

описываются уравнением Айгена – Денисона – Рамзи – Фуосса [8] и для фаз с малой диэлектрической проницаемостью (пластифицированная полимерная мембрана) при 20 °С определяются главным образом величиной последнего слагаемого:

$$\lg k_{as} = -2,6 + 3 \lg a + 243 \lg \frac{|z_i \cdot z_R|}{a \cdot D},$$

где  $D$  – диэлектрическая проницаемость растворителя,  $a$  – параметр ближайшего подхода,  $z_i, z_R$  – заряды катиона и аниона соответственно. Поскольку заряды катионов ЧАС и используемых анионов равны по модулю 1,  $K_{BF_4, Cl}^{Pot}$  – функция от величины, обратной параметру ближайшего подхода. Параметр  $a$  является аддитивной функцией эффективных радиусов ассоциирующих ионов. Эффективный радиус тетрафтороборат-аниона составляет 0,228 нм, хлорид-аниона – 0,181 нм [9], энтальпии их гидратации –274 и –381 кДж/моль соответственно [10]. Анион  $BF_4^-$  более крупный по сравнению с хлорид-анионом, и константа ионной ассоциации для него в меньшей степени зависит от стерической доступности обменного центра ЧАС. Увеличение стерической доступности обменного центра ЧАС приводит к более сильному росту констант ионной ассоциации с анионами малого радиуса, что влечет за собой повышение  $K_{BF_4, Cl}^{Pot}$  и отрицательно сказывается на селективности. Наоборот, чем длиннее алкильные радикалы и, следовательно, чем более стерически затруднен обменный центр, тем ниже должны быть значения  $K_{BF_4, Cl}^{Pot}$ . Однако на практике для ЧАС с длиной алкильных радикалов больше 4 атомов углерода коэффициенты селективности увеличиваются незначительно. Это объясняется тем, что эффективный «электростатический» радиус катионов ЧАС с алкильными заместителями длиннее бутила намного меньше геометрического и практически не зависит от числа атомов углерода в этих заместителях, поскольку анион может проникать между алкильными цепями [6]. Тем не менее для создания электродов, обладающих повышенной селективностью к тетрафтороборат-аниону, наиболее целесообразно использовать ЧАС с заместителями, имеющими большое число атомов углерода.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Зефи́ров Н. С. Химическая энциклопедия: в 5 т. М., 1998. Т. 5.
2. Коры́та И. Ионоселективные электроды. М., 1989.
3. Никольский Б. П. Ионоселективные электроды. СПб., 1980.
4. Кейл Б. Лабораторная техника органической химии. М., 1966.
5. Камман К. Работа с ионоселективными электродами. М., 1980.
6. Егоров В. В. // ЖАХ. 2010. Т. 65. № 11. С. 1207.
7. Schaller U., Bakker E., Spichiger U. E., Pretsch E. // Analytical Chemistry. 1994. Vol. 66. P. 391.
8. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М., 1979.
9. Никольский Б. П. Справочник химика. М., 1966.
10. Derek W. Smith // J. of Chem. Educ. 1977. Vol. 54. № 9. P. 541.

Поступила в редакцию 24.09.12.

*Людмила Игоревна Бахир* – аспирант кафедры аналитической химии. Научный руководитель – Е. М. Рахманько.

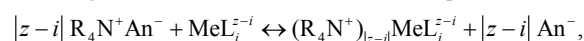
*Евгений Михайлович Рахманько* – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии.

УДК 542.61

А. Л. ГУЛЕВИЧ, Е. Е. ТРОФИМЕНКО

#### РАСЧЕТ РАВНОВЕСИЙ В АНИОНООБМЕННЫХ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ С УЧАСТИЕМ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ АНИОНОВ

In the process of the extraction of anionic metal complexes  $MeL_i^{z-i}$  by a solutions of the higher quaternary ammonium salts  $R_4N^+An^-$  at the interfaces in parallel two anion-exchange reactions are flow – main and competitive:



that greatly complicates the calculation of the concentration exchange constants  $K_{|z-i|An^-}^{MeL_i^{z-i}}$  and prevent from identify the composition of the extracted metal complex.

We carried out a complete calculation of the extraction system:  $Cd^{2+}+SCN^-/R_4N^+Pic^-$  by SCM Mathematica, based on a consideration of all possible equilibria, as well as on experimental data of the equilibrium concentrations of  $Pic^-$ -anions in the aqueous phase and on the known constants of the exchange  $K_{An^-}^{L^-}$  and stability constants of metal complexes  $\beta_i$ .

It is found that in the range of cadmium concentration  $5 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-3}$  M value of the concentration exchange constants  $K_{2\text{Pc}^-}^{\text{Cd}(\text{SCN})_3^-}$ , calculated by the system of equations, constant within experimental error, the average exchange constant concentration equal to  $2,12 \pm 0,05$ .

The values of the concentration exchange constants, assuming extraction of singly charged  $\text{Cd}(\text{SCN})_3^-$ -anions are fickle and change 3 times at 10-fold variation in the concentration of cadmium. This indirectly suggests that cadmium is extracted from thiocyanate media in the form of double-charged anions, as in the case of extraction of halide complexes.

*Ключевые слова:* анионообменная экстракция, металлокомплексные анионы, ионные равновесия, кадмий, высшая четвертичная аммониевая соль, тиоцианат-анионы.

*Key words:* anion-exchange extraction, metal-complex anions, ionic equilibrium, cadmium, higher quaternary ammonium salt, thiocyanate anions.

Экстракционные системы, в которых одна из фаз представляет собой раствор высшей четвертичной аммониевой соли (ЧАС) в органическом растворителе, а вторая – водный раствор соли металла на фоне лиганда, являются сложными с точки зрения описания экстракционных равновесий. В водном растворе, содержащем катионы металла  $\text{Me}^{z+}$  и однозарядные анионы лиганда  $\text{L}^-$ , образуется смесь металлокомплексов: от  $\text{MeL}^{z-1}$  до  $\text{MeL}_p^{z-p}$  ( $p$  – максимальное координационное число металла). Мольная доля каждого комплекса определяется равновесной концентрацией лиганда в водной фазе и численными значениями констант устойчивости [1].

В зависимости от заряда катиона металла и его максимального координационного числа в водном растворе возможно образование нескольких анионных комплексов различной зарядности. Анализ данных литературы показывает, что в зависимости от природы металла и природы лиганда могут экстрагироваться либо однозарядные анионные комплексы [2], либо двухзарядные [3]. Случаев совместной экстракции металлокомплексов различной зарядности не выявлено.

В связи с этим первой задачей при исследовании экстракции металлов из комплексообразующих сред является установление состава экстрагируемого металлокомплекса, второй задачей – расчет соответствующих концентрационных или условных констант анионообменной экстракции.

Рассмотрим экстракцию анионных металлокомплексов  $\text{MeL}_i^{z-i}$ , образованных катионами металла  $\text{Me}^{z+}$  и однозарядными анионами лиганда  $\text{L}^-$ , растворами ЧАС.

Основным является равновесие анионообменной экстракции:



которое описывается концентрационной константой обмена:

$$K_{|z-i|\text{An}^-}^{\text{MeL}_i^{z-i}} = \frac{[(\text{R}_4\text{N}^+)_{|z-i|} \text{MeL}_i^{z-i}] \cdot [\text{An}^-]^{|z-i|}}{[\text{R}_4\text{N}^+ \text{An}^-]^{|z-i|} \cdot [\text{MeL}_i^{z-i}]}, \quad (2)$$

где  $\text{R}_4\text{N}^+$  – однозарядный катион ЧАС.

Так как аналитическое определение равновесной концентрации металлокомплекса  $\text{MeL}_i^{z-i}$  чаще всего невозможно, то для описания экстракционного равновесия (1) более удобно использовать условную константу обмена:

$$\tilde{K}_{|z-i|\text{An}^-}^{\text{MeL}_i^{z-i}} = \frac{[(\text{R}_4\text{N}^+)_{|z-i|} \text{MeL}_i^{z-i}] \cdot [\text{An}^-]^{|z-i|}}{[\text{R}_4\text{N}^+ \text{An}^-]^{|z-i|} \cdot [C_{\text{Me}}]}, \quad (3)$$

где  $[C_{\text{Me}}]$  – сумма равновесных концентраций всех Me-форм в водной фазе.

Выражение (3) можно переписать через соответствующие коэффициенты распределения металла Me и аниона  $\text{An}^-$ :

$$\tilde{K}_{|z-i|\text{An}^-}^{\text{MeL}_i^{z-i}} = \frac{D_{\text{Me}}}{(D_{\text{An}^-})^{|z-i|}} \quad (4)$$

или в логарифмической форме:

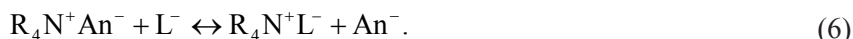
$$\log D_{\text{Me}} = \log \tilde{K}_{|z-i|\text{An}^-}^{\text{MeL}_i^{z-i}} + |z-i| \cdot \log D_{\text{An}^-}. \quad (5)$$

Из последнего выражения по тангенсу угла наклона билогарифмической зависимости можно определить состав экстрагируемого анионного комплекса  $\text{MeL}_i^{z-i}$ .

Такой метод определения состава экстрагируемого комплекса основывается на анализе равновесных фаз на содержание металла Me и аниона  $\text{An}^-$ . Как правило, концентрацию металла в водной, а иногда и в органической фазах определяют методом атомной абсорбции. Анализ фаз на содержание металла значительно упрощается, если металлокомплексы окрашены, как в случае тиоцианатных комплексов  $\text{Co}(\text{II})$  [4].

Равновесные концентрации анионов  $An^-$  в водной и органической фазах удобнее всего определять спектрофотометрическим методом. Поэтому в качестве аниона выбирают анион кислотного красителя: метилового оранжевого, тропеолина, 2,4-динитрофенола, пикриновой кислоты [5]. Выбор красителя зависит от экстракционной способности металлокомплекса. Если исследуемый металлокомплекс экстрагируется незначительно, то в качестве анионов кислотных красителей используются наиболее гидрофильные анионы. В противном случае выбирают пикрат-анион как самый гидрофобный из этого ряда анионов. Если и в случае использования пикрат-аниона равновесие реакции (1) полностью смещено вправо, то применяют обращенную экстракционную схему [6].

Для ряда комплексов при расчете констант обмена необходимо учитывать протекание конкурирующей анионообменной реакции:



В ходе этой обменной реакции лиганд способен вытеснять в водную фазу заметное количество анионов  $An^-$ , и расчеты констант по уравнению (2) становятся некорректными. Это особенно актуально при исследовании экстракции слабоэкстрагирующихся металлокомплексов на фоне больших избытков лиганда. В этом случае необходимо элиминировать анионообменную реакцию (6), либо подобрав более гидрофобный кислотный краситель, либо снизив концентрацию лиганда. Но этот прием не всегда приводит к положительным результатам, так как замена кислотного красителя и варьирование фоновой концентрации лиганда могут снизить экстракцию не только лиганда, но и исследуемых металлокомплексов.

В данной работе для количественного описания анионообменных экстракционных систем с участием металлокомплексных анионов предлагается использовать метод математического моделирования, основанный на учете всех возможных равновесий с дальнейшим решением системы уравнений при помощи СКМ Mathematica. Этот расчетный метод базируется на экспериментальных данных по равновесным концентрациям  $An^-$  в водной фазе и известным константам обмена  $K_{An^-}^{L^-}$  и константам устойчивости металлокомплексов  $\beta_i$ .

Исходная экстракционная система: органическая фаза – раствор  $R_4N^+An^-$ . Исходные концентрации четвертичного аммониевого катиона и аниона известны и равны  $C_{0,R_4N^+}$  и  $C_{0,An^-}$  соответственно. Водная фаза – соль металла с исходной концентрацией  $C_{0,Me}$  и лиганд с исходной концентрацией  $C_{0,L}$ . Известна равновесная концентрация аниона в водной фазе  $[An^-]$ .

Составляем систему уравнений, отражающую закон действующих масс и уравнения материальных балансов по металлу, лиганду, катиону ЧАС и аниону  $An^-$ :

$$K_{|z-i|An^-}^{MeL_i^{z-i}} = \frac{[(R_4N^+)_{|z-i|}MeL_i^{z-i}] \cdot [An^-]^{z-i}}{[R_4N^+An^-]^{z-i} \cdot [MeL_i^{z-i}]}, \quad (7)$$

$$K_{An^-}^{L^-} = \frac{[R_4N^+L^-] \cdot [An^-]}{[R_4N^+An^-] \cdot [L^-]}, \quad (8)$$

$$\beta_1 = \frac{[MeL^{z-1}]}{[Me^{z+}] \cdot [L^-]}, \quad (9)$$

.....

$$\beta_p = \frac{[MeL_p^{z-p}]}{[Me^{z+}] \cdot [L^-]^p}, \quad (10)$$

$$C_{0,Me} = [Me^{z+}] + [MeL^{z-1}] + \dots + [MeL_p^{z-p}] + [(R_4N^+)_{|z-i|}MeL_i^{z-i}], \quad (11)$$

$$C_{0,L} = [L^-] + [MeL^{z-1}] + \dots + p \cdot [MeL_p^{z-p}] + [R_4N^+L^-] + i \cdot [(R_4N^+)_{|z-i|}MeL_i^{z-i}], \quad (12)$$

$$C_{0,R_4N^+} = [R_4N^+An^-] + [R_4N^+L^-] + |z-i| \cdot [(R_4N^+)_{|z-i|}MeL_i^{z-i}], \quad (13)$$

$$C_{0,An^-} = [An^-] + [R_4N^+An^-]. \quad (14)$$

Данный подход применялся для расчета экстракционной системы  $R_4N^+Pic^-/Cd^{2+} + SCN^-$  в предположении экстракции как двухзарядных тиоцианатных комплексов кадмия, так и однозарядных. Были использованы следующие параметры:  $z = 2$ ;  $i = 4$  и  $3$ ;  $p = 4$ ;  $\lg \beta_1 = 1,74$ ;  $\lg \beta_2 = 2,40$ ;  $\lg \beta_3 = 2,30$ ;  $\lg \beta_4 = 2,91$  [7].

Результаты расчета экстракционной системы  $R_4N^+Pic^-(Cd^{2+} + SCN^-)$ 

$C_{0, Cd}$	$[Pic^-]$	$[R_4N^+SCN^-]$	$[SCN^-]$	$K_{2Pic^-}^{Cd(SCN)_2} (7) - (14)$	$K_{Pic^-}^{Cd(SCN)_3} (7) - (14)$	$K_{2Pic^-}^{Cd(SCN)_4} (2)$
$5 \cdot 10^{-4}$	$2,20 \cdot 10^{-4}$	$3,51 \cdot 10^{-5}$	$9,91 \cdot 10^{-2}$	2,11	7,9	2,6
$1 \cdot 10^{-3}$	$2,67 \cdot 10^{-4}$	$2,70 \cdot 10^{-5}$	$9,84 \cdot 10^{-2}$	2,16	5,5	2,4
$2 \cdot 10^{-3}$	$3,15 \cdot 10^{-4}$	$2,11 \cdot 10^{-5}$	$9,71 \cdot 10^{-2}$	2,08	3,9	2,1
$5 \cdot 10^{-3}$	$3,87 \cdot 10^{-4}$	$1,48 \cdot 10^{-5}$	$9,35 \cdot 10^{-2}$	2,13	2,7	1,8

Примечание. Экстрагент – толуольный  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствор пикрата ТНОДА. Исходная концентрация тиоцианат-анионов  $0,1$  М;  $K_{Pic^-}^{SCN^-} = 10^{-4}$ .

Как видно из таблицы, концентрация  $R_4N^+SCN^-$  возрастает при уменьшении концентрации кадмия в водной фазе, и эта зависимость имеет нелинейный характер. Результаты расчетов показывают, что конкурирующая реакция (6) вносит существенный вклад (от 4 до 16 %) в равновесную концентрацию пикрат-анионов в водной фазе. Значения концентрационных констант обмена двухзарядных анионов, рассчитанные по уравнению (2), не являются постоянными, закономерно возрастают при уменьшении концентрации кадмия и не могут быть использованы для установления закономерностей анионообменной экстракции металлокомплексов.

Необходимо отметить, что вклад конкурирующей реакции (6) не может быть учтен методом прямого вычитания пикрат-ионов, вытесняющихся по этой реакции, из общей равновесной концентрации. Для корректного расчета концентрационных констант обмена необходим учет всех возможных равновесий.

Как видно из таблицы, в области концентраций кадмия  $5 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-3}$  М значения концентрационных констант обмена двухзарядных анионов  $Cd(SCN)_4^{2-}$  на пикрат-анионы, рассчитанные через систему уравнений (7) – (14), постоянны в пределах ошибок опыта. Среднее значение концентрационной константы обмена  $K_{2Pic^-}^{Cd(SCN)_4^{2-}}$  равно  $2,12 \pm 0,05$ .

Значения концентрационных констант обмена в предположении экстракции однозарядных  $Cd(SCN)_3^-$ -анионов, как видно из таблицы, непостоянны и изменяются в 3 раза при 10-кратном изменении концентрации кадмия. Это косвенно свидетельствует о том, что кадмий из тиоцианатных сред экстрагируется в виде двухзарядных анионов  $Cd(SCN)_4^{2-}$ , как и в случае экстракции галогенидных комплексов этого металла [8].

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования: пер. с англ. / под ред. И. Н. Марова. М., 1973.
2. Боровский Е. С., Рахманько Е. М., Цыганов А. Р. // Журн. неорг. химии. 1986. Т. 31. № 3. С. 734.
3. Качанович И. В., Тью Ван Биен, Рахманько Е. М. // Там же. 1994. Т. 39. № 2. С. 347.
4. Гулевич А. Л., Трофименко Е. Е. // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2012. № 2. С. 15.
5. Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л., Сорока Ж. С. // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33. № 11. С. 2213.
6. Рахманько Е. М., Гулевич А. Л., Старобинец Г. Л. // Докл. АН БССР. 1980. Т. 24. № 11. С. 1015.
7. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1992. С. 335.
8. Рахманько Е. М., Цвирко Г. А., Гулевич А. Л. // Журн. неорг. химии. 1989. Т. 34. № 1. С. 169.

Поступила в редакцию 30.10.12.

*Александр Львович Гулевич* – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии.

*Елена Евгеньевна Трофименко* – аспирант кафедры аналитической химии. Научный руководитель – А. Л. Гулевич.

УДК 553.554.6:547.796.1

*В. А. НАЗАРОВ, К. А. АНДРОНЧИК, В. В. ЕГОРОВ, С. В. ВОЙТЕХОВИЧ, Ю. В. ГРИГОРЬЕВ*

### СЕЛЕКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ ГЕПТИЛОВОГО ЭФИРА *n*-ТРИФТОРАЦЕТИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ К АНИОНАМ ТЕТРАЗОЛА И ЕГО 5-МОНОЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

The influence of the plasticizer nature on the selectivity of electrodes based on neutral carrier – heptyl 4-trifluoroacetylbenzoate – to tetrazole anions and its 5-monosubstituted derivatives is investigated. It is shown that the selectivity of the electrodes increases towards tetrazole ions against perchlorate conforming to the decrease of plasticizer basicity in the series dibutyl adipate > bis(2-ethylhexyl) sebacate > dibutyl phthalate > 2-nitrophenyl octyl ether which is explained by competitive interaction between plasticizer (donor) and neutral carrier (acceptor). Correlations have been found, namely selectivity of tetrazolate-selective electrodes caused by the introduction of the neutral carrier into the membrane improves with the increase of the electron donor ability of the substituents in the tetrazole ring, and selectivity coefficients of electrodes towards tetrazole anions against perchlorate are proportional to distribution constants of those tetrazolates in *n*-octanol-water system.