

УДК 542.61

ЦЫГАНОВ А. Р., ГУРБАН А. Н., РАХМАТЬКО Е. М.,
СТАРОБИНЕЦ Г. Л.

АНИОНООБМЕННАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ХЛОРИДНЫХ И БРОМИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТАЛЛИЯ СОЛЯМИ ТРИНИЛОКТАДЕЦИЛАММОНИЯ

Методом промежуточного обмена изучена анионообменная экстракция галогенидных комплексов таллия солями тринилоктадециламмония. Рассчитаны термодинамические константы обмена хлоридных и бромидных комплексов таллия на ряд минеральных ионов. Установлена линейная корреляция между свободной энергией обмена и разностью свободных энергий гидратации входящего и вытесняемого анионов.

Анионообменная экстракция четвертичными аммониевыми солями (ЧАС) может быть использована для концентрирования, разделения и экстракционно-фотометрического определения металлов [1]. Выбор оптимальных условий применения ЧАС для этих целей должен базироваться на количественных характеристиках экстракционного процесса, из которых наиболее удобной является константа обмена анионного комплекса металла на подвижный анион ЧАС [2]. Методы прямого анионного обмена и постадийного изучения анионного обмена не позволяют определять константы обмена больших высокогидрофобных неорганических анионов металлокомплексных кислот [3]. В настоящее время сообщением применен метод изучения экстракционных равновесий, основанный на использовании в качестве промежуточных ионов однокислотных красителей [4]. Высокая чувствительность и точность фотометрического определения красителей как в водной, так и в органической фазе позволяют изучать экстракционные равновесия при весьма низких концентрациях ЧАС, соответствующих области их идеального поведения в органической фазе.

Экспериментальная часть

В качестве промежуточного иона использовали пикриновую кислоту (ПК) марки «ч.д.а.». Анионообменная экстракция хлоридных комплексов таллия изучалась методом промежуточного иона с использованием прямой экстракционной схемы, а бромидных комплексов таллия — с использованием обращенной экстракционной схемы [5].

Нодид тринилоктадециламмония (ТНОДА) был синтезирован по методике [6] и очищен от примесей экстракцией [7]. Ионообменные равновесия изучали при температуре $293 \pm 0,5$ К. После наступления температурного и концентрационного равновесия обе фазы анализировали на спектрофотометре СФ-16 при длинах волн, соответствующих поглощению пикриновой кислоты в воде ($\lambda = 410$ нм) и ТНОДАПК в растворителе ($\lambda = 430$ нм). Полноту перевода ЧАС в форму пикриновой кислоты контролировали фотометрически.

Концентрацию ЧАС в растворе изменяли в пределах $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, концентрация таллия в водном растворе была не ниже удвоенной концентрации ЧАС, концентрацию Cl^- , Br^- -ионов варьировали. Соотношение объемов фаз 1 : 1.

В общем случае обмен галогенидных комплексов таллия может быть описан уравнением:



где n — модуль заряда комплекса.

Таблица 1

Термодинамические константы обмена галогенидных комплексов таллия на ряд минеральных ионов

Анионы	$\lg K_{An}^{-} \text{TlCl}_4^{-}$	$\lg K_{An}^{-} \text{TlBr}_4^{-}$
Cl ⁻	8,44	10,73
Br ⁻	7,06	9,35
NO ₃ ⁻	6,26	8,55
I ⁻	5,91	7,20
ClO ₄ ⁻	3,14	5,43
SCN ⁻	4,26	6,55

Таблица 2

Термодинамические константы обмена галогенидных комплексов таллия на стандартный хлорид-ион в различных растворителях

Растворитель	$\lg K_{Cl}^{-} \text{TlBr}_4^{-}$	$\lg K_{Cl}^{-} \text{TlCl}_4^{-}$
Толуол	10,73	8,44
25 объемн. % ацетат	13,77	10,27
10 объемн. % CHCl ₃	—	7,51
2 объемн. % октанола	9,99	7,44
1 объемн. % октанола	10,66	7,64
50 объемн. % изоктанола	11,61	8,64

Анализом логарифмической зависимости обратного коэффициента распределения таллия от коэффициента распределения пикриновой кислоты, а также химическим анализом экстракта обнаружено, что таллий экстрагируется ЧАС в виде ионного ассоциата R_nNTlG₄.

Определить экспериментальным путем концентрацию галогенидного комплекса таллия TlG₄⁻ довольно сложно. Поэтому мы пользовались условными константами обмена, которые описываются уравнением

$$K_{ПК}^{\text{TlG}_4^-} = \frac{[R_n \text{NTlG}_4]_0 [ПК^-]_0}{[R_n \text{NlIK}]_0 [Tl]_0} \quad (1)$$

где [Tl]₀ — концентрация всех форм таллия в водной фазе.

В идеальной области концентраций термодинамическая константа обмена равна концентрационной. Связь между условной и термодинамической константой обмена может быть установлена следующим образом:

$$\beta = \frac{K_{ПК}^{\text{TlG}_4^-}}{K_{ПК}^{\text{TlG}_4^-}} \quad (2)$$

где β — коэффициент побочной реакции иона TlG₄⁻.

Значения термодинамических констант обмена галогенидных комплексов таллия на минеральные ионы рассчитывали по уравнению (3)

$$K_{An}^{\text{TlG}_4^-} = K_{An}^{\text{ПК}^-} \cdot K_{ПК}^{\text{TlG}_4^-} \cdot \beta \quad (3)$$

Подробный вывод уравнения (3) дан в работе [4]. Значения констант обмена пикриновой кислоты на минеральные ионы взяты из работы [8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значения логарифмов термодинамических констант K_{An}^{TlG₄⁻} приведены в табл. 1.

Ступенчатые константы неустойчивости для вычисления β взяты из работы [9]. Видно, что хлоридные и бромидные комплексы таллия имеют большое сродство к фазе ЧАС. Увеличение констант обмена при переходе от хлоридных к бромидным комплексам таллия объясняется возрастанием размера и гидрофобности металлокомплексного аниона по мере увеличения размера лиганда.

Абсолютные значения констант обмена галогенидных комплексов таллия зависят от природы противоиона. Наибольшие значения констант наблюдаются в случае гидрофильных противоионов, а наименьшие — в случае гидрофобных противоионов.

Существенное влияние на значения констант обмена галогенидных комплексов таллия оказывает природа растворителя ЧАС. Добавки к толуолу «кислых» растворителей (октанола, хлороформ) приводят к снижению сродства галогенидных комплексов таллия к фазе ЧАС в случае Cl⁻

противоиона. Это объясняется тем, что комплексы таллия хуже Cl^- -анионов сольватируются «кислыми» растворителями.

Вследствие слабой сольватации комплексов таллия и Cl^- -ионов инертными растворителями значения $K_{\text{Cl}^-}^{\text{Cl}^-}$ возрастают. В табл. 2 приведены значения логарифмов термодинамических констант обмена галогенидных комплексов таллия на хлорид-ион для различных растворителей ЧАС.

В табл. 3 сопоставлены логарифмы термодинамических констант обмена хлорид-иона на анионы минеральных и органических кислот и энергии гидратации этих анионов. Из таблицы видно, что наблюдается удовлетворительная корреляция между логарифмами констант анионообменной экстракции Cl^- -иона и энергиями гидратации противоионов. Значения энергий гидратации противоионов взяты из работ [10, 11].

Таблица 3

Термодинамические константы обмена хлорид-иона на анионы минеральных и органических кислот (растворитель — толуол)

An^-	$\lg K_{\text{An}^-}^{\text{Cl}^-}$	ΔG гидратации, ккал/моль	An^-	$\lg K_{\text{An}^-}^{\text{Cl}^-}$	ΔG гидратации, ккал/моль
CH_3COO^-	1,82	-100	SCN^-	-4,18	-61
F^-	3,02	-116	ClO_4^-	-5,30	-56
Cl^-	0	-79	PK^-	-7,91	-45
Br^-	-1,38	-72	TlCl_4^-	-8,44	-
I^-	-3,53	-64	TlBr_4^-	-10,73	-
NO_3^-	-2,18	-69			

* Относительная средняя квадратичная ошибка определения констант обмена в табл. 1—3 лежит в интервале $5 \pm 10\%$.

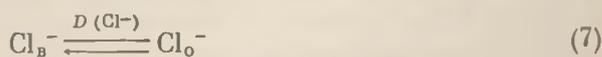
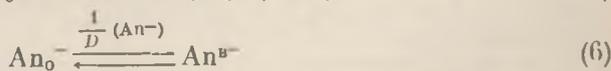
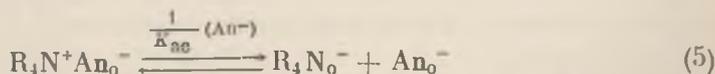
Значения $\lg K_{\text{An}^-}^{\text{Cl}^-}$ всех ионов, имеющих меньшее значение гидратации, чем -79 ккал/моль, положительны. Значения $\lg K_{\text{An}^-}^{\text{Cl}^-}$ всех ионов, имеющих значение ΔG гидратации больше, чем -79 ккал/моль, отрицательны, т.е. термодинамически выгодным является обмен Cl^- -иона на гидрофильные ионы F^- , OH^- , CH_3COO^- , которые хорошо гидратируются водой. Причина такого поведения обусловлена ростом затрат энергии на пересольватацию ионов при переходе из водной фазы в фазу жидкого ионита по мере роста абсолютного значения энергии гидратации иона.

Иными словами, при переходе гидрофильного, например F^- -иона, из органической фазы в водную произойдет замена сольватной оболочки на гидратную и выделится больше энергии, чем при аналогичном переходе гидрофобного, например, PK^- -иона.

Для более глубокого анализа связи энергий гидратации ионов и константы обмена удобно делить процесс обмена на ряд стадий. В случае толуольных растворов ЧАС полностью ассоциирована и процесс обмена записывается уравнением:



Его можно разделить на ряд стадий:



где An^- — противоион, Cl^- — обменивающийся хлорид-ион, D_{An^-} и D_{Cl^-} —

коэффициенты распределения ионов при нулевой разности потенциалов фаз, $K_{ac}^{An^-}$ и $K_{ac}^{Cl^-}$ — константы ассоциации анионов An^- и Cl^- с катионом ЧАС.

Суммарная константа процесса, т. е. константа обмена, может быть записана следующим образом:

$$K_{An^-}^{Cl^-} = \frac{K_{ac}^{Cl^-} \cdot D_{Cl^-}}{K_{ac}^{An^-} \cdot D_{An^-}} \quad (9)$$

Размер катиона ЧАС намного превышает размер большинства анионов, а поэтому параметр ближайшего подхода нар катион ЧАС — анион будет мало возрастать с ростом размера аниона.

Т. е. в первом приближении можно считать, что $K_{ac}^{An^-} \approx K_{ac}^{Cl^-}$. Свободная энергия процесса обмена с учетом сказанного может быть записана следующим уравнением:

$$\Delta G_{An^-}^{Cl^-} = (\Delta G_{\text{соль в}}^{Cl^-} - \Delta G_{\text{гидр}}^{Cl^-}) - (\Delta G_{\text{соль в}}^{An^-} - \Delta G_{\text{гидр}}^{An^-}) \quad (10)$$

Так как в первом приближении

$$\Delta G_{\text{соль в}}^{Cl^-} = i \Delta G_{\text{гидр}}^{Cl^-} \quad (11)$$

$$\Delta G_{\text{соль в}}^{An^-} = i \Delta G_{\text{гидр}}^{An^-} \quad (12)$$

то

$$\Delta G_{An^-}^{Cl^-} = (1-i) (\Delta G_{\text{гидр}}^{An^-} - \Delta G_{\text{гидр}}^{Cl^-}) \quad (13)$$

где i — коэффициент, характеризующийся сольватирующими свойствами растворителей и примерно постоянный для ряда анионов в одном и том же растворителе.

Таким образом, в случае полной ассоциации ЧАС для одного и того же растворителя свободная энергия обмена Cl^- на любые анионы определяется разностью энергий гидратации обменивающегося иона и противоиона, что и наблюдается в действительности (табл. 3).

Высокое сродство галогенидных комплексов таллия к жидкому аниониту может быть использовано для разработки методик выделения, концентрирования и определения таллия, а также для разработки ионселективных электродов для определения таллия в виде галогенидных комплексов.

Литература

1. Разманько Е. М., Старобинец Г. Л., Сорока Ж. С., Цыганов А. Р., Гулевич А. Л., Егоров А. А., Мазовка Е. Р. Тез. докл. и сообщен. XII Менделеевск. съезда по общей и прикл. химии. Баку, 1981, с. 309.
2. Разманько Е. М., Цыганов А. Р., Старобинец Г. Л., Судник В. В., Трофименко Н. Е. Ж. аналит. химии, 1981, т. 36, № 3, с. 469.
3. Старобинец Г. Л., Разманько Е. М., Сорока Ж. С. Ж. неорган. химии, 1978, т. 23, № 6, с. 1628.
4. Разманько Е. М., Цыганов А. Р., Старобинец Г. Л. Ж. неорган. химии, 1981, т. 26, № 9, с. 2510.
5. Старобинец Г. Л., Разманько Е. М., Гулевич А. Л. Ж. физ. химии, 1981, т. 55, № 2, с. 490.
6. Вейганд-Хильгетгаг. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1968, с. 423.
7. Лещев С. М., Разманько Е. М., Старобинец Г. Л. Докл. АН БССР, 1978, т. 22, с. 1006.
8. Цыганов А. Р., Разманько Е. М., Старобинец Г. Л. Изв. АН БССР, сер. хим. н., 1980, № 2, с. 63.
9. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979, с. 480.
10. Шмидт В. С., Рыбаков К. А., Рубисов В. Н. Ж. неорган. химии, 1980, т. 25, № 7, с. 1915.
11. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1966, с. 90.