

АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 542.61

А. Р. ЦЫГАНОВ, Е. М. РАХМАНЬКО, Г. Л. СТАРОБИНЕЦ

АНИОНООБМЕННАЯ ЭКСТРАКЦИЯ КИСЛОТНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ СОЛЯМИ ТРИНОНИЛОКТАДЕЦИЛАММОНИЯ

Соли, образованные четвертичными аммониевыми основаниями с анионами красителей, используются в качестве реагентов для фотометрического определения органических кислот [1] и ацидикомплексов металлов [2]. Такие соли могут быть также использованы для изучения анионообменной экстракции бесцветных анионов [3]. В основе аналитического применения четвертичных аммониевых солей (ЧАС), образованных с участием анионов кислотных красителей, лежит процесс анионообменной экстракции, направление протекания которого зависит от природы участвующих в обмене анионов, природы фаз экстракционной системы, pH раствора, наличия высаливателей и комплексообразующих веществ.

К настоящему времени изучены анионообменные свойства ЧАС лишь с некоторыми красителями [4], что затрудняет аналитическое исследование метода анионообменной экстракции при экстракционно-фотометрическом определении органических кислот и ацидокомплексов металлов.

С целью преодоления этих затруднений в настоящей работе изучено анионообменное сродство ряда анионов кислотных красителей к жидкому аниониту, представляющему собой раствор соли тринилоктадециламмония в ряде растворителей.

Экспериментальная часть. Тринилоктадециламмоний йодид был синтезирован из очищенного октадециламина ступенчатым алкилированием йодистым нонилом [5]. Полученная соль очищалась экстракцией от первичных, вторичных, третичных аминов и примесей неаминного характера и обрабатывалась избытком красителя в щелочной среде для замещения йодид-иона на анион красителя. Были использованы следующие красители квалификации ч.д.а.: α -динитрофенол (α -ДНФ), пикриновая кислота (ПК), метиловый оранжевый (МО), метиловый красный (МК), тропеолин-00 (Т00), бенгальский розовый (БР) и бутиловый оранжевый (БО). Последний был синтезирован из дибутиланилина и диазосоединения на основе сульфаниловой кислоты по методике, аналогичной методике синтеза МО [6]. Очистка БО проводилась экстракцией и перекристаллизацией из водно-метанольных сред.

Для изучения обмена были использованы соли: NaCl, NaNO₃, NaI, NaCNS, NaBr, NaClO₄; растворители: толуол марки х.ч., хлороформ, амилацетат, октапол марки ч.

Ионообменные равновесия изучались при температуре $20 \pm 0,5$ °С. Жидкий анионит представлял собой раствор соли амина и красителя в соответствующем растворителе.

После наступления концентрационного равновесия обе фазы анализировались фотометрически на спектрофотометре СФ-4 при длинах волн, соответствующих максимальному поглощению красителя. Полнота пере-

вода ЧАС в форму необходимого красителя также контролировалась фотометрически. Термодинамические значения констант обмена рассчитывались по уравнению

$$K_{An^-}^{KP^-} = \frac{[R_4NKP]_{org} [An^-]_{aq}}{[R_4NAn]_{org} [KP^-]_{aq}}$$

Подробные расчеты приведены в [3]. Константы $K_{An^-}^{KP^-}$ изучались в идеальной области концентраций и в интервалах pH, где красители существовали преимущественно в виде однозарядных анионов.

Результаты и их обсуждение. Из табл. 1 видно, что значения $K_{An^-}^{KP^-}$ в толуоле, как правило, — большие величины. Это обусловлено эффектом гидрофобных взаимодействий. Справедливость этого заключения подтверждается тем, что для красителей, имеющих одинаковые ионогенные группы, наблюдается четкая корреляция между значениями констант обмена и размерами гидрофобного радикала. Так, $\lg K_{Cl^-}^{T00^-}$ больше $\lg K_{Cl^-}^{MO^-}$ примерно на 1,5 порядка, $\lg K_{Cl^-}^{BO^-}$ больше $\lg K_{Cl^-}^{MO^-}$ примерно на 3,5 порядка. В такой же последовательности изменяются размеры радикалов этих красителей: MO содержит 2 CH_3 -группы, T00 — бензольное кольцо, а BO — $2C_4H_9$ -радикала. Отметим также, что возрастание $K_{Cl^-}^{An^-}$ в ряду этих красителей описывается принципом аддитивности. МК и БР имеют одинаковые ионогенные группы. Размеры радикала БР намного превосходят размеры радикала МК и соответственно величина $\lg K_{Cl^-}^{BP^-}$ на 3,7 порядка превосходит величину $\lg K_{Cl^-}^{MK^-}$.

Заметное влияние на значения констант обмена оказывает и природа ионогенной группы. Так, анионы MO и МК имеют одинаковые радикалы, но различаются ионогенной группой, а константы их обмена различаются примерно на 3 порядка, что объясняется чрезвычайно большой энергией гидратации $COOH$ -группы.

Анионообменный ряд при обмене анион красителя — хлорид-ион, когда органической фазой является толуол, имеет вид



По мере возрастания гидрофобности галогенид-иона этот ряд сохраняется. Однако абсолютные значения констант обмена уменьшаются по мере возрастания гидрофобности галогенид-иона (табл. 1).

Существенное влияние на значения $K_{Cl^-}^{KP^-}$ оказывает природа органического растворителя (табл. 2).

Добавки октанола к толуолу снижают сродство большинства красителей к жидкому аниониту, что объясняется более выраженной сольватацией галогенид-иона (в особенности Cl^- -иона) молекулами спирта по

Таблица 1

Константы обменной экстракции ЧАС (растворитель — толуол)

An^-	$K_{An^-}^{\alpha\text{-ДНФ}^-}$	$K_{An^-}^{PK^-}$	$K_{An^-}^{BP^-}$	$K_{An^-}^{BO^-}$	$K_{An^-}^{T00^-}$	$K_{An^-}^{MO^-}$	$K_{An^-}^{MK^-}$	$K_{Cl^-}^{An^-}$
Cl^-	$5,7 \cdot 10^5$	$8,2 \cdot 10^7$	$7,4 \cdot 10^6$	$4,8 \cdot 10^9$	$5,0 \cdot 10^7$	$1,6 \cdot 10^6$	$2,1 \cdot 10^3$	—
Br^-	$2,4 \cdot 10^4$	$3,4 \cdot 10^6$	$3,1 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^8$	$2,1 \cdot 10^6$	$6,6 \cdot 10^4$	87,5	$2,4 \cdot 10$
J^-	$1,7 \cdot 10^2$	$2,4 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^4$	$4,7 \cdot 10^2$	0,62	$3,4 \cdot 10^3$
ClO_4^-	2,8	$4,1 \cdot 10^2$	$3,7 \cdot 10$	$2,4 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^2$	8,0	0,01	$2,0 \cdot 10^5$
CNS^-	38	$5,5 \cdot 10^3$	$4,9 \cdot 10^2$	$3,2 \cdot 10^5$	$3,3 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^2$	0,14	$1,5 \cdot 10^4$
NO_3^-	$3,8 \cdot 10^3$	$5,5 \cdot 10^5$	$4,9 \cdot 10^4$	$3,2 \cdot 10^7$	$3,3 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^4$	14	$1,5 \cdot 10^2$

Среднеквадратичная погрешность определения констант обмена не превышает $\pm 10\%$.

Таблица 2

Константы экстракции ЧАС (растворитель—толуол+октанол)

Октанол, об. %	$K_{Cl^-}^{\alpha-DHF^-}$	$K_{Cl^-}^{PK^-}$	$K_{Cl^-}^{BP^-}$	$K_{Cl^-}^{BO^-}$	$K_{Cl^-}^{T00^-}$	$K_{Cl^-}^{MO^-}$	$K_{Cl^-}^{MK^-}$
1	$1,2 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^7$	$1,9 \cdot 10^6$	$2,3 \cdot 10^9$	$1,2 \cdot 10^7$	$8,6 \cdot 10^6$	$6,4 \cdot 10^3$
2	$9,4 \cdot 10^4$	$0,6 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^6$	$2,1 \cdot 10^9$	$9,6 \cdot 10^6$	$7,7 \cdot 10^5$	$7,3 \cdot 10^3$
5	$2,6 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^8$	$3,6 \cdot 10^5$	$9,4 \cdot 10^8$	$2,6 \cdot 10^6$	$5,1 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^4$
10	$1,0 \cdot 10^4$	$3,6 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^5$	$8,4 \cdot 10^8$	$9,0 \cdot 10^5$	$4,0 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^4$
20	$0,8 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^5$	$7,3 \cdot 10^4$	$7,2 \cdot 10^8$	$6,3 \cdot 10^5$	$3,7 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^4$
50	$0,3 \cdot 10^4$	$5,2 \cdot 10^4$	$2,3 \cdot 10^4$	$3,9 \cdot 10^8$	$2,1 \cdot 10^5$	$2,7 \cdot 10^5$	$2,3 \cdot 10^4$
100	$0,2 \cdot 10^4$	$3,0 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^4$	$3,7 \cdot 10^8$	$1,0 \cdot 10^5$	$2,3 \cdot 10^5$	$5,0 \cdot 10^4$

Таблица 3

Константы экстракции ЧАС (растворитель—толуол+амилацетат)

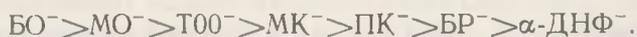
Амилацетат, об. %	$K_{Cl^-}^{\alpha-DHF^-}$	$K_{Cl^-}^{PK^-}$	$K_{Cl^-}^{MO^-}$	$K_{Cl^-}^{T00^-}$	$K_{Cl^-}^{BO^-}$	$K_{Cl^-}^{BP^-}$	$K_{Cl^-}^{MK^-}$
25	$4,3 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^9$	$6,0 \cdot 10^6$	$3,4 \cdot 10^8$	$2,0 \cdot 10^{10}$	$9,4 \cdot 10^7$	$2,4 \cdot 10^3$
60	$6,6 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^9$	$6,9 \cdot 10^6$	$4,6 \cdot 10^8$	$2,2 \cdot 10^{10}$	$1,7 \cdot 10^8$	$2,7 \cdot 10^3$
90	$8,0 \cdot 10^6$	$2,0 \cdot 10^9$	$7,4 \cdot 10^6$	$6,1 \cdot 10^8$	$2,3 \cdot 10^{10}$	$3,2 \cdot 10^8$	$3,9 \cdot 10^3$

Таблица 4

Константы экстракции ЧАС (растворитель—толуол+хлороформ)

Хлороформ, об. %	$K_{Cl^-}^{\alpha-DHF^-}$	$K_{Cl^-}^{PK^-}$	$K_{Cl^-}^{MO^-}$	$K_{Cl^-}^{T00^-}$	$K_{Cl^-}^{BO^-}$	$K_{Cl^-}^{BP^-}$	$K_{Cl^-}^{MK^-}$
10	$1,7 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10^7$	$3,8 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^7$	$1,4 \cdot 10^9$	$2,0 \cdot 10^6$	$7,8 \cdot 10^3$
20	$0,7 \cdot 10^5$	$6,0 \cdot 10^6$	$1,9 \cdot 10^5$	$5,0 \cdot 10^6$	$6,4 \cdot 10^8$	$8,3 \cdot 10^5$	$4,3 \cdot 10^3$
60	$0,6 \cdot 10^5$	$4,0 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^5$	$4,1 \cdot 10^6$	$4,5 \cdot 10^8$	$7,6 \cdot 10^5$	$3,3 \cdot 10^3$
90	$0,4 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^5$	$2,6 \cdot 10^6$	$2,6 \cdot 10^8$	$5,1 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^3$

сравнению с толуолом. Этим объясняется нивелирующее действие октанола на анионообменный ряд, который в случае индивидуального октанола принимает вид

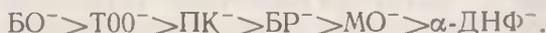


Возрастание величины $K_{Cl^-}^{MK^-}$ в октаноле по сравнению с толуолом объясняется сильно выраженной сольватацией ацетатной группы октанолом.

Возрастание величин $K_{Cl^-}^{BP^-}$ при введении в толуол амилацетата (табл. 3) связано с основной природой эфира и меньшей по сравнению с толуолом сольватацией галогенид-иона. Ряд срoдства красителей к аниониту, когда в органической фазе преобладает амилацетат, сохраняется, что обусловлено, как и в случае толуола, слабой сольватацией анионов амилацетатом.

Добавки хлороформа к толуолу снижают величины $K_{Cl^-}^{BP^-}$ (табл. 4), что связано с его кислой природой за счет наличия в молекуле атома водорода, который вступает в донорно-акцепторное взаимодействие с Cl^- -ионом и усиливает его срoдство к амину.

В присутствии 90 об. % толуола и 10 об. % хлороформа анионообменный ряд принимает вид



Полученные результаты могут быть использованы для разработки экстракционно-фотометрических методик определения металлов в виде анионных комплексов.

Summary

The anion-exchange extraction of acid dyes by trinyloctadecylammonium salts at $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ has been investigated. An effect of the nature of an extractant solvent (toluene, octanol, trichloromethane, amyl acetic ester) on the sequence of anions in the anion-exchange series has been studied as well.

Литература

1. Пат. 2095820 (Франция).
2. Мазовка Е. Р., Старобинец Г. Л., Соломахо С. С., Рахманько Е. М. Анионообменная экстракция роданидных комплексов цинка (II), кобальта (II), кадмия (II) и никеля (II). III Всесоюзная конференция по аналитической химии.— Тезисы докладов, М., Изд-во БГУ им. В. И. Ленина, 1979, ч. I, 304 с.
3. Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М., Сорока Ж. С. Применение кислотных красителей для определения констант анионообменных экстракционных равновесий.— Ж. неорг. химии, 1978, т. 23, № 6, с. 1628—1631.
4. Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л., Сорока Ж. С. Применение кислотных красителей для определения микроколичеств высших четвертичных аммониевых солей в присутствии макроколичеств первичных, вторичных и третичных аминов.— Ж. аналит. химии, 1978, т. 33, № 11, с. 2213—2216.
5. Вейганд-Хельгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М., Химия, 1968, 944 с.
6. Лабораторные работы по органической химии/Под ред. О. Ф. Гинзбурга, А. А. Петрова. М., Высшая школа, 1970, 296 с.

Белорусский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
26.11.79

УДК 631.41

Т. П. СМЫЧНИК, Н. Н. БАМБАЛОВ

ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФИЯ ГУМАТОВ ЛИТИЯ, НАТРИЯ, КАЛИЯ

Хроматографическая колонка, наполненная гелем сефадекса, работает по принципу молекулярного сита. В силу особенностей строения геля при хроматографии полидисперсных соединений из колонки элюируются фракции в порядке уменьшения молекулярных масс, что позволяет охарактеризовать молекулярно-массовое распределение исследуемого вещества.

Согласно теории [1], объем элюата, в котором вымывается внесенное в хроматографическую колонку вещество V_e , должен быть меньше или равен полному объему колонки V_t . Только в этом случае отдельные молекулы вещества выходят из колонки в порядке уменьшения молекулярной массы. При гель-хроматографии гуминовых кислот на молекулярно-ситовой эффект накладываются эффекты сорбции, которые затрудняют продвижение молекул по колонке, поэтому V_e получается больше V_t , и отдельные фракции выходят из колонки не в соответствии с величиной молекулярной массы. Кроме того, в зависимости от условий проведения опыта часть гуминовых кислот может сорбироваться сефадексом необратимо, что приводит к большим потерям — до 45% от общей массы нанесенного вещества [2]. Понятно, что в этих случаях гель-хроматограммы гуминовых кислот не позволяют судить о характере их молекулярно-массового распределения.

Для определения оптимальных условий фракционирования, исключаящих сорбцию гуминовых кислот гелем, нами изучено влияние катионов лития, натрия и калия при различных рН на гель-хроматографию гуминовых кислот, выделенных из тростникового торфа болота «Кома-