

Т. Н. Кийко, ассистент; А. Л. Гулевич, профессор (БГУ)

**ПРИМЕНЕНИЕ СОЛЬВАТИРУЮЩИХ ДОБАВОК ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ
ЭФФЕКТИВНОСТИ АНИОНООБМЕННОГО
ЭКСТРАКЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ КАРБОКСИЛАТ-АНИОНОВ
ЖИДКИМИ АНИОНООБМЕННИКАМИ**

The anion-exchange extraction of lower carboxylic acids anions by toluene solutions of higher quaternary ammonium salts with presence of solvation additions has been investigated. The influence of threefluoroacetyl derivatives with different structure on the anion-exchange extraction efficiency of threechloroacetate-anions and lower carboxylic acids anions has been investigated. The concentration exchange constants, the average solvation numbers and the solvation constants have been calculated. The effectivity of solvation additions has been shown. The stability of solvation additions with wide area of pH has been investigated, the optimal conditions for anion-exchange extraction with presence of solvation additions have been selected.

Введение. Экстрагируемость анионов жидкими анионообменниками количественно выражается через соответствующие константы обмена K_{Cl}^{An} и в первую очередь определяется природой экстрагируемого аниона. Численные значения констант обмена исследованных к настоящему времени анионов лежат в пределах от 10^{-3} (анионы гидроксила) до 10^{12} (анионы тетрафенилбората). Такая громадная разница в экстрагируемости анионов обеспечивает, с одной стороны, чрезвычайно высокую селективность извлечения высокогидрофобных анионов на фоне гидрофильных и, с другой стороны, большие проблемы при извлечении гидрофильных анионов в присутствии гидрофобных. Наличие в анионах низших карбоновых кислот сильногидратируемой ионогенной COO-группы наряду с небольшим количеством гидрофобных метильных и метиленовых групп предопределяет невысокую экстрагируемость такого рода анионов. В традиционных анионообменных экстракционных системах – при использовании толуольных растворов высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС) – степень экстракции карбоксилатных анионов и селективность экстракции недостаточны для разработки экстракционных методик их выделения и количественного определения, а также создают большие сложности при создании достаточно селективных электродов.

Эффективность экстракционного извлечения анионов можно регулировать выбором подходящей солевой формы экстрагента, а также варьированием строения экстрагента и состава его растворителя. Одним из наиболее перспективных способов повышения экстрагируемости гидрофильных карбоксилат-анионов является модифицирование органической фазы веществами специальной структуры – так называемыми сольватирующими добавками.

Из литературных данных [1, 2] следует, что протеканию анионообменной экстракции

нуклеофильных карбоксилатных анионов способствует наличие в органической фазе экстракционной системы соединений, содержащих электрофильные центры, способные к специфическому взаимодействию с определяемым анионом. В качестве сольватирующих добавок при экстракции гидрофильных анионов были исследованы галоидфенолы, высшие карбоновые кислоты, металлоорганические кислоты Льюиса и некоторые карбонильные соединения. Показано, что сольватация приводит к существенному повышению гидрофобности аниона и к облегчению его перехода в органическую фазу. Наиболее предпочтительными в практическом применении признаны карбонильные соединения с пониженной электронной плотностью на атоме углерода.

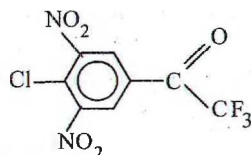
При проведении углубленного исследования сольватирующих добавок класса трифторацетилпроизводных авторами данной работы была установлена связь строения сольватирующих добавок и их эффективности, выявлены наиболее эффективные соединения, в которых трифторацетильная группа непосредственно связана с бензольным кольцом, содержащим электроноакцепторные заместители и незамещенные атомы водорода [3].

Основная часть. Цель данной работы – исследовать влияние нитросодержащих трифторацетильных сольватирующих добавок на эффективность анионообменной экстракции анионов низших карбоновых кислот.

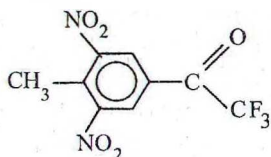
В качестве анионообменников были использованы пикратная (Pic) и 2,4-динитрофенолятная (DNP) соли тринилюкстадециламмония ($R_{18}N^+$), полученные из йодида $(C_9H_{19})_3C_{18}H_{37}N^+I^-$ с содержанием основного вещества более 99% мас. (содержание аминов менее 0,07% мас.) путем многократной обработки толуольного раствора йодида тринилюкстадециламмония концентрированным водным раствором пикрата натрия и 2,4-динитрофенолята натрия и последующим промыванием органической фазы слабощелочным водным раствором до постоянства ее оптической

плотности. В качестве растворителя ЧАС в экстракционных системах был использован толуол марки «х. ч.». В качестве кислотных красителей были использованы пикриновая кислота марки «ч. д. а.» и 2,4-динитрофенол марки «ч. д. а.». Использованные в работе низшие карбоновые кислоты и трихлоруксусная кислота имели квалификацию «ч. д. а.».

В качестве сольватирующих добавок использовали 1-(3,5-динитро-4-хлорфенил)-2,2,2-трифторэтан-1-он (S1)



и 1-(4-метил-3,5-динитрофенил)-2,2,2-трифторэтан-1-он (S2)



Для определения концентрационных констант обмена анионов низших карбоновых кислот в присутствии сольватирующих добавок использовали метод промежуточных обменов с участием аниона кислотного красителя согласно методике [4]. Значения pH водной фазы подбирали такие, чтобы обеспечить максимально возможно полноту диссоциации кислот и исключить их переход в органическую фазу в молекулярной форме (pH ~ 8–9).

Эффективность сольватирующих добавок S оценивали по изменению концентрационной константы обмена:

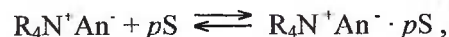
$$K_{\text{Кр}}^{\text{An}^-} = \frac{[\text{Кр}^-]^2}{(C_0(\text{R}_4\text{N}^+\text{Кр}^-) - [\text{Кр}^-])(C_0(\text{An}^-) - [\text{Кр}^-])}$$

где $C_0(\text{R}_4\text{N}^+\text{Кр}^-)$ и $C_0(\text{An}^-)$ – исходные молярные концентрации экстрагента и экстрагируемого аниона в органической и водной фазе соответственно; $[\text{Кр}^-]$ – равновесная концентрация вытесненного в водную фазу аниона красителя.

Концентрации сольватирующих добавок при определении констант сольватации составляли от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ М.

Константы обмена при наличии в органической фазе сольватирующей добавки условные и обозначаются $\bar{K}_{\text{Кр}}^{\text{An}^-}$.

Так как анионы красителя не сольватируются трифторацетильными производными [5], то возрастание констант обмена в присутствии добавок происходит за счет образования в органической фазе сольватов:



где p – число сольватации; S – молекула сольватирующей добавки.

Соответствующая константа сольватации равна

$$K_S = \frac{[\text{R}_4\text{N}^+\text{An}^- \cdot p\text{S}]}{[\text{R}_4\text{N}^+\text{An}^-][\text{S}]^p}$$

Константы сольватации K_S и числа сольватации рассчитывали итерационным методом по программе [5] на основе анализа билогарифмической зависимости

$$\lg \left(\frac{\bar{K}_{\text{Кр}}^{\text{An}^-}}{K_{\text{Кр}}^{\text{An}^-}} - 1 \right) = \lg K_S + p \lg [\text{S}].$$

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, при содержании сольватирующих добавок в органической фазе $1 \cdot 10^{-2}$ М условные константы обмена трихлорацетат-анионов увеличиваются на 2,96 порядка для S1 и на 2,82 порядка для S2, что свидетельствует о значительном повышении эффективности экстракции аниона в присутствии сольватирующих добавок.

Таблица 1

Логарифмы концентрационных констант обмена трихлорацетат- на пикрат-ионы и констант сольватации

| Органическая фаза | $\lg K_{\text{Pic}}^{\text{TXA}} \pm \delta$ | $\lg K_S \pm \delta$ | $\bar{p} \pm \delta$ |
|-------------------|--|----------------------|----------------------|
| без S | $-4,67 \pm 0,01$ | – | – |
| с S1 | $-1,71 \pm 0,04$ | $4,99 \pm 0,47$ | $0,93 \pm 0,12$ |
| с S2 | $-1,85 \pm 0,03$ | $4,79 \pm 0,38$ | $0,93 \pm 0,10$ |

Результаты применения сольватирующих добавок при экстрагирования анионов низших карбоновых кислот представлены в табл. 2–4.

Таблица 2

Логарифмы концентрационных констант обмена анионов низших карбоновых кислот на динитрофенолят-анионы

| An ⁻ | $\lg K_{\text{DNP}}^{\text{An}^-} \pm \delta$ | | |
|--|---|------------------|------------------|
| | Без S | S1 | S2 |
| HCOO ⁻ | $-6,15 \pm 0,08$ | $-2,96 \pm 0,04$ | $-3,51 \pm 0,05$ |
| CH ₃ CH ₂ COO ⁻ | $-5,61 \pm 0,04$ | $-2,28 \pm 0,03$ | $-2,83 \pm 0,04$ |
| CH ₃ (CH ₂) ₂ COO ⁻ | $-5,30 \pm 0,06$ | $-2,13 \pm 0,05$ | $-2,35 \pm 0,06$ |
| (CH ₃) ₂ CHCOO ⁻ | $-5,31 \pm 0,06$ | $-2,14 \pm 0,05$ | $-2,37 \pm 0,05$ |
| CH ₃ (CH ₂) ₃ COO ⁻ | $-4,82 \pm 0,02$ | $-1,58 \pm 0,04$ | $-1,86 \pm 0,03$ |

Таблица 3

Логарифмы констант образования сольватов $R_4N^+An^- \cdots S1$ и средние сольватные числа для анионов низших карбоновых кислот

| An^- | $lgK_S \pm \delta$ | $p \pm \delta$ |
|---------------------|--------------------|-----------------|
| $HCOO^-$ | $5,38 \pm 0,38$ | $1,06 \pm 0,12$ |
| $CH_3CH_2COO^-$ | $5,67 \pm 0,32$ | $1,13 \pm 0,09$ |
| $CH_3(CH_2)_2COO^-$ | $5,19 \pm 0,70$ | $0,93 \pm 0,22$ |
| $(CH_3)_2CHCOO^-$ | $5,21 \pm 0,79$ | $0,94 \pm 0,23$ |
| $CH_3(CH_2)_3COO^-$ | $5,27 \pm 0,82$ | $0,93 \pm 0,23$ |

Таблица 4

Логарифмы констант образования сольватов $R_4N^+An^- \cdots S2$ и средние сольватные числа для анионов низших карбоновых кислот

| An^- | $lgK_S \pm \delta$ | $p \pm \delta$ |
|---------------------|--------------------|-----------------|
| $HCOO^-$ | $5,38 \pm 0,38$ | $1,06 \pm 0,12$ |
| $CH_3CH_2COO^-$ | $4,75 \pm 0,07$ | $0,96 \pm 0,23$ |
| $CH_3(CH_2)_2COO^-$ | $4,81 \pm 0,32$ | $0,92 \pm 0,09$ |
| $(CH_3)_2CHCOO^-$ | $4,85 \pm 0,23$ | $0,93 \pm 0,07$ |
| $CH_3(CH_2)_3COO^-$ | $4,97 \pm 0,33$ | $0,96 \pm 0,09$ |

Видно, что введение сольватирующих добавок значительно – на 3 порядка – увеличивает константы обмена карбоксилатных анионов на 2,4-динитрофенолят. Величина этого эффекта примерно одинакова для всех исследованных анионов карбоновых кислот, что показывает селективное влияние сольватирующих добавок на экстракцию всех анионов, содержащих COO^- -группу. В то же время не обнаружено селективного влияния сольватирующих добавок на экстракцию каких-либо отдельных анионов.

Как видно из табл. 3, 4, средние числа сольватации карбоксилат-анионов данными сольватирующими добавками близки к 1, и можно говорить об образовании сольватных комплексов состава 1 : 1 – одна молекула добавки сольватирует один ионный ассоциат.

Кроме того, была исследована устойчивость сольватирующих добавок в широком диапазоне pH. Установлено, что использованные соединения (нитросодержащие трифторацетофеноны) неустойчивы в сильнощелочных средах, что можно объяснить вероятным образованием соответствующих солей нитроновых кислот. Как показали спектрофотометрические исследования, сольватирующая добавка S1 начинает ощутимо разлагаться при pH = 12,2 уже через 2 ч, а при pH = 9,2 эта добавка значительно устойчивее, и даже через 24 ч заметных изменений в спектре не обнаруживается. При более низких значениях pH спектры поглощения практически совпадают (см. рисунок).

Из полученных данных следует, что для обеспечения устойчивости подобных сольвати-

рующих добавок их можно использовать в слабощелочных средах (до pH = 9,2), а контакт фаз не должен превышать получаса. Этого вполне достаточно для обеспечения полноты перевода карбоновых кислот в анионную форму и осуществления экстракционного выделения карбоксилатов.

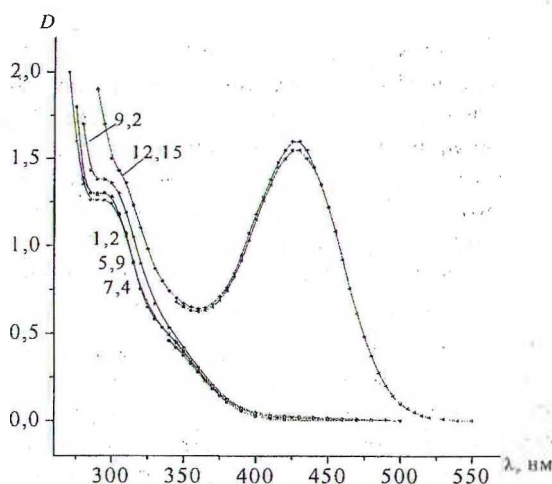


Рисунок. Спектры поглощения водных 0,01 М растворов сольватирующей добавки S1 при различных pH

Заключение. Таким образом, введение в органическую фазу анионообменных экстракционных систем нитрозамещенных трифторацетофенонов приводит к значительному повышению эффективности экстракционного извлечения карбоксилат-анионов.

Литература

1. Применение кислот Льюиса в качестве анионселективных лигандов в мембранах пленочных ионоселективных электродов / Т. Я. Барт [и др.] // ЖАХ. – 1990. – Т. 45, № 7. – С. 1364–1371.
2. Булак, Т. В. Анионообменная экстракция замещенных феноксиацетатов высшими моно- и бис-ЧАС и ее аналитическое применение: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02: защищена 12.06.98 / Т. В. Булак. – М., 1998. – 130 с.
3. Сольватирующие свойства трифторацетилпроизводных в анионообменных экстракционных системах / А. Л. Гулевич [и др.] // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2002. – № 1. – С. 48–51.
4. Старобинец, Г. Л. Применение кислотных красителей для определения констант анионообменных экстракционных равновесий / Г. Л. Старобинец, Е. М. Рахманько, Ж. С. Сорока // ЖНХ. – 1978. – Т. 23, № 6. – С. 1628–1631.
5. Подтероб, А. П. Экстракция замещенных бензоат-анионов высшими четвертичными аммониевыми солями и ее аналитическое применение: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02: защищена 17.06.97 / А. П. Подтероб. – М., 1997. – 122 с.