org}^n}. \quad (15)$$

Из (8) и (11) получаем:

$$[R_4N^+Kp^-] = C_{0,R_4N^+Kp^-} - [Kp^-] \quad (16)$$

$$[A^-] = C_{0,A^-} - [Kp^-]. \quad (17)$$

Затем подставляем (15), (16), (17) в (4) и получаем конечное уравнение:

$$K_{Kp^-}^{A^-} = \left(\frac{[Kp^-]^2}{(C_{0,R_4N^+Kp^-} - [Kp^-]) \cdot (C_{0,A^-} - [Kp^-])} \right) \cdot \frac{1}{1 + K_s \cdot [S]_{org}^n}, \quad (18)$$

которое можно переписать в более компактном виде:

$$K_{Kp^-}^{A^-} = \frac{\tilde{K}_{Kp^-}^{A^-}}{1 + K_s \cdot [S]_{org}^n}, \quad (19)$$

где $\tilde{K}_{Kp^-}^{A^-}$ обозначает условную константу обмена, которая легко рассчитывается по известной концентрации красителя в водной фазе:

$$\tilde{K}_{Kp^-}^{A^-} = \frac{[Kp^-]^2}{(C_{0,R_4N^+Kp^-} - [Kp^-]) \cdot (C_{0,A^-} - [Kp^-])}. \quad (20)$$

Прологарифмировав (19), получаем билогарифмическое уравнение (21), представляющее собой уравнение прямой линии, по тангенсу угла наклона которой можно определить среднее сольватное число, а по отрезку, отсекаемому на оси ординат, численное значение логарифма константы сольватации:

$$\lg \left(\frac{\tilde{K}_{Kp^-}^{A^-}}{K_{Kp^-}^{A^-}} - 1 \right) = \lg K_s + n \cdot \lg [S]_{org}. \quad (21)$$

Необходимая для построения этой билогарифмической прямой равновесная концентрация сольватирующей добавки будет определяться глубиной протекания сольватационных процессов и распределением самой сольватирующей добавки и также может быть рассчитана через соответствующие уравнения взаимосвязи.

Из (4) находим:

$$[R_4N^+A^-] = K_{Kp^-}^{A^-} \cdot \frac{[R_4N^+Kp^-] \cdot [A^-]}{[Kp^-]}. \quad (22)$$

Из уравнения материального баланса по катиону ЧАС (9):

$$[R_4N^+A^- \cdots nS] = C_{0,R_4N^+Kp^-} - [R_4N^+Kp^-] - [R_4N^+A^-]. \quad (23)$$

Подставив (22) в (23), получаем:

$$[R_4N^+A^-\dots nS] = C_{0,R_4N^+Kp^-} - [R_4N^+Kp^-] - K_{Kp^-}^{A^-} \cdot \frac{[R_4N^+Kp^-] \cdot [A^-]}{[Kp^-]}. \quad (24)$$

С учетом (16) и (17) выражение (24) принимает вид:

$$[R_4N^+A^-\dots nS] = [Kp^-] - K_{Kp^-}^{A^-} \cdot (C_{0,R_4N^+Kp^-} - [Kp^-]) \cdot \left(\frac{C_{0,A^-}}{[Kp^-]} - 1 \right). \quad (25)$$

Из (5) выразим равновесную концентрацию сольватирующей добавки в водной фазе:

$$[S]_{aq} = \frac{[S]_{org}}{P_s}. \quad (26)$$

Далее, из уравнения (10) и (26) выражаем:

$$[S]_{org} = C_{0,S} - \frac{[S]_{org}}{P_s} - n \cdot [R_4N^+A^-\dots nS] \quad (27)$$

и после преобразования получаем:

$$[S]_{org} = \frac{P_s}{P_s + 1} \cdot (C_{0,S} - n \cdot [R_4N^+A^-\dots nS]), \quad (28)$$

подставляем (25) в (28) и получаем окончательный вариант формулы для расчета равновесной концентрации $[S]_{org}$, учитывающий распределение сольватирующей добавки между водной и органической фазами:

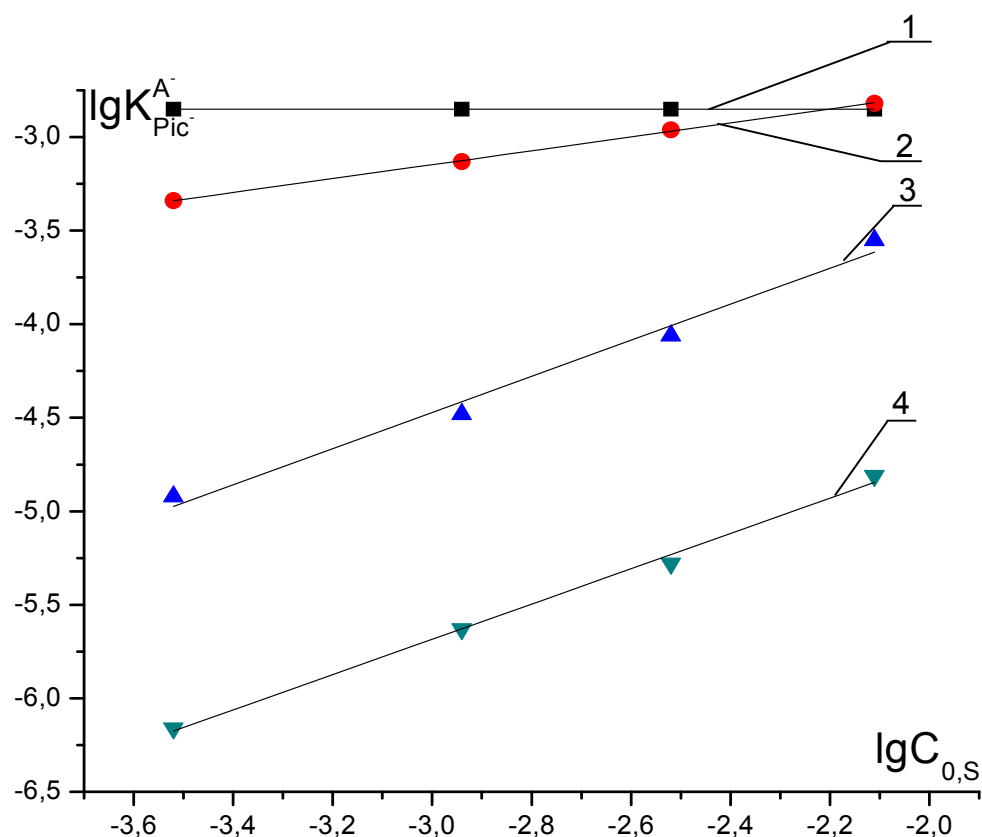
$$[S]_{org} = \frac{P_s}{P_s + 1} \cdot \left[C_{0,S} - n \cdot \left\{ [Kp^-] - K_{Kp^-}^{A^-} \cdot (C_{0,R_4N^+Kp^-} - [Kp^-]) \cdot \left(\frac{C_{0,A^-}}{[Kp^-]} - 1 \right) \right\} \right]. \quad (29)$$

Для решения (21) и (29) поступают следующим образом. Задают нулевое приближение $p_0=1$ и рассчитывают для каждой точки $[S]_i$, а затем строят билогарифмическую зависимость (21) и по тангенсу угла наклона рассчитывают первое приближение p_1 . Далее, если разница $p_1 - p_0$ больше некоторой заданной величины (обычно 0,01), то в качестве нулевого приближения задают p_1 и цикл повторяют снова. Данная процедура реализована при помощи программы Mathematica 5.0.

Результаты и их обсуждение

Как видно из рисунка 2, модификация органической фазы сольватирующими добавками различным образом влияет на экстракцию исследованных неорганических анионов. Экстрагируемость бромид- и нитрат-анионов, количественно выраженная через условную константу обмена $\tilde{K}_{Kp^-}^{A^-}$, в присутствии сольватирующих добавок резко возрастает. Причем эта зависимость имеет прямо пропорциональный вид с тангенсом угла наклона, близким к 1. Влияние сольватирующих добавок на экстрагируемость роданид-анионов значительно меньше, а для перхлорат-анионов она вообще отсутствует.

Это подтверждается и расчетными значениями средних сольватных чисел и констант сольватации (таблица 2).



Анионы: 1 – перхлорат-, 2 – роданид-, 3 – нитрат-, 4 – бромид-

Рисунок 2 – Влияние концентрации сольватирующей добавки S18 на экстрагируемость неорганических анионов

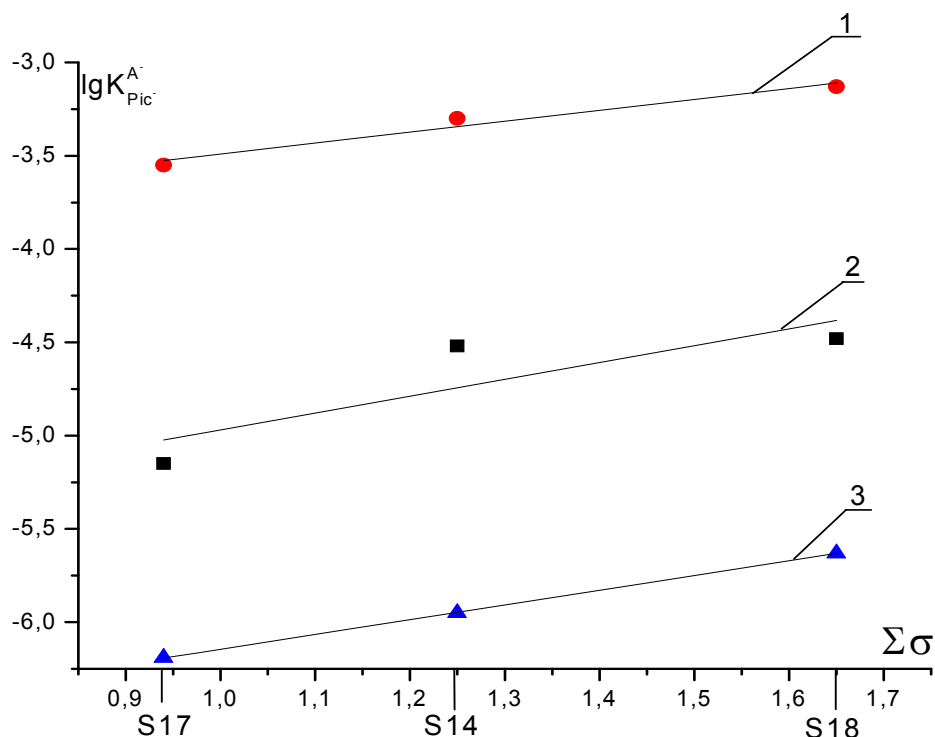
Таблица 2 – Средние сольватные числа и логарифмы констант сольватации некоторых неорганических анионов производными трифторацетона

Добавка	Анион	SCN ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻
S13	n	0,45 ± 0,09	1,49 ± 0,04	1,09 ± 0,09
	lgK _s	1,43 ± 0,10	3,68 ± 0,11	3,55 ± 0,16
S14	n	0,43 ± 0,03	0,86 ± 0,07	1,00 ± 0,06
	lgK _s	2,03 ± 0,10	3,38 ± 0,19	4,33 ± 0,17
S17	n	0,57 ± 0,08	0,99 ± 0,12	1,25 ± 0,19
	lgK _s	2,16 ± 0,10	3,21 ± 0,10	4,24 ± 0,25
S18	n	0,39 ± 0,01	1,01 ± 0,09	0,96 ± 0,08
	lgK _s	2,16 ± 0,03	4,18 ± 0,28	4,36 ± 0,23

Как видно из таблицы 2, средние сольватные числа для бромид- и нитрат-анионов близки к 1, т.е. в органической фазе образуются сольваты состава 1:1 – (R₄N⁺Br⁻...S) и (R₄N⁺NO₃⁻...S). Для роданид-анионов средние сольватные числа близки

к 0,5, а для перхлорат-анионов они не определены вследствие отсутствия зависимости экстрагируемости этого аниона от содержания сольватирующей добавки. Соответствующим образом для этих анионов изменяются и численные значения констант сольватации. Для бромид- и нитрат-анионов они значительно выше, чем для роданид-анионов.

Таким образом, эффективность каждой отдельной сольватирующей добавки определяется ее содержанием в органической фазе. Эффективность же относительно конкретного аниона определяется характером распределения отрицательного заряда на его поверхности. Чем выше плотность отрицательного заряда на анионе, тем сильнее влияние сольватирующей добавки.



Анионы: 1 – роданид, 2 – нитрат, 3 – бромид. Концентрации сольватирующих добавок $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Уравнения прямых: 1 – $\lg K = -4,07 + 0,58 \Sigma \sigma$, $r = 0,983$; 2 – $\lg K = -5,87 + 0,90 \Sigma \sigma$, $r = 0,856$; 3 – $\lg K = -6,93 + 0,79 \Sigma \sigma$, $r = 0,999$

Рисунок 3 – Зависимость логарифма константы обмена анионов на пикрат-ион от суммы σ -констант Гаммета заместителей

Если рассматривать эффективность добавок в зависимости от их строения, то, как видно из рисунка 3, наблюдается прямолинейная зависимость между логарифмами условных констант обмена и суммой σ -констант Гамметта заместителей в структуре трифторацетофенона. Таким образом, для анионообменных экстракционных систем выполняется уравнение Гаммета:

$$\lg K = \lg K_0 + \rho \cdot \Sigma \sigma. \quad (30)$$

Максимальный эффект, как и ожидалось, получен для структуры S18, в которой три электроноакцепторных заместителя: хлор в пара-положении и две нитро-группы в мета-положениях. Наличие зависимости (30) позволяет прогнозировать эффективность

сольватирующих добавок на основе производных трифторацетифенона в зависимости от природы и количества заместителей.

Заключение

1. Предложена математическая модель анионообменной экстракционной системы $R_4N^+Kp^- + S/A^-$ и приведен алгоритм расчета констант сольватации и средних сольватных чисел.

2. Исследована анионообменная экстракция ClO_4^- , SCN^- , Br^- и NO_3^- - анионов толуольными растворами пикрата ТНОДА в присутствии сольватирующих добавок – производных трифторацетифенона различного строения. Установлено, что экстрагируемость Br^- , NO_3^- и SCN^- - ионов линейно увеличивается с ростом концентрации сольватирующих добавок. Экстрагируемость ClO_4^- не зависит от содержания сольватирующей добавок в фазе ЧАС. Рассчитаны соответствующие константы сольватации и средние сольватные числа.

3. Установлена линейная корреляция между $lgK_{кр}^{A^-}$ и суммой σ -констант Гаммета, что позволяет прогнозировать экстракционную эффективность сольватирующих добавок различного строения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гулевич, А.Л. Анионообменная экстракция органических анионов высшими четвертичными аммониевыми солями и ее аналитическое применение : дис. ... д-ра хим. Наук / А.Л. Гулевич. – Минск, 2002. – 316 с.

2. Помеленок, Е.В. Влияние стерической доступности обменного центра высших четвертичных аммониевых солей на селективность анионообменной экстракции: дис. ... канд. хим. наук / Е.В. Помеленок. – Минск, 2004. 138 с.

3. Гулевич, А.Л. Изучение сольватации гидрофильных анионов гексиловым эфиром п-трифторацетилбензойной кислоты методом анионообменной экстракции / А.Л. Гулевич, Е.М. Рахманько, А.П. Подтероб // Журнал физической химии. – 1996. – Т. 70, № 12. – С. 2191–2193.

4. Барт, Т.Я. Применение кислот Льюиса в качестве анионоселективных лигандов в мембранах пленочных ионоселективных электродов / Т.Я. Барт [и др.] // Журнал аналитической химии. – 1990. – Т. 45, № 7. – С. 1364–1371.

5. Смирнова, А.Л. Исследование карбонатселективных мембран пленочного типа на основе нейтрального комплексона гексилового эфира п-трифторацетилбензойной кислоты / А.Л. Смирнова, А.Л. Грекович, Е.А. Матерова // Электрохимия. – 1985. – Т. 21, №10. – С. 1335–1339.

6. Рахманько, Е.М. Использование сольватирующих добавок в анионообменных экстракционных системах / Е.М. Рахманько [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т.79, № 1. – С. 71.

7. Старобинец, Г.Л.. Применение кислотных красителей для определения констант анионообменных экстракционных равновесий / Г.Л. Старобинец, Е.М. Рахманько, Ж.С. Сорока // Журнал неорганической химии. – 1978. – Т.23, №6. – С. 1628–1631.

8. Подтероб, А.П. Экстракция замещенных бензоат-анионов высшими четвертичными аммониевыми солями и ее аналитическое применение : дисс. канд. хим. наук / А.П. Подтероб. – Минск, 1997. – 122с.

9. Измайлов, Н.А. Электрохимия растворов / Н.А. Измайлов. – М. : Химия, 1976. – 488 с.