

УДК 542.61

В.В. ЕГОРОВ, Е.М. РАХМАНЬКО, Е.В. ПОМЕЛЕНКО

## ВЛИЯНИЕ СТЕРИЧЕСКОЙ ДОСТУПНОСТИ ОБМЕННОГО ЦЕНТРА ВЫСШИХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА АНИОНООБМЕННУЮ ЭКСТРАКЦИЮ ОДНОЗАРЯДНЫХ АНИОНОВ

The anion-exchange constants for the extraction of 14 single-charged anions with lipophilic quaternary ammonium salts with different structure has been determined. Alteration of the anion-exchange constants with the change of exchange center steric accessibility has been shown. The results were explained by the differences of the corresponding ion association constants in toluene phase.

Высшие четвертичные аммониевые соли (ЧАС) широко используются как экстрагенты гидрофобных анионов для их экстракционно-фотометрического и потенциометрического определения. До настоящего времени для этих целей использовали ЧАС с четырьмя или тремя длинноцепочечными заместителями у атома азота [1, 2]. Принято считать, что структура алкиламмониевого катиона не оказывает существенного влияния на величины констант обмена. Однако нами было обнаружено, что введение метильных радикалов в катион ЧАС сильно повышает обменное сродство двухзарядных ионов к органической фазе [3]. В настоящей работе представлены результаты исследования влияния стерической доступности катионов ЧАС на селективность анионообменной экстракции однозарядных анионов.

### Экспериментальная часть

В качестве экстрагентов использовали соли (хлориды или динитрофеноляты) высших ЧАС: тринилоктадециламмония (ТНОДА),  $RN^+(C_{17}H_{35})_3$  – 2,3,4-трис(додецилокси)бензилтриоктиламмония (ТО);  $RN^+(C_{17}H_{33})_2CH_3$  – 2,3,4-трис(додецилокси)бензилдиоктилметиламмония (ДОМ);  $RN^+(C_{17}H_{31})_2$  – 2,3,4-трис(додецилокси)бензилдиметилноктиламмония (ДМО),  $RN^+(CH_3)_3$  – 2,3,4-трис(додецилокси)бензилтриметиламмония (ТМ), где R – суперлипофильный радикал  $C_{43}H_{79}O_3$  (трис-2,3,4-додецилокси)бензил, а также вторичный амин 2,3,4-трис(додецилокси)бензилметиламин (МА).

Константы обмена на выбранный стандартный хлорид-ион определяли в экстракционной системе вода – толуол при  $T = 293 \pm 1$  К и соотношении объемов фаз 1:1 методами прямого обмена и промежуточного аниона, в качестве которого использовали 2,4-динитрофенолят.

При прямом обмене после наступления равновесия органическую фазу анализировали на содержание хлорид-ионов титрованием стандартным раствором азотнокислого серебра в среде изопропилового спирта с потенциометрической индикацией точки эквивалентности. Остальные равновесные концентрации находили из условия материального баланса. В случае метода промежуточного иона использовали динитрофенолятные формы ЧАС, полученные обработкой толуольных растворов хлоридов ЧАС щелочным водным раствором динитрофенолята натрия. Все водные растворы, за исключением раствора гидрокарбоната, подщелачивали до pH ~9 раствором аммиака. Измерения производились

в интервале концентрации ЧАС  $1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-3}$  М. Равновесную концентрацию красителя в водной фазе определяли при длине волны  $\lambda = 410$  нм на спектрофотометре СФ-26 [4], остальные равновесные концентрации – из условия материального баланса.

В соответствии с протекающей анионообменной реакцией



концентрационную константу обмена динитрофенолят-иона или хлорид-иона  $An_1^-$  на исследуемый анион  $An_2^-$  рассчитывали по уравнению:

$$K_{An_1^-}^{An_2^-} = \frac{[R_4N^+An_2^-(org)][An_1^-(aq)]}{[R_4N^+An_1^-(org)][An_2^-(aq)]}$$

При определении констант анионообменной экстракции солью МА первоначально находили константы экстракции соответствующих кислот амином по механизму нейтрализации. Для этого после наступления равновесия органическую фазу отбирали и устанавливали равновесную концентрацию амина титрованием стандартным раствором соляной кислоты в среде изопропилового спирта с потенциометрической индикацией точки эквивалентности. Концентрация амина в рабочем растворе составляла  $1,0 \cdot 10^{-3}$ – $2,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Равновесные концентрации остальных веществ находили из условия материального баланса. Константы экстракции кислот амином по механизму нейтрализации  $K_{AmHAn}$  рассчитывали по уравнению:

$$K_{AmHAn} = \frac{(C_{0, Am} - [Am]_{org})}{[Am]_{org}(C_{0, H} - C_{0, Am} + [Am]_{org})(C_{0, An} - C_{0, Am} + [Am]_{org})Y_H Y_{An}},$$

где  $C_{0, Am}$ ,  $C_{0, H}$ ,  $C_{0, An}$  – исходные концентрации амина, ионов водорода и аниона соответствующей кислоты. Константы анионообменной экстракции определяли как отношение констант экстракции соответствующих кислот.

Все константы обмена определяли при переменных концентрациях обменивающихся ионов в водной фазе, различающихся по крайней мере в 5–10 раз. Величины констант обмена, приведенные в данной работе, являются средними из 5–8 измерений.

### Результаты и их обсуждение

В качестве жидких анионообменников обычно используют ЧАС с четырьмя длинноцепочечными радикалами у атома азота, которые обеспечивают высокую растворимость этих соединений в органической фазе и низкую в воде. Было показано [5], что для таких анионообменников константа обмена зависит прежде всего от стандартных свободных энергий сольватации и гидратации обменивающихся анионов и может быть описана уравнением:

$$\lg K_{Cl}^{An} = \frac{[(\Delta G_h^0)_{An} - (\Delta G_h^0)_{Cl}] - [(\Delta G_s^0)_{An} - (\Delta G_s^0)_{Cl}]}{2,303RT}, \quad (1)$$

где  $\Delta G_h^0$  и  $\Delta G_s^0$  – стандартные свободные энергии гидратации и сольватации обменивающихся анионов соответственно.

Поскольку согласно [6] стандартные свободные энергии сольватации солей приблизительно пропорциональны их стандартным свободным энергиям гидратации (действие принципа линейных соотношений свободных энергий), то уравнение (1) можно записать в виде:

$$\lg K_{Cl}^{An} = \kappa [(\Delta G_h^0)_{An} - (\Delta G_h^0)_{Cl}], \quad (2)$$

где  $\kappa = (1 - k)/2,303RT$ ;  $k$  – коэффициент пропорциональности между энергиями сольватации и гидратации.

В [7] было показано, что коэффициент  $\kappa$ , характеризующий влияние природы растворителя на величину константы обмена, зависит также от природы ионообменника, уменьшаясь в ряду: ЧАС > третичные > вторичные > первичные амины. Для растворов ЧАС в толуоле  $\kappa$  обычно составляет около 0,055, для третичных аминов – ~0,03–0,04, для вторичных – ~0,025 [8]. Однако приведенные в литературе величины  $\kappa$  в ряде случаев сильно различаются [8], что не всегда

позволяет использовать их даже для качественного прогнозирования влияния природы растворителя и ионообменника на величину константы обмена. Это обусловлено прежде всего недостоверностью экспериментально определенных констант обмена, особенно в случае наиболее гидрофильных ионов.

Нами определены константы обмена для нескольких ЧАС и вторичного амина схожей структуры (табл. 1). Из полученных данных видно, что значения констант обмена закономерно изменяются с увеличением числа метильных заместителей у атома азота. На рис. 1 приведены зависимости логарифмов полученных констант обмена  $\lg K_{\text{Cl}}^{\text{An}}$  от разности стандартных свободных энергий гидратации анионов  $(\Delta G_h^0)_{\text{An}} - (\Delta G_h^0)_{\text{Cl}}$  для ионообменников ТНОДА и ТМ. Видно, что при переходе от ТНОДА к ТМ наклон зависимости заметно уменьшается: если для ТНОДА параметр  $\kappa$  равен 0,058, то для ТМ – 0,034. Для остальных анионообменников (ДОМ, ДМО)  $\kappa$  принимает промежуточные значения, для вторичного амина МА  $\kappa=0,024$  (табл. 2), т. е. при переходе от ТНОДА к ТМ происходит сильное нивелирование констант обмена. Таким образом, увеличение числа метильных заместителей у атома азота оказывает тот же эффект, что и использование аминов в качестве ионообменников.

Таблица 1

Значения радиусов анионов и логарифмов констант обмена анионов на хлорид-ион ( $\lg K_{\text{Cl}}^{\text{An}}$ ) в системе вода – толуол для различных анионообменников: ТНОДА, ТО, ДОМ, ДМО, ТМ, МА. Радиусы анионов ( $r_{\text{An}}$ , Å) взяты из [14]

| Анион                               | $r_{\text{An}}$ | $\lg K_{\text{Cl}}^{\text{An}}$ |                  |                  |                  |                  |                 |
|-------------------------------------|-----------------|---------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|
|                                     |                 | ТНОДА                           | ТО               | ДОМ              | ДМО              | ТМ               | МА              |
| $\text{F}^-$                        | 1,33            | $-3,00 \pm 0,04$                | $-2,20 \pm 0,10$ | –                | –                | $-1,80 \pm 0,10$ | –               |
| $\text{HCO}_3^-$                    | 1,69            | $-1,36 \pm 0,04$                | $-1,34 \pm 0,04$ | $-1,30 \pm 0,13$ | $-1,26 \pm 0,05$ | $-1,00 \pm 0,15$ | –               |
| $\text{CH}_3\text{COO}^-$           | 1,62            | $-1,58 \pm 0,01$                | $-1,44 \pm 0,08$ | $-1,12 \pm 0,06$ | $-1,16 \pm 0,11$ | $-1,10 \pm 0,10$ | –               |
| $\text{Cl}^-$                       | 1,81            | 0,00                            | 0,00             | 0,00             | 0,00             | 0,00             | 0,00            |
| $\text{Br}^-$                       | 1,96            | $1,68 \pm 0,08$                 | $1,67 \pm 0,07$  | $1,41 \pm 0,08$  | $0,80 \pm 0,12$  | $0,55 \pm 0,07$  | $0,47 \pm 0,13$ |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$  | –               | $1,84 \pm 0,08$                 | $1,70 \pm 0,10$  | $1,36 \pm 0,07$  | $1,00 \pm 0,03$  | $0,63 \pm 0,07$  | –               |
| $\text{NO}_3^-$                     | 1,79            | $2,34 \pm 0,08$                 | $2,20 \pm 0,06$  | $1,71 \pm 0,07$  | $1,22 \pm 0,06$  | $0,81 \pm 0,06$  | $0,83 \pm 0,11$ |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ | –               | $2,70 \pm 0,11$                 | $2,77 \pm 0,09$  | $2,34 \pm 0,07$  | $1,80 \pm 0,12$  | $1,44 \pm 0,06$  | $1,19 \pm 0,14$ |
| $\text{I}^-$                        | 2,20            | $3,77 \pm 0,07$                 | $3,69 \pm 0,08$  | $3,16 \pm 0,05$  | $2,75 \pm 0,08$  | $2,16 \pm 0,06$  | $1,4 \pm 0,08$  |
| $\text{CCl}_3\text{COO}^-$          | –               | $3,70 \pm 0,08$                 | $3,69 \pm 0,08$  | $3,35 \pm 0,05$  | $2,76 \pm 0,12$  | $2,30 \pm 0,06$  | –               |
| $\text{SCN}^-$                      | 2,13            | $4,48 \pm 0,07$                 | $4,33 \pm 0,08$  | $3,63 \pm 0,06$  | $3,20 \pm 0,10$  | $2,57 \pm 0,07$  | $1,97 \pm 0,09$ |
| $\text{ClO}_4^-$                    | 2,50            | $5,18 \pm 0,09$                 | $5,24 \pm 0,08$  | $4,34 \pm 0,06$  | $3,97 \pm 0,06$  | $3,20 \pm 0,10$  | $1,69 \pm 0,15$ |
| $\text{DNF}^-$                      | –               | $6,04 \pm 0,05$                 | $6,05 \pm 0,04$  | $5,21 \pm 0,03$  | $4,73 \pm 0,02$  | $3,74 \pm 0,05$  | –               |
| $\text{Pic}^-$                      | –               | $8,61 \pm 0,03$                 | $8,68 \pm 0,08$  | $7,71 \pm 0,04$  | $6,80 \pm 0,12$  | $6,10 \pm 0,10$  | $5,72 \pm 0,10$ |

Как видно из табл. 1, направление изменения констант обмена с увеличением числа метильных заместителей зависит от размеров обменивающихся анионов. Для однозарядных анионов константы обмена  $\text{Cl}^-$ , выбранного в качестве «стандартного» иона, на ионы меньшего размера ( $\text{F}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) закономерно возрастают с увеличением числа метильных заместителей в ЧАС, причем максимальный эффект наблюдается для  $\text{F}^-$  и достигает 1,2 порядка. При обмене  $\text{Cl}^-$  на более крупные анионы константы обмена снижаются, и максимальный эффект, наблюдаемый для анионов  $\text{ClO}_4^-$ , 2,4-DNF $^-$ , Pic $^-$ , достигает 2–2,5 порядка.

Наблюдаемые эффекты можно объяснить, если учесть образование в толуоле ионных ассоциатов четвертичного аммониевого катиона с анионом. Тогда экспериментально определяемая константа обмена зависит как от разности свободных энергий гидратации и сольватации, так и от соотношения констант ионной ассоциации и описывается уравнением:

$$\lg K_{\text{Cl}}^{\text{An}} = \frac{[(\Delta G_h^0)_{\text{An}} - (\Delta G_h^0)_{\text{Cl}}] - [(\Delta G_s^0)_{\text{An}} - (\Delta G_s^0)_{\text{Cl}}]}{2,303RT} + \lg \frac{(k_{\text{ass}})_{\text{R}_4\text{NAn}}}{(k_{\text{ass}})_{\text{R}_4\text{NCl}}}, \quad (3)$$

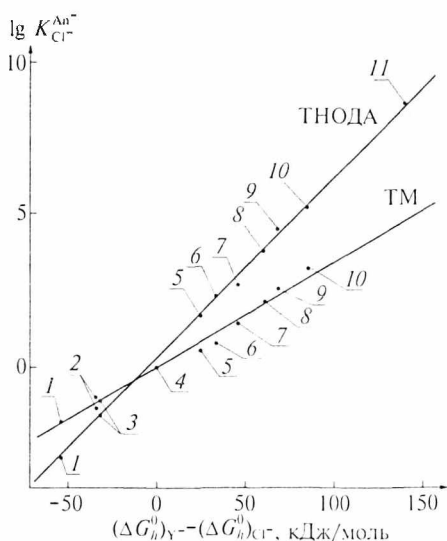


Рис. 1. Зависимость констант обмена  $\lg K_{Cl}^{An-}$  для ТМ и ТНОДА от разности стандартных свободных энергий гидратации обменивающихся анионов: 1 – фторид; 2 – ацетат; 3 – гидрокарбонат; 4 – хлорид; 5 – бромид; 6 – нитрат; 7 – бензолсульфонат; 8 – иодид; 9 – роданид; 10 – перхлорат; 11 – пикрат. Значения  $(\Delta G_h^0)_{An-}$  взяты из [9]

Таблица 2

Значения параметра  $\kappa$  в уравнении (2), определенные для различных анионообменников: ТНОДА, ТО, ДОМ, ДМО, ТМ, МА

| Ионообменник | Параметр $\kappa$ | Коэффициент корреляции | Число анионов |
|--------------|-------------------|------------------------|---------------|
| ТНОДА        | 0,058             | 0,998                  | 11            |
| ТО           | 0,056             | 0,994                  | 12            |
| ДОМ          | 0,050             | 0,996                  | 10            |
| ДМО          | 0,046             | 0,995                  | 10            |
| ТМ           | 0,034             | 0,990                  | 11            |
| МА           | 0,024             | 0,989                  | 5             |

рителя, значения параметра  $a(\text{\AA})$  обычно находятся в пределах 4–7  $\text{\AA}$  [10]. Из анализа уравнения (4) следует, что в средах с умеренной и низкой диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon < 5$ ), к которым относится и толуол, доминирующий вклад в величину  $\lg k_{\text{асс}}$  должно вносить второе слагаемое этого уравнения. Рассматривая величину  $a(\text{\AA})$  как аддитивную характеристику эффективных радиусов катиона ЧАС и аниона, можно заключить, что увеличение константы ассоциации по мере улучшения стерической доступности катиона ЧАС должно зависеть также и от размера аниона. А именно эффект возрастания  $k_{\text{асс}}$  при переходе от ТНОДА к ТМ должен быть выражен сильнее всего для анионов малого размера. Поэтому при обмене хлорид-иона на ионы меньшего размера последнее слагаемое в уравнении (3) должно возрастать с увеличением числа  $\text{CH}_3$ -групп в катионе ЧАС, приводя к соответствующему росту констант. При обмене хлорид-ионов на более крупные анионы должен наблюдаться противоположный эффект: последнее слагаемое уравнения (2), а следовательно, и значения констант обмена должны снижаться при улучшении стерической доступности обменного центра ЧАС. Результатом рассмотренных эффектов является нивелирование констант обмена. Влияние размера аниона на изменение последних при использовании ТМ вместо ТНОДА в качестве анионообменника наглядно иллюстрируется рис. 2. Видно, что изменение константы обмена при замене ТНОДА на ТМ ( $((\Delta \lg K_{Cl}^{An-}))$ ) линейно зависит от обратного радиуса аниона  $(r_{An-})^{-1}$ .

где  $(k_{\text{асс}})_{R_4NAn}$  и  $(k_{\text{асс}})_{R_4NCl}$  – константы ионной ассоциации соответствующих форм ЧАС.

Константы ионной ассоциации для толуольных растворов четвертичных аммониевых солей описываются уравнением Фуосса [9, 10]:

$$\lg k_{\text{асс}} = -2,6 + 243 \frac{Z_{An} Z_{R_4N}}{\epsilon \cdot a(\text{\AA})} + 3 \lg a(\text{\AA}), \quad (4)$$

где  $Z_{An}$ ,  $Z_{R_4N}$  – заряды аниона и четвертичного аммониевого катиона;  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость толуола, равная 2,4;  $a(\text{\AA})$  – параметр ближайшего подхода между ионами, выраженный в ангстремах.

В самом первом приближении параметр ближайшего подхода  $a(\text{\AA})$  можно рассматривать как расстояние между геометрическими центрами катиона и аниона, которое непосредственно связано с размерами ассоциирующих ионов. Вследствие этого уменьшение экранированности атома азота катиона ЧАС длинноцепочечными заместителями, облегчая сближение катиона и аниона, должно приводить к уменьшению величины  $a(\text{\AA})$ , а следовательно, к возрастанию  $k_{\text{асс}}$ , что подтверждается данными работ [11, 12]. В [13] показано, что константы ассоциации солей тетраалкиламмония регулярно возрастают по мере увеличения числа метильных заместителей у атома азота.

При образовании контактных ионных пар, когда между ассоциирующими ионами отсутствуют молекулы раство-

При использовании ЧАС разного строения, но содержащих алкильные заместители достаточно больших размеров (ТНОДА и ТО), константы обмена анионов мало зависят от природы ЧАС (см. табл. 1), что обусловлено близостью их констант ионной ассоциации.

Таким образом, в результате выполненного исследования установлено, что улучшение стерической доступности обменного центра ЧАС, достигаемое при замене длинноцепочечных алкильных заместителей у атома азота метильными, приводит к нивелированию констант обмена однозарядных анионов на однозарядные. Величина эффекта достигает нескольких порядков и непосредственно зависит от размера обменивающихся ионов. Полученные результаты объясняются особенностями ионной ассоциации катионов ЧАС с обменивающимися анионами в фазе органического растворителя.

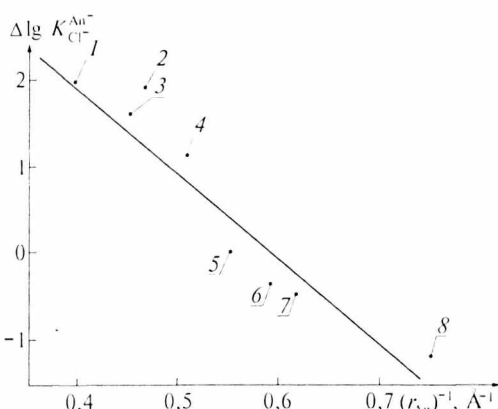


Рис. 2. Зависимость изменения константы обмена  $\Delta \lg K_{Cl}^{An-}$  при использовании ТМ вместо ТНОДА в качестве анионообменника от обратного радиуса обмениваемого аниона  $(r_{An})^{-1}$ : 1 – перхлорат; 2 – роданид; 3 – иодид; 4 – бромид; 5 – хлорид; 6 – гидрокарбонат; 7 – ацетат; 8 – фторид

1. Cerna M., Bizek V., Stastova J., Rod V. // Chem. Eng Sci. 1993. Vol. 48. № 1. P. 99.
2. Rakhman'ko E.M., Starobinets G.L., Egorov V.V. et al. // Fresenius' Z. Anal. Chem. 1989. Vol. 335. № 1. P. 104.
3. Рахманько Е.М., Егоров В.В., Окаев Е.Б., Помеленок Е.В. // Докл. НАН Беларуси. 2003. Т. 48. № 6. С. 50.
4. Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Сорока Ж.С. // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23. № 6. С. 1628.
5. Шмидт В.С., Рыбаков К.А., Рубисов В.Н. // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 2. С. 454.
6. Там же. 1983. Т. 38. № 7. С. 1182.
7. Шмидт В.С. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 8. С. 1387.
8. Межов Э.А., Реймаров Г.А., Хананашвили Н.Л. // Радиохимия. 1992. Т. 34. № 1. С. 9.
9. Fuoss R.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. Vol. 80. P. 5059.
10. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М., 1979.
11. Тарасевич В.Н., Рахманько Е.М., Кутас И.М. // Электрохимия. 1995. Т. 31. № 6. С. 584.
12. Мишустин А.И. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 6. С. 1023.
13. Motomizu Sh., Takayanagi T., Wada E. // Solvent Extraction for the 21st Century, Proceedings of ISE '99, Barcelona, Spain, July 11–16. Barcelona, 1999. P. 591.
14. Marcus Y. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1991. Vol. 87. P. 2995.

Поступила в редакцию 31.05.2004.

**Владимир Владимирович Егоров** – доктор химических наук, заведующий лабораторией ионометрии и химической метрологии НИИ ФХП БГУ.

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

**Екатерина Валерьевна Помеленок** – аспирант кафедры аналитической химии. Научный руководитель – В.В. Егоров.

УДК 537.31:621.78.011:621.785 36:54-165

А.А. САВИЦКИЙ, А.И. КЛЫНДЮК

## О ЗАМЕЩЕНИИ ИТТРИЯ ВИСМУТОМ В $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ( $0 < x \leq 0,5$ )

In the  $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $0 < x \leq 0,5$ ) system the formation of the solid solutions at  $x \leq 0,05$ , as well as the new phase  $Y_{0,50}Bi_{0,50}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  is determined.  $Y_{0,5}Bi_{0,5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  crystallizes in tetragonal system, is thermally stable in air up to 1223 K, its linear thermal expansion coefficient  $\alpha$  is  $\approx 1 \cdot 10^{-5} K^{-1}$ , and electrical conductivity slightly depends on  $p(O_2)$  and changes within  $10^{-4}$ – $10^{-2} S cm^{-1}$  at 400–1100 K with anomaly near 823 K.