

А. Л. Гулевич, С. М. Лещев, Е. М. Рахманько

Экстракционные методы разделения и концентрирования веществ

**Пособие для студентов
химического факультета специальности
1-31 05 01 «Химия (по направлениям)»**

**Минск
БГУ
2009**

УДК 542.61 (075.8)
ББК 24.46я73
Г94

Рекомендовано Ученым Советом
химического факультета
20 ноября 2007 г., протокол №4

Р е ц е н з е н т ы:
кафедра аналитической химии Белорусского государственного технологического
университета (заведующий кафедрой кандидат химических наук *Е. В. Радион*);
доктор химических наук профессор *А. Э. Щербина*

Гулевич А. Л.

Экстракционные методы разделения и концентрирования веществ: Пособие для студентов хим. фак. спец. 1-31 05 01 «Химия (по направлениям)» / А. Л. Гулевич, С. М. Лещев, Е. М. Рахманько. – Минск: БГУ, 2009. – 153 с.

ISBN 978-985-518-090-7

Рассматриваются экстракционные методы разделения и концентрирования молекулярных и псевдомолекулярных форм веществ, анионов, хелатов, металлокомплексов и ионных ассоциатов.

Для студентов химического факультета специальности 1-31 05 01 «Химия (по направлениям)». Может быть полезно магистрантам и аспирантам, специализирующимся в области экстракции и аналитической химии.

УДК 542.61(075.8)

ББК 24.46я73

ISBN 978-985-518-090-7

© Гулевич А.Л., Лещев С.М.,
Рахманько Е.М., 2009
© БГУ, 2009

ПРЕДИСЛОВИЕ

Экстракция как процесс разделения веществ между двумя фазами была описана еще в XIX веке. Однако ее бурное развитие началось в 50-х гг. XX века. В это время при помощи экстракции были решены важные научно-технические задачи атомной энергетики, в частности: вопросы переработки ядерного топлива, очистки и выделения многих радиоактивных элементов. Эти достижения вызвали значительный рост исследований по теории экстракционных процессов, что, в свою очередь, привело к появлению новых аспектов практического применения, в том числе и в аналитической химии.

На химическом факультете БГУ вопросами жидкостной экстракции начали заниматься в начале 70-х гг. XX века. В это время на кафедре аналитической химии были разработаны методы синтеза и очистки высших четвертичных аммониевых солей, которые использовались для проведения широкомасштабных исследований по анионообменной экстракции. Параллельно проводились работы по экстракции органических веществ и применению метода инкрементов для описания закономерностей их распределения между фазами, что привело к разработке большого количества высокоэффективных технологических схем выделения целевых продуктов из реакционных смесей.

В данном пособии рассмотрены как теоретические основы всех видов экстракционных процессов – ионообменных, экстракцию хелатов, ионных ассоциатов, амфолитов, неэлектролитов, так и практическое применение экстракционных методов для выделения, концентрирования, разделения веществ, а также для их аналитического определения. Особо отмечено использование математических методов для оптимизации условий экстракционных разделений. Основываясь на константах распределения, экстракции, ионного обмена, а также зная кислотно-основные характеристики разделяемых веществ, можно, как это показано в пособии, оптимизировать экстракционные системы и проводить целенаправленную экстракцию одних веществ в присутствии других.

Авторы выражают глубокую признательность рецензентам книги – профессору А. Э. Щербине и коллективу кафедры аналитической химии Белорусского государственного технологического университета (заведующий кафедрой кандидат химических наук Е. В. Родион) за ценные советы и рекомендации, а также с благодарностью примут все замечания и пожелания, способствующие повышению качества данного пособия.

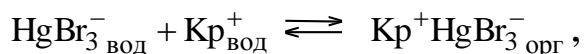
ВВЕДЕНИЕ

Под экстракцией понимается процесс распределения вещества между двумя несмешивающимися, чаще всего жидкими, фазами. Экстракция является удобным методом выделения из смесей, разделения и концентрирования как органических, так и неорганических веществ. С её помощью были решены важные научно-технические задачи атомной энергетики, в частности, разработан способ регенерации и очистки отработанного ядерного топлива (так называемый пурэкс-процесс), а также способы очистки и выделения многих радиоактивных элементов, включая трансурановые. Вслед за этим разработана эффективная технология выделения и очистки ароматических углеводов из нефтяных фракций, основанная на применении полярных неводных растворителей.

К достоинствам экстракции можно отнести:

- простоту аппаратного оформления;
- быстроту процесса – экстракционное равновесие устанавливается за время от нескольких до десятков минут;
- мягкие условия, исключаящие деструкцию веществ – процесс экстракции проводится, как правило, при атмосферном давлении и комнатной температуре;
- высокую эффективность, полноту разделения и концентрирования;
- сочетаемость с другими методами: хроматографией, фотометрией, атомной абсорбцией.

Иногда реакция, протекающая при экстракции, является одновременно и реакцией аналитического обнаружения и определения, например в экстракционно-фотометрическом методе анализа. Так, для определения бесцветных анионов (например, однозарядных триброммеркуриат-анионов) их экстрагируют в виде ионных ассоциатов с катионами основных красителей:



где индексы «вод» и «орг» обозначают водную и органическую фазы.

Условия проведения этой «экстракционной» реакции подбираются таким образом, чтобы исключить экстракцию других анионов. В этом случае количество проэкстрагированного в органическую фазу красителя пропорционально исходному количеству анионов в анализируемом растворе, что и используется

для их количественного определения.

Аналогичным образом с применением анионных красителей можно провести определение бесцветных катионов.

Экстракция лежит в основе работы анион- и катион-селективных электродов. В этих сенсорах в качестве электродноактивных веществ используются анионообменные и катионообменные экстрагенты. Поэтому практически все аналитические характеристики ионоселективного электрода (ИСЭ) определяются соответствующими экстракционными параметрами ионообменника-экстрагента.

В подавляющем большинстве случаев экстракцию проводят жидкостью из жидкости. Система, состоящая из двух несмешивающихся жидкостей, называется экстракционной системой, а сами жидкости – ее фазами.

Экстракционные системы I типа

В этих экстракционных системах в качестве органической фазы используются органические растворители или их смеси, а в качестве водной фазы либо вода, либо водные растворы солей. Большое распространение таких экстракционных систем объясняется дешевизной воды как растворителя, ее ограниченной смешиваемостью со многими органическими растворителями, а также тем, что в подавляющем большинстве случаев объект, который необходимо экстрагировать, либо изначально находится в водном растворе, либо переводится в водорастворимое состояние в процессе пробоподготовки объекта.

В качестве органических растворителей используются:

1. Алифатические и нафтеновые углеводороды (гексан – гексадекан, циклогексан, декалин и их производные) и их смеси, такие как петролейный эфир и деароматизированные нефтяные фракции.
2. Ароматические углеводороды: алкилпроизводные бензола и нафталина, толуол, ксилолы, 1-метилнафталин и др.
3. Природные или выделяемые из нефти смеси углеводородов – скипидар, бензин, лигроин, керосин, дизельное топливо, газойль.
4. Галоидопроизводные углеводородов, чаще всего хлорпроизводные алканов, олефинов и ароматических углеводородов: хлороформ, хлористый метилен, 1,2-дихлорэтан, трихлорэтилен, хлор- и 1,2-дихлор-бензол, 1-хлорнафталин и др.
5. Спирты нормального и разветвленного строения, а также ароматические спирты: от бутанолов до деканолов, промышленные смеси фракций спиртов с различным углеводородным радикалом, бензиловый спирт и др.
6. Кетоны: метилбутилкетон, циклогексанон и др.
7. Простые эфиры: диэтиловый, диизопропиловый и др.
8. Сложные эфиры: этилацетат, бутилацетат, амилацетат, трибутилфосфат, дибутилфталат, диоктилфталат.
9. Нитропроизводные алифатических и ароматических углеводородов: нитрометан, нитробензол.

10. Другие классы органических соединений: нитрилы, амины, сульфиды, сульфоксиды, сульфоны и др.

11. Бинарные или многокомпонентные смеси вышеупомянутых органических растворителей, превосходящие по эффективности или селективности экстракции индивидуальные растворители.

К органическим растворителям, используемым в качестве фаз экстракционной системы предъявляются следующие требования:

1. *Низкая взаимная растворимость растворителей и воды.* Взаимная растворимость органических растворителей и воды зависит от полярности функциональной группы растворителя, длины и природы углеводородного радикала его молекулы.

Наименьшей растворимостью в воде обладают алифатические и нафтеновые углеводороды. Например, растворимость *n*-октана в воде при комнатной температуре составляет порядка 1 мг/л, а растворимость воды в нем имеет величину порядка 100 мг/л. Для ароматических углеводородов эти величины возрастают на 1–2 порядка.

Наибольшей растворимостью в воде обладают спирты. Растворимость *n*-бутанола в воде составляет 7,9 % по массе, а воды в бутаноле – около 12 % по массе. Для практических целей выбирают, как правило, растворители, имеющие растворимость в воде менее 1 % объемного.

Для понижения растворимости некоторых из перечисленных растворителей в водную фазу добавляют высаливатели: минеральные соли, например NaCl, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. При этом удается получить экстракционные системы с участием растворителей, смешивающихся с водой, таких как пропанол, ацетон и даже этанол.

2. *Растворитель должен иметь малую упругость пара при комнатной температуре.* Температура кипения растворителя должна быть выше 50 °С. Низкокипящие растворители, такие как диэтиловый эфир, неудобны, так как они быстро испаряются и происходит их безвозвратная потеря. Кроме того, нельзя строго зафиксировать концентрацию вещества в этом органическом растворителе, потому что она все время будет повышаться.

В химической технологии в последнее время все чаще применяется экстракция сжиженными газами, такими как пропан и двуокись углерода при повышенном давлении. Достоинства такой экстракции – исключительная легкость регенерации растворителя и выделения проэкстрагированного вещества, которые осуществляются путем уменьшения давления до атмосферного.

3. *Плотности органического растворителя и воды должны заметно различаться.* При соблюдении этого условия фазы после встряхивания быстро расслаиваются, причем, у органического растворителя плотность может быть либо ниже, либо выше. Это неважно, просто экстракционные фазы поменяются местами.

4. *Органические растворители должны быть нетоксичны.* Это очень важное условие, особенно при проведении экстракционно-фотометрических определений. В настоящее время нельзя внедрить в практику методику анализа, ес-

ли в качестве растворителя используется токсичный растворитель. По этой причине запрещено применять в лаборатории бензол и четыреххлористый углерод. Кроме того, четыреххлористый углерод и 1,1,1-трихлорэтан являются озонразрушающими реагентами, в связи с чем их производство неуклонно сокращается.

5. *Дешевизна и доступность органических растворителей.* Это актуально, особенно в настоящее время.

6. *Пожаробезопасность органического растворителя.* Как правило, все приведенные растворители, за исключением полихлорированных углеводородов, являются легковоспламеняющимися и горючими веществами. Пожароопасность связана, очевидно, и с летучестью растворителя. Здесь уместно привести тот факт, что в пурэкс-процессе вначале применялся диэтиловый эфир, который после ряда крупных пожаров был заменен на практически нелетучий трибутилфосфат, разбавляемый малолетучим керосином.

7. *Высокая экстракционная способность органического растворителя.* Здесь необходимо остановиться на термине *экстрагент*. В ряде случаев в качестве экстрагента используется сам органический растворитель. Очевидно, что условие высокой экстракционной способности органического растворителя – первое необходимое условие для проведения экстракционного процесса с достаточной эффективностью. Если органический растворитель не обладает достаточной экстракционной способностью, то какими бы другими прекрасными свойствами он не обладал, он будет бесполезен.

Часто для усиления экстракции в органическую фазу добавляют специальное вещество также называемое *экстрагентом*. Органический растворитель в этом случае называют *разбавителем*. Он регулирует интенсивность и селективность экстракционного процесса. В промышленности в качестве разбавителей используют доступные и дешевые нефтяные фракции: керосин (в пурэкс-процессе) или дизельное топливо.

В качестве примера различных типов экстрагентов можно назвать амины (используемые для экстракции кислот), карбоновые высшие кислоты (для извлечения катионов металлов), трибутилфосфат (для извлечения солей металлов) и т. д. В большинстве случаев количество вводимого экстрагента невелико, сравнимо с количеством экстрагируемого вещества и намного меньше количества растворителя.

В ряде случаев, экстракционные системы I типа непригодны для работы. Например, необходимо разделить алифатические и ароматические углеводороды. Так как в воде разделяемые вещества не растворяются, то практического использования такая экстракционная система не имеет.

Можно привести множество других примеров, когда необходимо разделять важные для химической промышленности гидрофобные органические вещества. К этим веществам относятся экстрагенты, поверхностно-активные вещества (ПАВ), электродноактивные вещества, пластификаторы, мономеры и т. д. В частности, достаточно остро стоит проблема получения высокочистых

высших аминов, четвертичных аммониевых солей (ЧАС), высших сульфокислот, эфиров, сульфоксидов, углеводов и контроля их чистоты.

Следует подчеркнуть, что классические методы органической химии, такие как вакуумная перегонка, перекристаллизация и экстракция из водных растворов в этом случае малоэффективны или неприменимы.

В этом случае используют экстракционные системы II типа.

Экстракционные системы II типа

В этих экстракционных системах в качестве неполярной фазы используется алифатический углеводород, второй же фазой служит либо полярный органический растворитель, либо его водный раствор, либо раствор галогенида цинка в полярном органическом растворителе. Как правило, в качестве алифатического углеводорода чаще всего используют легкокипящие углеводороды, в частности гексан, гептан, октан, циклогексан или петролейный эфир.

В качестве полярных органических растворителей используют:

- метанол;
- диметилформамид;
- диметилсульфоксид;
- сульфолан или тетраметиленсульфон;
- ацетонитрил;
- этиленгликоль и его моноэфиры;
- диэтиленгликоль: $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$;
- а также их смеси с водой, содержащие от 5 до 30–40 % объемных воды.

Применяются также смеси этанола и пропанола с водой. Вода вводится в целях регулирования взаимной растворимости компонентов фаз, а также управления эффективностью и селективностью экстракционного процесса.

Для разделения высших углеводов и спиртов, а также высших алкилгалогенидов и спиртов применяются системы, где в качестве полярной фазы выступают концентрированные (3–6 М) растворы хлорида и бромиды цинка в низших спиртах, хорошо извлекающие полярные и электронодонорные органические вещества из углеводородных растворов за счет комплексообразования донорных групп неэлектролитов с бромидом цинка.

Как и в предыдущем случае, важным критерием выбора растворителей экстракционной системы является ограниченная смешиваемость экстракционных фаз.

При помещении в такую экстракционную систему смеси алифатических и ароматических углеводов, алифатические углеводороды будут концентрироваться в фазе углеводорода, а ароматические – в полярной органической фазе. Аналогично, полярной фазой будут экстрагироваться высшие органические соли и полярные органические неэлектролиты, в то время как малополярные высшие органические неэлектролиты будут переходить преимущественно в углеводородную фазу.

Рассмотрим некоторые классификации, принятые в экстракции.

Классификация по природе экстрагируемого вещества

1. Экстракция неорганических соединений.
2. Экстракция органических соединений.

Эта классификация широко используется в СНГ. Отдельно проводятся научные конференции по химии экстракции неорганических и органических соединений. Как правило, экстракция неорганических веществ связана с экстракционным разделением и выделением радиоактивных и редких элементов.

Классификация Даймонда и Така

1. Экстракция простых молекул: C_2H_5OH , I_2 , C_6H_6 .
2. Экстракция псевдомолекулярных соединений: карбоновых кислот, аминов.
3. Экстракция координационно-несольватированных солей. Из-за больших размеров ионов они сольватированы незначительно. Это ЧАС, соли красителей и т. д.
4. Экстракция минеральных кислот.
5. Экстракция ацидокомплексных кислот $HMeГ_n$.
6. Экстракция координационно-сольватированных солей: CdI_2 , $FeCl_3$, $SbBr_3$ и др.

Классификация по типу применяемого экстрагента

1. Экстракция нейтральными экстрагентами.
2. Экстракция кислотными экстрагентами (высшие кислоты).
3. Экстракция основными экстрагентами (высшие амины).

Классификация по механизму основного процесса

1. Экстракция веществ в виде молекулярных форм.
2. Экстракция веществ в виде ионных ассоциатов.

Мы в дальнейшем будем придерживаться именно последней классификации – по механизму основного процесса.

ГЛАВА 1

Экстракция молекулярных форм неэлектролитов, или физическое распределение

Если водный раствор неэлектролита А встряхнуть с органическим растворителем или наоборот, то вещество А распределяется между органической и водной фазами



Движущей силой процесса распределения является разность стандартных химических потенциалов вещества в фазах системы, которая зависит от природы вещества и фаз экстракционной системы. Равновесие распределения будет описываться соответствующей константой равновесия – константой распределения P_A^0 (уравнение Нернста), представляющей собой отношение активностей вещества А в фазах системы

$$P_A^0 = \frac{a_{A_{\text{орг}}}}{a_{A_{\text{вод}}}} \quad (1.2)$$

Величина константы распределения P_A^0 , выраженная через активности вещества А в обеих фазах, в данной экстракционной системе – величина постоянная и зависит только от температуры, т. е. P_A^0 – это термодинамическая константа. Заметим, что P_A^0 не зависит от соотношения объемов фаз.

На практике при расчете констант распределения обычно используют не отношение активностей вещества в фазах экстракционной системы, а отношение его равновесных концентраций, выраженных в моль/л. Это обусловлено тем, что расчет концентрационных коэффициентов активности в водной и особенно в органической фазах часто затруднен или требует постановки специальных экспериментов. Поэтому рассчитанная по соотношению

$$P_A = \frac{[A]_{\text{орг}}}{[A]_{\text{вод}}} \quad (1.3)$$

константа распределения является концентрационной и в общем случае зависит от концентраций распределяемого вещества А в обеих фазах.

Специальные исследования показали, что в достаточно широкой области концентраций коэффициенты активности распределяемого вещества в пределах погрешности измерений близки к единице. Для подавляющего большинства неэлектролитов это имеет место при концентрациях веществ как в водной, так и органической фазе меньше 0,1–0,5 моль/л.

Исключением являются растворы спиртов и карбоновых кислот в алифатических углеводородах, где идеальное поведение указанных веществ наблюдается при концентрациях, меньших 0,01 и 0,0001 моль/л в силу сильной самоассоциации спиртов и карбоновых кислот при более высоких концентрациях. Самоассоциация этих веществ за счет образования межмолекулярных водород-

ных связей имеет место и в других органических растворителях. С ростом полярности растворителя она существенно ослабевает.

В дальнейшем для простоты во всех расчетах и формулах будет использоваться концентрационная константа распределения P_A . Следует подчеркнуть, что константа распределения вещества в заданной экстракционной системе является его важной физико-химической характеристикой. Величины констант распределения множества веществ в различных системах приводятся в справочной литературе.

С практической точки зрения константа распределения определяет интенсивность экстракционного процесса и позволяет легко рассчитать такие важные характеристики экстракции, как степень экстракции и кратность концентрирования. Так, отношение количества экстрагированного вещества $m_{A\text{ орг}}$ к его исходному количеству m_0 представляет собой степень экстракции R_A :

$$R_A = \frac{m_{A\text{ орг}}}{m_0} = \frac{m_{A\text{ орг}}}{m_{A\text{ орг}} + m_{A\text{ вод}}}. \quad (1.4)$$

Обозначим отношение объемов водной и органической фаз через r :

$$r = \frac{V_{\text{вод}}}{V_{\text{орг}}}. \quad (1.5)$$

Найдем соотношение между степенью экстракции R_A и константой распределения P_A :

$$R_A = \frac{m_{A\text{ орг}}}{m_{A,\text{орг}} + m_{A\text{ в}}} = \frac{[A]_{\text{орг}} V_{\text{орг}}}{[A]_{\text{орг}} V_{\text{орг}} + [A]_{\text{вод}} V_{\text{вод}}}. \quad (1.6)$$

Взяв обратные величины от левой и правой частей выражения (1.6), получим:

$$\frac{1}{R_A} = 1 + \frac{[A]_{\text{вод}} V_{\text{вод}}}{[A]_{\text{орг}} V_{\text{орг}}} = 1 + \frac{r}{P_A}, \quad (1.7)$$

или

$$R_A = \frac{P_A}{P_A + r}. \quad (1.8)$$

Проанализируем выражение (1.8):

- степень экстракции R_A тем выше, чем выше константа распределения P_A .

При $P_A \rightarrow \infty$ степень экстракции $R_A \rightarrow 1$, т. е. к 100 %.

- степень экстракции R_A тем выше, чем меньше r .

Это означает, что в целях повышения степени экстракции неэлектролита А объем органической фазы необходимо увеличивать. Однако значительная стоимость многих экстрагентов и их малая доступность не позволяет делать это

безгранично. На практике ограничиваются не более чем десятикратным избытком объема органической фазы, т. е. $r_{\text{мин}} = 0,1$.

Если известна степень экстракции неэлектролита и соотношение объемов фаз, то из выражения (1.8) можно рассчитать концентрационную константу распределения:

$$P_A = \frac{r R}{1 - R_A}. \quad (1.9)$$

Нетрудно показать, что при достаточно высоких константах распределения вместо однократной экстракции относительно большим объемом органического растворителя целесообразнее последовательно экстрагировать несколько раз малыми объемами.

Допустим, что из 100 мл водного раствора необходимо проэкстрагировать 99 % растворенного вещества, константа распределения которого равна 20. Из уравнения (1.6) находим:

$$r = \frac{(1 - R)}{R} = \frac{20(1 - 0,99)}{0,99} \approx 0,20; \quad \frac{V_{\text{орг}}}{V_{\text{вод}}} = \frac{1}{0,2} = 5. \quad (1.10)$$

Таким образом для решения поставленной задачи путем однократной экстракции необходимо израсходовать 500 мл органического растворителя. Заметим сразу же, что концентрация экстрагируемого вещества в органической фазе будет в 5 раз меньше, чем в исходном водном растворе, т. е. вещество мы извлекли, но одновременно и разбавили, что нерентабельно, так как придется отгонять относительно большой объем растворителя.

В другом варианте указанные 100 мл водного раствора последовательно проэкстрагируем порциями растворителя объемом 25 мл. После первой экстракции

$$R_1 = \frac{P}{P + r} \cdot 100 \% = \frac{20 \cdot 100}{20 + 0,4} = 83\%. \quad (1.11)$$

При второй экстракции таким же объемом органического растворителя извлечется также 83 %, но от оставшегося количества вещества, т. е.

$$R_2 = (100 - 83) 0,83 = 14 \%. \quad (1.12)$$

После третьей экстракции извлечется еще 2,5 % вещества:

$$R_3 = (100 - 83 - 14) 0,83 = 2,5 \%. \quad (1.13)$$

В итоге, за три экстракции, использовав всего 75 мл растворителя, мы проэкстрагировали 99,5 % вещества.

Видно, что эффект в экономии экстрагента значительный и, кроме того, наблюдается концентрирование вещества, а не его разбавление, причем этот эффект тем выше, чем больше константа распределения.

Можно получить формулу для расчета числа последовательных экстракций, необходимых для извлечения из водной фазы заданной части растворенного вещества:

$$n = \frac{\lg \frac{C_0}{[A]_{\text{вод}}}}{\lg \left(1 + \frac{P_A}{r} \right)}, \quad (1.14)$$

где n – число экстракций, C_0 – исходная концентрация вещества в воде, моль/л, $[A]_{\text{вод}}$ – концентрация вещества А в водной фазе после n экстракций, моль/л, r – отношение объемов водной и органической фаз, P_A – константа распределения вещества А.

Определение константы распределения неэлектролита

Для определения константы распределения неэлектролита готовят серию растворов с известной концентрацией распределяемого вещества в воде (или органическом растворителе). Встряхивают известные объемы водной и органической фаз (чаще всего равные) и после установления температурного и концентрационного равновесия находят равновесные концентрации неэлектролита А в обеих фазах. Численное значение концентрационной константы распределения рассчитывают по формуле (1.3).

Иногда анализ вещества А в одной из фаз затруднен по каким-либо причинам. Тогда определяют его концентрацию в одной из фаз, а концентрацию в другой фазе находят по разности.

Константу распределения в этом случае рассчитывают по одному из выражений:

$$P_A = \frac{[A]_{\text{орг}}}{C_0 - [A]_{\text{орг}}}, \quad (1.15)$$

$$P_A = \frac{C_0 - [A]_{\text{вод}}}{[A]_{\text{вод}}}. \quad (1.16)$$

Используя положения теории ошибок, оценим погрешность расчета константы распределения по каждой из приведенных выше формул.

Допустим, что вещество А на 95 % находится в органической фазе.

1) При использовании выражения (1.15) относительная ошибка расчета константы распределения равна:

$$\varepsilon_{P_A} = \varepsilon_{[A]_{\text{орг}}} + \varepsilon_{(C_0 - [A]_{\text{орг}})}. \quad (1.17)$$

Относительная ошибка определения концентрации вещества А в органической фазе определяется используемым методом анализа и составляет в среднем 2 % отн. ($\varepsilon_{[A]_{\text{орг}}} = 0,02$). Концентрация же вещества А в водной фазе рассчитывается по разности (знаменатель выражения (1.15), а относительная ошибка этой разности равна:

$$\varepsilon_{[A]_{\text{вод}}} = \frac{2\delta_{[A]_{\text{орг}}}}{C_0 - [A]_{\text{орг}}} = \frac{2\varepsilon_{[A]_{\text{орг}}}[A]_{\text{орг}}}{C_0 - [A]_{\text{орг}}} = \frac{2 \cdot 0,02 \cdot 95}{100 - 95} = 0,76 \quad (1.18)$$

или 76 % отн.

Тогда суммарная относительная ошибка расчета константы распределения по формуле (1.15) равна 78 % отн., что совершенно недопустимо.

2) При использовании формулы (1.16) относительная ошибка расчета константы распределения равна:

$$\varepsilon_{P_A} = \varepsilon_{(C_0 - [A]_{\text{вод}})} + \varepsilon_{[A]_{\text{вод}}} \quad (1.19)$$

Относительная ошибка определения концентрации вещества А в водной фазе также определяется используемым методом анализа и составляет в среднем 2 % отн. ($\varepsilon_{[A]_{\text{вод}}} = 0,02$). Концентрация же вещества А в органической фазе рассчитывается по разности (числитель выражения (1.16)), а относительная ошибка этой разности равна:

$$\varepsilon_{[A]_{\text{орг}}} = \frac{2\delta_{[A]_{\text{вод}}}}{C_0 - [A]_{\text{вод}}} = \frac{2\varepsilon_{[A]_{\text{вод}}}[A]_{\text{вод}}}{C_0 - [A]_{\text{вод}}} = \frac{2 \cdot 0,02 \cdot 5}{100 - 5} = 0,002 \quad (1.20)$$

или 0,2 % отн.

Тогда суммарная относительная ошибка расчета константы распределения по формуле (1.19) равна 2,2 % отн., т. е. сравнима с точностью определения концентрации вещества А в водной фазе.

Из этих расчетов можно сделать следующий вывод: для получения более надежных и точных значений константы распределения необходимо измерять концентрацию вещества А в той фазе, где его меньше.

На практике, кроме того, не ограничиваются расчетом P_A для одной какой-либо исходной концентрации C_0 . Стараются по возможности охватить более широкий диапазон исходных концентраций распределяемого вещества.

На основании полученных экспериментальных данных строят график зависимости $[A]_{\text{орг}}$ от $[A]_{\text{вод}}$ (рис. 1.1). Этот график называется *изотермой распределения*.

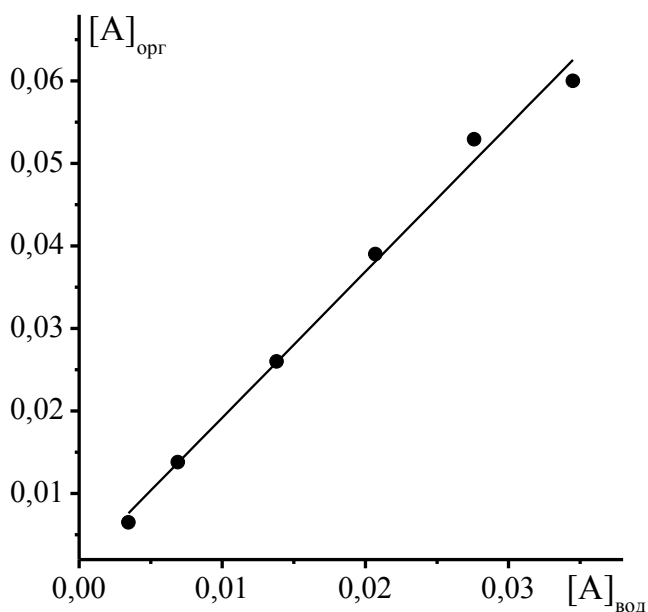


Рис. 1.1. Изотерма распределения *n*-пропилового спирта в экстракционной системе «диэтиловый эфир – вода»

Так как уравнение изотермы распределения

$$[A]_{\text{орг}} = P_A [A]_{\text{вод}} \quad (1.21)$$

представляет собой аналитическое уравнение прямой, выходящей из начала координат, то по тангенсу угла наклона этой прямой легко рассчитать численное значение концентрационной константы распределения.

Вследствие разброса экспериментальных данных, вся серия точек в обязательном порядке обрабатывается методом наименьших квадратов (МНК). Уравнение изотермы распределения (см. рис. 1.1) имеет вид: $[A]_{\text{орг}} = 0,002 + 1,77 [A]_{\text{вод}}$. Таким образом, константа распределения *n*-пропанола между диэтиловым эфиром и водой равна 1,77.

Для некоторых веществ (например, для спиртов) график изотермы экстракции носит криволинейный характер (рис. 1.2).

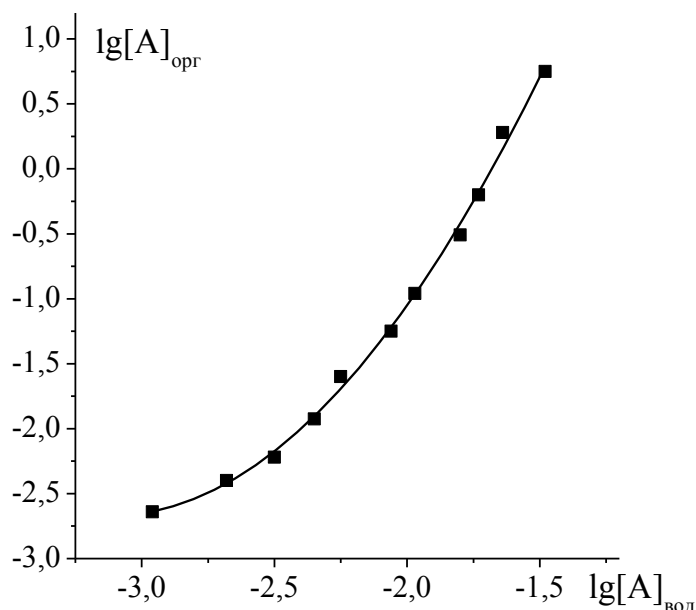


Рис. 1.2. Билогарифмическая изотерма распределения гексилового спирта в экстракционной системе «октан – вода»

С ростом концентрации вещества в водной фазе наблюдается прогрессирующий рост количества этого вещества в органической фазе (см. рис. 1.2). Очевидно, что значения P_A , рассчитанные в разных концентрационных областях сильно различаются, т. е. формально P_A уже не является константой.

Такой ход зависимости изотермы экстракции обусловлен протеканием в органической фазе реакции ассоциации распределяемого вещества. Чаще всего образуются димеры. Ассоциация наблюдается при относительно больших концентрациях вещества. При малых концентрациях ассоциаты распадаются (диссоциируют). Поэтому константу распределения P_A находят по той части изотермы экстракции, где еще сохраняется прямолинейная зависимость между $[A]_{\text{орг}}$ и $[A]_{\text{вод}}$. В случае ассоциации необходимо сдвинуться как можно дальше в область разбавленных растворов, что определяется возможностями используемого метода определения вещества А в экстракционных фазах.

Данные по экстракции во всей изученной области позволяют рассчитать как константу распределения неэлектролита P_A , так и константу димеризации $K_{\text{дим}}$.

Представим экстракционную систему, в органической фазе которой идет образование димеров, следующей схемой (рис. 1.3):

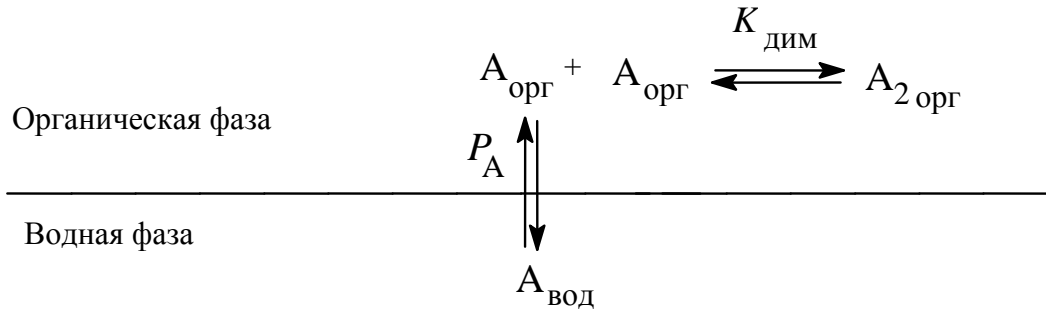


Рис.1.3. Схема экстракционной системы, осложненная процессом димеризации неэлектролита А в органической фазе

В данной экстракционной системе (см. рис.1.3) существуют 2 равновесия, которые описываются константами распределения и димеризации:

$$P_A = \frac{[A]_{\text{орг}}}{[A]_{\text{вод}}}, \quad (1.22)$$

$$K_{\text{дим}} = \frac{[A_2]_{\text{орг}}}{[A]_{\text{орг}}^2}. \quad (1.23)$$

Если известна исходная концентрация неэлектролита C_0 и его равновесная концентрация в одной из фаз, например в водной $[A]_{\text{вод}}$, то суммарная концентрация А-частиц в органической фазе $[C_A]_{\text{орг}}$ может быть выражена в виде:

$$[C_A]_{\text{орг}} = [A]_{\text{орг}} + 2[A_2]_{\text{орг}}. \quad (1.24)$$

Разделим выражение (1.24) на $[A]_{\text{вод}}$:

$$\frac{[C_A]_{\text{орг}}}{[A]_{\text{вод}}} = \frac{[A]_{\text{орг}} + 2[A_2]_{\text{орг}}}{[A]_{\text{вод}}}. \quad (1.25)$$

Выразив $[A_2]_{\text{орг}}$ из (1.23), а $[A]_{\text{орг}}$ – из (1.22) и подставив полученные выражения в (1.25), получим линеализированное уравнение изотермы экстракции:

$$\frac{[C_A]_{\text{орг}}}{[A]_{\text{вод}}} = P_A + 2 K_{\text{дим}} P_A^2 [A]_{\text{вод}}. \quad (1.26)$$

Выражение (1.26) есть уравнение прямой в координатах

$$\frac{[C_A]_{\text{орг}}}{[A]_{\text{вод}}} - [A]_{\text{вод}}.$$

Суммарная концентрация А-частиц в органической фазе $[C_A]_{\text{орг}}$ может быть легко рассчитана по разности:

$$[C_A]_{\text{орг}} = C_0 - [A]_{\text{вод}}$$

Таким образом, отрезок, отсекаемый на оси ординат, дает значение константы распределения P_A , а по тангенсу угла наклона прямой можно рассчитать константу димеризации:

$$K_{\text{дим}} = \frac{\text{tg}\alpha}{2 P_A^2}. \quad (1.27)$$

При высоких концентрациях спиртов в органической фазе образуются ассоциаты более высокого порядка, чем димеры, и описание процесса экстракции существенно усложняется.

ГЛАВА 2

Экстракция слабых кислот, оснований и амфотерных электролитов

Экстракция псевдоэлектролитов, к которым мы будем относить слабые кислоты, основания и амфотерные электролиты, – это более сложный процесс, чем экстракция неэлектролитов, так как на эффективность экстракции будет сильное влияние оказывать рН водной фазы. В зависимости от рН молярная доля экстрагирующихся молекулярных форм псевдоэлектролитов может изменяться от 0 до 1, тем самым определяя эффективность экстракционного процесса. Рассмотрим более подробно закономерности экстракции псевдоэлектролитов.

2.1. Экстракция слабых кислот HAn

Слабая кислота HAn в экстракционной системе «вода – органический растворитель» участвует в двух равновесиях: распределяется между фазами с константой распределения P_{HAn} и ионизируется в водной фазе с константой кислотной ионизации K_a (рис. 2.1).

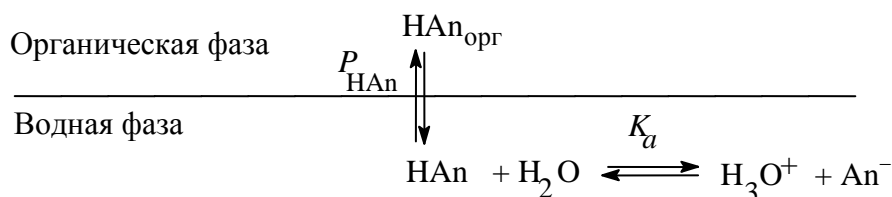


Рис. 2.1. Схема экстракционной системы с участием слабой кислоты HAn

Ионизация кислоты в воде обусловлена сильными сольватирующими свойствами воды. Мы рассматриваем только тот случай, когда ионизация протекает только в воде и процессы димеризации (ассоциации) кислоты в органической фазе отсутствуют.

Для оценки эффективности распределения кислоты между фазами широко используется коэффициент распределения D_{HAn} .

В общем случае коэффициент распределения является отношением аналитических или общих концентраций веществ в фазах и представляет собой эффективную константу экстракционного равновесия. Его величина зависит как от концентраций веществ в фазах, так и от условий проведения процесса, таких как рН водной фазы, наличия побочных процессов и т. д.

В случае отсутствия побочных процессов в органической фазе (например, димеризации) коэффициент распределения слабой кислоты определяется отношением равновесной концентрации кислоты в органической фазе к суммарной равновесной концентрации всех An-содержащих форм в водной фазе:

$$D_{\text{HAn}} = \frac{[\text{HAn}]_{\text{орг}}}{[\text{C}_{\text{HAn}}]_{\text{вод}}} = \frac{[\text{HAn}]_{\text{орг}}}{[\text{HAn}]_{\text{вод}} + [\text{An}^-]_{\text{вод}}}. \quad (2.1)$$

Выразив $[\text{An}^-]_{\text{вод}}$ через константу ионизации кислоты K_a , получаем:

$$D_{\text{HAn}} = \frac{[\text{HAn}]_{\text{орг}}}{[\text{HAn}]_{\text{вод}} + \frac{K_a[\text{HAn}]_{\text{вод}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}} = \frac{P_{\text{HAn}}}{1 + \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]}}. \quad (2.2)$$

Это уравнение показывает взаимосвязь между константой и коэффициентом распределения. Как видно из уравнения, эта зависимость определяется величиной $[\text{H}_3\text{O}^+]$, т. е. pH водной фазы.

Выражение (2.2) можно переписать в виде:

$$D_{\text{HAn}} = P_{\text{HAn}} \alpha_{\text{HAn}}, \quad (2.3)$$

где α_{HAn} – мольная доля молекулярной формы кислоты, или функция распределения HAn, которая определяется значением pH водного раствора и константой ионизации кислоты:

$$\alpha_{\text{HAn}} = \frac{1}{1 + \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]}}. \quad (2.4)$$

Более наглядно зависимость D_{HAn} от pH для кислот различной силы показана на рис. 2.2. Так как величина коэффициента распределения при изменении pH может изменяться на несколько порядков, то графики такого типа обычно строят в билогарифмических координатах.

Как видно на рис. 2.2, билогарифмические зависимости $\lg D_{\text{HAn}} - \text{pH}$ имеют 2 участка и смещены относительно друг друга в зависимости от величины pK_a кислоты.

Первый участок, параллельный оси pH (так называемое *плато*), отвечает условию $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg K_a$. В этой области pH вся кислота находится в молекулярной форме и коэффициент распределения, как следует из выражения (2.2), становится равным константе распределения $D_{\text{HAn}} = P_{\text{HAn}}$.

При сдвиге в более щелочную область доля молекулярной формы кислоты уменьшается и при выполнении условия $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll K_a$ зависимость D_{HAn} от $[\text{H}_3\text{O}^+]$ становится прямолинейной:

$$D_{\text{HAn}} = \frac{P_{\text{HAn}}[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}. \quad (2.5)$$

В билогарифмических координатах последнее выражение имеет вид:

$$\lg D_{\text{HAn}} = \lg \frac{P_{\text{HAn}}}{K_a} - \text{pH}. \quad (2.6)$$

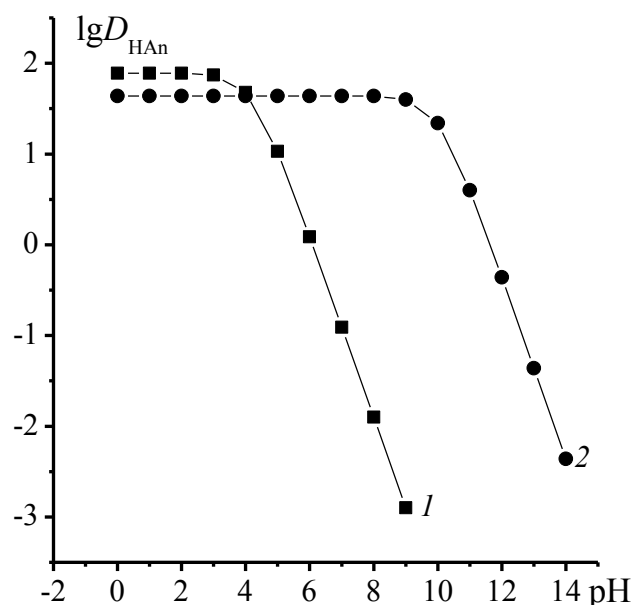


Рис. 2.2. Зависимость логарифмов коэффициентов распределения кислот различной силы от рН водной фазы. Экстракционная система «диэтиловый эфир – вода».
 1 – бензойная кислота ($P = 78$, $K_a = 6,3 \cdot 10^{-5}$);
 2 – фенол ($P = 44$, $K_a = 1,0 \cdot 10^{-10}$)

Как видно из рис. 2.2, тангенсы углов наклона вторых участков бипологических зависимостей для разных кислот одинаковы и равны 1, а положение плато определяется значением константы распределения кислоты.

Резкая зависимость коэффициентов распределения кислот от рН водной фазы открывает широкие возможности управления экстракционным процессом. При наличии в экстракционной системе нескольких кислот варьирование значением рН водной фазы во многих случаях позволяет проводить их разделение. Тогда говорят о *диссоциативной экстракции*. Примеры таких разделений будут более подробно рассмотрены в главе 4.

Эффективность экстракции слабых кислот может быть оценена через степень экстракции R_{HAn} :

$$R_{HAn} = \frac{D_{HAn}}{D_{HAn} + r} = \frac{P_{HAn}}{P_{HAn} + r \left(1 + \frac{K_a}{[H_3O^+]} \right)}, \quad (2.7)$$

ИЛИ

$$R_{HAn} = \frac{D_{HAn}}{D_{HAn} + r} = \frac{P_{HAn}}{P_{HAn} + r / \alpha_{HAn}}. \quad (2.8)$$

С практической точки зрения очень удобно представлять зависимость степени экстракции кислоты от рН водной фазы в графическом виде. На рис.

2.3 представлена зависимость степени экстракции бензойной кислоты от pH при различном соотношении объемов фаз. При $r = 0,1$ максимально возможная степень экстракции на плато в кислой области достигает примерно 93 %. При соотношении объемов фаз 1 : 1 степень экстракции снижается до 60 %, а при $r = 10$ не достигает и 15 %. Таким образом, изменяя r и pH можно изменять эффективность экстракции в достаточно широких пределах.

Граничное значение pH, ниже которого начинается область максимальной экстракции (плато), может быть легко оценено по известным значениям pK_a и P_{HAn} кислоты. Для этого рассчитываем pH 50 % экстракции кислоты ($r = 1, P_{\text{HAn}} > 1$):

$$\text{pH}_{50\%} = pK_a + \lg(P_{\text{HAn}} - 1). \quad (2.9)$$

Затем, сдвинувшись на 2 единицы pH в более кислую область, определяют pH правой границы плато. Например, для бензойной кислоты в системе «вода – толуол»

$$\text{pH}_{50\%} = -\lg(6,3 \cdot 10^{-5}) + \lg(1,5 - 1) = 3,9. \quad (2.10)$$

Тогда правая граница плато должна начинаться при $\text{pH} \approx 1,9$. Это соответствует действительности (см. рис. 2.3).

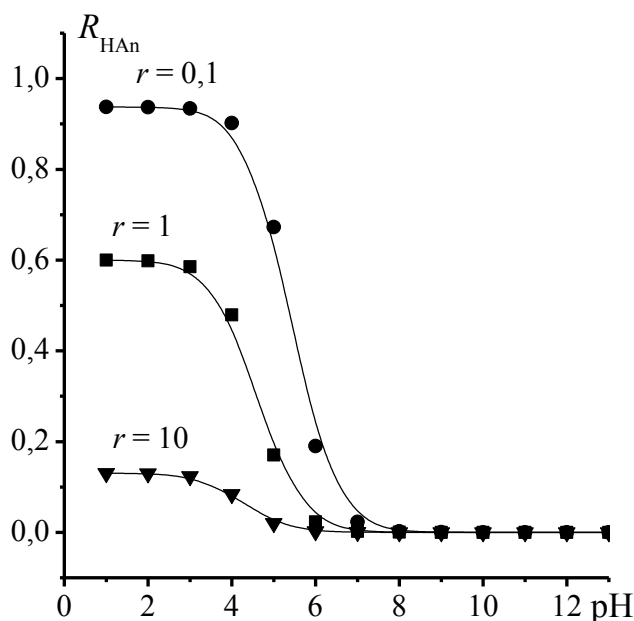


Рис. 2.3. Зависимости R_{HAn} – pH для различных значений r при экстракции бензойной кислоты из воды в толуол ($P_{\text{HAn}} = 1,5, K_a = 6,3 \cdot 10^{-5}$)

Учет димеризации кислоты в органической фазе. Органические кислоты, особенно содержащие карбоксильную группу $\text{R}-\text{COO}^-$, склонны к образованию димеров в органической фазе. Поэтому экстракция этих кислот практически всегда осложнена димеризацией. Схему равновесий в экстракционной системе, осложненной димеризацией, можно представить следующим образом:

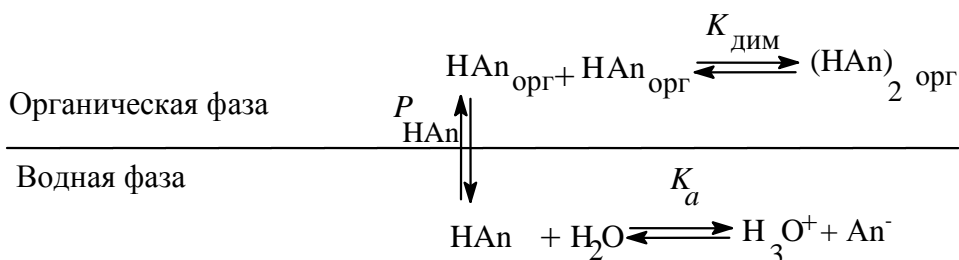


Рис. 2.4. Схема экстракции высшей карбоновой кислоты с димеризацией в органической фазе

Как и в случае экстракции высших спиртов, это выражается в искривлении изотермы распределения (см. рис. 1.2).

Как в этом случае рассчитать константу распределения кислоты и константу ее димеризации в органической фазе?

Сначала необходимо определить константу распределения P_{HAn} . Для этого выбирают такой участок изотермы экстракции, где соблюдается прямолинейная зависимость между $[C_{\text{HAn}}]_{\text{орг}}$ и $[C_{\text{HAn}}]_{\text{вод}}$. Тангенс угла наклона этого прямолинейного участка и даст значение константы распределения P_{HAn} .

Константа димеризации может быть рассчитана из изотермы распределения через соответствующие уравнения закона действующих масс (ЗДМ) и материальных балансов. Рассмотрим более подробно эти расчеты.

Пусть известны исходная концентрация кислоты в системе $C_{0,\text{HAn}}$ и суммарные равновесные концентрации всех An-форм в водной $[C_{\text{HAn}}]_{\text{вод}}$ и в органической $[C_{\text{HAn}}]_{\text{орг}}$ фазах. Известны также константа ионизации кислоты K_a и ее константа распределения P_{HAn} .

В системе устанавливаются 3 равновесия, для которых можно написать уравнения ЗДМ:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{An}^-]}{[\text{HAn}]_{\text{вод}}}, \quad (2.11)$$

$$P_{\text{HAn}} = \frac{[\text{HAn}]_{\text{орг}}}{[\text{HAn}]_{\text{вод}}}, \quad (2.12)$$

$$K_{\text{дим}} = \frac{[(\text{HAn})_2]_{\text{орг}}}{[\text{HAn}]_{\text{вод}}^2}, \quad (2.13)$$

$$[C_{\text{HAn}}]_{\text{вод}} = [\text{An}^-] + [\text{HAn}]_{\text{вод}}, \quad (2.14)$$

$$[C_{\text{HAn}}]_{\text{орг}} = [\text{HAn}]_{\text{орг}} + 2[(\text{HAn})_2]_{\text{орг}}, \quad (2.15)$$

$$C_{0,\text{HAn}} = [C_{\text{HAn}}]_{\text{вод}} + [C_{\text{HAn}}]_{\text{орг}} \quad (2.16)$$

Из выражения (2.13) получаем:

$$K_{\text{дим}} = \frac{[C_{\text{HAn}}]_{\text{орг}} - [\text{HAn}]_{\text{орг}}}{2[\text{HAn}]_{\text{орг}}^2}. \quad (2.17)$$

Равновесную концентрацию кислоты HAn в органической фазе находим из выражения (2.12):

$$[\text{HAn}]_{\text{орг}} = P_{\text{HAn}} [\text{HAn}]_{\text{вод}}. \quad (2.18)$$

Равновесную концентрацию кислоты HAn в водной фазе находим из выражения (2.11):

$$[\text{HAn}]_{\text{вод}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot ([C_{\text{HAn}}]_{\text{вод}} - [\text{HAn}]_{\text{вод}})}{K_a}. \quad (2.19)$$

Из последнего выражения можно найти $[\text{HAn}]_{\text{вод}}$:

$$[\text{HAn}]_{\text{вод}} = \frac{[C_{\text{HAn}}]_{\text{вод}} [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a + [\text{H}_3\text{O}^+]}. \quad (2.20)$$

Подставляем выражением (2.20) в выражение (2.18):

$$[\text{HAn}]_{\text{орг}} = \frac{P_{\text{HAn}} [C_{\text{HAn}}]_{\text{вод}} [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a + [\text{H}_3\text{O}^+]}. \quad (2.21)$$

Для получения конечного выражения для расчета константы димеризации подставляем выражение (2.21) в выражение (2.17):

$$K_{\text{дим}} = \frac{[C_{\text{HAn}}]_{\text{орг}} - \frac{P_{\text{HAn}} [C_{\text{HAn}}]_{\text{вод}} [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a + [\text{H}_3\text{O}^+]}}{2 \left(\frac{P_{\text{HAn}} [C_{\text{HAn}}]_{\text{вод}} [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a + [\text{H}_3\text{O}^+]} \right)^2 [C_{\text{HAn}}]_{\text{вод}}^2}. \quad (2.22)$$

Таким образом, нелинейная изотерма экстракции может быть использована для нахождения константы димеризации карбоновой кислоты в органической фазе.

2.2. Экстракция слабых оснований В

Слабое основание В в экстракционной системе «вода – органический растворитель» участвует в двух равновесиях: распределяется между фазами с константой распределения P_B и ионизируется в водной фазе с константой основной ионизации K_b (рис. 2.5).

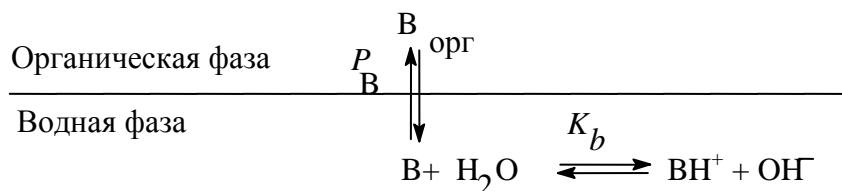


Рис.2.5. Схема экстракционной системы с участием слабого основания В

Как и в случае слабых кислот, эффективность распределения основания между фазами можно оценить через коэффициент распределения D_B .

Коэффициент распределения слабого основания определяется отношением его равновесной концентрации в органической фазе к суммарной равновесной концентрации всех В-содержащих форм в водной фазе:

$$D_B = \frac{[B]_{\text{орг}}}{[C_B]_{\text{вод}}} = \frac{[B]_{\text{орг}}}{[B]_{\text{вод}} + [\text{BH}^+]_{\text{вод}}}. \quad (2.23)$$

Выразив $[\text{BH}^+]_{\text{вод}}$ через константу основной ионизации, получаем:

$$D_B = \frac{[B]_{\text{орг}}}{[B]_{\text{вод}} + \frac{K_b[B]_{\text{вод}}}{[\text{OH}^-]}} = \frac{P_B}{1 + \frac{K_b}{[\text{OH}^-]}}. \quad (2.24)$$

Выражение (2.24) можно переписать в виде:

$$D_B = P_B \alpha_B, \quad (2.25)$$

где α_B – мольная доля молекулярной формы основания или функция распределения В, которая определяется значением рН водного раствора и константой основной ионизации:

$$\alpha_B = \frac{1}{1 + \frac{K_b}{[\text{OH}^-]}} = \frac{1}{1 + \frac{K_b[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_W}}. \quad (2.26)$$

Более наглядно зависимость $\lg D_B$ от рН для оснований различной силы показана на рис. 2.6.

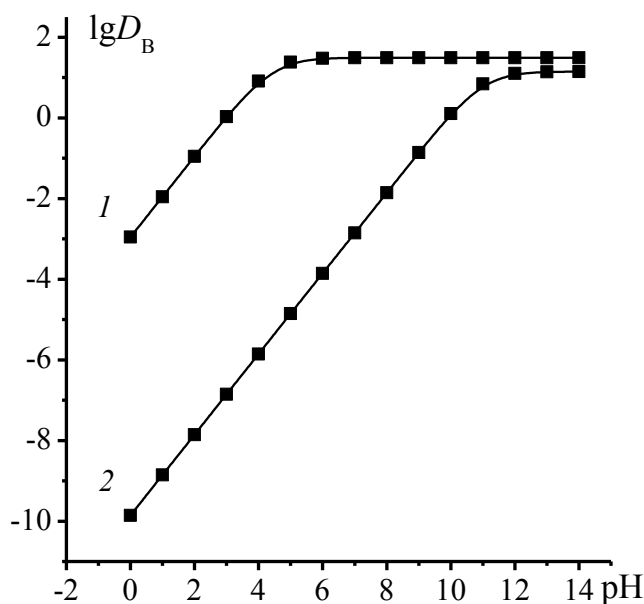


Рис. 2.6. Зависимость коэффициентов распределения оснований различной силы от рН водной фазы. Экстракционная система: «четырёххлористый углерод – вода».

1 – орто-толуидин, $P = 31$, $K_b = 2,8 \cdot 10^{-10}$;

2 – триэтиламин, $P = 14$, $K_b = 1,0 \cdot 10^{-3}$

Билогарифмические зависимости $\lg D_B$ –рН имеют два участка и смещены относительно друг друга в зависимости от величины pK_b основания (см. рис. 2.6).

Первый участок, параллельный оси рН (так называемое *плато*), отвечает условию: $[\text{OH}^-] \gg K_b$. В этой области рН основание В находится в молекулярной форме, т.е. его мольная доля стремится к 1 и коэффициент распределения, как следует из выражения (2.25), становится равным константе $D_B = P_B$.

При сдвиге в более кислую область доля молекулярной формы основания уменьшается, так как появляется протонированная форма ВН^+ и при выполнении условия $[\text{OH}^-] \ll K_b$ зависимость D_B от $[\text{OH}^-]$ становится прямолинейной:

$$D_B = \frac{P_B[\text{OH}^-]}{K_b}. \quad (2.27)$$

В билогарифмических координатах последнее выражение имеет вид:

$$\lg D_B = \lg \frac{P_B K_W}{K_b} + \text{рН}. \quad (2.28)$$

Тангенсы углов наклона билогарифмических зависимостей для разных оснований одинаковы и равны 1, а положение плато определяется значением константы распределения основания.

Резкая зависимость коэффициентов распределения оснований от рН водной фазы открывает широкие возможности управления экстракционным про-

цессом. При наличии в экстракционной системе нескольких оснований варьирование значением рН водной фазы во многих случаях позволяет проводить их разделение методом диссоциативной экстракции. Примеры таких разделений будут более подробно рассмотрены в главе 4.

Как и в случае экстракции неэлектролитов, эффективность экстракции слабых оснований может быть оценена через степень экстракции R_B :

$$R_B = \frac{D_B}{D_B + r} = \frac{P_B}{P_B + r \left(1 + \frac{K_b}{[\text{OH}^-]} \right)}, \quad (2.29)$$

или

$$R_B = \frac{D_B}{D_B + r} = \frac{P_B}{P_B + r/\alpha_B}. \quad (2.30)$$

С практической точки зрения очень удобно представлять зависимости степени экстракции основания от рН водной фазы в графическом виде (рис. 2.7). Степень экстракции триэтиламина сильно зависит от соотношения объемов фаз. При $r = 0,1$ максимально возможная степень экстракции на плато в кислой области достигает 100 %. При соотношении объемов фаз 1 : 1 степень экстракции снижается до 90 %, а при $r = 10$ – до 60 %.

Таким образом, изменяя r и рН можно управлять эффективностью экстракционного процесса в достаточно широких пределах.

Граничное значение рН, выше которого начинается область максимальной экстракции (плато), может быть легко оценено по известным значениям pK_b и P_B основания.

Для этого сначала рассчитываем рН 50 %-ной экстракции основания:

$$\text{pH}_{50\%} = 14 - (pK_b + \lg(P_B - 1)). \quad (2.31)$$

Это выражение справедливо для соотношения объемов фаз $r = 1$ и для оснований, у которых $P_B > 1$.

Затем, сдвинувшись на 2 единицы в более щелочную область, определяют рН левой границы плато. Например, для триэтиламина (ТЭА) в системе «четырёххлористый углерод – вода»:

$$\text{pH}_{50\%} = 14 - (3 + \lg(14 - 1)) = 9,9. \quad (2.32)$$

Тогда граница плато должна начинаться с рН ≈ 12 , что и наблюдается в действительности (см. рис. 2.7).

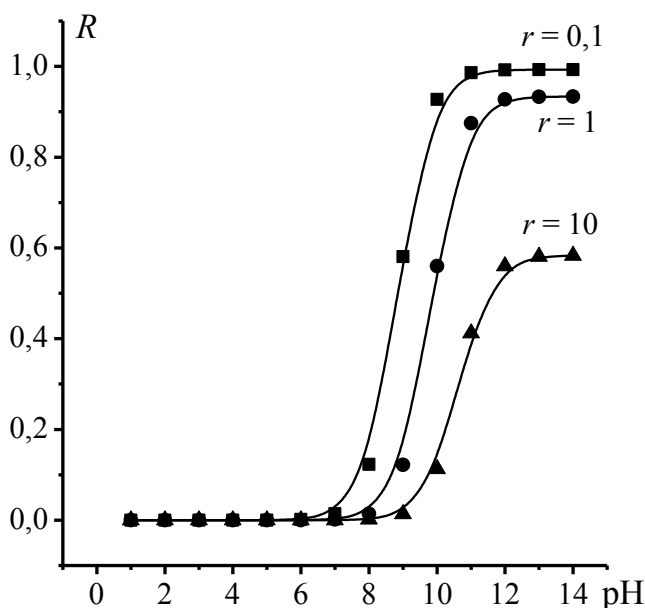


Рис. 2.7. Зависимости R_B - pH для различных значений r при экстракции ТЭА из воды в четыреххлористый углерод ($P_{ТЭА} = 14$; $K_b = 1,0 \cdot 10^{-3}$)

2.3. Экстракция амфотерных электролитов

Некоторые органические молекулы имеют одновременно и кислотные и основные группы. Это амфотерные электролиты, их экстракция будет сложным образом зависеть от pH.

В качестве примера рассмотрим экстракцию 8-оксихинолина (НОх):

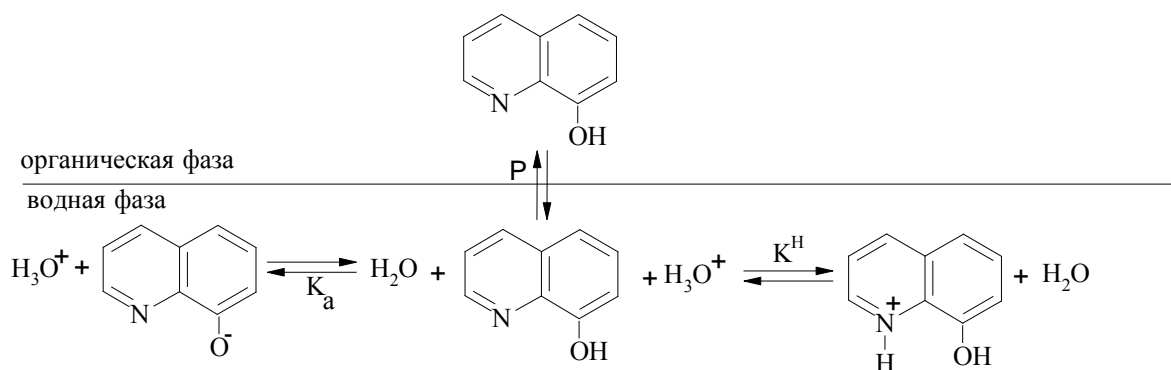


Рис. 2.8. Схема экстракционных равновесий при распределении НОх

В водном растворе НОх может протонироваться по атому азота, ионизироваться по кислотному типу по ОН-группе и распределяться в молекулярной форме между фазами экстракционной системы.

Коэффициент распределения НОх равен:

$$D_{\text{HOx}} = \frac{[\text{HOx}]_{\text{орг}}}{[\text{C}_{\text{HOx}}]_{\text{вод}}} = \frac{[\text{HOx}]_{\text{орг}}}{[\text{Ox}]_{\text{вод}} + [\text{HOx}]_{\text{вод}} + [\text{H}_2\text{Ox}^+]}. \quad (2.33)$$

Выразив равновесные концентрации анионной и катионной форм оксихинолина соответственно через константу кислотной ионизации K_a и константу протонизации K^H и проведя преобразования, получим следующее выражение для расчета коэффициента распределения HOx:

$$D_{\text{HOx}} = \frac{P_{\text{HOx}}}{\frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+] + 1 + K^H [\text{H}_3\text{O}^+]}}. \quad (2.34)$$

Так как константа протонизации может быть выражена через константу основной ионизации K_b и ионное произведение воды K_w , то конечное выражение для расчета коэффициента распределения HOx принимает вид:

$$D_{\text{HOx}} = \frac{P_{\text{HOx}}}{\frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+] + 1 + \frac{K_b[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_w}}}. \quad (2.35)$$

Таким образом, коэффициент распределения амфотерного электролита является сложной функцией от $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Максимум этой параболической зависимости легко найти, продифференцировав знаменатель выражения (2.35) и приравняв полученное выражение к нулю:

$$\frac{d D_{\text{HOx}}}{d[\text{H}_3\text{O}^+]} = -\frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} + \frac{K_b}{K_w} = 0. \quad (2.36)$$

Решив последнее уравнение относительно $[\text{H}_3\text{O}^+]$, получаем простое выражение для расчета концентрации катионов гидроксония, отвечающее максимальному значению коэффициента распределения:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{макс}} = \sqrt{\frac{K_a K_w}{K_b}}. \quad (2.37)$$

Экспериментальная зависимость D_{HOx} от pH в экстракционной системе «хлороформ – вода» представлена на рис. 2.9.

В области pH 6–10 коэффициенты распределения 8-оксихинолина наибольшие и она является оптимальной при экстракции этого амфотерного элек-

тролита. По справочным данным для НОх $K_a = 2 \cdot 10^{-10}$, $K_b = 1 \cdot 10^{-9}$. Тогда в соответствии с выражением (2.37) максимальный коэффициент распределения должен достигаться при $[H_3O^+] = 4,5 \cdot 10^{-8}$ моль/л или при рН = 7,35. Действительно при рН = 7,35 наблюдается максимальное значение коэффициента распределения (см. рис. 2.9).

Необходимо также отметить, что при этом значении рН коэффициент распределения НОх практически равен константе распределения ($D_{НОх} = P_{НОх} = 350$), т. е. расчетные данные полностью согласуются с экспериментальными результатами, что подтверждает правильность выбранной схемы экстракции 8-оксихинолина.

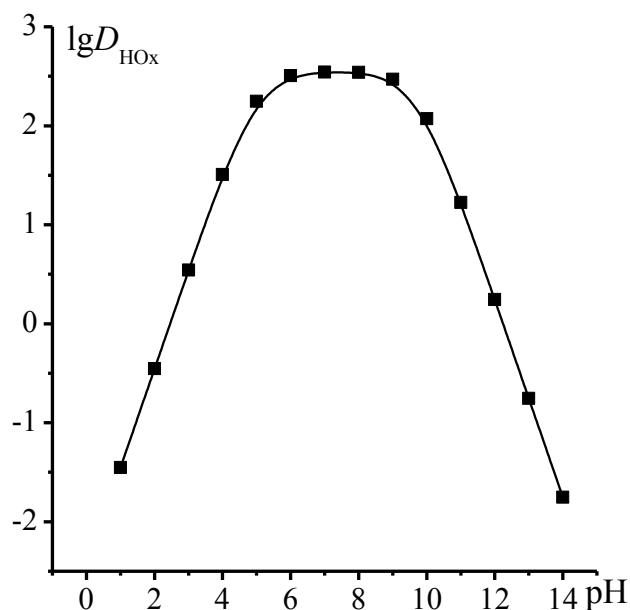


Рис. 2.9. Зависимость коэффициента распределения 8-оксихинолина от рН водной фазы для экстракционной системы «хлороформ – вода» ($P_{НОх} = 353$)

Степень экстракции амфотерных электролитов рассчитывается точно также, как для кислот или оснований по формуле:

$$R_{НОх} = \frac{D_{НОх}}{D_{НОх} + r} = \frac{P_{НОх}}{P_{НОх} + r/\alpha_{НОх}}. \quad (2.38)$$

Мольная доля молекулярной формы 8-оксихинолина определяется равновесной концентрацией катионов гидроксония и соответствующими константами кислотной и основной ионизации и имеет вид:

$$\alpha_{\text{HOx}} = \frac{1}{\frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + 1 + \frac{K_b[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_W}}. \quad (2.39)$$

Зависимость степени экстракции R_{HOx} от pH представлена на рис. 2.10:

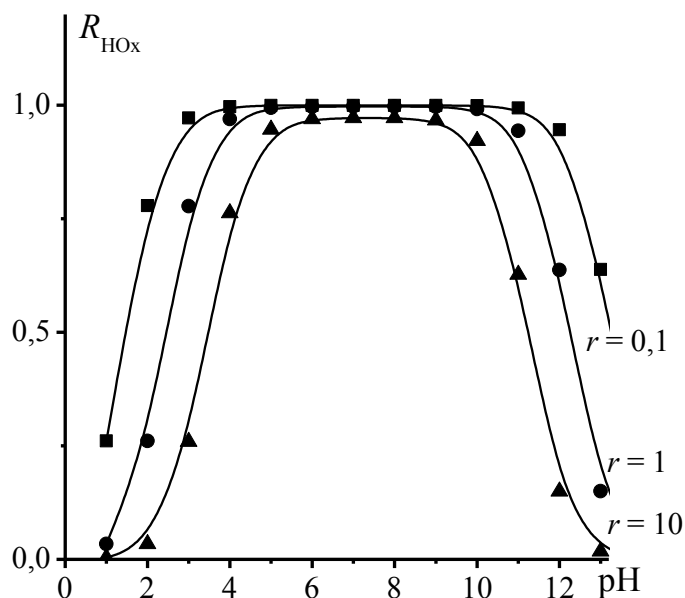


Рис. 2.10. Зависимость степени экстракции 8-оксихинолина от pH водной фазы в экстракционной системе «хлороформ – вода»

Область pH, где достигается близкая к 100 % степень экстракции, охватывает диапазон от 4 до 11. В этой области pH значения коэффициентов распределения 8-оксихинолина близки к константе распределения и R_{HOx} стремится к 100 % даже при изменении соотношения объемов фаз от 0,1 до 10.

Таким образом, эффективность экстракции амфотерных электролитов определяется кислотностью водной фазы и всегда существует оптимальное значение pH, которое можно легко рассчитать по известным значениям констант кислотной и основной ионизации амфотерного электролита.

ГЛАВА 3

Принцип аддитивности энергии Гиббса экстракционного процесса

Константа распределения P – это наиболее фундаментальная и важная в практическом отношении величина, определяющая возможности разделения и концентрирования веществ. К сожалению, веществ и органических растворителей настолько много, что к настоящему времени определены численные значения P только для небольшого количества веществ и растворителей. В частности, для наиболее изученной системы « n -октанол – вода» определены и табулированы константы распределения нескольких тысяч веществ. Гораздо меньше данных для таких растворителей, как толуол, хлороформ, диэтиловый эфир. Весьма мало сведений по распределению веществ в экстракционных системах II типа. Учитывая огромное разнообразие неэлектролитов, в первую очередь органических, весьма актуальным является разработка способов априорной оценки величин их констант распределения.

Уже давно делались попытки коррелировать константы распределения веществ с различными физическими параметрами и вещества, и растворителя. Однако выявленные для одного класса соединений корреляционные зависимости не работали для другого класса или иного растворителя. На первый взгляд казалось бы, что экстракция молекулы должна напрямую коррелировать с ее размером. И действительно, это часто подтверждается:

Система «октан – вода»

Распределяемое вещество	Константа распределения
Бензол	200
Толуол	800
Ксилол	3400

Видно, что добавление каждой новой CH_2 -группы приводит к увеличению константы распределения примерно в 4 раза.

Но есть много и обратных примеров, где с увеличением размера молекулы экстракция падает:

Система «октан – вода»

Распределяемое вещество	Константа распределения
Бензол	200
Фенол	$7,0 \cdot 10^{-2}$
Гидрохинон	$7,5 \cdot 10^{-5}$

Как видно из этих данных, хотя размер молекулы и увеличивается, но константа распределения резко уменьшается.

Также неоднозначно влияет на экстракцию и природа растворителя:

Система «толуол – вода»

Распределяемое вещество	Константа распределения
-------------------------	-------------------------

Триэтиламин	15
Пикриновая кислота	100

Система «нитробензол – вода»

Распределяемое вещество	Константа распределения
Триэтиламин	3,2
Пикриновая кислота	500

Казалось бы, что нитробензол, как наиболее полярный растворитель будет сильнее экстрагировать такие вещества, как триэтиламин и пикриновую кислоту. На практике же оказывается, что константа распределения пикриновой кислоты для системы «нитробензол – вода» в 5 раз увеличивается, а триэтиламина в 5 раз уменьшается по сравнению с системой «толуол – вода».

Аналогично неоднозначное действие оказывает температура.

Очевидно, что на константе распределения отражается огромное множество взаимодействий. Это в первую очередь специфические и неспецифические взаимодействия молекул вещества с фазами экстракционной системы. Второй, не менее важный, тип взаимодействий – это внутримолекулярные взаимодействия в молекуле экстрагируемого вещества. Наложение этих эффектов определяет все многообразие закономерностей изменения величин констант распределения веществ в различных системах.

В результате анализа большого числа экспериментальных результатов обнаружено, что для описания констант распределения органических веществ относительно простой молекулярной структуры с практическим отсутствием внутримолекулярных взаимодействий весьма эффективен *принцип аддитивности энергии Гиббса распределения*. Он является частным случаем соотношения линейности свободных энергий (ЛСЭ), которое часто описывает многие физико-химические процессы.

Следует иметь в виду, что сам принцип является приближенным и имеет определенные границы применения.

Согласно этому принципу для веществ с практическим отсутствием внутримолекулярных взаимодействий энергия Гиббса процесса распределения молекулы является суммой энергий Гиббса распределения отдельных фрагментов молекулы: $\Delta G^0 = \sum \Delta G_i^0$.

Например, для молекулы этилового спирта $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--OH}$:

$$\Delta G_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^0 = \Delta G_{\text{CH}_3}^0 + \Delta G_{\text{CH}_2}^0 + \Delta G_{\text{OH}}^0. \quad (3.1)$$

Так как энергия Гиббса любого равновесного процесса связана с его константой равновесия соотношением $\Delta G^0 = -2,3RT \lg P$, то выражение (3.1) можно переписать в виде:

$$\frac{\Delta G_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^{\circ}}{-2,3RT} = \frac{\Delta G_{\text{CH}_3}^{\circ}}{-2,3RT} + \frac{\Delta G_{\text{CH}_2}^{\circ}}{-2,3RT} + \frac{\Delta G_{\text{OH}}^{\circ}}{-2,3RT}, \quad (3.2)$$

или

$$\lg P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = I_{\text{CH}_3} + I_{\text{CH}_2} + I_{\text{OH}}. \quad (3.3)$$

I_i обозначает инкремент i -й группы, т.е. величину вклада этой группы в логарифм константы распределения

$$I_i = \lg P_i. \quad (3.4)$$

Оказывается, что этот принцип хорошо работает на практике, т. е. инкремент выделенной группы в заданной экстракционной системе примерно постоянен независимо от того, в какой молекуле находится группа.

К примеру, инкремент CH_2 -группы для систем «неполярные органические растворители – вода» равен $+0,63 \pm 0,02$ для CH_2 -группы, находящейся и в молекуле спирта, и в молекуле кислоты $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, и в молекуле амина $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{N}$, и т. д.

Ясно, что величина инкремента зависит от органического растворителя. Так, для полярных растворителей, способных частично растворяться в воде и самим растворять воду, эта величина может снижаться до 0,40–0,50.

Принцип аддитивности справедлив только для тех групп или фрагментов, которые не взаимодействуют сильно с другими, соседними группами и фрагментами.

Так, при разбиении молекулы органической карбоновой кислоты на фрагменты это необходимо сделать так: $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$, а не так: $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO—OH}$.

В карбоксильной группе между входящими в ее состав атомами происходят взаимодействия, которые приводят к частичной потере индивидуальности входящих в эту группу атомов и групп атомов. Например, не имеет смысла сравнивать OH -группу спирта и OH -группу карбоновой кислоты. Это совершенно разные по свойствам и своему физическому состоянию группы. У них совершенно различное распределение электронной плотности.

Тоже можно сказать и о CO -группе кетона, альдегида и карбоновой кислоты. Поэтому карбоксильную группу не делят на фрагменты, а определяют инкремент для целой карбоксильной группы.

Очевидно, что если рядом с карбоксильной группой на соседней и метиленовой группе будет находиться атом с сильными электроноакцепторными или электронодонорными свойствами, то это приведет к изменению инкремента COOH -групп, и в этом случае фрагмент надо увеличивать.

В общем случае, если несколько групп атомов способны к сильным взаимодействиям друг с другом, таким как образование внутримолекулярных водородных связей, появление эффектов сопряжения электронной плотности, то указанные группы лучше выделить в отдельный фрагмент.

Нет никакого смысла разбивать молекулы бензола и нафталина на фрагменты, поскольку это некорректно по вышеуказанным соображениям и не дает никакой выгоды для практических целей.

Есть и другой способ учета внутримолекулярных взаимодействий, который заключается в применении специальных поправок к величинам инкрементов взаимодействующих групп, которые определяются путем постановки специальных экспериментов.

Как рассчитываются инкременты групп

Основным методом расчета инкрементов является метод, основанный на изучении экстракции гомологов:

$$I_{\text{CH}_2} = \lg P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} - \lg P_{\text{CH}_3\text{OH}} \quad (3.5)$$

или в общем виде:

$$I_{\text{CH}_2} = \frac{\lg P_{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{OH}} - \lg P_{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OH}}}{m - n}. \quad (3.6)$$

Расчет I_{CH_3} затруднен, так как $I_{\text{CH}_3} = \frac{\lg P_{\text{C}_2\text{H}_6}}{2}$, а определить $\lg P_{\text{C}_2\text{H}_6}$ не так-то просто. В этом случае полагают, что инкременты атомов метиленовой группы равны друг другу, т. е.

$$I_{\text{C}} = I_{\text{H}} = \frac{1}{3} I_{\text{CH}_2}. \quad (3.7)$$

Тогда $I_{\text{CH}_3} = \frac{4}{3} I_{\text{CH}_2}$, а инкремент метиленовой группы легко находится из данных по распределению гомологов.

Некоторые авторы полагают, что инкремент метильной группы равен 1,5 инкремента метиленовой группы, и подтверждают это путем постановки специальных экспериментов. Такая гипотеза представляется более логичной и правильной, поскольку атом углерода экранирован водородными атомами и гидрофобная поверхность алифатического углеводородного радикала определяется числом атомов водорода.

Инкременты полярных групп находятся комбинированным методом. Изучают распределение веществ с этими полярными группами, находят их и затем вычитают инкременты метиленовых и метильной групп:

$$I_{\text{NH}_2} = \lg P_{\text{CH}_3\text{NH}_2} - I_{\text{CH}_3}, \quad (3.8)$$

$$I_{\text{OH}} = \lg P_{\text{CH}_3\text{OH}} - I_{\text{CH}_3}, \quad (3.9)$$

$$I_{\text{NH}_2} = \lg P_{\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NH}_2} - I_{\text{CH}_3} - 6I_{\text{CH}_2}, \quad (3.10)$$

$$I_{\text{OH}} = \lg P_{\text{C}_6\text{H}_6\text{CH}_2\text{OH}} - I_{\text{C}_6\text{H}_5} - I_{\text{CH}_2}, \quad (3.11)$$

$$I_{\text{C}_6\text{H}_5} = \lg P_{\text{C}_6\text{H}_6} - I_{\text{H}} = \lg P_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3} - I_{\text{CH}_3}. \quad (3.12)$$

Для более точного расчета инкрементов групп, например метиленовых, необходимо определить константы распределения для гомологов, максимально различающихся числом метиленовых групп, для полярных групп, наоборот.

Приведем значения инкрементов наиболее распространенных групп для некоторых экстракционных систем (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Инкременты некоторых групп в логарифм констант распределения

Группа	Экстракционная система		
	«октан – вода»	«толуол – вода»	«октанол – вода»
–CH ₂ –	0,63	0,63	0,52
–CH ₃	0,94	0,94	0,78
–C ₆ H ₅	2,0	2,4	1,5
–OH (спиртовая)	–3,7	–3,1	–1,2
–OH (фенольная)	–3,1	–2,5	–0,65
≡N	–3,7	–3,5	–2,5
=NH	–3,8	–3,3	–1,2
–NH ₂	–3,4	–2,9	–1,0
–O–	–2,3	–2,0	–1,6
=C=O	–2,5	–2,1	–1,2
–COOH	–3,9	–2,8	–0,7
–Cl	–0,2	0,5	0,1
–Br	0,0	0,5	0,3
–I	0,5	0,9	0,7
–NO ₂	–1,4	–0,9	–0,9
–SO (сульфоксидная)	–6,6	–5,0	–2,8
–SO ₂ (сульфонная)	–5,5	–3,9	–2,5
–S– (сульфидная)	–1,0	–1,0	–0,9

Для одних групп инкременты положительные, для других – отрицательные, а сами величины инкрементов изменяются в достаточно большом интервале значений. В первом случае говорят, что эти группы гидрофобные, а в другом – гидрофильные.

Теперь понятно, что только наличие в молекуле экстрагируемого вещества гидрофобных групп обуславливает ее экстракцию, т. е. перенос из водной фазы в органическую. Вещества, не содержащие гидрофобных групп, как правило, не экстрагируются в органическую фазу.

В целом экстракция вещества будет определяться балансом гидрофобных и гидрофильных групп, называемым *гидрофобно-гидрофильным балансом*.

Например, возьмем молекулу этанола $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ в экстракционной системе «октан – вода»:

$$\Sigma I_{\text{гидрофоб}} = 0,94 + 0,63 = 1,57.$$

$$\Sigma I_{\text{гидрофил}} = -3,7.$$

$$\lg P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 1,57 - 3,7 = -2,13. \quad P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0,0074.$$

Сумма инкрементов гидрофобных групп меньше суммы инкрементов гидрофильных групп, константа распределения меньше единицы и этанол плохо экстрагируется из воды в октан.

Перейдем к молекуле спирта, в которой больше гидрофобных групп, например к гептиловому спирту $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$:

$$\Sigma I_{\text{гидрофоб}} = 0,94 + 6 \cdot 0,63 = 4,72.$$

$$\Sigma I_{\text{гидрофил}} = -3,7.$$

$$\lg P_{\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}} = 4,72 - 3,70 = 1,02. \quad P_{\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}} = 10,5.$$

Гептиловый спирт будет достаточно хорошо экстрагироваться из воды в октан с константой распределения $P = 10,5$.

Почему же величины инкрементов гидрофобных групп положительны, а гидрофильных отрицательны?

На первый взгляд это очевидно и легко объясняется тем, что гидрофобные группы слабо взаимодействуют с молекулами воды, а полярные группы более активно сольватируются водой, чем органическими растворителями. Однако если рассматривать взаимодействие гидрофобных групп с одиночными молекулами воды и неполярных органических растворителей, можно видеть следующее. Вода, являясь диполем, создает дополнительную ориентационную составляющую в дисперсионные взаимодействия гидрофобных групп с ней по сравнению с органическими растворителями. Поэтому, с формальной точки зрения, эти группы не должны проявлять гидрофобность, а их инкременты должны быть отрицательными.

Очевидно также, что не должны существовать и экстракционные системы, поскольку все жидкости должны легко смешиваться друг с другом и водой. К счастью, на практике эти рассуждения не подтверждаются. Само существование экстракционных систем, а также экстракция веществ из полярной фазы в менее полярную во многом объясняется *теорией сольвофобного взаимодействия*.

Известно, что вода является сильно ассоциированной жидкостью с пространственной структурой, образованной водородными связями, в которой каждая молекула воды координируется с четырьмя другими молекулами. При этом образуется тетраэдрическая структура, в которой все соседние молекулы связаны между собой.

Теперь рассмотрим процесс переноса молекулы вещества из газовой в водную фазу. Для этого сначала необходимо создать полость, т. е. разорвать часть связей между молекулами воды. Естественно, что эта работа по образованию полости требует затраты энергии. Далее в эту образовавшуюся полость помещаем молекулу вещества. Она образует новые связи с окружающими молекулами воды, и энергия выделяется, причем ее величина будет сильно зависеть от природы вещества.

В случае неполярного вещества энергия взаимодействия с молекулами воды будет гораздо меньше, чем для полярного. Для самых неполярных веществ – алифатических углеводородов – энергия взаимодействия будет меньше, чем затраты энергии на образование полости. Суммарный процесс будет энергетически невыгоден, т. е. энергия гидратации будет положительна. Для малополярных веществ, например ароматических углеводородов, эти затраты могут окупаться, но энергии взаимодействия самих молекул растворимых веществ все равно значительно превосходят энергии гидратации.

В табл. 3.2 представлены энергии Гиббса гидратации и самосольватации некоторых углеводородов, а также их энергии Гиббса распределения из воды в собственную фазу и логарифмы констант распределения между собственной фазой и водой.

Таблица 3.2

Энергии Гиббса гидратации (1), самосольватации (2), распределения (3) между собственной фазой и водой и логарифмы констант распределения (4), ккал/моль

Вещество	1	2	3	4
<i>n</i> -Пентан	2,34	-3,40	-5,74	4,28
<i>n</i> -Октан	2,89	-5,33	-8,22	6,13
Циклогексан	1,24	-4,42	-5,66	4,22
Пентен-1	1,65	-3,30	-4,95	3,69
Бензол	-0,88	-4,56	-3,68	2,75
Толуол	-0,77	-5,16	-4,39	3,28
Этанол	-5,05	-5,08	-	-

Энергии Гиббса распределения, представленные в табл. 3.2, рассчитывались по соотношению (3.13):

$$\Delta G_{\text{распредел}}^0 = \Delta G_{\text{самосольв}}^0 - \Delta G_{\text{гидр}}^0. \quad (3.13)$$

Несмотря на небольшие отрицательные энергии гидратации, ароматические углеводороды плохо растворяются в воде и легко расслаиваются с водными растворами.

В общем случае имеется тенденция неполярных или малополярных веществ в водных растворах к самоассоциации, которая называется *гидрофобным взаимодействием*. Тенденцию к самоассоциации и образованию собственной фазы, очевидно, испытывают и вещества с полярной функциональной группой,

содержащие большие углеводородные радикалы. Известно, что низшие спирты легко смешиваются с водой, в то время как бутанол и более высокомолекулярные образуют с ней устойчивые экстракционные системы. Следствиями гидрофобного взаимодействия являются расслаивание воды со множеством органических жидкостей, мицеллообразование в водных растворах и экстракция веществ из водных растворов.

Гидрофобное взаимодействие выступает частным случаем *сольвофобного взаимодействия*, которое проявляется во всех полярных жидкостях и обусловлено наличием у них пространственной структуры. Оно является также и предельным его случаем, поскольку до сих пор не найдено органической жидкости, превосходящей воду по величине сольвофобного эффекта. В этой связи не удивительно, что вода образует наибольшее число экстракционных систем по сравнению с другими полярными растворителями.

Любопытно, что инкременты неполярных и малополярных групп сравнительно мало зависят от природы органического растворителя для экстракционных систем I типа, что обусловлено незначительной разницей в их сольватации органическими растворителями и отсутствием у них сколько-нибудь выраженной пространственной структуры.

Если же в воду помещается полярная молекула, то оказывается, что энергия взаимодействия этой молекулы с водным окружением с большим избытком компенсирует энергию на образование полости. Поэтому полярной молекуле энергетически более выгодно находиться в водной фазе, чем в органической.

Таким образом, структура растворителя зачастую вносит определяющий вклад в процессы экстракции и растворения гидрофобных веществ. В литературе отмечается, что учет энергии образования полости дает отрицательные величины инкрементов всех без исключения групп в гипотетических экстракционных системах «углеводород – полярные растворители» с так называемой *деструктурированной полярной фазой*, не проявляющей сольвофобного эффекта.

Следовательно, основными движущими силами экстракции вещества из среды полярного растворителя в неполярный или менее полярный являются:

- 1) сольвофобное взаимодействие, обусловленное наличием пространственной структуры у полярного растворителя;
- 2) сольватационные взаимодействия вещества с менее полярной фазой, включающие целый набор как специфических, так и неспецифических взаимодействий.

Сольватационные взаимодействия в более полярной фазе, наоборот, препятствуют протеканию экстракционного процесса.

Мерой сольвофобного взаимодействия и соответственно мерой прочности пространственной структуры полярного растворителя могут служить константы распределения неполярных веществ. Однако наиболее удобной характеристикой является инкремент CH_2 -группы в логарифм константы распределения в системе «алифатический углеводород – полярная жидкость». Его величина определяется из данных по экстракции гомологов (см. системы I типа) и по растворимости алифатических углеводородов в полярных жидкостях.

К растворителям, не обладающим заметной пространственной структурой, относятся алифатические и ароматические углеводороды, хлорированные углеводороды, высшие эфиры и др. Поэтому инкременты метиленовой группы в логарифм константы распределения веществ из воды в эти растворители примерно постоянны.

К растворителям, имеющим прочную пространственную структуру, относятся вода, гликоли, диметилсульфоксид и др. Как следствие, они расслаиваются с алифатическими углеводородами с образованием экстракционных систем II типа.

Значения инкрементов CH_2 -группы в системе «октан – расслаивающиеся с ним растворители» приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Значения инкрементов метиленовой группы

Растворитель	I_{CH_2}	Растворитель	I_{CH_2}
Вода	0,63	Нитрометан	0,17
H_2SO_4 (концентрированная)	0,44	CH_2I_2	0,14
Глицерин	0,33	Ацетонитрил	0,13
Формамид	0,31	Метанол	0,11
Этиленгликоль	0,28	Диметилформамид	0,11
Диметилсульфоксид	0,22	Уксусная кислота	0,10
Диэтиленгликоль	0,20	Бензиловый спирт	0,09

Величина инкремента метиленовой группы не связана напрямую с полярностью растворителя, а определяется в первую очередь числом и природой функциональных групп в его молекуле. В первую очередь склонны к образованию пространственной структуры полифункциональные растворители.

подавляющее большинство растворителей, в том числе и полярных, смешивается с алифатическими углеводородами. Поэтому расчет величины инкремента метиленовой группы для них не проводился. Однако на кафедре аналитической химии БГУ недавно был предложен способ определения инкремента метиленовой группы и для таких растворителей. Этот способ основан на определении растворимости модельных твердых высокомолекулярных парафинов в октане и растворителях.

Установлено, что в гипотетической системе «октан – перечисленные растворители» величина инкремента метиленовой группы колеблется в пределах от $-0,016$ до $0,083$. Эти величины могут показаться небольшими, но они оказывают весьма существенное влияние на растворимость высокомолекулярных гидрофобных веществ в различных растворителях.

Величины инкрементов метиленовой группы для таких растворителей приведены в табл. 3.4.

Таблица 3.4

Величины инкрементов метиленовой группы для растворителей, смешивающихся с октаном

Растворитель	I_{CH_2}	Растворитель	I_{CH_2}
Четыреххлористый углерод	-0,015	Дихлорэтан	0,044
Хлороформ	-0,005	Циклогексанон	0,045
Октан	0,00	Октанол	0,048
Толуол	0,00	<i>n</i> -Пропанол	0,068
Диэтиловый эфир	0,008	<i>изо</i> -Пропанол	0,074
Хлористый метилен	0,015	Этанол	0,078
1-Метилнафталин	0,018	Ацетон	0,083

Инкременты полярных групп всегда отрицательны и сильно зависят от природы фаз экстракционной системы. Чем полярнее группа и чем подвижнее электронные пары на ее донорных атомах, тем сильнее зависит ее инкремент от природы фаз экстракционной системы (табл. 3.1).

Для систем I типа вода является самым сильным сольватирующим агентом, поэтому перенос полярной группы из воды в органические растворители энергетически невыгоден. Вместе с тем с ростом сольватирующей способности растворителя увеличение инкрементов полярных групп может достигать нескольких логарифмических единиц (табл. 3.1).

Сольватация полярных групп органическим растворителем может осуществляться по различным механизмам: диполь-дипольному, донорно-акцепторному, кислотно-основному. Как было установлено, для полярных групп существенное значение имеет кислотно-основной механизм сольватации.

В связи с этим полярные группы по своей природе могут быть условно разделены на кислотные, основные, амфотерные.

Кислотные полярные группы: $-COOH$, $-SO_3H$, $-O-SO_3H$.

Основные полярные группы: $-NH_2$, $=NH$, $\equiv N$, $-O-$, $>C=O$, $-COO$.

Амфотерные полярные группы: $-OH$.

Существуют также полярные группы, не проявляющие выраженных кислотно-основных свойств, такие как нитро- и нитрильная группы. Это свидетельствует об условности деления полярных групп на вышеописанные классы.

Инкременты кислотных групп однозначно растут с ростом основности органического растворителя в ряду: октан < толуол < простые эфиры < кетоны < триалкилфосфаты < сульфосульфоксиды.

Инкременты основных полярных групп растут с ростом кислотности органического растворителя в ряду: октан < толуол < хлороформ < высшие спирты.

Инкременты полярных и особенно неполярных групп возрастают при введении в водную фазу высаливателей, таких как карбоната и фосфата калия, сульфата аммония и др. Указанное явление обусловлено уменьшением активности воды за счет ее связывания солью и резким усилением структуры водного раствора с ростом концентрации соли в нем. Наиболее сильное высаливающее действие оказывают ионы малого размера и большого заряда (табл. 3.5).

Таблица 3.5

Инкременты групп в системе «октан – водные растворы солей»

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$					
$C_{\text{соли}}, \text{МОЛЬ/Л}$	I_{CH_2}	$I_{\text{C}_6\text{H}_5}$	I_{OH}	$I_{=\text{CO}}$	$I_{-\text{COO}-}$
4,1	0,95	3,3	-3,4	-2,4	-1,6
2,0	0,78	2,7	-3,5	-2,5	-1,8
0,80	0,70	2,5	-3,7	-2,6	-2,0
0,00	0,63	2,0	-3,7	-2,7	-2,3
K_2CO_3					
6,0	1,51	4,9	-3,7	-2,8	-
3,1	1,07	3,6	-3,7	-2,8	-
2,4	0,98	3,2	-3,7	-2,8	-2,3

ГЛАВА 4

Применение экстракции молекулярных форм веществ

Экстракция молекулярных форм органических веществ используется для решения следующих задач:

1. Выделение веществ из смесей.
2. Концентрирование веществ из разбавленных растворов.
3. Отделение веществ друг от друга (разделение веществ).

Рассмотрим более подробно, как решаются эти задачи на практике.

4.1. Выделение органических веществ из смесей

Наиболее важной характеристикой этого процесса является достижение полноты выделения вещества из смеси. В большинстве случаев степень экстракции 95 % считается удовлетворительной, и в дальнейших расчетах в качестве критерия полноты выделения будет использоваться неравенство $R \geq 0,95$.

Как было показано в главе 2, степень экстракции псевдоэлектролита определяется его коэффициентом распределения D и соотношением объемов фаз r :

$$R = \frac{D}{D + r}. \quad (4.1)$$

Коэффициент распределения псевдоэлектролита зависит от рН водной фазы и его можно легко рассчитать по формуле:

$$D_i = P_i \cdot \alpha_i, \quad (4.2)$$

где i – молекулярная форма экстрагируемого вещества; α_i – мольная доля этой формы в водной фазе.

Для неэлектролита выражение (4.1) упрощается:

$$R = \frac{P}{P + r}. \quad (4.3)$$

С практической точки зрения соотношение объемов фаз r не должно выходить за пределы 0,1–10. Поэтому в дальнейшем в расчетах мы будем учитывать эти граничные значения r .

Тогда, приняв в качестве критерия значение $R \geq 0,95$, можно оценить граничные значения необходимых коэффициентов распределения вещества в зависимости от значения r .

Если:

- $r = 0,1$, то $D \geq 1,9$ (для неэлектролита $P \geq 1,9$);
- $r = 1$, то $D \geq 19$ (для неэлектролита $P \geq 19$);
- $r = 10$, то $D \geq 190$ (для неэлектролита $P \geq 190$).

Выбор растворителя органической фазы для выделения органического вещества может быть осуществлен на основании принципа аддитивности, т. е. метода инкрементов.

Например, нам необходимо количественно выделить пентильовый спирт $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3\text{-OH}$ из водного раствора.

Исходя из критерия 95 %-ного извлечения пентанола, *минимально необходимое значение* коэффициента или константы распределения при соотношении фаз 1 : 1 должно быть равно 19, т. е. $P \geq 19$, или 1,28 логарифмических единиц. Поскольку инкремент метиленовой группы для экстракционных систем I типа варьирует от 0,5 до 0,6, то можно рассчитать минимальную величину инкремента спиртовой гидроксильной группы, соответствующую полному извлечению:

$$I_{\text{OH}} \geq 1,28 - 5,5 \cdot 0,5 \geq -1,47.$$

Обратимся к величинам инкрементов спиртовой OH-группы для экстракционных систем I типа (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Значения инкрементов спиртовой OH-группы для различных органических растворителей

Органический растворитель	I_{OH}
Октан	-3,7
Толуол	-3,1
Хлороформ	-1,7
Октанол	-1,2

Как видно из табл.4.1 граничное условие: $I_{\text{OH}} \geq -1,47$ выполняется только для октанола. Таким образом, при соотношении объемов фаз 1:1 только октанола может эффективно извлечь пентанол из водной фазы.

В целях расширения спектра возможных экстрагентов эффективным приемом является изменение соотношения объемов фаз, а именно его уменьшение. Для $r = 0,1$ минимальное значение константы распределения составляет 1,9 и $I_{\text{OH}} \geq 0,28 - 5,5 \cdot 0,5 \geq -2,47$. Это означает, что при 10-кратном избытке органической фазы возможно использование не только октанола, но и хлороформа, что значительно удобнее с практической точки зрения.

Увеличение же r до 10, наоборот, исключает использование в качестве экстрагентов пентанола все приведенные в табл. 4.1 органические растворители.

4.2. Концентрирование органических веществ

Различают концентрирование из водной фазы в органическую и наоборот. Чаще всего необходимо сконцентрировать вещество из водной фазы в органическую.

Для количественной оценки этого процесса используется такой критерий, как *кратность концентрирования* S :

$$S = \frac{V_{\text{вод}}}{V_{\text{орг}}}. \quad (4.4)$$

Очевидно, что кратность концентрирования будет увеличиваться с ростом коэффициента и константы распределения. Чем выше D или P , тем меньший объем органической фазы будет необходим для извлечения вещества с заданной степенью экстракции R .

В данном случае кратность концентрирования совпадает с коэффициентом r – отношением объемов водной и органической фаз.

Запишем уравнение взаимосвязи P с R и S :

$$R = \frac{P}{P + \frac{V_{\text{вод}}}{V_{\text{орг}}}} = \frac{P}{P + S}. \quad (4.5)$$

Тогда, для $R \geq 0,95$ максимально возможное значение кратности концентрирования для неэлектролита и псевдоэлектролита соответственно равно:

$$S \leq \frac{P}{19}; \quad S \leq \frac{D}{19}. \quad (4.6)$$

В качестве примера рассчитаем максимальную кратность концентрирования деканола в системе «октан – вода».

По методу инкрементов рассчитываем $\lg P$ деканола:

$$\lg P_{\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}} = I_{\text{CH}_3} + 9I_{\text{CH}_2} + I_{\text{OH}},$$

$$\lg P_{\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}} = 0,94 + 9 \cdot 0,63 - 3,7 = 2,91, \quad P = 813.$$

Тогда $S_{\text{max}} = \frac{P}{19} \approx 43$, т.е. деканол в экстракционной системе «октан –

вода» можно сконцентрировать не более чем в 43 раза.

4.3. Разделение органических веществ

Основной характеристикой эффективности разделения двух веществ является *фактор разделения* f :

$$f = \frac{P_1}{P_2} = \frac{D_1}{D_2}. \quad (4.7)$$

Напомним, что для неэлектролитов используются константы распределения P , а для псевдоэлектролитов – коэффициенты распределения D .

В формуле (4.7) в числителе стоят более высокие величины констант или коэффициентов распределения, т. е. по своему физическому смыслу фактор разделения всегда больше 1.

Разделение может осуществляться однократной и многократной экстракцией. Рассмотрим однократную экстракцию.

Будем считать, что разделение прошло достаточно эффективно, когда в одной из фаз не менее 95 % вещества А и не более 5 % вещества В. Соответственно, в другой экстракционной фазе соотношение разделяемых веществ обратное.

Тогда минимальный фактор разделения равен:

$$f_{\text{мин}} \geq \frac{P_A}{P_B} \geq \frac{19}{1/19} \geq 361. \quad (4.8)$$

Если для двух пар веществ это условие не выполняется, то разделение этих веществ в данной экстракционной системе провести невозможно и необходимо подобрать более эффективный экстрагент.

К сожалению, выполнение условия (4.8) не гарантирует разделения веществ. Если у обоих разделяемых веществ константы распределения намного больше 1 (например, 10^6 и 10^3), то $f = 10^3$, условие (4.8) выполняется, но оба вещества будут количественно находиться в органической фазе. Таким образом выполнение критерия (4.8) необходимо, но недостаточно.

В том случае, когда критерий (4.8) выполняется, необходимо проверить дополнительные условия, гарантирующие нахождение разделяемых веществ А и В в различных фазах. Например, если вещество А должно на 95 % и более находиться в органической фазе, а вещество В на 95 % и более – в водной, то для этих веществ должны выполняться следующие условия:

$$P_A \geq 19r; \quad P_B \leq \frac{r}{19}. \quad (4.9)$$

Расчет фактора разделения можно выполнить на основе инкрементного метода.

$\lg f = \lg P_A - \lg P_B = (n - m)I_{\text{CH}_2} + (n_1 - m_1)I_{\text{C}_6\text{H}_5} + \Sigma I_{\text{пол}}^A - \Sigma I_{\text{пол}}^B$, (4.10) где n – число CH_2 -групп в молекуле А; m – число CH_2 -групп в молекуле В; n_1 – число C_6H_5 -групп в молекуле А; m_1 – число C_6H_5 -групп в молекуле В; $\Sigma I_{\text{пол}}^A$ – сумма инкрементов полярных групп в молекуле А; $\Sigma I_{\text{пол}}^B$ – сумма инкрементов полярных групп в молекуле В.

Если разделению подвергаются гомологи, различающиеся только числом метиленовых групп, то уравнение для фактора разделения упрощается:

$$f_{\text{мин}} = 10^{(n-m)I_{\text{CH}_2}}. \quad (4.11)$$

При разделении веществ, различающихся только природой функциональной группы, уравнение также упрощается. Например, фактор разделения октана и октанола равен:

$$f = 10^{-I_{\text{OH}} + I_{\text{H}}}. \quad (4.12)$$

Разберем примеры разделения некоторых пар органических веществ.

1. Метанол – этанол

Фактор разделения этих двух веществ равен

$$f = 10^{I_{\text{CH}_2}} = 10^{0,63} = 4,3. \quad (4.13)$$

Видно, что этот фактор не удовлетворяет условию (4.8) и метанол с этанолом не могут быть разделены в экстракционной системе «неполярный органический растворитель – вода».

Рассчитаем, для каких гомологов возможно разделение. Если минимальный фактор разделения $f = 361$, то

$$361 = 10^{n \cdot I_{\text{CH}_2}} = 10^{n \cdot 0,63} = 10^{2,56}, \quad n = \frac{2,56}{0,63} = 4,1. \quad (4.14)$$

Значит, гомологи должны различаться минимум на 5 метиленовых групп.

2. Метанол – гексанол

Рассмотрим возможность разделения пары «метанол – гексанол», различающихся на 5 метиленовых групп, в экстракционной системе «октан – вода». Сначала рассчитаем по методу инкрементов значения констант распределения спиртов:

$$\lg P_{\text{гекс}} = 0,94 + 5 \cdot 0,63 - 3,7 = 0,39. \quad P_{\text{гекс}} = 2,5. \quad (4.15)$$

$$\lg P_{\text{мет}} = 0,94 - 3,7 = -2,76. \quad P_{\text{мет}} = 1,7 \cdot 10^{-3}. \quad (4.16)$$

Фактор разделения $f \approx 1500$ и это означает, что разделение этой пары спиртов возможно, но только при выполнении условия (4.9).

Гексиловый спирт при разделении должен уходить в фазу октана. Согласно выражению (4.9) минимальное значение константы распределения этого спирта должно лежать в пределах от 1,9 до 190 при соотношении объемов фаз от 0,1 до 10 соответственно.

Так как константа распределения гексилового спирта укладывается в этот диапазон, то он может быть проэкстрагирован в октан. Соотношение объемов фаз при этом не должно быть выше $2,5/19 = 0,13$, т. е. органической фазы должно быть примерно в 7,7 раза больше.

Метанол, как имеющий более низкую константу распределения, должен находиться при разделении в водной фазе. Согласно условию (4.9), константа распределения метанола должна быть меньше, чем $0,0068$ ($0,13/19$). Так как рассчитанная по методу инкрементов константа распределения метанола равна $1,7 \cdot 10^{-3}$, то условие (4.9) выполняется и пара спиртов «метанол – гексанол» может быть разделена в экстракционной системе «толуол – вода» при соотношении объемов фаз $r \leq 0,13$.

3. Пропанол – октанол

Возьмем другую пару разделяемых веществ «пропанол – октанол», которые также различаются на 5 метиленовых групп. По методу инкрементов рассчитываем константы распределения этих спиртов в системе «октан – вода»: $P_{\text{проп}} = 0,032$, $P_{\text{окт}} = 45$.

Фактор разделения $f = 1400$, т. е. разделение этой пары спиртов возможно и необходимо дополнительно проверить выполнение условия (4.9) для каждого из спиртов. Рассчитанные значения констант распределения как для пропанола, так и для октанола удовлетворяют выражению (4.9), но необходимо определиться с соотношением объемов фаз r .

Для октанола максимальное значение $r = 45/19 \approx 2,4$, т. е. октанол уходит в фазу октана на 95 % и более при $r \leq 2,4$.

Для пропанола минимальное значение $r = 0,032 \cdot 19 \approx 0,61$, т. е. пропанол уходит в водную фазу на 95 % и более при $r \geq 0,61$.

Таким образом, для разделения пары «пропанол – октанол» соотношение объемов фаз должно находиться в диапазоне от 0,61 до 2,4.

4. Октан – октиловый спирт

Фактор разделения в экстракционной системе «толуол – вода» равен:

$$f = 10^{I_{\text{н}} - I_{\text{он}}} = 10^{0,31 - (-3,1)} = 10^{3,41} = 2570. \quad (4.17)$$

Так как первое условие соблюдается, то продолжаем анализ.

Методом инкрементов рассчитываем константы распределения разделяемых веществ: $P_{\text{октан}} = 4,6 \cdot 10^5$, $P_{\text{октанол}} = 178$.

Октан как имеющий большую константу распределения будет экстрагироваться в толуол практически при любом значении r .

Для октанола же условие (4.9) не выполняется по причине высокого значения константы распределения и в этом случае можно констатировать, что разделение пары «октан – октанол» в экстракционной системе «толуол – вода» невозможно.

Для их разделения необходимо использовать экстракционные системы II типа «алифатический углеводород – полярный органический растворитель».

5. Октан – октановая кислота

Экстракционная система «толуол – вода».

Константы распределения, рассчитанные методом инкрементов, равны: $P_{\text{октан}} = 4,6 \cdot 10^5$; $P_{\text{окт. к-та}} = 83$.

Октан из-за высокой константы распределения будет экстрагироваться в фазу толуола практически при любых значениях r .

Тогда октановая кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ должна находиться в водной фазе и для нее необходимо выполнение условия (4.9):

$$D_{\text{окт. к-та}} \leq \frac{r}{19}. \quad (4.18)$$

Записав выражение для коэффициента распределения кислоты через константу распределения, константу кислотной ионизации и концентрацию катионов гидроксония, получим следующее неравенство:

$$\frac{P}{1 + \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]}} \leq \frac{r}{19}. \quad (4.19)$$

Из последнего выражения можно рассчитать минимальное значение pH водной фазы при различных соотношениях фаз:

- для $r = 0,1$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 6,3 \cdot 10^{-10}$ моль/л, $\text{pH}_{\text{мин}} = 9,2$;
- для $r = 10$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 6,4 \cdot 10^{-8}$ моль/л, $\text{pH}_{\text{мин}} = 7,2$.

Таким образом, в зависимости от соотношения объемов фаз минимально необходимое значение pH водной фазы должно лежать в диапазоне от 7,2 до 9,2. При более высоких значениях pH коэффициент распределения карбоновой кислоты становится меньше и полнота ее перехода в водную фазу увеличивается.

Если хотя бы одно из разделяемых веществ является псевдоэлектролитом, то оптимальные условия разделения этих веществ можно найти не только расчетным, но и графическим методом.

Рассмотрим применение графического метода для пары «октан – октановая кислота». Для этого построим зависимости $\lg D$ – pH для обоих веществ в широком диапазоне pH (рис. 4.1).

Как следует из выражения (4.18) при $r = 0,1$ коэффициент распределения октановой кислоты не должен превышать $0,1/19 \approx 0,0053$ или $-2,3$ единицы в логарифмической шкале. При $r = 10$ минимальное значение коэффициента распределения кислоты на два порядка выше и составляет $-0,3$ логарифмических единицы.

Этим граничным значениям $\lg D$ соответствуют значения pH , равные 7,2 и 9,2, что совпадает с расчетными данными (см. рис. 4.1).

Таким образом, графический метод позволяет получать достаточно точные результаты и вместе с тем обеспечивает большую наглядность при выборе оптимальных условий разделения различных веществ.

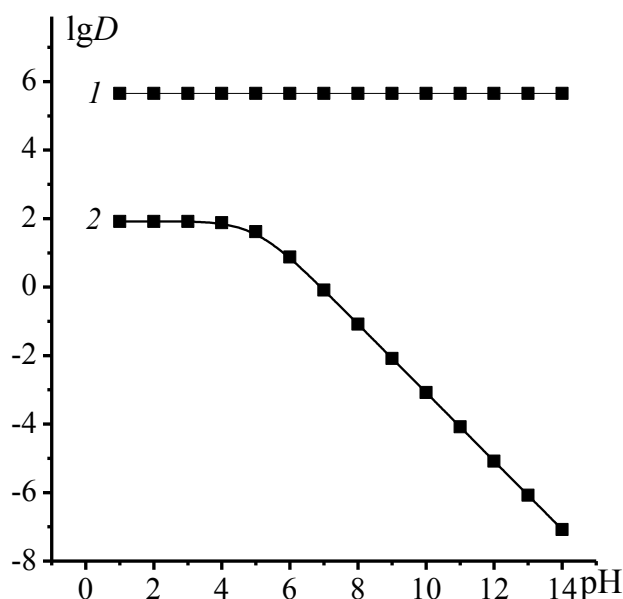


Рис. 4.1. Билогарифмические зависимости $\lg D$ – pH для октана (1) и октановой кислоты (2) в экстракционной системе «толуол – вода»

6. Гептиловый спирт – октановая кислота

Экстракционная система «октан – вода».

Константы распределения этих веществ, рассчитанные методом инкрементов, равны: $P_{\text{гепт}} = 42$, $P_{\text{окт. к-та}} = 83$.

Несмотря на то что у гептанола константа распределения ниже, чем у октановой кислоты, в органическую фазу должен экстрагироваться именно спирт. Это объясняется тем, что гептанол неэлектролит и его экстракция не зависит от pH водной фазы. В тоже время значение константы распределения спирта удовлетворяет условию (4.9) и гептанол при такой константе может быть проэкстрагирован на 95 % и более в органическую фазу.

Рассчитаем область необходимых для этого значений r . Из выражения (4.9) находим, что

$$r \leq \frac{P_{\text{гепт}}}{19} \leq 2,2. \quad (4.20)$$

Так как нижнее значение r ограничено значением 0,1, то область возможных значений r при экстракции гептанола от 0,1 до 2,2.

Октановая кислота, как и в предыдущем случае, может быть легко переведена в водную фазу путем ее подщелачивания.

Из неравенства (4.19), приняв граничные значения $r = 0,1$ и 2,2, рассчитываем минимально необходимые значения pH водной фазы:

- для $r = 0,1$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 6,3 \cdot 10^{-10}$ моль/л, $\text{pH}_{\text{мин}} = 9,2$;
- для $r = 2,2$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,4 \cdot 10^{-8}$ моль/л, $\text{pH}_{\text{мин}} = 7,85$.

Таким образом, в зависимости от соотношения объемов фаз минимально необходимое значение pH водной фазы должно лежать в диапазоне от 7,85 до 9,2. Увеличивая pH сверх этих значений, мы можем уменьшить коэффициент распределения карбоновой кислоты до любого предела и тем самым более полно перевести ее в водную фазу.

По аналогии с предыдущим случаем, можно рассчитать граничные значения pH водной фазы, необходимые для разделения гептанола и октановой кислоты, и графическим методом, как это показано на рис. 4.1.

7. Фенол – бензойная кислота

Экстракционная система «октанол – вода».

Константы распределения фенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ и бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, рассчитанные методом инкрементов, равны: $P_{\text{фен}} = 7,1$, $P_{\text{бенз}} = 6,3$.

Оба вещества имеют значения констант распределения, достаточные для их экстрагирования в органическую фазу, т. е. для обоих веществ выполняется условие (4.9). Какое из веществ при их разделении должно быть в органической фазе определяется их кислотными свойствами. В кислой области для слабых кислот наблюдается плато (см. рис. 4.1). Причем, чем слабее кислота, тем более протяженным будет этот участок билигарифмической зависимости. Так как у фенола $K_a = 1,0 \cdot 10^{-10}$, а у бензойной кислоты $6,3 \cdot 10^{-5}$, то очевидно, что в органическую фазу необходимо экстрагировать фенол.

Необходимое значение pH водной фазы может быть найдено как расчетным, так и графическим методом.

Расчетный метод

Условие разделения двух кислот, определяемое критичным значением фактора разделения $f \geq 361$, имеет вид неравенства:

$$f = \frac{D_{\text{фен}}}{D_{\text{бенз}}} = \frac{\frac{P_{\text{фен}}}{1 + \frac{K_{\text{фен}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}}}{\frac{P_{\text{бенз}}}{1 + \frac{K_{\text{бенз}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}}} \geq 361. \quad (4.21)$$

Из выражения (4.21) находим, что равновесная концентрация катионов гидроксония в водной фазе $[\text{H}_3\text{O}^+] \leq 2 \cdot 10^{-7}$ моль/л, или $\text{pH} \geq 6,7$.

К сожалению, открытым остается вопрос о другой границе pH : до какого максимального значения pH можно подщелачивать водную фазу. Очевидно, что

такая граница существует, так как в сильщелочных средах и фенол, и бензойная кислота будут находиться в ионных формах и целиком уходить в водную фазу.

Рассчитаем значения коэффициентов распределения обоих веществ при $\text{pH} = 6,7$. Для фенола коэффициент распределения при этом pH максимален и практически равен константе распределения:

$$D_{\text{фен}} = \frac{P_{\text{фен}}}{1 + \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]}} = 7,1. \quad (4.22)$$

Так как фенол уходит в органическую фазу, то максимальное значение r составляет

$$r \leq \frac{D_{\text{фен}}}{19} \leq 0,37. \quad (4.23)$$

и рабочая область значений r для фенола от 0,1 до 0,37.

Коэффициент распределения бензойной кислоты при $\text{pH} = 6,7$ значительно ниже, чем у фенола, и равен 0,02:

$$D_{\text{бенз}} = \frac{P_{\text{бенз}}}{1 + \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]}} = 0,02. \quad (4.24)$$

Бензойная кислота в виде бензоата уходит в водную фазу, и минимально возможное соотношение объемов фаз рассчитываем по формуле:

$$r \geq \frac{D_{\text{бенз}}}{19} \geq 0,00105. \quad (4.25)$$

Рассчитанное значение значительно меньше, чем граничное $r = 0,1$ и поэтому рабочая область r для бензойной кислоты от 0,1 до 10.

В итоге получаем, что при $\text{pH} = 6,7$ и при r от 0,1 до 0,37 фенол уходит в фазу октилового спирта, а бензойная кислота остается в водной фазе.

Графический метод

Графический метод решения этой задачи состоит в построении бислогарифмических зависимостей $\lg D - \text{pH}$ для обеих кислот (рис. 4.2) и их анализе.

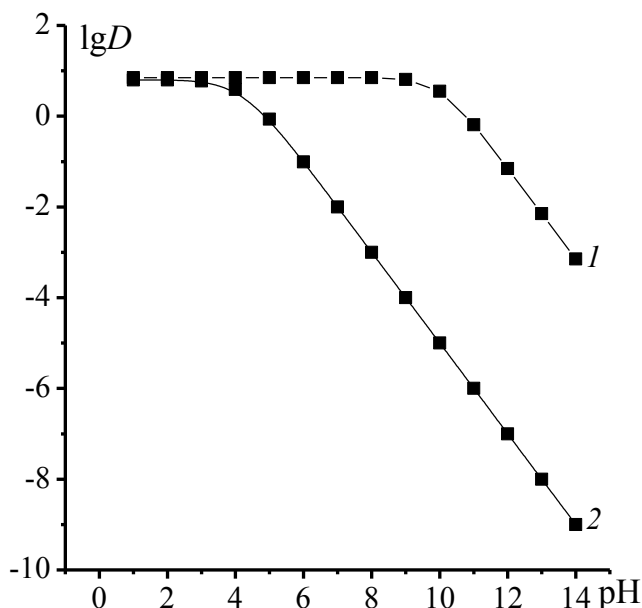


Рис. 4.2. Билогарифмические зависимости $\lg D$ – pH для фенола (1) и бензойной кислоты (2) в экстракционной системе «октанол – вода»

Проанализируем полученные зависимости. Зададим $r = 0,1$.

1. Фенол (кривая 1) экстрагируется в органическую фазу. При $r = 0,1$ $D_{\text{фен}} \geq 1,9$, или $\lg D_{\text{фен}} \geq 0,28$. Тогда пересечение прямой $\lg D = 0,28$ с кривой 1 даёт максимальное значение pH = 10,6 (см. рис. 4.2).

2. Бензойная кислота (кривая 2) остается в водной фазе. Для нее должно выполняться условие: $D_{\text{бенз}} \leq r/19$. Тогда при $r = 0,1$ $D_{\text{бенз}} \leq 0,0053$, или $\lg D_{\text{бенз}} \leq -2,28$. Пересечение прямой $\lg D = -2,28$ с кривой 2 даёт минимальное значение pH = 7,2 (см. рис. 4.2).

Таким образом, при минимально возможном соотношении объемов фаз $r = 0,1$ рабочая область pH от 7,2 до 10,6.

Аналогичные расчеты оптимальных областей pH можно провести и для других значений r .

8. Октановая кислота – октиламин

Экстракционная система «толуол – вода».

Методом диссоциативной экстракции особенно удобно разделять кислоты и основания. Рассмотрим выбор оптимальных условий разделения октановой кислоты и октиламина.

Константа распределения октановой кислоты $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$, рассчитанная методом инкрементов, равна 83. Октиламин $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$ в этой же экстракционной системе имеет константу распределения 282.

При разделении кислот и оснований возможно проведение экстракции как из кислых, так и из щелочных сред. В кислой среде в органическую фазу экстрагируется кислота, в щелочной – октиламин.

Для нахождения оптимальных условий разделения веществ, как было показано в предыдущем разделе, лучше использовать графический метод. Билогарифмические зависимости $\lg D$ – pH для октановой кислоты и октиламина представлены на рис. 4.3. Проанализируем этот рисунок. Зададим соотношение объемов фаз 1:1, т. е. $r = 1$. Возможно разделение этой пары веществ как в кислой, так и в щелочной среде.

Разделение в кислой среде. В кислой области в органическую фазу будет экстрагироваться октановая кислота. Для нее граничное значение коэффициента распределения при $r = 1$ составляет 19, или $\lg D_{\text{кисл}} = 1,28$. Методом экстраполяции определяем, что этому значению коэффициента распределения соответствует значение pH = 5,3. Это означает, что при pH $\leq 5,3$ кислота на 95 % и более будет экстрагироваться в фазу толуола.

При этом значении pH $\lg D_{\text{амин}} \approx -3,2$, т. е. $D_{\text{амин}} \approx 0,0006$. Максимальное же значение коэффициента распределения вещества, уходящего в водную фазу, составляет 1/19, или 0,053. Это означает, что при pH $\leq 5,3$ октиламин будет более чем на 95 % находиться в водной фазе и задача разделения этой пары веществ будет выполнена. Точно таким же способом можно произвести расчет pH и при другом соотношении объемов фаз.

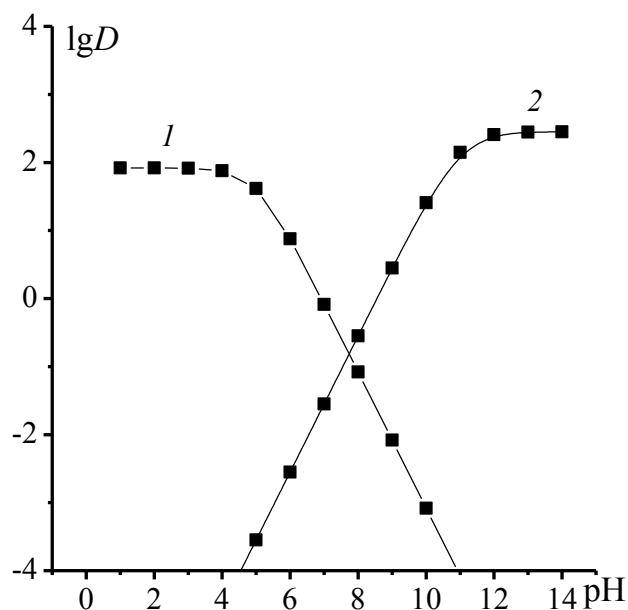


Рис. 4.3. Билогарифмические зависимости $\lg D$ – pH для октановой кислоты (1) и октиламина (2) в экстракционной системе «толуол – вода»

Разделение в щелочной среде. В этом случае в органическую фазу будет экстрагироваться октиламин. Методом экстраполяции определяем, что значению $\lg D_{\text{амин}} = 1,28$ соответствует значение pH = 10,1. Это означает, что при pH $\geq 10,1$ амин на 95 % и более будет экстрагироваться в фазу толуола.

Далее необходимо обязательно проверить, в какой фазе будет находиться октановая кислота при этом pH. Видно, что $\lg D_{\text{кисл}} = -3,0$ и октановая кислота более чем на 95% будет находиться в водной подщелоченной фазе. Это означает, что разделение октановой кислоты и октиламина возможно при pH $\geq 10,1$.

**9. Разделение смеси: октан, октановая кислота, октиламин, октилсульфо-
кислота, диметилфенол, диметиланилин**

Экстракционная система «толуол – вода».

Таблица 4.2

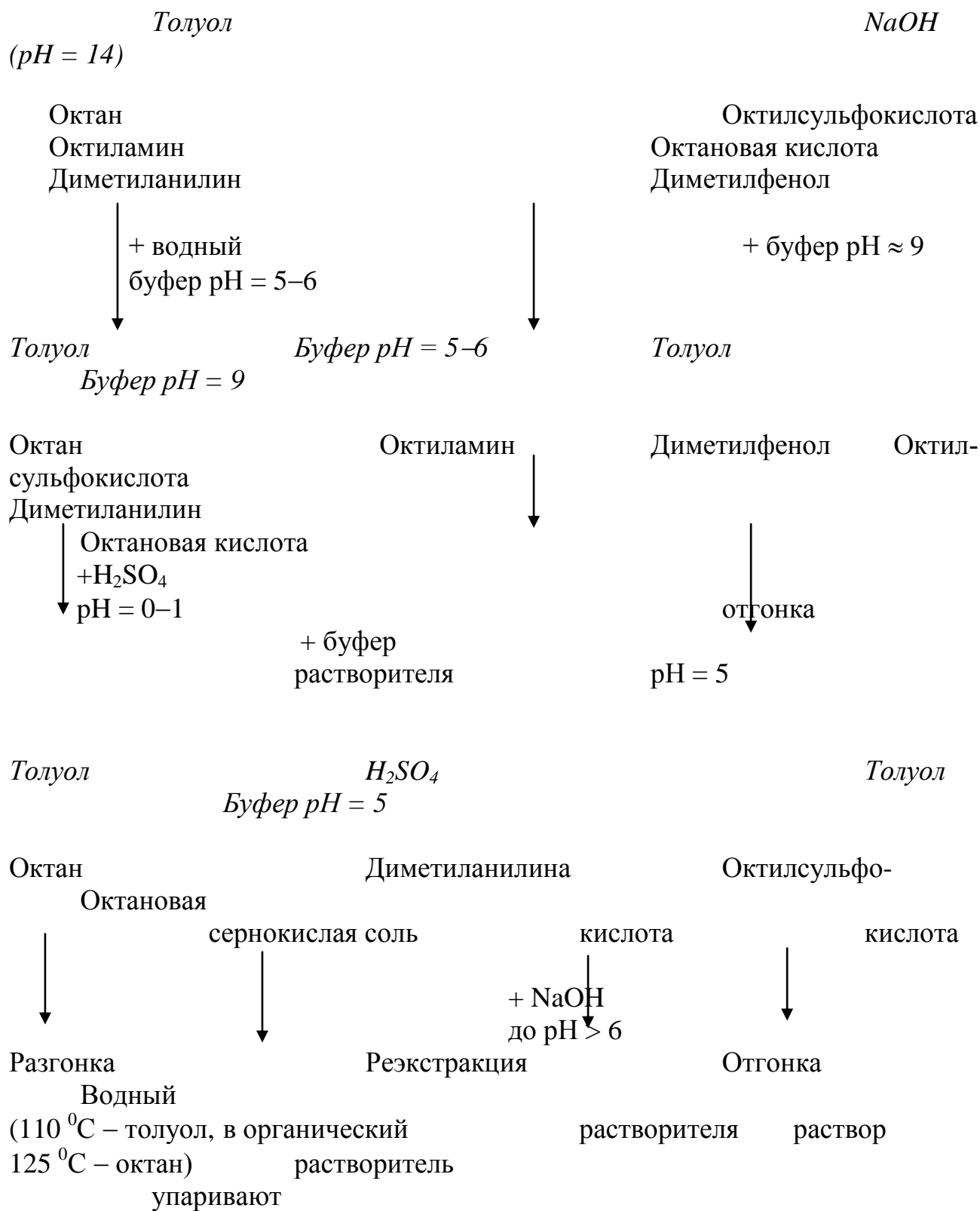
Константы ионизации и распределения разделяемых веществ

Октилсульфокислота	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SO}_3\text{H}$	$K_a = 10^{-1}$	$P = 0,1$
Октановая кислота	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	$K_a = 10^{-5}$	$P = 83$
2,4-Диметилфенол	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	$K_a = 10^{-10}$	$P = 30$
Октиламин	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$	$K_b = 10^{-3}$	$P = 282$
Диметиланилин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$K_b = 10^{-10}$	$P = 60$
Октан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	–	$P = 4,6 \cdot 10^5$

Как видно из вышеприведенных расчетов и построений, нахождение оптимальных условий разделения двух веществ методом диссоциативной экстракции – задача достаточно сложная. Она решается значительно легче с использованием современных математических программ. В главе 10 подробно рассматриваются примеры расчета оптимальных условий разделения веществ различной природы, экстрагирующихся в виде молекулярных соединений, анионов, катионов, ионных ассоциатов, хелатов при помощи универсальной и широко распространенной в мире системы компьютерной математики Mathematica 5.0.

Схема разделения смеси органических веществ

Вещества помещаем в экстракционную систему «толуол – NaOH».



ГЛАВА 5

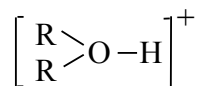
Экстракция галогенидных комплексов металлов

Экстракция галогенидных комплексов металлов – широко распространенный и перспективный метод выделения металлов в аналитической химии, радиохимии и технологии.

Экстракция галогенидных и псевдогалогенидных, т. е. роданидных и цианидных, комплексов металлов известна давно (по крайней мере, более столетия). Еще в 1863 г. И.Браун показал, что окрашенный роданидный комплекс молибдена, образующийся при восстановлении молибденовой кислоты цинком в присутствии роданид-ионов, экстрагируется диэтиловым эфиром. Этот прием с применением SnCl_2 в качестве восстановителя позднее был использован для обнаружения молибдена в минералах. Интересно, что роданидный метод определения молибдена, включающий операцию экстракции, до сих пор является одним из наиболее распространенных и надежных методов определения этого элемента.

Исследование механизма экстракции галогенидных комплексов металлов началось с системы «Fe(III) – HCl – простые эфиры». История изучения экстракции железа интересна и поучительна. Вначале полагали, что эфиром извлекается FeCl_3 , но вскоре было доказано, что экстрагируется HFeCl_4 . Однако затем было обнаружено, что молярное отношение хлорид : железо в экстракте может быть больше 4. Некоторые авторы пошли по ложному пути, предположив, что из растворов с высокой концентрацией соляной кислоты наряду с HFeCl_4 могут извлекаться кислоты H_2FeCl_5 , H_3FeCl_6 . Впоследствии было доказано, что в этих условиях экстрагируется HFeCl_4 , а увеличение отношения хлорид : железо вызывается соэкстракцией соляной кислоты с железом.

Еще более сложным было изучение сольватации и гидратации HFeCl_4 . Механизм гидратации и сольватации был в течение длительного времени предметом научной дискуссии. В 1947 г. В.И.Кузнецов выдвинул предположение, что HFeCl_4 и аналогичные кислоты экстрагируются в виде ионных ассоциатов, включающих FeCl_4^- -анион и оксониевый катион



Этот подход предполагал, что извлекаться должны моносольваты металлокомплексной кислоты с эфиром. При этом вода не входит в состав экстрагирующихся соединений и, более того, мешает экстракции, поскольку способствует гидролизу оксониевого катиона. Экстракция может протекать только из растворов с высокой кислотностью, так как при низкой концентрации кислоты оксониевый катион разрушается. Это представление о механизме сольватации (исключающее гидратацию) получило распространение под названием *оксониевого механизма*. Оно было в известной мере полезным, объясняя, например, почему HFeCl_4 экстрагируется кислородсодержащими растворителями, но не извлекается инертными, а более основные кислородсодержащие растворители

экстрагируют железо лучше менее основных. Однако в главном это соображение оказалось неправильным.

Установили, что HFeCl_4 извлекается с несколькими молекулами воды. Было проверено экспериментально, что безводная HFeCl_4 не растворяется в диэтиловом эфире. Все эти факты не объяснялись оксониевым механизмом и появилась другая гипотеза.

Хорошо известно, что протон в водных растворах существует в гидратированном состоянии, в связи с чем можно сделать допущение: в органическую фазу переходят гидраты, сольватированные молекулами органического растворителя. Протон не закреплен жестко за одной молекулой воды, а мигрирует по агломерату из нескольких молекул воды, как бы делая каждую из них в какой-то момент времени катионом гидроксония H_3O^+ . Периферийные молекулы воды могут поэтому прочно сольватироваться растворителем. Эта гипотеза была проверена и доказана методом ИК-спектроскопии Р.Даймондом, Д.Таксом и Ю.А.Золотовым.

Механизм процесса, основанный на представлении о катионной части экстрагирующегося ассоциата как о гидратированном (в первых сферах) и сольватированном (в последующих сферах) протоне, был назван *гидратно-сольватным*. Гидратно-сольватный механизм позволил объяснить имевшийся к тому времени фактический материал.

Теория экстракции галогенидных и псевдогалогенидных комплексов весьма сложна, особенно с точки зрения количественного описания равновесий. Последнее связано с тем, что экстракция этих веществ обычно проводится из многокомпонентных водных растворов с высокой концентрацией. Процессы, имеющие место в органической фазе, поддаются количественному описанию с еще большим трудом из-за отсутствия сведений об активности соединений в этой фазе, а иногда и о форме их существования. Единое описание затрудняется еще и тем, что галогенидные комплексы экстрагируются по различным механизмам.

Механизм экстракции определяется, прежде всего, типом соединений, переходящих в органическую фазу. Положив в основу классификации этот признак, можно условно выделить следующие группы соединений, экстрагирующиеся из галогенидных растворов.

1. Координационно-несольватированные молекулярные галогениды

Эти соединения экстрагируются растворителями различной природы, в том числе инертными, например ароматическими углеводородами или четыреххлористым углеродом. Химическое взаимодействие молекулярного соединения с водой и экстрагентом практически отсутствует. Степень извлечения таких комплексов в значительной мере определяется соотношением их растворимостей в органической и водной фазах. По этой причине механизм экстракции такого рода соединений ранее называли *физическим распределением*.

В виде молекулярных ковалентных соединений хорошо экстрагируются всеми органическими растворителями галогениды ртути $\text{Hg}\Gamma_2$, мышьяка $\text{As}\Gamma_3$, германия $\text{Ge}\Gamma_4$, селена $\text{Se}\Gamma_4$, олова $\text{Sn}\Gamma_4$. Экстракция координационно-

несольватированных молекулярных соединений имеет большое практическое значение в связи с ее высокой избирательностью. Она достигается при использовании инертных растворителей.

2. Координационно-сольватированные нейтральные комплексы

В этих соединениях во внутреннюю координационную сферу атома металла входят и галогенид-ионы, и молекулы экстрагента. Следовательно такие смешанные комплексы извлекаются чаще всего при использовании высокоактивных растворителей, относительно легко внедряющихся во внутреннюю сферу центрального атома металла за счет донорно-акцепторных связей или образования π -комплексов. Из кислородсодержащих экстрагентов это, например, трибутилфосфат, триоктилфосфиноксид $(C_8H_{17})_3PO$, имеющие подвижные электронные пары на атомах кислорода. Ароматические углеводороды, как известно, образуют комплексы с солями многих тяжелых металлов за счет переноса их электронных систем на вакантные орбитали ионов тяжелых металлов. Для ионов металлов, являющихся мягкими кислотами по классификации Д.Пирсона, весьма характерно образование комплексов с экстрагентами, содержащими активный атом серы, например производными тиомочевины или диалкилсульфидами R_2S .

Инертные органические растворители не извлекают таких соединений. Механизм извлечения координационно-сольватированных смешанных комплексов часто называют сольватным. В виде координационно-сольватированных нейтральных комплексов извлекаются при определенных условиях многие металлы, например $ScCl_3(TBF)_3$ или $UO_2Br_2(TBFO)_2$.

3. Комплексные кислоты общей формулы $H_{p-q}M\Gamma_p$, где $p-q = 1$ или 2

Примером могут служить соединения $H[FeCl_4]$ или $H_2[CdI_4]$. Экстрагируются комплексные кислоты лишь при использовании активных растворителей, способных к протонизации в кислой среде. В растворителях с относительно высокой диэлектрической проницаемостью рассматриваемые соединения в какой-то степени диссоциируют на ион H^+ и металлсодержащий анион $Me\Gamma_p^{-(p-q)}$. При использовании низкополярных растворителей, наоборот, эти соединения способны давать не только ионные пары, но и более сложные ионные агрегаты, в том числе содержащие несколько металлосодержащих анионов. В органическую фазу комплексные кислоты переходят в сольватированной и очень часто гидратированной форме, т. е. имеет место гидратно-сольватный механизм экстракции. Это наиболее важная группа экстрагирующихся металлгалогенидных комплексов.

Большинство элементов, которые способны образовывать отрицательно заряженные галогенидные комплексы, извлекаются из растворов галогеноводородных кислот в виде комплексных кислот. Например, хорошо экстрагируются $Fe(III)$, $Au(III)$, Ga , In , $Tl(III)$, $Sb(V)$, $V(V)$, $Pa(V)$, $Pd(II)$, $Pt(IV)$, $U(VI)$ и др. В виде одноосновных комплексных кислот элементы хорошо экстрагируются

практически всеми кислородсодержащими растворителями. Двухосновные кислоты сравнительно неплохо извлекаются только трибутилфосфатом (ТБФ) и его аналогами, кетонами и спиртами. Трехосновные кислоты в весьма небольшой степени извлекаются спиртами.

4. Координационно-сольватированные комплексные кислоты

К такому классу соединений можно отнести кислоту $\text{H}[\text{UO}_2\text{Cl}_3(\text{ТБФ})_3]$. Таких соединений известно пока очень немного.

5. Внешнесферные галогенидные комплексы

Примером может служить комплекс состава $[\text{Ca}(\text{ТБФ})_m^{2+}] (\text{SCN}^-)_2$.

Из этих пяти групп металлгалогенидных комплексов наиболее важны первые три. Чаще всего преимущественно экстрагируется одна комплексная форма элемента, однако известно и немало примеров одновременного извлечения нескольких соединений. Так, Tl (III) в определенных условиях может одновременно экстрагироваться в виде TlCl_3 и HTlCl_4 .

Механизм экстракции металлов из галогенидных растворов, т. е., прежде всего, тип экстрагирующегося соединения, определяет основные характеристики процесса экстракции, в частности степень экстракции и избирательность процесса. Для комплексов заданного типа значение приобретают такие их характеристики, как устойчивость, заряд, размер, возможность изменения координационного числа, гидрофильность периферийных атомов. Однако часто сам тип соединения, переходящего в органическую фазу, и практически всегда количественные характеристики процесса экстракции зависят от условий извлечения и факторов, задаваемых экспериментатором.

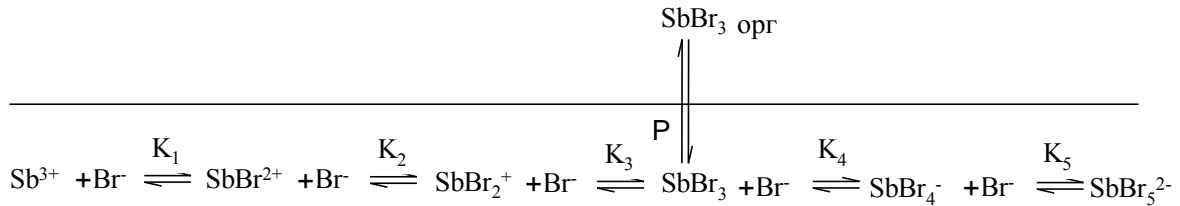
К их числу относятся параметры, определяющие процесс комплексообразования в водной фазе. Важнейшими является концентрация галогенид-ионов и катионов водорода. В ряде случаев коэффициенты распределения металла сильно зависят от его собственной концентрации или от содержания другого экстрагирующегося элемента. Влияние это, в свою очередь, в значительной степени определяется свойствами экстрагента. Природа используемого органического растворителя и по другим причинам может сильно изменять полноту и избирательность экстракционного извлечения. В связи с этим, для теоретической интерпретации экстракции должна быть привлечена координационная химия и теория растворов электролитов.

5.1. Процессы комплексообразования в водной фазе

Комплексообразование в водном растворе решающим образом влияет на экстракцию. В известном смысле правильным будет утверждение, что экстракция галогенидных комплексов определяется состоянием металла в водной фазе.

Коэффициенты распределения зависят от степени образования комплексной формы, которая экстрагируется лучше других, что, в свою очередь, связано с константой устойчивости комплекса, концентрацией галогенид-ионов и в несколько меньшей мере с концентрацией катионов водорода. На экстракции сильно сказывается наличие или отсутствие процессов гидролиза и полимеризации экстрагируемого соединения.

В качестве примера рассмотрим экстракцию Sb(III) из бромидных сред. Sb(III) образует с бромид-ионами координационно-сольватированный толуол комплекс $SbBr_3$, который и экстрагируется в органическую фазу. Равновесия в этой экстракционной системе можно представить в виде:



Буквами K_i обозначены ступенчатые константы нестойкости, которые известны и приведены в справочниках.

Коэффициент распределения Sb(III) равен:

$$D_{Sb} = \frac{[SbBr_3]_{\text{орг}}}{[Sb^{3+}] + [SbBr^{2+}] + [SbBr_2^+] + [SbBr_3]_{\text{вод}} + [SbBr_4^-] + [SbBr_5^{2-}]} \quad (5.1)$$

Выразив равновесные концентрации всех частиц через ступенчатые константы нестойкости и равновесные концентрации бромид-ионов и $SbBr_3$, получим

$$D_{Sb} = \frac{[SbBr_3]_{\text{орг}}}{[SbBr_3]_{\text{вод}}} \left(\frac{1}{\frac{K_1^H K_2^H K_3^H}{[Br^-]^3} + \frac{K_2^H K_3^H}{[Br^-]^2} + \frac{K_3^H}{[Br^-]} + 1 + \frac{[Br^-]}{K_4^H} + \frac{[Br^-]^2}{K_4^H K_5^H}} \right) \quad (5.2)$$

или

$$D_{Sb} = P_{SbBr_3} \alpha_{SbBr_3}, \quad (5.3)$$

где P_{SbBr_3} – константа распределения нейтрального бромидного комплекса сурьмы; α_{SbBr_3} – мольная доля этого комплекса в водной фазе.

Мольную долю $SbBr_3$ -частиц можно выразить не только через ступенчатые константы нестойкости K_i^H , как это представлено в выражении (5.2), но и через полные константы устойчивости β_i :

$$\alpha_{\text{SbBr}_3} = \frac{\beta_3[\text{Br}^-]^3}{\beta_1[\text{Br}^-] + \beta_2[\text{Br}^-]^2 + \beta_3[\text{Br}^-]^3 + \beta_4[\text{Br}^-]^4 + \beta_5[\text{Br}^-]^5}. \quad (5.4)$$

Полные константы устойчивости чаще приводятся в справочниках, чем ступенчатые константы нестойкости, и выражением (5.4) пользоваться удобнее. Надо отметить, что в некоторых справочниках полные константы устойчивости обозначаются несколько иначе: $\beta_1 = K_1$; $\beta_2 = K_{1,2}$; $\beta_3 = K_{1,2,3}$ и т. д.

На рис. 5.1 представлена зависимость логарифма коэффициента распределения нейтрального комплекса SbBr_3 от логарифма равновесной концентрации бромид-ионов в экстракционной системе «толуол – водный раствор KBr », при $\text{pH} = 2$.

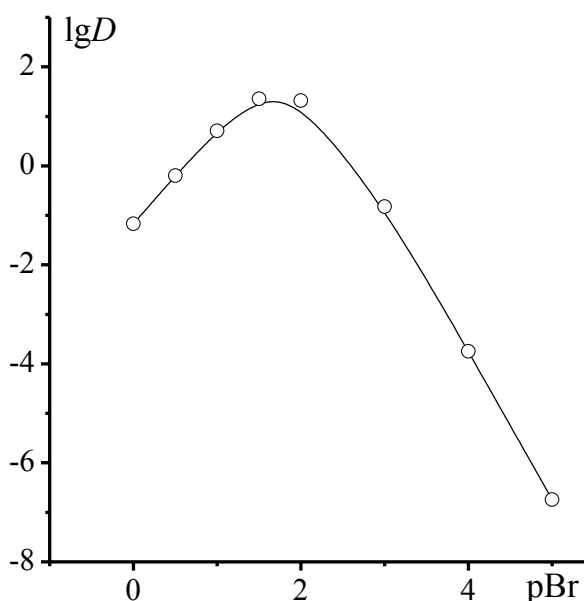


Рис. 5.1. Зависимость коэффициента распределения SbBr_3 от равновесной концентрации бромид-ионов в экстракционной системе «толуол – водный раствор KBr ». (константа распределения SbBr_3 85 ед., соотношение объемов фаз 1:1)

Анализируя эту билигарифмическую зависимость, можно оценить заряд комплексной частицы в растворе. Для этого необходимо рассчитать тангенс угла наклона этой билигарифмической зависимости в интересующем нас интервале изменения концентрации бромид-ионов. Он будет равен величине заряда частицы, преобладающей в растворе. Например, если тангенс угла наклона равен 0 (точка максимума на рис. 5.1), то в растворе преобладают незаряженные нейтральные комплексы SbBr_3 .

Большинство катионов металлов склонны к образованию гидроксокомплексов. Sb(III) не составляет здесь исключения и может образовывать гидроксокомплексы состава: Sb(OH)^{2+} , Sb(OH)_2^+ , Sb(OH)_3 , Sb(OH)_4^- .

Очевидно, что образование слабоэкстрагирующихся гидроксокомплексов Sb(III) снизит ее коэффициент распределения и в общем случае в расчетах необходимо учитывать гидроксокомплексобразование.

В этом случае коэффициент распределения Sb(III) равен:

$$D_{\text{Sb}} = \frac{[\text{SbBr}_3]_{\text{орг}}}{[\text{Sb}^{3+}] + [\text{SbBr}^{2+}] + [\text{SbBr}_2^+] + [\text{SbBr}_3]_{\text{в}} + [\text{SbBr}_4^-] + [\text{SbBr}_5^{2-}] + [\text{Sb}(\text{OH})^{2+}] + [\text{Sb}(\text{OH})_2^+] + [\text{Sb}(\text{OH})_3] + [\text{Sb}(\text{OH})_4^-]} \quad (5.5)$$

Выразив равновесные концентрации всех Sb-частиц в знаменателе выражения (5.5) через равновесные концентрации Sb^{3+} , Br^- , OH^- и полные константы устойчивости бромидных (β_i) и гидроксокомплексов (β_i^{OH}) Sb, получим следующее выражение:

$$D_{\text{Sb}} = \frac{[\text{SbBr}_3]_{\text{орг}}}{[\text{Sb}^{3+}] \left(1 + \beta_1[\text{Br}^-] + \beta_2[\text{Br}^-]^2 + \beta_3[\text{Br}^-]^3 + \beta_4[\text{Br}^-]^4 + \beta_5[\text{Br}^-]^5 + \beta_1^{\text{OH}}[\text{OH}^-] + \beta_2^{\text{OH}}[\text{OH}^-]^2 + \beta_3^{\text{OH}}[\text{OH}^-]^3 + \beta_4^{\text{OH}}[\text{OH}^-]^4 \right)} \quad (5.6)$$

Учитывая, что $[\text{Sb}^{3+}] = \frac{[\text{SbBr}_3]}{\beta_3[\text{Br}^-]^3}$, то конечное выражение для расчета коэффициента распределения сурьмы будет иметь вид:

$$D_{\text{Sb}} = P_{\text{SbBr}_3} \cdot \frac{\beta_3[\text{Br}^-]^3}{\left(1 + \beta_1[\text{Br}^-] + \beta_2[\text{Br}^-]^2 + \beta_3[\text{Br}^-]^3 + \beta_4[\text{Br}^-]^4 + \beta_5[\text{Br}^-]^5 + \beta_1^{\text{OH}}[\text{OH}^-] + \beta_2^{\text{OH}}[\text{OH}^-]^2 + \beta_3^{\text{OH}}[\text{OH}^-]^3 + \beta_4^{\text{OH}}[\text{OH}^-]^4 \right)} \quad (5.7)$$

Выражение (5.7) позволяет рассчитывать коэффициенты распределения сурьмы для любых значений pH водной фазы и тем самым находить оптимальные области максимальной экстракции.

5.2. Устойчивость и экстракция галогенидных комплексов

Важным и интересным является вопрос устойчивости комплексных частиц в растворе и взаимосвязь устойчивости комплексных частиц с величиной экстракции.

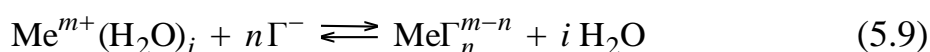
Устойчивость галогенидных комплексов $\text{Me}\Gamma_n$ может быть охарактеризована энергией координационной связи, которая определяется энергией разрыва всей связи $\text{Me}-\Gamma$ в газовой фазе по уравнению:



Такой процесс называется *гетеролитической диссоциацией*, и значения энергий координационной связи рассчитаны практически для всех нейтральных галогенидных комплексов металлов.

Однако сравнение экстрагируемости металлокомплексов с этими значениями энергий не дает хороших корреляций по причине того, что процесс комплексообразования происходит не в газовой, а в водной фазе.

Свободная же энергия образования металлокомплекса в водном растворе является интегральной величиной, в которую наряду с энергиями образования связей $Me-G$, входят энергии гидратации катиона, аниона и комплекса. Пропорциональная этой энергии общая константа устойчивости комплекса β_i фактически представляет собой константу реакции замещения одних лигандов другими:



В связи с этим между энергиями координационной связи в газовой фазе и константами устойчивости металлокомплексов нет прямой зависимости. Энергия связи галогенидов всех без исключения металлов убывает (хотя и в разной степени) от фторидов к иодидам. В то же время устойчивость галогенидных комплексов некоторых металлов (группа А из табл. 5.1) растет, а некоторых металлов (группа Б из табл. 5.1) падает.

Таблица 5.1

Классификация ионов металлов и лигандов по Р.Пирсону

Класс	Ионы металлов	Ионы лигандов
Жесткие (класс А)	Li ⁺ Na ⁺ K ⁺ Be ²⁺ Mg ²⁺ Ca ²⁺ Sr ²⁺ Mn ²⁺ Zn ²⁺ Al ³⁺ Sc ³⁺ Ga ³⁺ In ³⁺ La ³⁺ Ce ³⁺ Cr ³⁺ Co ³⁺ Fe ³⁺ As ³⁺ Si ⁴⁺ Ti ⁴⁺ Zr ⁴⁺ Th ⁴⁺ Ge ⁴⁺ Hf ⁴⁺ Sn ⁴⁺ Nb(V) Ta(V) UO ₂ ²⁺ VO ²⁺ MoO ₃ ³⁺	F ⁻ OH ⁻ CO ₃ ²⁻
Мягкие (класс Б)	Cu ⁺ Ag ⁺ Au ⁺ Tl ⁺ Hg ⁺ Pd ²⁺ Cd ²⁺ Pt ²⁺ Hg ²⁺ Tl ³⁺ Au ³⁺ Pt ⁴⁺ Te ⁴⁺	Br ⁻ CN ⁻ I ⁻ S ²⁻
Пограничные	Fe ²⁺ Co ²⁺ Ni ²⁺ Cu ²⁺ Pb ²⁺ Sn ²⁺ Ru ²⁺ Rh ³⁺ Ir ³⁺ Sb ³⁺ Bi ³⁺	Cl ⁻ NH ₃

К жестким относятся малополяризуемые частицы небольшого размера или ионного радиуса, если речь идет о металлах, и с высокой степенью окисления.

К мягким, наоборот, легкополяризуемые частицы большого размера с низкой или нулевой степенью окисления.

Согласно принципу Пирсона жесткие кислоты предпочтительно взаимодействуют с жесткими основаниями. Тогда в соответствии с этим принципом для жестких катионов ряд устойчивости галогенидных комплексов таков:



Для мягких катионов ряд устойчивости комплексов имеет обратный вид:



Что касается взаимосвязи экстракционной способности металлогалогенидных комплексов с их устойчивостью, то этот вопрос неоднозначен.

Для катионов металлов из группы Б наблюдается симбатное изменение констант устойчивости и констант распределения при переходе от хлоридов к йодидам. Так, для Hg(II) логарифмы констант устойчивости хлоридных, бромидных и йодидных нейтральных комплексов составляют 6,7 – 9,0 – 12,9 единиц соответственно. Константы распределения этих же комплексов из воды в бензол равны 0,11 – 1,1 – 45,7 соответственно. Значит, чем выше устойчивость галогенидного комплекса, тем лучше он экстрагируется.

Для катионов из группы А все не так однозначно и предсказать характер зависимости экстракции от устойчивости комплексов невозможно. Для катионов этой группы устойчивость металлокомплексов при переходе от фторидных к йодидным падает, а экстрагируемость в большинстве случаев возрастает. В этом ряду размер комплекса возрастает, плотность заряда уменьшается, вследствие чего уменьшается гидратация и гидрофобный эффект возрастает.

5.3. Влияние природы растворителя

Природа используемого органического растворителя сильно влияет на экстракцию металлокомплексов. Практически все галогенидные комплексы, кроме координационно несольватированных молекулярных соединений типа $GeCl_4$ экстрагируются лишь активными органическими растворителями.

Активными считаются экстрагенты, которые способны:

- протонироваться в кислых средах;
- внедряться во внутреннюю координационную сферу атома Me.

Эти две функции не обязательно осуществляются в одном и том же экстракте. Если кислородсодержащие растворители легко протонируются и довольно охотно входят в координационную сферу многих металлов, то для серосодержащих экстрагентов характерно внедрение во внутреннюю сферу ряда элементов, а протонирование играет меньшую роль. В результате природа растворителя определяет механизм экстракции, что, в свою очередь, можно эффективно использовать для увеличения избирательности экстракции.

Экстрагенты, также как катионы и анионы, могут быть разделены на «жесткие» и «мягкие» (табл. 5.2).

Таблица 5.2

Классификация экстрагентов в соответствии с принципом «жестких» и «мягких» кислот и оснований

Экстрагенты	Классы соединений
«Жесткие»	Простые и сложные эфиры, кетоны, спирты, эфиры фосфорорганических кислот, N-окиси, сульфоксиды

«Мягкие»	Сульфиды, производные тиомочевины, эфиры дитиокислот, нейтральные серо(II)содержащие соединения, нейтральные Р(III)органические соединения, тиопроизводные эфиров Р-органических кислот
С промежуточными свойствами	Алифатические и ароматические амины

Кроме вышеуказанного подхода «жестких» и «мягких» экстрагентов, носящего очень общий характер, существуют и другие подходы.

Внимания заслуживают различные *корреляционные* зависимости. Простейший вариант корреляций – это многочисленные ряды возрастания экстракционной способности растворителей. В качестве количественной характеристики экстракционной способности (ЭС) при составлении рядов используют коэффициент распределения D или степень экстракции R .

Рассматриваемый вариант корреляции применяется для оценки влияния на ЭС длины алкильных цепей при функциональной группе экстрагента, разветвлений в них, степени их различия и других качественных параметров природы растворителей.

Удлинение алкильных цепей означает увеличение молекулярной массы растворителей и, как результат, уменьшение их концентрации. Следовательно, использование чистых неразбавленных экстрагентов одного типа с большими радикалами должно приводить к ухудшению экстракции. В отдельных случаях между коэффициентом распределения D и концентрацией экстрагента C_5 наблюдается прямолинейная зависимость. Иллюстрацией может также служить совпадение величин D , полученных при экстракции HТсO_4 индивидуальными спиртами и имитирующими их по концентрации смесями одного из спиртов с гексаном.

Разветвление в алкильных цепях обычно приводит к ухудшению экстракции, особенно если место ответвлений расположено близко от функциональной группы экстрагентов.

Рассмотренный вариант корреляции не дает возможности количественно предсказывать ЭС растворителей, и это составляет главный его недостаток. Не вполне удачно и использование коэффициента распределения D или степени экстракции R в качестве характеристики экстракционной способности. В качестве более правильной характеристики ЭС обычно используют константу экстракции.

Количественных характеристик природы растворителей предложено несколько: основность растворителей, электроотрицательность групп-заместителей при функциональных группах экстрагентов, рентгеноспектральные характеристики атомов функциональных групп экстрагентов.

Зависимости ЭС растворителей от их природы наиболее приемлемы, если экстрагируются координационно-насыщенные безводные нейтральные соединения, растворитель не способен к самоассоциации за счет водородных связей, а механизм экстракции неизменен. Поэтому многочисленные корреляции носят частный и очень ограниченный характер.

Очень часто применяют экстракцию смесями растворителей. Обычно используют смеси двух типов: из двух активных растворителей или активного растворителя и инертного разбавителя. В качестве инертных разбавителей чаще всего используют алифатические углеводороды, ароматические углеводороды, галогензамещенные углеводороды.

Особый случай влияния разбавителей имеет место при использовании растворителей, способных к самоассоциации (спирты). Если разбавление экстрагента в общем случае связано со снижением его ЭС, то для спиртов картина может быть обратной, поскольку разбавление спиртов приводит к диссоциации ассоциатов и к увеличению активности экстрагента. Интерес к экстракции смесями активных растворителей связан главным образом с возможностью достижения более полного извлечения элементов – здесь может проявляться синергетический эффект.

Причины синергетического эффекта могут быть различными. В случаях, когда один из компонентов смеси склонен к самоассоциации, одну из причин видят в диссоциации ассоциата при смешении растворителей. Полагают также, что синергетический эффект должен наблюдаться, если извлекаемое вещество ионного характера, а один из компонентов органической фазы имеет высокую диэлектрическую проницаемость (ДП). При соизмеримой электронодонорной способности компонентов смеси возможно образование смешанных сольватов. В этом также многие видят одну из причин синергетического эффекта.

5.4. Экстракционное разделение галогенидных комплексов металлов

Различная экстрагируемость галогенидных комплексов металлов в зависимости от рН водной фазы и равновесной концентрации галогенид-ионов является основой для разработки экстракционных методик разделения металлов.

Степень экстракции того или иного металла в виде нейтрального галогенидного комплекса зависит от соотношения объемов фаз и равновесных концентраций лиганда и катионов водорода и определяется выражением:

$$R_{\text{Me}} = \frac{D_{\text{Me}}}{D_{\text{Me}} + r} = \frac{P_{\text{Me}\Gamma_n}}{P_{\text{Me}\Gamma_n} + r/\alpha_{\text{Me}\Gamma_n}}. \quad (5.10)$$

Очевидно, что оптимизация величины степени экстракции одновременно сразу по этим трем параметрам дело сложное и может быть выполнена только с привлечением системы компьютерной математики Mathematica (глава 10).

В этой главе мы рассмотрим упрощенный подход к оптимизации условий разделения двух металлов. Зададим соотношение объемов фаз $r=1$ и предположим, что в водной фазе гидроксокомплексы разделяемых металлов не образуются. Затем, используя выражения (5.4) и (5.10), рассчитываем значения R_{Me} в широком диапазоне концентраций галогенид-ионов и строим графические зависимости $R_{\text{Me}} - \lg[\Gamma^-]$ (рис. 5.2).

Эти зависимости для обоих металлов имеют максимумы, расположенные в различных концентрационных областях. Большое различие в положениях максимумов позволяет выделить не одну, а две области разделения ртути и кадмия в данной экстракционной системе, т. е. любой из металлов может быть проэкстрагирован как в органическую фазу, так и в водную.

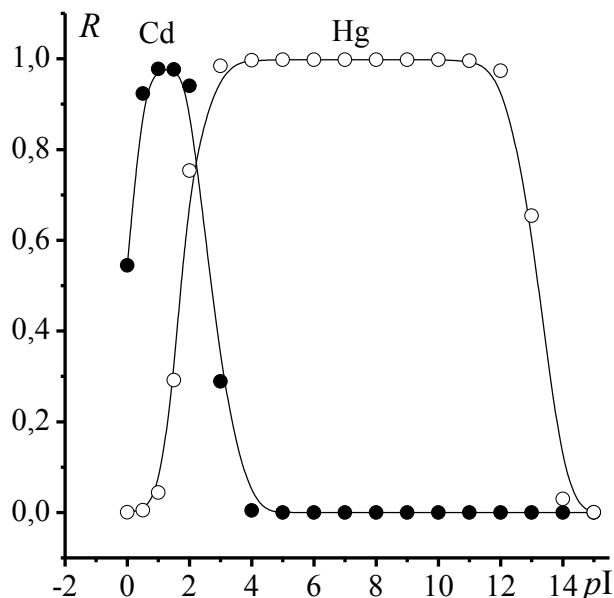


Рис. 5.2. Зависимости $R_{Me} - pI$ при экстракции Hg(II) и Cd(II) из йодидных сред в экстракционной системе «диэтиловый эфир – водный раствор KI» (соотношение объемов фаз 1:1, $P_{HgI_2} = 500$, $P_{CdI_2} = 100$)

Области разделения ртути и кадмия

Вариант разделения № 1

Органическая фаза – HgI_2 . $R_{Hg} \geq 0,95$; pI 2,5–12,2.

Водная фаза – CdI_2 . $R_{Cd} \leq 0,05$; $pI \geq 3,5$.

Оптимум: $pI = 3,5-12,2$.

Вариант разделения № 2

Органическая фаза – CdI_2 . $R_{Cd} \geq 0,95$; pI 0,6–2,0.

Водная фаза – HgI_2 . $R_{Hg} \leq 0,05$; $pI \leq 1,0$ и $pI \geq 13,8$.

Оптимум: $pI = 0,6-1,0$.

Так как катионы этих металлов могут образовывать достаточно прочные, но слабоэкстрагирующиеся гидроксокомплексы, то необходимо строго контролировать pH водной фазы.

Для нахождения рабочей области pH необходимо построить графические зависимости $R_{Me} - pH$ при зафиксированных значениях pI (рис. 5.3).

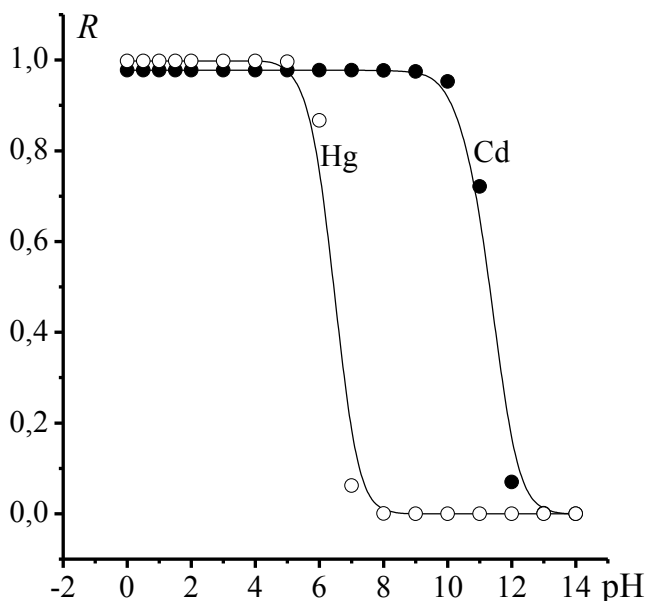


Рис.5.3. Влияние pH водной фазы на степень экстракции ртути и кадмия в виде нейтральных йодидных комплексов в экстракционной системе «диэтиловый эфир – водный раствор KI» ($[KI] = 0,1$ моль/л для кадмия и 10^{-10} моль/л для ртути)

На экстракцию этих двух металлов pH водной фазы оказывает различное влияние. Кадмий можно экстрагировать даже из слабощелочных сред, в то время как ртуть только из кислых. Рабочая область pH располагается от 5 единиц и ниже. В этой области влиянием гидросокомплексов можно пренебречь.

Таким образом, ртуть и кадмий могут быть эффективно разделены в экстракционной системе «диэтиловый эфир – водный раствор KI». Необходимо только строго поддерживать концентрацию йодид-ионов в заданном диапазоне и работать при $pH \leq 5$. Соотношение объемов фаз 1:1.

Рассмотрим конкретные галогенидные системы и их применение для разделения металлов.

Фторидные системы. Из фторидных растворов кислородсодержащими и инертными растворителями экстрагируется сравнительно небольшое число элементов, хотя прочные комплексы с ионами фтора дают многие элементы. Дело в том, что малый размер фторид-иона способствует образованию металлфторидных комплексов с большим числом лигандов, в результате чего заряд таких комплексных частиц оказывается весьма высоким, и они плохо экстрагируются. При равном заряде фторидные комплексы будут извлекаться слабее, чем хлоридные из-за их меньшего размера.

Фторидная система широко используется для разделения *ниобия и тантала* в целях получения ниобия ядерной чистоты (тантал сильно поглощает нейтроны). Разделение этих двух элементов осуществляется кислородсодержащими растворителями из смеси HF с HCl, H₂SO₄ или HNO₃. Применение такого двойного раствора кислот дает возможность регулировать независимо концентрацию фторид-иона и ионов водорода. Оптимальные концентрации кислот HF

– 1 моль/л, HCl – 2 моль/л. Коэффициент распределения тантала – 106, ниобия – 0,2.

В качестве экстрагента чаще всего используют метилизобутилкетон и циклогексанон. Недостатком, правда относительным, фторидной системы является агрессивность фторид-ионов и необходимость работать с пластмассовой посудой.

Хлоридные системы. Экстракция хлоридных комплексов используется значительно чаще, чем фторидных и других галогенидных и псевдогалогенидных комплексов. Это связано, прежде всего, с доступностью и распространенностью соляной кислоты. Обычно используется бинарная смесь кислот: HCl – H₂SO₄. Это оказывается гораздо более экономичным. В литературе существует очень большое количество разработок по экстракции из хлоридных растворов. Резюмируя их, можно сказать, что лучше всего экстрагируются из хлоридных сред Au, Ga, Pa, In, Fe, Tl, Se. При использовании неразбавленного трибутилфосфата из хлоридных сред с $D > 1$ извлекается более двух десятков элементов.

На практике используется экстракционное выделение галлия из растворов алюминиевого производства, таким же образом разделяют молибден и вольфрам, получают теллур полупроводниковой чистоты.

Бромидные системы. По своей экстракционной способности бромидные комплексы для каждого данного металла располагаются за редким исключением между хлоридными и йодидными. Наиболее избирательна экстракция из бромидных сред нейтральных координационно-насыщенных комплексов SbBr₃, AsBr₃, GeBr₄, SnBr₂, HgBr₂ инертными растворителями.

На практике используют экстракцию из растворов бромидной соли и серной кислоты. Использование таких смесей особенно эффективно, когда экстрагируется не высший, а промежуточный комплекс. Чтобы не произошло гидролиза, необходимо сильно подкислять раствор. Если это делать в среде HBr, то ион металла перейдет в более высокий бромидный комплекс. Если же пробовать снижать концентрацию кислоты, то металл гидролизует. В этом случае серная кислота выполняет роль стабилизатора Me, а KBr предоставляет необходимое количество бромид-ионов в систему. При экстракции активными растворителями лучше всего извлекаются Au, Tl, In, Ga.

На практике наиболее часто используют экстракцию индия, золота и таллия (III) кислородсодержащими растворителями и мышьяка(III) – инертными.

Йодидные системы. Они аналогичны бромидным. Отличие состоит только в том, что йодид-ион обладает заметными восстановительными свойствами и поэтому некоторые металлы не могут находиться в йодидных средах в максимальных степенях окисления. Это относится к комплексам Sb (V), Cu (II), Tl (VI).

При использовании инертных растворителей наиболее полно извлекаются Sb (III), Sn (II), Se (IV), Hg (II) и As (III). Степень их экстракции бензолом из 0,01 моль/л KI + 5 моль/л H₂SO₄ от 99,8 % до 44,4 %, а всех остальных металлов

– ниже 0,9 % . При использовании активных растворителей лучше всего извлекаются In, Tl, Cd и вышеперечисленные нейтральные комплексы.

Роданидные системы. Подбирая оптимальные концентрации роданида и серной кислоты, можно извлечь такие элементы как алюминий, висмут, кальций, кадмий, цинк, медь, галлий, индий, свинец, стронций, марганец и др. Отличительной особенностью роданидной системы является то, что в этом случае не образуются координационно-насыщенные роданидные комплексы. Поэтому экстракцию роданидных комплексов всегда ведут активными растворителями.

Используя роданидную систему, разделяют *цирконию* и *гафний*. Гафний лучше экстрагируется из среды 1 моль/л NH_4SCN + 1 моль/л HCl . Экстрагент метилизобутилкетон. Полученный цирконий содержит не более 0,01 % гафния. Цирконий, не содержащий поглощающего нейтроны гафния, используется в ядерной энергетике в качестве оболочек тепловыделяющих элементов.

Цианидные системы. Высокая токсичность цианидов препятствует широкому их использованию. Кроме того, низкозарядные комплексы образует лишь небольшое число металлов. Интерес вызывает использование только двух комплексов $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ и $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. Это чрезвычайно устойчивые, хорошо экстрагируемые активными растворителями комплексы. Наибольшие величины коэффициентов распределения получены при использовании циклогексанона.

ГЛАВА 6

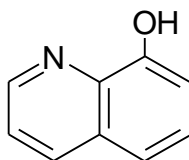
Экстракция нейтральных внутрикомплексных соединений

Внутрикомплексное соединение (ВКС) – это комплексное циклическое соединение металла с органическим реагентом (ОР). Уже давно известны такие реагенты, как диметилглиоксим, *o*-оксихинолин и др., которые использовались для селективного осаждения катионов некоторых металлов в аналитической химии. Оказалось, что ВКС, находясь в экстракционной системе, хорошо экстрагируется многими органическими растворителями.

Как правило, органические реагенты имеют кислый обменный центр и электронодонорные атомы или группы атомов: N, S, O. Именно за счет образования донорно-акцепторной связи и возникают циклические структуры, упрочняющие ВКС и повышающие его экстрагируемость.

Приведем наиболее распространенные ОР, образующие ВКС.

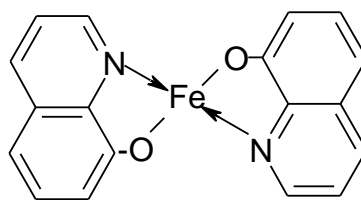
1. орто-Оксихинолин



Общая реакция образования *o*-оксихинолятов:

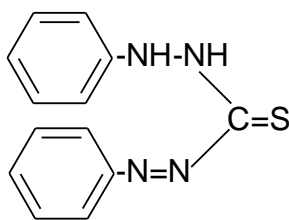


В зависимости от величины заряда катиона металла образуются ВКС с двумя или тремя пятичленными циклами. Например, с Fe^{2+} образуется ВКС следующего строения:



Наиболее прочные и экстрагируемые комплексные соединения образуются с Fe(III) , Fe(II) , Ga(III) , Al(III) , In(III) . Так, логарифмы полных констант устойчивости *o*-оксихинолятных комплексов Fe(III) и Fe(II) равны 33,9 и 15,0 соответственно.

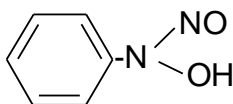
2. Дитизон (дифенилтиокарбазон)



В недалеком прошлом очень распространенный ОР для определения целого ряда ионов тяжелых металлов. Дитизонаты металлов имеют окраску от желтой до фиолетовой и хорошо экстрагируются четыреххлористым углеродом или хлороформом. Причем каждый металл имеет свою определенную, иногда узкую, область рН экстракции. Наиболее прочные комплексы образуются с Hg^{2+} ($\lg\beta_2 = 40,3$).

3. Купферон

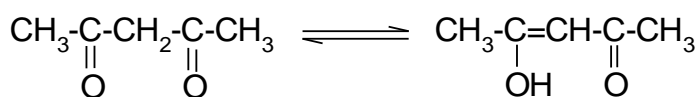
Купферон – аммонийная соль нитрозофенилгидроксиламина:



Образует прочные комплексы с La^{3+} ($\lg\beta_3 = 12,9$), UO_2^{2+} ($\lg\beta_2 = 11,0$), Th^{4+} ($\lg\beta_4 = 27,0$).

4. Ацетилацетон

Для ацетилацетона характерна *кето-енольная таутомерия*:



Кето-форма

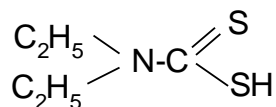
Еноль-

ная форма

При этом активной по отношению к ионам металлов является енольная форма, образующая комплексные соединения приблизительно с 60 элементами. Эти комплексы растворимы в избытке ацетилацетона, что дает возможность их экстрагировать спиртами, хлороформом и другими активными растворителями.

Наиболее прочные ацетилацетонатные комплексы образуются с двухзарядными катионами: Pd^{2+} ($\lg\beta_2 = 27,6$), Cu^{2+} ($\lg\beta_2 = 15,6$), трехзарядными: Fe^{3+} ($\lg\beta_3 = 26,4$), Al^{3+} ($\lg\beta_3 = 22,3$), Ce^{3+} ($\lg\beta_3 = 12,65$) и четырехзарядными: Zr^{4+} ($\lg\beta_4 = 30,1$), Hf^{4+} ($\lg\beta_4 = 28,1$), Th^{4+} ($\lg\beta_4 = 26,7$).

5. N,N-Диэтилдитиокарбаминовая кислота

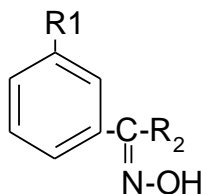


Очень распространенный органический реагент, часто используемый для определения меди. В аммиачной среде в присутствии комплексона и цитратов диэтилдитиокарбаматом экстрагируются только медь, ртуть(II), серебро и висмут. В кислой среде экстрагируются внутрикомплексные соединения мышьяка, сурьмы, олова, меди, висмута, ртути. Наиболее прочный комплекс образует катион Hg^{2+} ($\lg\beta_2 = 38,1$).

Органических реагентов, создающих с катионами металлов ВКС, очень много. Достаточно открыть «Справочник по аналитической химии» Ю. Лурье. Там вы найдете практически на каждый элемент или группу элементов подходящий органический реагент.

В настоящее время наиболее пристальное внимание исследователей сосредоточено на поиске промышленно важных ОР, позволяющих экстрагировать металлы. Уже найдена группа селективных комплексообразователей, способная в промышленном масштабе извлекать медь из разбавленных сульфатных растворов.

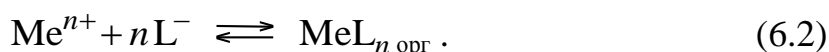
Это оксиоксимы, описываемые общей формулой:



Промышленное название – Ликс. Наибольшее распространение получил Ликс 65N: $\text{R}_1 = \text{C}_9\text{H}_{19}$; $\text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5$.

Рассмотрим некоторые общие закономерности экстракции ВКС.

Общую реакцию экстракции катиона металла из водной фазы в органическую в виде ВКС можно представить общим уравнением:

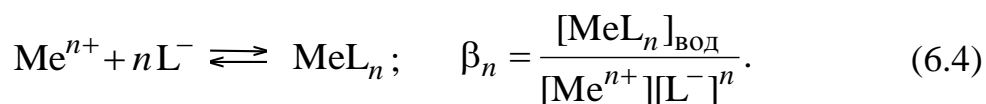


Равновесие этой реакции описывается константой экстракции $K_{\text{экс}}$:

$$K_{\text{экс}} = \frac{[\text{MeL}_n]_{\text{орг}}}{[\text{Me}^{n+}][\text{L}^-]^n} \quad (6.3)$$

Чтобы выразить константу экстракции через более доступные константы – константу устойчивости внутрикомплексного соединения β_i и его константу распределения P_{MeL_n} – представим экстракцию ВКС как совокупность нескольких равновесий в водной фазе и на границе раздела фаз.

1. Равновесие образования ВКС в водной фазе:



2. Равновесие распределения нейтрального ВКС между фазами:



Выразив равновесные концентрации частиц из выражений (6.4) и (6.5) и подставив их в (6.3), получаем простое уравнение для расчета константы экстракции ВКС:

$$K_{\text{экс}} = \beta_n P_{\text{MeL}_n}. \quad (6.6)$$

Таким образом, константа экстракции ВКС есть произведение полной константы устойчивости ВКС и константы распределения ВКС. Это позволяет априори рассчитывать численные значения констант экстракции по справочным данным.

Так как органический реагент – это слабая кислота, а катионы металлов склонны к гидрокомплексообразованию, то очевидно, что в кислых и щелочных средах экстракция ВКС будет затруднена и должна существовать некая оптимальная область рН, при которой наблюдается максимальная экстракция ВКС.

На рис. 6.1 приведена зависимость коэффициента распределения кадмия от рН водной фазы при его экстракции ацетилацетоном. Эта зависимость имеет максимум, положение которого определяется многими параметрами: константами устойчивости ВКС, константами образования гидрокомплексов, константой ионизации органического реагента, константой распределения ВКС, а также его исходной концентрацией в водной фазе.

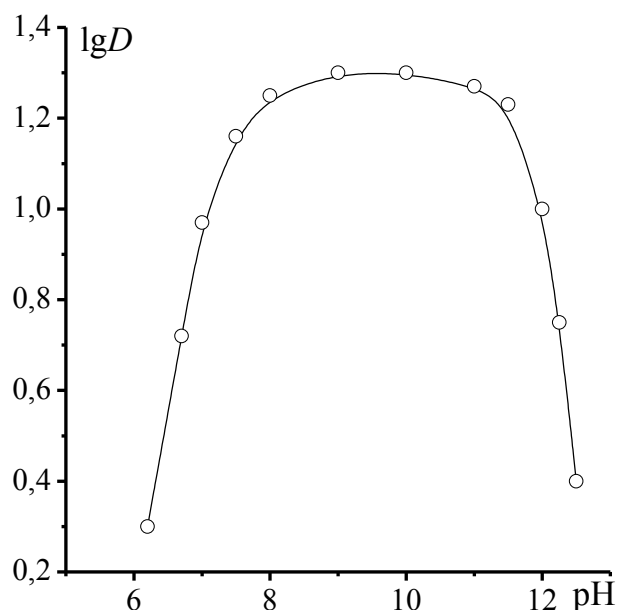


Рис. 6.1. Влияние pH на коэффициент распределения Cd (II) в виде ацетилацетонатного комплекса в экстракционной системе «хлороформ – вода»

В главе 10 приведена программа построения этой билогарифмической зависимости. Здесь же приведем вывод выражения для расчета коэффициента распределения металла, экстрагирующегося в виде ВКС.

Перепишем выражение для константы экстракции выражение (6.3) в виде

$$K_{\text{экс}} = \frac{[\text{MeL}_n]_{\text{орг}}}{(C_{0,\text{Me}} - [\text{MeL}_n]_{\text{вод}})\alpha_{\text{Me}^{n+}} \left\{ (C_{0,\text{HL}} - n[\text{MeL}_n]_{\text{орг}})\alpha_{\text{L}^-} \right\}^n}. \quad (6.7)$$

Упростим это уравнение. Выражение в первой скобке в знаменателе есть не что иное, как суммарная концентрация всех Me-содержащих частиц в водной фазе. Тогда отношение концентрации ВКС в органической фазе к суммарной концентрации Me в водной даст коэффициент распределения металла D_{Me} . Разность во второй скобке также можно упростить, приняв во внимание тот факт, что экстракцию ВКС проводят при большом избытке ОР относительно катионов металла (т. е. выполняется условие $C_{0,\text{HL}} \gg [\text{MeL}_n]$).

Тогда выражение (6.7) упрощается:

$$K_{\text{экс}} = \frac{D_{\text{Me}}}{\alpha_{\text{Me}^{n+}} (C_{0,\text{HL}} \alpha_{\text{L}^-})^n}. \quad (6.8)$$

Мольная доля лиганда L^- , в качестве которого выступает анионная форма органического реагента, рассчитывается по уравнению:

$$\alpha_{\text{L}^-} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}}. \quad (6.9)$$

Мольная доля катионов металла будет определяться равновесными концентрациями аниона лиганда и катиона гидроксония. Равновесная концентрация анионов лиганда, в свою очередь, будет являться функцией кислотности водной фазы.

Конечное выражение для расчета мольной доли катиона металла будет иметь вид:

$$\alpha_{\text{Me}^{n+}} = \frac{1}{1 + \beta_1[\text{L}^-] + \dots + \beta_k[\text{L}^-]^k + \beta_1^{\text{OH}}[\text{OH}^-] + \dots + \beta_k^{\text{OH}}[\text{OH}^-]^k}, \quad (6.10)$$

где β_k – полная константа устойчивости комплекса MeL_k , β_k^{OH} – полная константа устойчивости гидроксокомплекса $\text{Me}(\text{OH})_k$, $[\text{L}^-] = C_{0,\text{HL}} \alpha_{\text{L}^-}$.

С учетом сделанных допущений и преобразований выражение для расчета коэффициента распределения металла в виде ВКС будет иметь вид:

$$D_{\text{Me}} = \alpha_{\text{Me}^{n+}} (\alpha_{\text{L}^-})^n (C_{0,\text{HL}})^n K_{\text{экс}}. \quad (6.11)$$

Степень экстракции металла будет определяться его коэффициентом распределения и соотношением объемов фаз:

$$R_{\text{Me}} = \frac{D_{\text{Me}}}{D_{\text{Me}} + r}. \quad (6.12)$$

Можно констатировать, что экстракция ВКС более сложный процесс, чем экстракция Ме-галогенидных комплексов, но вместе с тем и более эффективный и селективный вследствие большого разнообразия органических реагентов и большими возможностями по управлению экстракционным процессом.

ГЛАВА 7

Анионообменная экстракция

Многие вещества могут существовать в виде анионных частиц, например: металлокомплексные анионы MeL_n^- , карбоксилаты $R-COO^-$, алкилсульфаты $R-O-SO_3^-$, алкилсульфонаты $R-SO_3^-$, анионы неорганических кислот (хлориды, бромиды, тиоцианаты, цианиды, перхлораты и др.). Для их количественного извлечения широко используется реакция анионного обмена:



где: Kt^+ – крупный гидрофобный катион; B^- – противоион; An^- – экстрагирующийся анион.

Ионный ассоциат $Kt^+ B^-$ называется еще *жидким анионообменником*, так как выполняя функцию анионообменника, он не содержит жестко закрепленные на какой-либо основе анионообменные группы и может быть приготовлен в виде раствора в подходящем органическом растворителе.

Очевидно, что реакция ионного обмена по приведенному выше механизму может протекать только тогда, когда отсутствует распределение жидкого анионообменника между фазами экстракционной системы. А это бывает только тогда, когда катион высокогидрофобен. Поэтому выбор катиона жидкого анионообменника в анионообменной экстракции – это очень важная и ответственная работа.

В настоящее время в качестве гидрофобных катионов используются:

1. Катионы высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС):
 - симметричного строения: R_4N^+ при $R = C_8H_{17} - C_{18}H_{37}$;
 - несимметричного строения: $R^I R^{II} R^{III} R^{IV} N^+$ при $R = CH_3 - C_{18}H_{37}$;
 - катионы amino-ЧАС: $R_2N-CH_2-CH_2-N^+R_3$ при $R = C_{10}H_{21}$.
2. Катионы высших четвертичных фосфониевых оснований: $R_4P^+ A^-$.
3. Катионы высших аминов:
 - третичных: $R_3N^+ H$ при $R \geq C_{10}H_{21}$;
 - вторичных: $R_2N^+ H_2$ при $R \geq C_{12}H_{25}$;
 - первичных: $RN^+ H_3$ при $R \geq C_{18}H_{37}$.
4. Катионы высших бис-ЧАС: $R_3N^+-CH_2-CH_2-N^+R_3$.
5. Катионы солей диалкилолова: R_2SnAn_2 .
6. Металлокомплексные катионы: чаще всего используются фенантролиновые комплексы Fe(II).
7. Катионные красители: кристаллический фиолетовый, малахитовый зеленый, бриллиантовый зеленый и др.

Как правило, ЧАС симметричного строения получают по реакции взаимодействия аммиака с галоидным алкилом.

ЧАС несимметричного строения синтезируют исходя из какого-либо амина, например, октадециламина. Его алкилируют галоидными алкилами в среде диметилформамида или ацетонитрила.

По внешнему виду ЧАС – это слегка желтоватые или белые кристаллические вещества. Как правило, ЧАС симметричного строения легче очищаются перекристаллизацией и поэтому получают практически без примесей аминов. ЧАС несимметричного строения значительно лучше растворяются в органических растворителях и поэтому их перекристаллизовать значительно труднее. Для очистки их от аминов используют экстракционные методы. Для этого производят разделение ЧАС и аминов в экстракционной системе «октан – диметилформамид». Амины экстрагируются в октан, а ЧАС, представляющие собой ионные ассоциаты, будут находиться в фазе диметилформамида.

Для успешного использования ЧАС в качестве жидкого анионообменника необходимо, чтобы ЧАС достаточно хорошо растворялась в выбранном органическом растворителе. Симметричные ЧАС растворяются плохо (на уровне $n \cdot 10^{-5}$ моль/л в толуоле и значительно меньше в октане). Несимметричные, например, йодид тринилоктадециламмония (ТНОДА) – значительно лучше, до $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л в толуоле. Еще лучше растворяются в алифатических углеводородах амино-ЧАС. Необходимость приготовления растворов именно на алифатических углеводородах обусловлена их низкой токсичностью.

В настоящее время методики с использованием бензола и четыреххлористого углерода практически запрещены для использования и желательно использовать алифатические углеводороды. Но в этом случае необходимы ЧАС специального строения, обладающие высокой растворимостью в таких органических растворителях.

Высшие амины и соли хорошо растворяются в органических растворителях, однако они в качестве жидких анионообменников используются значительно реже. Это связано с тем, что в щелочных средах амины практически полностью находятся в молекулярной форме и теряют свои анионообменные экстракционные свойства. С другой стороны, такая зависимость экстракционных свойств от рН водной фазы позволяет гибче и экономнее проводить экстракцию, так как появляется принципиальная возможность реэкстракции проэкстрагированного аниона в щелочной среде. Так и поступают при экстракционной переработке облученного ядерного топлива, находящегося в тепловыделяющих элементах ядерных реакторов. В сильно кислой среде экстрагируют анионные комплексы металлов солью амина, а затем реэкстрагируют металл в менее кислую, а в некоторых случаях и в подщелоченную водную фазу.

7.1. Экспериментальные методы исследования анионообменной экстракции

Для определения констант анионообменной экстракции однозарядных анионов An^- растворами моно-ЧАС наиболее удобно использовать метод промежуточных обменов с участием однозарядных анионов кислотных красителей.

Концентрационную константу обмена анионообменной экстракционной реакции



где Kp^- – анион кислотного красителя, в качестве которого чаще всего используются пикрат- или 2,4-динитрофенолят-анионы; An^- – экстрагируемый анион; рассчитывают по формуле:

$$K_{Kp^-}^{An^-} = \frac{[Kp^-]^2}{(C_{0,R_4N^+Kp^-} - [Kp^-])(C_{0,An^-} - [Kp^-])}, \quad (7.3)$$

где $[Kp^-]$ – равновесная молярная концентрация красителя в водной фазе; $C_{0,R_4N^+Kp^-}$ и C_{0,An^-} – исходные молярные концентрации ЧАС и экстрагирующегося аниона в органической и водной фазах соответственно.

Равновесную концентрацию пикрат- (Pic^-) или 2,4-динитрофенолят-анионов (DNF^-) в водной фазе рассчитывают на основании закона Бугера – Ламберта – Бера по известным значениям молярных коэффициентов экстинции ($\varepsilon_{Pic^-}^{410} = 9200$; $\varepsilon_{DNF^-}^{410} = 9600$).

Эта прямая схема определения констант обмена удобна для тех случаев, когда степень экстракции An^- невелика (не более 10 %). В этом случае $C_{0,R_4N^+Kp^-}$ и $C_{0,An^-} \gg Kp^-$, и разности в знаменателе выражения (7.3) определяются с той же относительной ошибкой, с какой определяется равновесная концентрация красителя в водной фазе (это примерно 2–3 % отн.). В итоге при этих условиях проведения эксперимента константа обмена определяется с точностью, которая определяется ошибкой определения равновесной концентрации красителя в водной фазе.

Возможен и второй вариант расчета константы обмена – через равновесную концентрацию красителя не в водной, а в органической фазе.

В этом случае выражение для константы обмена имеет вид:

$$K_{Kp^-}^{An^-} = \frac{(C_{0,R_4N^+Kp^-} - [R_4N^+Kp^-])^2}{[R_4N^+Kp^-](C_{0,An^-} - C_{0,R_4N^+Kp^-} + [R_4N^+Kp^-])}. \quad (7.4)$$

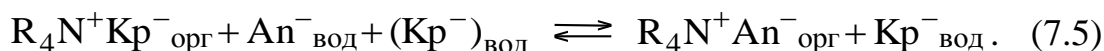
Если степень экстракции An^- высока и близка к 90–95 %, то оптимальным являются измерение равновесной концентрации красителя в органической фазе и расчет константы обмена по уравнению (7.4).

Величина молярного коэффициента экстинции $R_4N^+Kp^-$ зависит от состава органического растворителя и заметно увеличивается с ростом его диэлек-

трической проницаемости. Так, например, для толуольных растворов $\varepsilon_{R_4N^+Pic^-}^{410} = 8000$, а для хлороформных – 11200.

Таким образом, для более точного определения констант обмена необходимо анализировать на содержание красителя ту фазу, где его меньше и соответственно использовать уравнения (7.3) и (7.4).

Для изучения экстракционных свойств гидрофобных анионов можно использовать принцип смещения равновесия, изначально вводя в водную фазу раствор красителя:



Константу обмена рассчитывают по уравнению:

$$K_{Kp^-}^{An^-} = \frac{(C_{0,R_4N^+Kp^-} - [R_4N^+Kp^-])(C_{0,Kp^-} + C_{0,R_4N^+Kp^-} - [R_4N^+Kp^-])}{[R_4N^+Kp^-](C_{0,An^-} - C_{0,R_4N^+Kp^-} + [R_4N^+Kp^-])}, \quad (7.6)$$

где C_{0,Kp^-} – исходная концентрация красителя в водной фазе.

При определении констант обмена высокогидрофобных анионов, а также при исследовании экстракционных равновесий с сольватирующими добавками возможно количественное экстрагирование этих анионов в органическую фазу, даже при использовании пикратной ЧАС. В этом случае для определения констант обмена целесообразно использовать обращенную экстракционную схему, где в качестве экстрагента используется $R_4N^+An^-$, а водная фаза представляет собой раствор красителя.

Константу анионообменного равновесия



рассчитывают по уравнению:

$$K_{Kp^-}^{An^-} = \frac{[R_4N^+Kp^-]^2}{(C_{0,R_4N^+Kp^-} - [R_4N^+Kp^-])(C_{0,An^-} - [R_4N^+Kp^-])}. \quad (7.8)$$

Анализ уравнений (7.3) и (7.8) показывает, что применение обращенной экстракционной схемы в соответствии с равновесием (7.7) значительно расширяет возможности экстракционно-фотометрического метода определения констант анионообменной экстракции.

Константы обмена исследуемых анионов на стандартный хлорид-ион пересчитывают по уравнению:

$$K_{Cl^-}^{An^-} = K_{Kp^-}^{An^-} K_{Cl^-}^{Kp^-}. \quad (7.9)$$

Анионообменная экстракция двухзарядных анионов An^{2-} растворами моно-ЧАС в форме однозарядных анионов кислотных красителей может быть формально описана равновесием



Если известна равновесная концентрация анионов красителя в водной фазе и исходные концентрации ЧАС и экстрагируемого аниона, то концентрационная константа обмена может быть рассчитана по уравнению:

$$K_{2Kp^-}^{An^{2-}} = \frac{0,5[Kp^-]^3}{(C_{0,R_4N^+Kp^-} - [Kp^-])^2 (C_{0,An^{2-}} - 0,5[Kp^-])}. \quad (7.11)$$

Так как двухзарядные анионы за редким исключением экстрагируются очень слабо, то для исследования экстракции таких анионов широко используется метод промежуточных обменов.

В частности, для расчета константы обмена двухзарядных сульфат-анионов на DNF^- -анионы сначала необходимо определить константу обмена сульфат-анионов на хлорид-анионы, далее хлорид-анионов на нитрат-анионы, затем нитрат-анионов на DNF^- -анионы и рассчитать искомую константу по соотношению:

$$K_{2DNF^-}^{SO_4^{2-}} = K_{2Cl^-}^{SO_4^{2-}} (K_{Br^-}^{Cl^-})^2 (K_{DNF^-}^{Br^-})^2. \quad (7.12)$$

Если недостаточно двух промежуточных обменов, то экспериментально осуществляется более сложная цепочка промежуточных обменов.

7.2. Методы изучения сольватационных равновесий

Введение в фазу жидкого анионообменника сольватирующей добавки приводит к образованию соответствующих сольватов и смещает равновесие анионного обмена (7.13) вправо.

Реакцию анионообменной экстракции аниона An^{z-} из водного раствора его натриевой соли толуольным раствором ЧАС в форме однозарядного аниона, в качестве которого чаще всего выступает анион кислотного красителя Kp^- , можно записать в виде



Концентрационная константа обмена аниона An^{z-} на анион кислотного красителя Kp^- , равна

$$K_{zKp^-}^{An^{z-}} = \frac{[(R_4N^+)_z An^{z-}][Kp^-]^z}{[R_4N^+Kp^-]^z [An^{z-}]} \quad (7.14)$$

и может быть легко рассчитана по уравнению

$$K_{zKp^-}^{An^{z-}} = \frac{\frac{1}{z}[Kp^-]^{z+1}}{(C_{0,R_4N^+Kp^-} - [Kp^-])^z (C_{0,An^{z-}} - \frac{1}{z}[Kp^-])}. \quad (7.15)$$

При условии, что анион Kp^- не сольватируется, в органической фазе протекает реакция образования сольвата только с анионом An^{z-} :



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

Соответствующая константа сольватации равна:

$$K_S = \frac{[(R_4N^+)_z An^{z-} \cdots pS]}{[(R_4N^+)_z An^{z-}][S]^p}. \quad (7.17)$$

Так как выражение (7.15) не учитывает равновесия образования сольвата, то рассчитанные по этому уравнению константы обмена будут являться условными и обозначим их $\tilde{K}_{zKp^-}^{An^{z-}}$.

Установим взаимосвязь между константами обмена, сольватации и числом сольватации. Для этого составим уравнения материального баланса по экстрагируемому аниону An^{z-} (7.18), по аниону красителя Kp^- (7.19), по катиону экстрагента R_4N^+ (7.20), по сольватирующей добавке S (7.21) и дополним их выражением (7.22), отражающим принцип эквивалентности анионного обмена:

$$C_{0,An^{z-}} = [An^{z-}] + [(R_4N^+)_z An^{z-}] + [(R_4N^+)_z An^{z-} \cdots pS], \quad (7.18)$$

$$C_{0,R_4N^+Kp^-} = [Kp^-] + [R_4N^+Kp^-], \quad (7.19)$$

$$C_{0,R_4N^+Kp^-} = [R_4N^+Kp^-] + z[(R_4N^+)_z An^{z-}] + z[(R_4N^+)_z An^{z-} \cdots pS], \quad (7.20)$$

$$C_{0,S} = [S] + p[(R_4N^+)_z An^{z-} \cdots pS], \quad (7.21)$$

$$C_{0,An^{z-}} = [An^{z-}] + \frac{[Kp^-]}{z}. \quad (7.22)$$

Приравняв выражения (7.19) и (7.20), получаем выражение для $[Kp^-]$:

$$[Kp^-] = z[(R_4N^+)_z An^{z-}] + z[(R_4N^+)_z An^{z-} \cdots pS]. \quad (7.23)$$

Подставив (7.23) в числитель (7.17) и заменив произведение в знаменателе (7.17) с учетом (7.19) и (7.22), получим конечное уравнение:

$$\frac{\tilde{K}_{zKp^-}^{An^{z-}}}{K_{zKp^-}^{An^{z-}}} - 1 = K_S [S]^p, \quad (7.24)$$

или в логарифмической форме:

$$\lg \left(\frac{\tilde{K}_{zKp^-}^{An^{z-}}}{K_{zKp^-}^{An^{z-}}} - 1 \right) = \lg K_S + p \lg [S], \quad (7.25)$$

Уравнение (7.25) позволяет построить билигарифмическую зависимость и графически определить число сольватации p и константу сольватации K_S .

Выражение для расчета равновесной концентрации сольватирующей добавки в органической фазе может быть найдено из вышеприведенных уравнений и имеет следующий вид:

$$[S] = C_{0,S} - p \left\{ \frac{[Kp^-]}{z} - K_{zKp^-}^{An^{z-}} C_{0,An^{z-}} - \frac{[Kp^-]}{z} \left(\frac{C_{0,R_4N^+Kp^-}}{[Kp^-]} - 1 \right)^z \right\}, \quad (7.26)$$

где $[S]$ – равновесная концентрация сольватирующей добавки; $C_{0,S}$ – исходная концентрация сольватирующей добавки; p – число сольватации; $[Kp^-]$ – равновесная концентрация вытесненных в водную фазу анионов красителя; z – модуль заряда экстрагируемого аниона An^{z-} ; $K_{zKp^-}^{An^{z-}}$ – константа обмена в отсут-

ствии сольватирующей добавки; C_{0,An^-} и $C_{0,R_4N^+Kp^-}$ – исходные концентрации экстрагируемого аниона и экстрагента соответственно.

Для расчета сольватных чисел и констант сольватации необходимо использовать метод самосогласования, суть которого заключается в следующем:

1. Задают некоторое начальное значение сольватного числа (как правило, $p=1$) и по уравнению (7.26) рассчитывают равновесные концентрации сольватирующей добавки в каждой точке.

2. Зная равновесную концентрацию сольватирующей добавки, методом наименьших квадратов рассчитывают коэффициенты уравнения (7.19), тем самым находя первые приближения p и K_S . Если коэффициент корреляции этого уравнения позволяет считать его значимым, то цикл расчетов повторяют до тех пор, пока значения p и K_S не перестанут изменяться (принимаются во внимание 3–4 значащие цифры).

7.3. Анионообменная экстракция неорганических анионов

Константа обмена – главная характеристика анионообменной реакции и количественная мера экстрагируемости того или иного аниона. Так как реакция предусматривает наличие в экстракционной системе двух обменивающихся ионов, то константа обмена – это сравнительная характеристика экстракции двух анионов.

В экстракции за стандартный анион, относительно которого оценивают константы обмена всех ионов, принимают хлорид-ион, т. е. табулируют значения концентрационных констант обмена $K_{Cl^-}^{An^-}$. Чем выше $K_{Cl^-}^{An^-}$, тем больше экстракционная способность аниона An^- .

Очевидно, что таким способом можно сравнивать экстрагируемости только для анионов одинаковой зарядности. Имея набор констант обмена $K_{Cl^-}^{An^-}$, всегда можно рассчитать константу обмена для любой пары анионов по соотношению:

$$K_B^{An^-} = \frac{K_{Cl^-}^{An^-}}{K_{Cl^-}^{B^-}}. \quad (7.27)$$

Рассмотрим некоторые закономерности анионообменной экстракции неорганических анионов толуольными растворами тринилоктадециламмония (ТНОДА). К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по концентрационным константам обмена неорганических анионов (табл. 7.1).

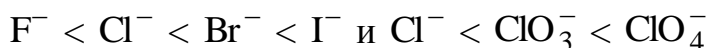
Экстрагируемость неорганических анионов различается более чем на восемь десятичных порядков, что позволяет в некоторых случаях проводить селективную анионообменную экстракцию, т. е. извлечение или определение одних анионов на фоне других.

**Логарифмы концентрационных констант обмена неорганических анионов
на хлорид-анион (экстрагент – толуольный раствор ТНОДА)**

Анион	$\lg K_{\text{Cl}^-}^{\text{An}^-}$	Анион	$\lg K_{\text{Cl}^-}^{\text{An}^-}$
F^-	-3,25	NO_2^-	0,55
OH^-	-2,80	BrO_3^-	1,00
H_2PO_4^-	-2,45	Br^-	1,40
HCO_3^-	-2,00	NO_3^-	2,25
HSO_4^-	-0,35	ClO_3^-	2,70
Cl^-	0,00	I^-	3,50
CN^-	0,20	SCN^-	4,15
IO_3^-	0,30	ClO_4^-	5,30

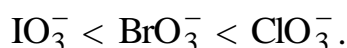
Экстрагируемость анионов определяется многими факторами: химической природой самого аниона, строением катиона экстрагента, природой органического растворителя. Так как мы рассматриваем анионообменную экстракцию только из толуольных сред и только стандартным экстрагентом – ТНОДА, то более подробно остановимся на влиянии природы аниона на его экстрагируемость.

Для многих анионов экстрагируемость коррелирует с их размером. Например, в экстракционных рядах:



экстрагируемость возрастает с увеличением физического размера анионов.

Но можно привести и обратный пример:



В этом ряду размер аниона уменьшается, а экстрагируемость возрастает. Очевидно, что всё значительно сложнее и провести простые корреляции между экстрагируемостью и размером анионов невозможно.

В общем случае экстрагируемость того или иного аниона определяется энергией пересольватации при переходе из водной фазы в органическую, которая определяется строением аниона и распределением заряда на его поверхности. Для простых анионов, состоящих из одного атома или из нескольких, но близких по электроотрицательности, отрицательный заряд равномерно распределяется по поверхности аниона, и для таких анионов наблюдается хорошая корреляция между $\lg K_{\text{Cl}^-}^{\text{An}^-}$ и энергией гидратации экстрагирующегося аниона ΔG_{T} (рис. 7.1).

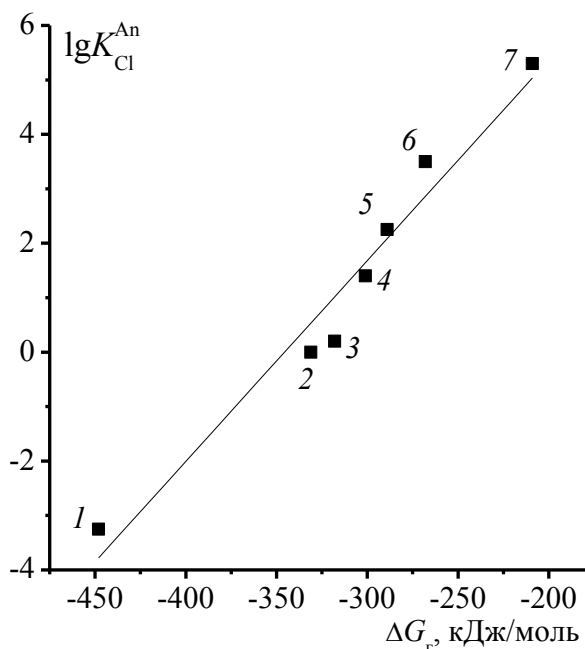


Рис. 7.1. Корреляционная зависимость $\lg K_{Cl}^{An^-} - \Delta G_r$ для неорганических анионов: 1 – F^- ; 2 – Cl^- ; 3 – CN^- ; 4 – NO_3^- ; 5 – Br^- ; 6 – I^- ; 7 – ClO_4^- (экстрагент – толуольный раствор ТНОДА, коэффициент корреляции 0,98)

Для анионов, состоящих из атомов с сильно различающимися значениями электроотрицательностей, такие простые корреляции отсутствуют. Если в экстрагируемом анионе есть атом со значительно большей электроотрицательностью, то на этом атоме будет наблюдаться повышенная электронная плотность, вследствие чего анион будет гидратироваться сильнее, а экстрагироваться слабее. Так, в ClO_3^- -анионе электроотрицательности атомов хлора (3,15) и кислорода (3,5) близки, и отрицательный заряд будет равномерно распределен по поверхности этого аниона. Если же взять IO_3^- -анион, то отрицательный заряд будет сосредоточен главным образом на атомах кислорода, так как электроотрицательность атома йода значительно меньше (2,6). Вследствие этого йодат-анион будет обладать повышенной гидратируемостью и, соответственно, пониженной экстрагируемостью (см. табл.7.1).

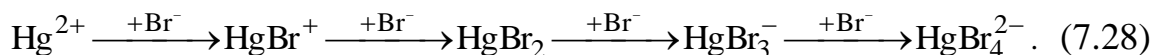
Анион, в котором отрицательный заряд распределен по его поверхности неравномерно, называют *дифильным*. Из неорганических к такого рода анионам можно отнести йодат, бромат и роданид.

7.4. Анионообменная экстракция металлокомплексных анионов

Катионы металлов, как известно, могут образовывать многочисленные комплексные соединения. Если лиганд является анионом (например, галогенид, ацетат и т. д.), то при определенных условиях образуются анионные комплексы металлов, которые могут быть проэкстрагированы по анионообменному меха-

низму. Когда образуется несколько анионных металлокомплексов, то, как правило, однозарядный будет экстрагироваться лучше двухзарядного. Это значительно упрощает описание анионообменной экстракции металлокомплексов и их использование в аналитической химии.

Рассмотрим экстракцию металлокомплексов на примере бромидного комплекса Hg^{2+} . В водном растворе соли Hg^{2+} в присутствии Br^- -ионов происходит образование бромидных комплексов по схеме:



По анионообменному механизму могут экстрагироваться только два последних комплекса. Причем с очень высокой степенью вероятности экстрагируемость однозарядного комплекса будет превалировать.

Мольная доля того или иного комплекса определяется численными значениями констант устойчивости и равновесной концентрацией бромид-ионов. Для однозарядного комплекса HgBr_3^- его мольная доля (или функция распределения) может быть рассчитана по уравнению:

$$\alpha_{\text{HgBr}_3^-} = \frac{\beta_3 [\text{Br}^-]^3}{\sum_{i=1}^4 (\beta_i [\text{Br}^-]^i)}. \quad (7.29)$$

Из последнего уравнения может быть рассчитана оптимальная концентрация бромид-ионов, обеспечивающая максимум мольной доли экстрагируемого однозарядного комплекса. На рис. 7.2 приведены зависимости мольных долей бромидных комплексов ртути (2) от логарифма равновесной концентрации бромид-ионов в водном растворе.

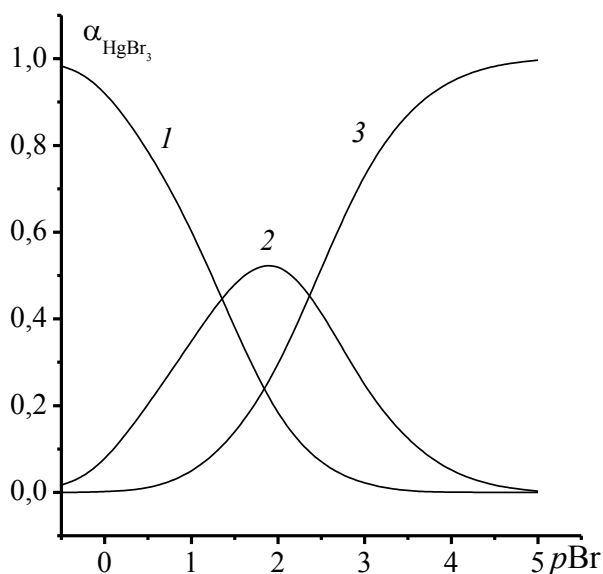


Рис. 7.2. Распределение комплексов HgBr_4^{2-} (1), HgBr_3^- (2) и HgBr_2 (3) в водном растворе в зависимости от равновесной концентрации бромид-ионов

Как видно из рис. 7.2, максимальная доля однозарядных бромидных комплексов HgBr_3^- наблюдается при концентрации бромид-ионов в растворе 0,01 моль/л.

Реакцию анионообменной экстракции HgBr_3^- запишем в виде:



Соответствующая концентрационная константа обмена будет равна:

$$K_{\text{Kp}^-}^{\text{HgBr}_3^-} = \frac{[\text{R}_4\text{N}^+\text{HgBr}_3^-][\text{Kp}^-]}{[\text{R}_4\text{N}^+\text{Kp}^-][\text{HgBr}_3^-]} \quad (7.31)$$

Однако рассчитать эту константу не так то просто. Нужно знать равновесную концентрацию однозарядных комплексов HgBr_3^- в водном растворе. Поэтому поступают иначе – оценивают экстрагируемость металлокомплексного аниона через так называемую условную константу обмена $\tilde{K}_{\text{Kp}^-}^{\text{HgBr}_3^-}$:

$$\tilde{K}_{\text{Kp}^-}^{\text{HgBr}_3^-} = \frac{[\text{R}_4\text{N}^+\text{HgBr}_3^-][\text{Kp}^-]}{[\text{R}_4\text{N}^+\text{Kp}^-][C_{\text{Hg}}]} \quad (7.32)$$

где $[C_{\text{Hg}}]$ – суммарная равновесная концентрация всех Hg-содержащих частиц в равновесном водном растворе, которая может быть легко рассчитана по уравнению:

$$[C_{\text{Hg}}] = C_{0,\text{Hg}} - [\text{Kp}^-] \quad (7.33)$$

Взаимосвязь условной и концентрационной констант обмена проста и определяется выражением:

$$\tilde{K}_{\text{Kp}^-}^{\text{HgBr}_3^-} = K_{\text{Kp}^-}^{\text{HgBr}_3^-} \alpha_{\text{HgBr}_3^-} \quad (7.34)$$

Экстрагируемость однозарядных металлокомплексов в большинстве случаев значительно выше, чем у простых неорганических анионов (см. табл. 7.2).

Таблица 7.2

Логарифмы концентрационных констант обмена некоторых металлокомплексов на хлорид-ион (экстрагент – толуольный раствор ТНОДА)

Металлокомплексный анион	$\lg K_{\text{Cl}^-}^{\text{MeL}_n^-}$	Металлокомплексный анион	$\lg K_{\text{Cl}^-}^{\text{MeL}_n^-}$
$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	6,05	Pb Br_3^-	5,80
$\text{Au}(\text{CN})_4^-$	6,60	Pb I_3^-	9,50
AuCl_4^-	9,20	Pb Ac_3^-	3,60
AuBr_4^-	10,6	HgCl_3^-	6,30

Г Л А В А 8

Экстракция ионных ассоциатов

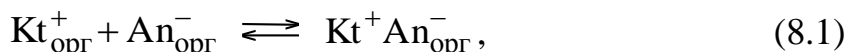
Ионные ассоциаты (ИА) – это соединения, состоящие из катионной и анионной части, которые удерживаются за счет сил кулоновского взаимодействия (т. е. связь между катионом и анионом чисто ионная).

К ионным ассоциатам относят:

- сильные минеральные кислоты: H^+ClO_4^- , H^+I^- ;
- сильные ацидокомплексные кислоты: $\text{H}^+\text{AuCl}_4^-$;
- минеральные соли: K^+Cl^- ;
- соли органических кислот и минеральных оснований: Na^+Pic^- ;
- соли органических оснований и минеральных или металлокомплексных кислот: $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}^+\text{Cl}^-$ (хлорид октадециламина);
- органические соли, т.е. соли, образованные органическими кислотами и основаниями: $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ (все органические соли ЧАС).

Мы будем говорить о понятии «ионный ассоциат» только в предположении, что он находится в среде органического растворителя с невысоким значением диэлектрической проницаемости. В водных растворах ионных ассоциатов при обычных концентрациях нет, все соли ионного характера количественно диссоциированы на составляющие их ионы.

Если ионный ассоциат обозначить как Kt^+An^- , то процесс ионной ассоциации в органической фазе можно записать в виде:



а выражение для константы ассоциации:

$$K_{\text{асс}} = \frac{[\text{Kt}^+\text{An}^-]_{\text{орг}}}{[\text{Kt}^+]_{\text{орг}}[\text{An}^-]_{\text{орг}}}. \quad (8.2)$$

Эта константа является величиной, обратной константе ионизации ионного ассоциата. Я.Бьеррум вывел уравнение для расчета константы ассоциации ионного ассоциата:

$$K_{\text{асс}} = \frac{4\pi N_A}{10^3} \left(\frac{z_{\text{Kt}^+} z_{\text{An}^-} e^2}{\epsilon k T} \right) Q. \quad (8.3)$$

Из уравнения Бьеррума следует, что константа ассоциации будет тем больше, чем меньше величина диэлектрической проницаемости среды ϵ , в которой находится ионный ассоциат. Так как ϵ входит в уравнение в 3-й степени, то величина константы ассоциации очень сильно зависит от диэлектрической проницаемости органического растворителя.

Другим параметром, определяющим степень ассоциации ионного ассоциата, является расстояние наибольшего сближения ионов. Оно входит в множитель Q . Чем меньше по размеру ионы, тем меньше будет параметр наименьшего сближения и тем выше будет константа ассоциации.

Большинство используемых в экстракции органических растворителей – это жидкости с невысокими значениями диэлектрической проницаемости. Поэтому в этих органических растворителях ионы существуют в основном в виде ионных пар, т. е. в виде ионных ассоциатов.

В общем виде процесс экстракции ионного ассоциата, образованного катионом слабого основания и анионом слабой кислоты можно записать в виде:



Равновесие описывается константой экстракции $K_{\text{экс}}$:

$$K_{\text{экс}} = \frac{[\text{BH}^+ \text{An}^-]_{\text{орг}}}{[\text{BH}^+]_{\text{вод}} [\text{An}^-]_{\text{вод}}} \quad (8.5)$$

Отсюда коэффициенты распределения катиона и аниона равны:

$$D_{\text{BH}^+} = K_{\text{экс}} [\text{An}^-]_{\text{вод}}; D_{\text{An}^-} = K_{\text{экс}} [\text{BH}^+]_{\text{вод}} \quad (8.6)$$

Таким образом, для усиления экстракции (степени экстракции) катионного компонента необходимо увеличивать концентрацию его анионного партнера, и наоборот. То есть варьирование концентрацией противоионов является эффективным средством управления интенсивности экстракционного процесса. Зная величину $K_{\text{экс}}$, можно для любых заданных условий рассчитать коэффициенты распределения, а также степень экстракции при известной степени концентрирования.

Остановимся более подробно на механизме процесса экстракции ионных ассоциатов. Процесс экстракции в виде уравнения (8.4) слишком упрощен и не отражает всех аспектов механизма экстракции. Неясно, например, при такой записи реакции экстракции, где образуется ионная пара: в водной фазе, на границе раздела фаз или в органической фазе.

Исходя из теории Бьеррума, можно исключить образование ионного ассоциата в воде. Слишком высокое значение диэлектрической проницаемости воды приводит к количественному распаду ионной пары на ионы. Так как значение диэлектрической проницаемости на границе раздела фаз не определено,

то нельзя с уверенностью сказать, что ионные ассоциаты образуются на границе раздела фаз. Поэтому предположим, что ионные ассоциаты образуются только в органической фазе.

Если ионный ассоциат образован слабой кислотой HAn и слабым основанием B , то равновесия в такой экстракционной системе можно отобразить следующей схемой:

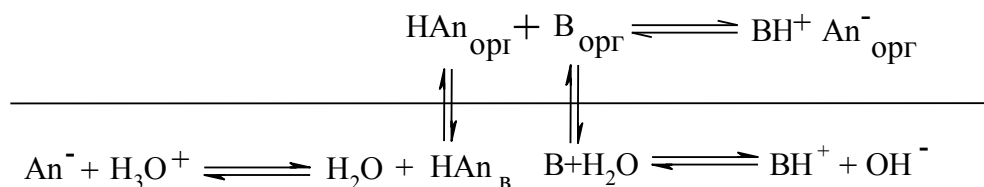


Рис. 8.1. Схема экстракции ионного ассоциата, образованного слабым основанием и слабой кислотой

В этой экстракционной системе устанавливается пять равновесий, для которых можно написать уравнения закона действующих масс:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{An}^-]}{[\text{HAn}]_{\text{вод}}}, \quad (8.7)$$

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]_{\text{вод}}}, \quad (8.8)$$

$$P_{\text{HAn}} = \frac{[\text{HAn}]_{\text{орг}}}{[\text{HAn}]_{\text{вод}}}, \quad (8.9)$$

$$P_{\text{B}} = \frac{[\text{B}]_{\text{орг}}}{[\text{B}]_{\text{вод}}}, \quad (8.10)$$

$$K_{\text{обр}} = \frac{[\text{BH}^+ \text{An}^-]_{\text{орг}}}{[\text{B}]_{\text{орг}}[\text{HAn}]_{\text{орг}}}. \quad (8.11)$$

Выразив из (8.7–8.9) равновесные концентрации ионного ассоциата в органической фазе и ионов в водной фазе и подставив полученные уравнения в (8.5), получим выражение для константы экстракции как комбинацию более простых и доступных констант равновесий:

$$K_{\text{экс}} = \frac{P_{\text{HAn}} P_{\text{B}} K_{\text{обр}} K_{\text{W}}}{K_a K_b}. \quad (8.12)$$

Проанализируем уравнение (8.12).

Все входящие в уравнение константы логично влияют на $K_{\text{экс}}$. Чем больше константы распределения основания B , кислоты HAn и константа образования ионного ассоциата, тем, очевидно, больше $K_{\text{экс}}$. С увеличением этих

констант равновесие экстракции смещается в сторону образования ионного ассоциата, в сторону более глубокого протекания процесса экстракции.

Наоборот, с увеличением констант ионизации кислоты HAn и основания B доля молекулярных форм кислоты и основания уменьшается и глубина экстракции уменьшается. Ионное произведение воды K_W – величина постоянная и служит для взаимосвязи концентраций катионов гидроксония H_3O^+ и анионов гидроксила OH^- .

Разобьем сомножители, входящие в выражение для $K_{\text{экс}}$, на две части

$$K_{\text{экс}} = (P_{\text{HAn}} P_{\text{B}}) \left(\frac{K_{\text{обр}} K_W}{K_a K_b} \right) \quad (8.13)$$

и затем прологарифмируем его:

$$\lg K_{\text{экс}} = \lg(P_{\text{HAn}} P_{\text{B}}) + \lg \left(\frac{K_{\text{обр}} K_W}{K_a K_b} \right). \quad (8.14)$$

Видно, что логарифм константы экстракции ионного ассоциата определяется двумя слагаемыми. Первое слагаемое определяется соответствующими константами распределения кислоты и основания и для каждого ионного ассоциата имеет свое значение. Второе же слагаемое, как было установлено экспериментально, носит так называемый *компенсационный* характер: по мере роста K_a и K_b возрастает и $K_{\text{обр}}$. В результате этого второе слагаемое мало изменяется для разных пар кислот и оснований. Причем это слагаемое отрицательно (значение от -2 до -3) и вносит отрицательный вклад в логарифм константы экстракции ионного ассоциата.

Все вышесказанное показывает, что различия в $K_{\text{экс}}$ определяются главным образом различиями в константах распределения кислоты и основания. Существует линейная корреляция между $\lg K_{\text{экс}}$ и $\lg(P_{\text{HA}} P_{\text{B}})$.

Существование такой корреляции позволяет проводить прогнозирование $K_{\text{экс}}$ на основе метода инкрементов по следующей схеме.

1. Экспериментально определяется $K_{\text{экс}}$ одного ионного ассоциата, выбранного за стандарт.

2. Рассчитывается $\lg(P_{\text{HA}} P_{\text{B}})$ для данной экстракционной системы по методу инкрементов.

3. По разности: $\lg K_{\text{экс}} - \lg(P_{\text{HA}} P_{\text{B}})$ оценивается второе слагаемое в логарифм константы экстракции.

4. Для расчета $K_{\text{экс}}$ другого ионного ассоциата рассчитывают по методу инкрементов $\lg(P_{\text{HA}} P_{\text{B}})$ и суммируют со вторым слагаемым.

Так как равновесные концентрации катионов BH^+ и анионов An^- , участвующих в установлении экстракционного равновесия, в сильной степени зависят от pH водной фазы, то понятно, что степень экстракции R будет зависеть и

от рН. Так как рН влияет в противоположных направлениях на ионизацию кислот и оснований, то должна существовать некоторая оптимальная область рН, где наблюдается максимальная степень экстракции R .

Найдем аналитическое выражение для расчета рН максимальной экстракции ИА.

Из выражения (8.11) следует, что концентрация ионного ассоциата в органической фазе определяется произведением равновесных концентраций кислоты и основания в органической фазе:

$$[\text{BH}^+ \text{An}^-]_{\text{орг}} = K_{\text{обр}} [\text{B}]_{\text{орг}} [\text{HAn}]_{\text{орг}}. \quad (8.15)$$

Для нахождения рН, при котором будет наблюдаться максимальная концентрация ИА, необходимо продифференцировать выражение (8.15) по $[\text{H}^+]$ и приравнять полученное выражение к нулю:

$$\frac{d([\text{B}]_{\text{орг}} [\text{HAn}]_{\text{орг}})}{d[\text{H}^+]} = 0. \quad (8.16)$$

Выразим концентрации кислоты HAn и основания B через соответствующие константы ионизации и равновесные концентрации $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$.

Для основания B можно написать уравнение материального баланса:

$$[\text{C}_\text{B}] = [\text{B}]_{\text{вод}} + [\text{B}]_{\text{орг}} + [\text{BH}^+], \quad (8.17)$$

где $[\text{C}_\text{B}]$ – суммарная равновесная концентрация всех форм частиц, содержащих основание B за исключением ИА. Мы в своих расчетах не будем рассматривать концентрацию ИА, так как его образование в органической фазе не зависит от рН.

Коэффициент распределения основания с учетом этого будет равен:

$$D_\text{B} = \frac{[\text{B}]_{\text{орг}}}{[\text{BH}^+] + [\text{B}]_{\text{вод}}}. \quad (8.18)$$

Подставив (8.17) в (8.18), получим:

$$D_\text{B} = \frac{[\text{B}]_{\text{орг}}}{[\text{C}_\text{B}] - [\text{B}]_{\text{орг}}}. \quad (8.19)$$

Из (8.19) находим выражение для концентрации основания B в органической фазе:

$$[B]_{\text{орг}} = \frac{D_B [C_B]}{1 + D_B}. \quad (8.20)$$

Аналогично для кислоты HAn можно получить выражение:

$$[HAn]_{\text{орг}} = \frac{D_{HAn} [C_{HAn}]}{1 + D_{HAn}}. \quad (8.21)$$

Тогда произведение концентраций кислоты и основания в органической фазе равно:

$$[HAn]_{\text{орг}} [B]_{\text{орг}} = [C_{HAn}] [C_B] \left(\frac{D_{HAn}}{1 + D_{HAn}} \right) \left(\frac{D_B}{1 + D_B} \right). \quad (8.22)$$

Коэффициенты распределения D_B и D_{HAn} зависят от pH и в явном виде определяются как:

$$D_B = \frac{P_B}{1 + \frac{K_b}{[OH^-]}} = \frac{P_B}{1 + \frac{K_b [H^+]}{K_W}}, \quad (8.23)$$

$$D_{HAn} = \frac{P_{HAn}}{1 + \frac{K_a}{[H^+]}}. \quad (8.24)$$

В выражении (8.22), которое необходимо будет в дальнейшем продифференцировать, сомножители $[C_B]$ и $[C_{HAn}]$ являются константами, и мы не будем их учитывать в дальнейших преобразованиях. Тогда, подставив (8.23) и (8.24) в (8.22) и проведя несложные алгебраические преобразования, получаем выражение N:

$$N = \frac{P_{HAn} P_B}{1 + \frac{K_b [H^+]}{K_W} + P_B + \frac{K_a}{[H^+]} + \frac{K_a K_b}{K_W} + \frac{K_a P_B}{[H^+]} + P_{HAn} + \frac{K_b P_{HAn} [H^+]}{K_W} + P_{HAn} P_{HAn}}. \quad (8.25)$$

Продифференцировав знаменатель последнего выражения по $[H^+]$ и приравняв полученное выражение к нулю, получаем уравнение:

$$\frac{K_b}{K_W} - \frac{K_a}{[H^+]^2} - \frac{K_a P_B}{[H^+]^2} + \frac{K_b P_{HAn}}{K_W} = 0. \quad (8.26)$$

Из последнего выражения можно легко найти точное аналитическое выражение для расчета концентрации катионов водорода, обеспечивающее максимальную степень экстракции ионного ассоциата, образованного слабой кислотой HAn и слабым основанием В:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_a(1 + P_B)K_W}{K_b(1 + P_{\text{HAn}})}}. \quad (8.27)$$

Выражение (8.26) позволяет спрогнозировать оптимальную кислотность водной фазы и применить ее на практике.

ГЛАВА 9

Использование программы Mathematica 5.0 для расчета и оптимизации экстракционных равновесий

Программа Mathematica 5.0 относится к так называемым *системам компьютерной математики* (СКМ). Она интегрирует современный интерфейс пользователя и позволяет проводить как символьные преобразования, так и сложные численные расчеты, обладает мощными средствами графики. Эта программа решает в аналитическом и численном виде системы сложных алгебраических и дифференциальных уравнений, производит всевозможные символьные преобразования математических выражений, дает образные понятия из области графики и геометрии.

В экстракции для оптимизации условий экстракционного разделения веществ необходимо проводить достаточно сложные вычисления, часто в итерационном режиме, и в этом плане СКМ Mathematica 5.0 является незаменимой при решении такого рода задач. Ниже приведены некоторые примеры её практического применения в экстракции.

ПРИМЕР 1

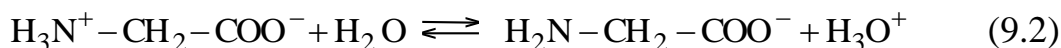
Рассчитать численные значения мольных долей различных форм лейцина при заданном значении рН водной фазы ($pK_a = 9,74$; $pK_b = 11,67$)

Теория. Аминокислоты (АК) в водных растворах присутствуют в виде цвиттер-ионов (AK^\pm)



которые обладают как кислотными, так и основными свойствами и характеризуются соответствующими константами кислотной (K_a) и основной (K_b) ионизации.

Равновесие кислотной ионизации AK^\pm имеет вид



и характеризуется константой кислотной ионизации

$$K_a = \frac{[AK^-][H_3O^+]}{[AK^\pm]}. \quad (9.3)$$

Равновесие ионизации AK^\pm по основному типу имеет вид



и описывается константой основной ионизации

$$K_b = \frac{[AK^+][OH^-]}{[AK^\pm]}. \quad (9.5)$$

Уравнение материального баланса по аминокислоте может быть представлено в виде

$$C_{0,AK} = [AK^\pm] + [AK^+] + [AK^-]. \quad (9.6)$$

Используя (9.3), (9.5) и (9.6), можно найти аналитические выражения для мольных долей всех трех форм аминокислоты:

$$\alpha_{AK^-} = \frac{1}{1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a} + \frac{K_b[H_3O^+]^2}{K_a K_w}}, \quad (9.7)$$

$$\alpha_{AK^\pm} = \frac{1}{\frac{K_a}{[H_3O^+]} + 1 + \frac{K_b[H_3O^+]}{K_w}}, \quad (9.8)$$

$$\alpha_{AK^+} = \frac{1}{\frac{K_a K_w}{K_b[H_3O^+]^2} + \frac{K_w}{K_b[H_3O^+]} + 1}. \quad (9.9)$$

Программа 1

```
Clear[h,pH,alfa1,alfa2,alfa3];
Ka=10^-9.74;
Kb=10^-11.67;
Kw=10^-14;
pH=1;
h=10^-pH;
alfa1=1/(1+h/Ka+Kb*h^2/Kw/Ka)
alfa2=1/(Ka/h+1+Kb*h/Kw)
alfa3=1/(Ka*Kw/Kb/h^2+Kw/h/Kb+1)
```

Вывод результатов

После выполнения программы появляется результат вычислений в виде:

```
8.13106×10-11
0.0446835
0.955316
```

Комментарии

1. Строка 1: происходит обнуление переменных.

2. Строки 2–4: задаются численные значения констант.
3. Строка 5: задается конкретное численное значение рН, для которого необходимо рассчитать численные значения мольных долей лейцина.
4. Строка 6: по заданному значению рН рассчитывается концентрация катионов гидроксония.
5. Строки 7–9: рассчитываются значения мольных долей анионной (alfa1), цвиттер-ионной (alfa2) и катионной (alfa3) форм лейцина.
6. Точка с запятой в конце строки предотвращает вывод результата вычисления этой строки на экран монитора.
7. Вычисления запускают комбинацией клавиш: Shift+Enter.
8. По умолчанию ответ выводится с шестью значащими цифрами.

П Р И М Е Р 2

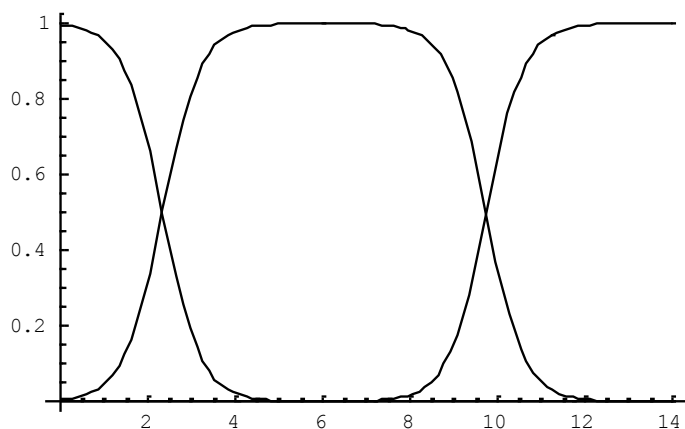
Построить графические зависимости α_i – рН в заданном диапазоне рН для всех форм глицина

Программа 2

```
Clear[h, pH, alfa1, alfa2, alfa3];
Ka=10^-9.74;
Kb=10^-11.67;
Kw=10^-14;
h=10^-pH;
alfa1=1/(1+h/Ka+Kb*h^2/Kw/Ka);
alfa2=1/(Ka/h+1+Kb*h/Kw);
alfa3=1/(Ka*Kw/Kb/h^2+Kw/h/Kb+1);
Plot[{alfa1, alfa2, alfa3}, {pH, 0, 14}]
```

Вывод результатов

После выполнения программы появляется график зависимости мольных долей анионной, катионной и цвиттер-ионной форм глицина от рН:



Комментарии

1. Программа 2 аналогична программе 1 за исключением последней строки. Для вывода графиков используется машинная функция Plot. В первых фигур-

ных скобках задается список функций, которые надо прорисовать, а во вторых фигурных скобках – наименование переменной по оси Ox , а также минимальное и максимальное ее значение.

2. Координаты любой точки на графике можно определить, нажав $Ctrl$ и щелкнув левой клавишей мышки на интересующей точке графика. Координаты этой точки появляются в нижнем левом углу окна.

3. Используя различные опции функции $Plot$, можно прорисовать кривые различными цветами, сместить начало координат в любую точку, подписать оси и еще многое другое. Для использования опций необходимо обратиться к пункту меню $Help$.

ПРИМЕР 3

Рассчитать оптимальную концентрацию Cl^- -ионов, обеспечивающую максимальное значение коэффициента распределения нейтрального комплекса $InCl_3$ ($lgK_1 = 1,0$; $lgK_{1,2} = 1,5$; $lgK_{1,2,3} = 1,55$; $lgK_{1,2,3,4} = 1,35$)

Теория. Константа распределения нейтрального комплекса $InCl_3$ и коэффициент распределения In (III) связаны соотношением:

$$D_{In} = P_{InCl_3} \alpha_{InCl_3}. \quad (9.10)$$

Мольная доля нейтрального комплекса $InCl_3$, выраженная через полные константы устойчивости, определяется выражением:

$$\alpha_{InCl_3} = \frac{K_{1,2,3}[Cl^-]^3}{1 + K_1[Cl^-] + K_{1,2}[Cl^-]^2 + K_{1,2,3}[Cl^-]^3 + K_{1,2,3,4}[Cl^-]^4}, \quad (9.11)$$

где полные константы устойчивости являются произведением ступенчатых констант устойчивости: $K_{1,2} = K_1K_2$ и т. д.

Для нахождения оптимальной концентрации хлорид-ионов необходимо продифференцировать (9.11) по концентрации хлорид-ионов, приравнять полученное выражение к нулю и решить его относительно $[Cl^-]$.

В целях упрощения дальнейшего дифференцирования приводим выражение (9.11) к виду:

$$\alpha_{InCl_3} = \frac{1}{\frac{1}{K_{1,2,3}[Cl^-]^3} + \frac{1}{K_{2,3}[Cl^-]^2} + \frac{1}{K_3[Cl^-]} + 1 + K_4[Cl^-]}. \quad (9.12)$$

При такой форме представления α_{InCl_3} проще продифференцировать обратную ей величину $1/\alpha_{\text{InCl}_3}$ и приравнять ее к нулю:

$$\alpha_{\text{InCl}_3} \frac{d(1/\alpha_{\text{InCl}_3})}{d[\text{Cl}^-]} = -\frac{3}{K_{1,2,3}[\text{Cl}^-]^4} - \frac{2}{K_{2,3}[\text{Cl}^-]^3} - \frac{1}{K_3[\text{Cl}^-]^2} + K_4 = 0. \quad (9.13)$$

Это уравнение 4-й степени, которое можно решить при помощи СКМ.

Программа 3а

```

к1=10^1;
к2=10^(1.5-1);
к3=10^(1.55-1.5);
к4=10^(1.35-1.55);
NSolve[-3/к1/к2/к3/с1^4-2/к2/к3/с1^3-1/к3/с1^2+к4==0,с1]

```

Вывод результатов

После выполнения программы появляется результат вычислений в виде:

```

{с1→1.44704}, {с1→-0.607734+0.174846i},
{с1→-0.607734-0.174846i}, {с1→-0.231568}

```

Комментарии

1. В программе 3а используется функция численного решения уравнения NSolve. Особенностью синтаксиса этой функции является двойное написание знака == в уравнении.

2. При выводе результатов индицируются все корни уравнения, в том числе отрицательные и мнимые. Поэтому необходимо выбрать только положительное решение: 1,44704, т. е., при концентрации хлорид-ионов 1,45 моль/л доля нейтрального комплекса InCl_3 будет максимальна.

В ряде случаев при решении такого рода задач выражения, которые необходимо продифференцировать, настолько сложны, что сделать это вручную затруднительно. СКМ Mathematica 5.0 легко справляется с дифференцированием практически сколь угодно сложных функций.

Продифференцируем знаменатель выражения (9.12), используя функцию дифференцирования D.

Программа 3в

```

Clear [к1,к2,к3,к4]
f=к1*к2*к3/(с1)^3+к2*к3/(с1)^2+к3/с1+1+с1/к4;
D[f,с1]

```

Вывод результатов

После выполнения программы появляется результат дифференцирования в виде:

$$-\frac{1}{C1^2 K3} - \frac{2}{C1^3 K2 K3} - \frac{3}{C1^4 K1 K2 K3} + K4$$

Комментарии

1. Как видно из результатов машинного дифференцирования, последнее выражение полностью идентично уравнению (9.13), полученному вручную.
2. Знаменатель (9.12) в программе обозначен через f .

СКМ Mathematica 5.0 позволяет совместить и дифференцирование, и решение получающегося нелинейного уравнения. Это значительно упрощает решение такого рода задач по оптимизации концентрации лиганда при экстракции металлокомплексов.

Программа 3с

```
Clear[K1, K2, K3, K4, alfa, C1];
K1=10^1;
K2=10^(1.5-1);
K3=10^(1.55-1.5);
K4=10^(1.35-1.55);
al-
fa=K1*K2*K3*C1^3/(1+K1*C1+K1*K2*C1^2+K1*K2*K3*C1^3+K1*K2*K3*K4*C1^4);
NSolve[D[alfa, C1]==0, C1];
Cases[%, {(_->_?Positive)...}];
NumberForm[%, 3]
```

Вывод результатов

После выполнения программы появляется результат вычислений в виде:
C1→1.45

Комментарии

1. В программе 3с совмещены операции дифференцирования и решения уравнения 4-й степени.
2. Для вывода только положительных корней использована функция Cases.
3. Для ограничения количества значащих цифр в ответе использована функция NumberForm.
4. Символ % означает обращение к результату вычислений, полученных в предыдущей строке программы.

П Р И М Е Р 4

Рассчитать оптимальные условия разделения фенола и бензойной кислоты в экстракционной системе октанол – вода

$$(P_{\text{фен}} = 7,1; P_{\text{бенз}} = 6,3; K_{a(\text{фен})} = 10^{-10}; K_{a(\text{бенз})} = 6,3 \cdot 10^{-5})$$

Теория

В главе 4 рассмотрены расчетный и графический методы нахождения оптимальных условий разделения этих двух кислот при заданном соотношении объемов фаз $r = 0,1$. Представленные на рис. 4.2 билогарифмические зависимости $\lg D - \text{pH}$ позволяют определить оптимальную область pH . При этом в качестве критерия разделения были использованы граничные значения коэффициентов распределения: для фенола, экстрагирующегося в органическую фазу, $D_{\text{фен}} \geq 1,9$; для бензойной кислоты $D_{\text{бенз}} \leq 0,0053$.

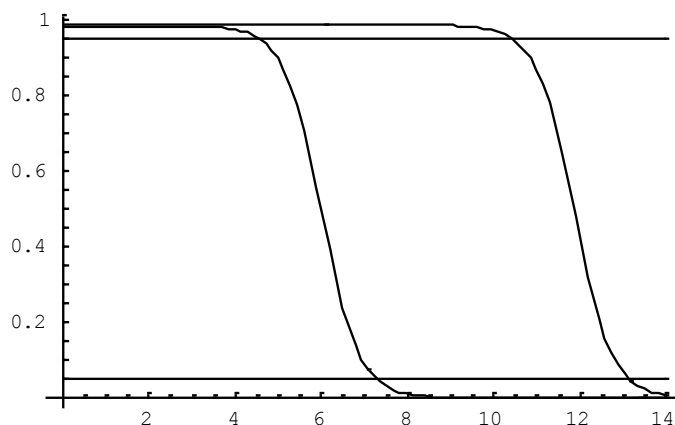
Однако, используя возможности СКМ Mathematica 5.0, можно построить более информативные билогарифмические зависимости $R - \text{pH}$ и по критериям $R_{\text{макс}} = 0,95$ и $R_{\text{мин}} = 0,05$ оценить оптимальную область pH . Ниже приведена программа такой оптимизации.

Программа 4а

```
Clear[h,pH]
kFen=10^-10;
pFen=7.1;
kBenz=6.3 10^-5;
pBenz=6.3;
h=10^-pH;
r=0.1;
alfaFen=1/(1+kFen/h);
DFen=pFen*alfaFen;
RFen=DFen/(DFen+r);
alfaBenz=1/(1+kBenz/h);
DBenz=pBenz*alfaBenz;
RBenz=DBenz/(DBenz+r);
Rmax=0.95;
Rmin=0.05;
grafFen=Plot[RFen,{pH,0,14}];
grafBenz=Plot[RBenz,{pH,0,14}];
grafRmax=Plot[Rmax,{pH,0,14}];
grafRmin=Plot[Rmin,{pH,0,14}];
Show[grafFen,grafBenz,grafRmax,grafRmin]
NSolve[RFen==Rmax,pH]
NSolve[RBenz==Rmin,pH]
```

Вывод результатов

Появляется график и координаты точек пересечения.



pH → 10.4372

pH → 7.27839

Комментарии

1. Каждой зависимости присвоено свое имя (например, для фенола grafFen), что позволяет в дальнейшем, используя функцию Show, вывести на одних осях несколько различных зависимостей.

2. Две последние строки в программе нужны для точного определения координат точек пересечения интересующих нас зависимостей. В нашем случае фенол будет иметь степень экстракции $R \geq 95\%$ при $\text{pH} \leq 10,4$. Бензойная же кислота будет находиться в водной фазе по критерию $R \leq 0,05$ при $\text{pH} \geq 7,3$. Это означает, что оптимальная область разделения фенола и бензойной кислоты при соотношении объемов фаз 1:1 будет находиться в пределах от 7,3 до 10,4. Эти цифры весьма близки к рассчитанным по рис. 4.2, однако не подвержены ошибкам при определении точек пересечения.

3. Программа удобна тем, что мы можем изменять соотношение объемов фаз и сразу же оценивать протяженность оптимальной области pH. Расчет по программе занимает менее одной секунды.

Более сложной является оптимизация условий разделения двух веществ одновременно по двум факторам: по pH и по r . Такую двухфакторную оптимизацию можно провести, используя возможности СКМ Mathematica 5.0. Для этого необходимо построить билогарифмические зависимости $\lg r - \text{pH}$ для обоих веществ, взяв в качестве граничного критерия значение $R = 0,95$ для вещества, экстрагирующегося в органическую фазу, и $R = 0,05$ для вещества, остающегося в водной фазе, т. е., на осях $\lg r - \text{pH}$ необходимо построить две изолинии для этих граничных значений степеней экстракции. Тогда для фенола, как вещества экстрагирующегося в органическую фазу, оптимальной будет область *под_изолинией* $R = 0,95$. Для бензойной кислоты, наоборот, оптимальной будет область *над_изолинией* $R = 0,05$. Совместная область перекрывания, ограниченная по оси $\lg r$ от -1 до $+1$ и будет искомым оптимальной областью разделения двух веществ.

Рассмотрим построение изолиний и нахождение области перекрывания более конкретно на примере фенола и бензойной кислоты.

Программа 4в

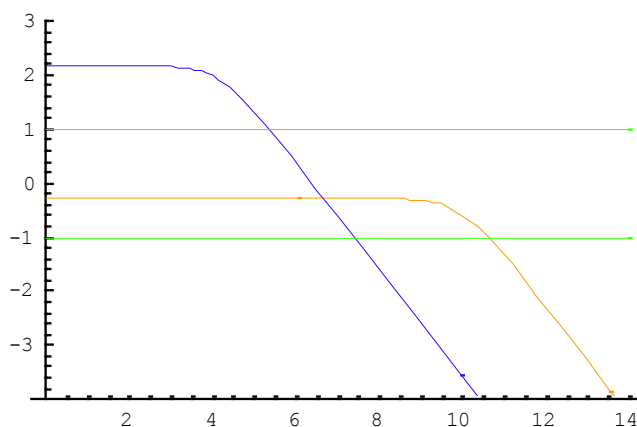
```

KFen=10^-10;
PFen=10;
KBenz=6 10^-5;
PBenz=8;
RFen=0.95;
RBenz=0.05;
h=10^-pH;
alfaFen=1/(1+KFen/h);
logRFen=Log[10,PFen alfaFen (1/RFen-1)];
alfaBenz=1/(1+KBenz/h);
logRBenz=Log[10,PBenz alfaBenz (1/RBenz-1)];
logRmax=1;
logRmin=-1;
Plot[logRFen,{pH,0,14},PlotRange→{-4,3},AxesOrigin→{0,-4}];
Plot[logRBenz,{pH,0,14},PlotRange→{-4,3},AxesOrigin→{0,-4}];
Plot[{logRFen,logRBenz,logRmax,logRmin},{pH,0,14},PlotRange→
{-4,3},AxesOrigin→{0,4},PlotStyle→{Hue[0.1],Hue[0.7],
Hue[0.3],Hue[0.3]}]

```

Вывод результатов

Появляется график следующего вида:



Комментарии

1. В целях лучшей различимости каждая линия на графике должна быть прорисована своим цветом. Для этого в программе используется опция Hue. Градации цветов задаются десятными в диапазоне от 0 до 1.

2. Чтобы не было наложения оси OX на рабочую область, необходимо сменить начало координат в другую точку. Как видно из программы, опция $\text{AxesOrigin} \rightarrow \{0, -4\}$ смещает начало координат в точку $[0, -4]$.

3. Опция $\text{AxesOrigin} \rightarrow \{-4, 3\}$ ограничивает протяженность оси OY .

4. В целях дальнейшего анализа графика обозначим линии цифрами:

- 1 – изолиния $R = 0,05$ для бензойной кислоты;
- 2 – ограничение $r = 10$;
- 3 – изолиния $R = 0,95$ для фенола;
- 4 – ограничение $r = 0,1$.

5. Рабочая область для бензойной кислоты будет располагаться выше линии 1, так как чем больше соотношение объемов фаз, тем меньше будет R .

6. Для фенола рабочая область будет располагаться под изолинией 3, так как с уменьшением r степень экстракции увеличивается.

7. Линии 2 и 4 ограничивают рабочие области по r от 0,1 до 10.

8. Область, определяющая оптимальные r и рН при разделении фенола и бензойной кислоты, выделена штриховкой. Каждому значению рН из этой области соответствует определенный диапазон r . И наоборот, каждому значению r из этой области соответствует определенный диапазон рН. Это позволяет целенаправленно варьировать r и рН при проведении экстракционных разделений двух веществ.

П Р И М Е Р 5

Экстракционное разделения ртути (II) и кадмия

Константы распределения нейтральных йодидных комплексов Cd (II) и Hg (II) в экстракционной системе «диэтиловый эфир – водный раствор KI» равны 500 и 100 единицы соответственно. Рассчитать оптимальные условия разделения кадмия и ртути в этой экстракционной системе.

Программа 5а

```
Clear[iod,alfaHgI2,alfaCdI2,pI];
k1Hg=10^12.87;
k12Hg=10^23.82;
k123Hg=10^27.6;
k1234Hg=10^29.83;
k1Cd=10^2.17;
k12Cd=10^3.67;
k123Cd=10^4.34;
k1234Cd=10^5.35;
k12345Cd=10^5.15;
pHgI2=500;
pCdI2=100;
r=1;
iod=10^-pI;
afaHgI2=iod^2*k12Hg/(1+iod*k1Hg+iod^2*k12Hg+iod^3*k123Hg+iod^4*k1234Hg);
rHg=pHgI2/(pHgI2+r/alfaHgI2);
grafHg=Plot[rHg,{pI,0,15},PlotStyle->{Hue[0.1]},AxesOrigin->{0,0.05}];
afaCdI2=iod^2*k12Cd/(1+iod*k1Cd+iod^2*k12Cd+iod^3*k123Cd+iod^4*k1234Cd+iod^5*k12345Cd);
rCd=pCdI2/(pCdI2+r/alfaCdI2);
```

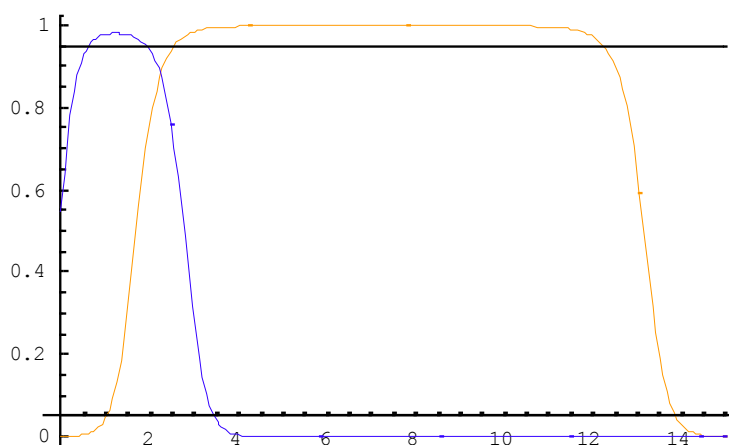
```

grafCd=Plot[rCd, {pI, 0, 15}, PlotStyle->{Hue[0.7]}, AxesOrigin->
{0, 0.05}];
grafRmax=Plot[0.95, {pI, 0, 15}];
grafRmin=Plot[0.05, {pI, 0, 15}];
Show[grafHg, grafCd, grafRmax, grafRmin]

```

Вывод результатов

Зависимость степени экстракции нейтральных йодидных комплексов ртути и кадмия от логарифма равновесной концентрации йодид-ионов представлена графиком:



Комментарии

1. Линия 1 – ртуть(II). Плато от 4 до 12 единицы pH.
2. Линия 2 – кадмий. Небольшое плато в кислой области при pH 1–2.
3. Исходя из полученного графика можно выделить 2 оптимальные области разделения ртути и кадмия:

Область № 1:

CdI_2 – в органической фазе. Область pI : от 0,6 до 2,0.

HgI_2 – в воде. Область pI : $\leq 1,0$ и $\geq 13,8$.

Оптимальная область № 1: pI от 0,6 до 1,0.

Область № 2:

HgI_2 – в органической фазе. Область pI : от 2,5 до 12,2.

CdI_2 – в воде. Область pI : $\geq 3,5$.

Оптимальная область № 2: pI от 3,5 до 12,2.

В вышеприведенных расчетах предполагалось, что экстракцию йодидных комплексов проводят из кислых сред и образованием гидроксокомплексов можно пренебречь. Это допущение позволило четко установить оптимальные области по pI .

Теперь, задав оптимальные значения pI , мы можем провести оптимизацию экстракции и по pH. Для ртути возьмем $pI =$

10^{-7} моль/л, а для кадмия - $pI = 1,3$ и построим зависимости R - pH для обоих металлов.

Программа 5в

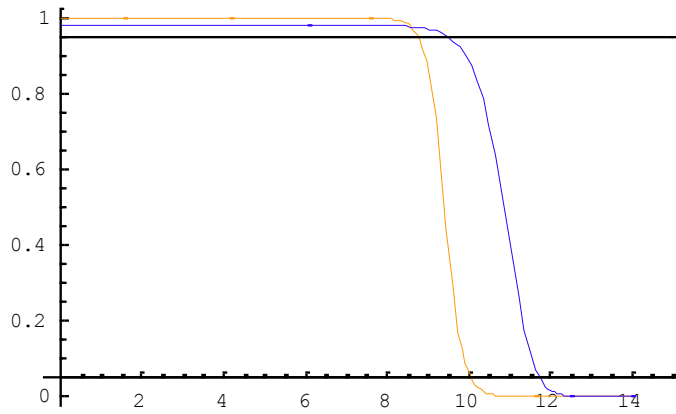
```

Clear[iod,alfaHgI2,alfaCdI2,pI,h,pH,oh];
k1Hg=10^12.87;
k12Hg=10^23.82;
k123Hg=10^27.6;
k1234Hg=10^29.83;
k1HgOH=10^10.3;
k12HgOH=10^21.7;
k123HgOH=10^21.2;
iodHg=10^-7;
k1Cd=10^2.17;
k12Cd=10^3.67;
k123Cd=10^4.34;
k1234Cd=10^5.35;
k12345Cd=10^5.15;
k1CdOH=10^6.08;
k12CdOH=10^8.7;
k123CdOH=10^8.38;
k1234CdOH=10^8.42;
iodCd=10^-1.3;
PHgI2=500;
PCdI2=100;
r=1;
oh=10^-14/10^-pH;
alfaHgI2=iodHg^2*k12Hg/(1+iodHg*k1Hg+
iodHg^2*k12Hg+iodHg^3*k123Hg+iodHg^4*k1234Hg+oh*k1HgOH+oh^2*k12HgO
H+oh^3*k123HgOH);
RHg=PHgI2/(PHgI2+r/alfaHgI2);
grafHg=Plot[RHg,{pH,0,14}];
afaCdI2=iodCd^2*k12Cd/(1+iodCd*k1Cd+iodCd^2*k12Cd+iodCd^3*k123Cd+i
odCd^4*k1234Cd+iodCd^5*k12345Cd+oh*k1CdOH+oh^2*k12CdOH+oh^3*k123Cd
OH+oh^4*k1234CdOH);
RCd=PCdI2/(PCdI2+r/alfaCdI2);
grafCd=Plot[RCd,{pH,0,14}];
grafRmax=Plot[0.95,{pH,0,15}];
grafRmin=Plot[0.05,{pH,0,15}];
Show[grafHg,grafCd,grafRmax,grafRmin]

```

Вывод результатов

В результате вычислений появляется графическая зависимость:



Комментарии

1. Линия 1 – зависимость для CdI₂, линия 2 – зависимость для HgI₂.

2. Как видно из графика оптимальная область находится при $\text{pH} \leq 8$, где обе зависимости выходят на плато и образованием гидроксокомплексов разделяемых металлов можно пренебречь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Даймонд Р., Так Д. Экстракция неорганических соединений. М: Атомиздат, 1962.
2. Трэйбал Р. Жидкостная экстракция. М.: Химия, 1966.
3. Золотов Ю.А. Экстракция внутрикомплексных соединений. М. :Наука, 1968.
4. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Экстракционное концентрирование. М.: Химия, 1971.
5. Коренман И.М. Экстракция органических веществ. – Горький: Из-во ГГУ, 1973.-160 с.
6. Коренман И.М. Константы распределения органических веществ между двумя жидкими фазами: Учеб. пособие.- Горький: Из-во ГГУ, 1975.- 387 с.
7. Шмидт В.С. Экстракция аминами. -М.: Атомиздат,1980.- 262 с.
8. Основы жидкостной экстракции. / Под ред. Т.Я.Ягодина.- М.:Наука, 1981.- 400 с.
9. Гиндин Л.М. Экстракционные процессы и их применение.- М.:Наука,1984.
- 10.Коренман Я.И. Коэффициенты распределения органических соединений. Справочник. - Воронеж: Из-во Воронежского ун-та, 1992.- 336 с.
- 11.Гулевич А.Л. Анионообменная экстракция органических анионов. - Минск: ИООО «Красико-принт», 2002.- 118 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	4
Глава 1. Экстракция молекулярных форм неэлектролитов, или физическое распределение	11
Глава 2. Экстракция слабых кислот, оснований и амфотерных электролитов	20
2.1. Экстракция слабых кислот НА	20
2.2. Экстракция слабых оснований В	28
2.3. Экстракция амфотерных электролитов	32
Глава 3. Принцип аддитивности энергии Гиббса экстракционного процесса	36
Глава 4. Применение экстракции молекулярных форм веществ	48
4.1. Выделение органических веществ из смесей	48
4.2. Концентрирование органических веществ	50
4.3. Разделение органических веществ	51
Глава 5. Экстракция галогенидных комплексов металлов	63
5.1. Процессы комплексообразования в водной фазе	67
5.2. Устойчивость и экстракция галогенидных комплексов	70
5.3. Влияние природы растворителя	72
5.4. Экстракционное разделение галогенидных комплексов металлов ..	75
Глава 6. Экстракция нейтральных внутрикомплексных соединений ...	80
Глава 7. Анионообменная экстракция	86
7.1. Экспериментальные методы исследования анионообменной экстракции	88
7.2. Методы изучения сольватационных равновесий	91
7.3. Анионообменная экстракция неорганических анионов	94
7.4. Анионообменная экстракция металлокомплексных анионов	97
7.5. Анионообменная экстракция органических анионов	100
7.5.1. Анионообменная экстракция C_1-C_{18} карбоксилатов	100
7.5.2. Анионообменная экстракция замещенных бензоатов	102
7.5.3. Анионообменная экстракция замещенных феноксиацетатов	104
7.5.4. Анионообменная экстракция аминокислот	107
7.5.5. Анионообменная экстракция алкилсульфатов, арилсульфонатов и алкиламинотолуолсульфонатов	112
7.6. Влияние природы катиона ЧАС на анионообменную экстракцию	114
7.7. Влияние природы органического растворителя ЧАС на анионообменную экстракцию	121
7.8. Влияние сольватирующих добавок на анионообменную экстракцию органических анионов	126
7.9. Реакции гомосопряжения в анионообменных экстракционных системах	139
Глава 8. Экстракция ионных ассоциатов	146
Глава 9. Использование СКМ Mathematica 5.0 для расчета и оптимизации экстракционных равновесий	153
Список литературы	153