

Ю.В. БОГДАНОВИЧ, Е.М. РАХМАНЬКО, Г.А. ЦВИРКО, Н.В. КОСОБУЦКАЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ЭКСТРАГИРУЕМЫХ ФОРМ ГАЛОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА ПРИ АНИОНООБМЕННОЙ ЭКСТРАКЦИИ ВЫСШИМИ ЧЕТВЕРТИЧНЫМИ АММОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ НЕСИММЕТРИЧНОГО СТРОЕНИЯ

Compositions of chloride and bromide complexes of zinc extracted with nonsymmetrical quaternary ammonium salts have been investigated. The bilogarithmic dependences are shown, which are calculated by the least-square method for the zinc distribution coefficient (from chloride and bromide media) versus that of picrate. Studied ion exchangers are established to extract zinc from chloride and bromide media as double-charged complex ions $ZnCl_4^{2-}$ and $ZnBr_4^{2-}$.

Существует ряд методик определения цинка с использованием экстракции из роданидных сред. Известно, что пикраты дидециламиноэтил- β -тридециламмония и трибутилоктадециламмония экстрагируют Zn, Co, Cu (II), Ni, Cd, Fe (II), Hg (II) из роданидных сред в виде комплексного аниона $M(SCN)_4^{2-}$ [1-3].

Как правило, из нескольких присутствующих в водном растворе анионных комплексов металла только один хорошо экстрагируется в органическую фазу. Экстрагируемость того или иного комплекса определяется соотношением энергий пересольватации; поэтому не всегда существует корреляция между прочностью анионного комплекса и его экстрагируемостью.

Состав экстрагирующегося соединения определяют методами изомольных серий и насыщения, анализом билогарифмических зависимостей коэффициентов распределения экстрагируемого и вытесняемого анионов, а также физико-химическим анализом экстрактов [4].

Целью данной работы является изучение состава хлоридных и бромидных комплексов цинка, экстрагируемых несимметричными четвертичными аммониевыми солями различного замещения.

Экспериментальная часть

В качестве анионообменников были использованы соли четвертичных аммониевых оснований (ЧАС):

- тринонилоктадециламмония (ТНОДА);
- 2,3,4-трис(додецилокси)бензилтриоктиламмония (ТО);
- 2,3,4-трис(додецилокси)бензилдиоктилметиламмония (ДОМ);
- 2,3,4-трис(додецилокси)бензилдиметилноктиламмония (ДМО);
- 2,3,4-трис(додецилокси)бензилтриметиламмония (ТМ).

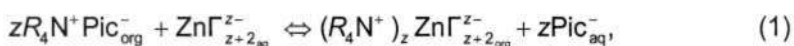
Необходимые для работы ЧАС были синтезированы на кафедре аналитической химии БГУ и очищены по методике [5].

При изучении экстракции ДОМ, ДМО и ТМ концентрация цинка в водной фазе варьировалась в пределах от $4 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ М. При использовании ТО и ТНОДА в качестве экстрагентов, когда константа экстракции хлоридного комплекса цинка невысока, концентрация цинка составляла $4 \cdot 10^{-1} \div 1 \cdot 10^{-3}$ М, концентрация фоновых растворов галогенидов - 2 М. pH водной фазы регулировали добавлением соляной кислоты к фоновому раствору и контролировали с помощью pH-метра. Стандартный раствор цинка готовили растворением навески хлорида цинка в фоновом растворе. Растворы меньших концентраций получали последовательным разбавлением стандартного раствора фоновым в 10 раз.

Анионообменные равновесия изучали при температуре 293 ± 1 К и соотношении объемов фаз 1:1. После установления равновесия протекающей анионообменной реакции фазы экстракционной системы разделяли, фильтровали и анализировали спектрофотометрическим методом на содержание красителя. Максимум светопоглощения пикрат-аниона в водной и толуольной фазах наблюдался при длине волны 410 нм. Молярный коэффициент поглощения составляет 9200 и 8100 для водных и толуольных растворов соответственно. Ошибка определения не превышает 10 %.

Результаты и их обсуждение

В общем случае обмен галогенидных комплексов цинка на анионы красителя (в данном случае пикрат-анионы) может быть описан уравнением:



где z - модуль заряда комплекса.

Условная константа обмена для данного процесса описывается выражением:

$$K_{2Pic^-}^{Zn\Gamma^{z-}_{z+2}} = \frac{[(R_4N^+)_z Zn\Gamma^{z-}_{z+2}]_{org} [Pic^-]_{aq}^z}{[R_4N^+ Pic^-]_{org}^z [C_{Zn}]_{aq}} \quad (2)$$

где $[C_{Zn}]$ - равновесная концентрация всех цинксодержащих частиц в водной фазе.

Логарифмируя последнее выражение, получаем:

$$\lg K_{2Pic^-}^{Zn\Gamma^{z-}_{z+2}} - z \lg \frac{[Pic^-]_{aq}}{[R_4N^+ Pic^-]_{org}} = \lg \frac{[(R_4N^+)_z Zn\Gamma^{z-}_{z+2}]_{org}}{[C_{Zn}]_{aq}} \quad (3)$$

Отсюда видно, что зависимость логарифма коэффициента распределения цинка $\lg \frac{[(R_4N^+)_z Zn\Gamma^{z-}_{z+2}]_{org}}{[C_{Zn}]_{aq}}$ от обратного коэффициента распределения

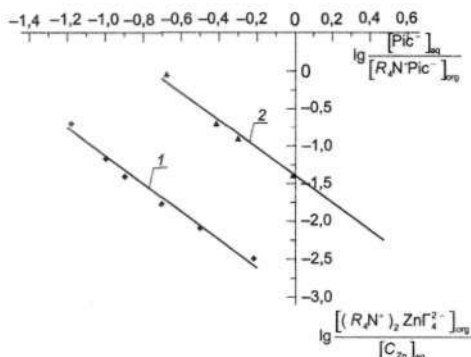


Рис. 1. Билогарифмические зависимости коэффициента распределения цинка из хлоридных и бромидных сред от коэффициента распределения пикрат-аниона. Анионообменник – ТМ.
Здесь и на рис. 2-5: 1 – $ZnCl_4^{2-}$; 2 – $ZnBr_4^{2-}$

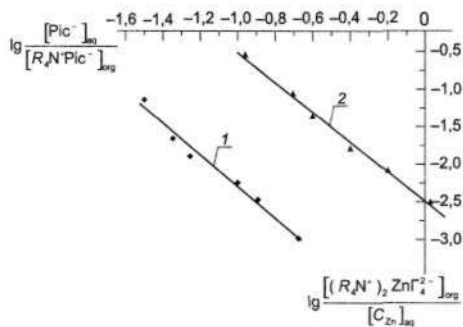


Рис. 2. Билогарифмические зависимости коэффициента распределения цинка из хлоридных и бромидных сред от коэффициента распределения пикрат-аниона.
Анионообменник – ДМО

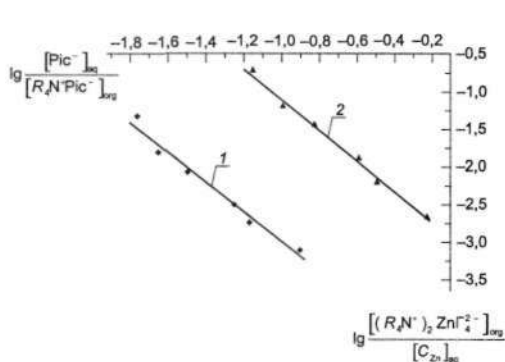


Рис. 3. Билогарифмические зависимости коэффициента распределения цинка из хлоридных и бромидных сред от коэффициента распределения пикрат-аниона. Анионообменник – ДОМ

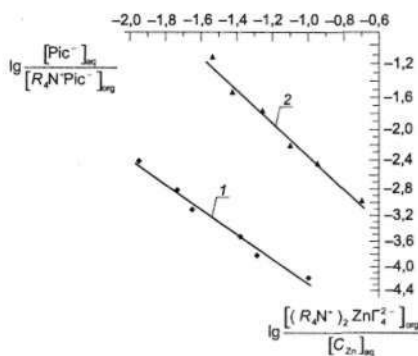


Рис. 4. Билогарифмические зависимости коэффициента распределения цинка из хлоридных и бромидных сред от коэффициента распределения пикрат-аниона. Ионообменник – ТО

пикрата $\lg \frac{[R_4N^+ Pic^-]_{org}}{[Pic^-]_{aq}}$ ли-

нейна, а тангенс угла наклона этой зависимости равен модулю заряда экстрагирующегося комплекса.

На рис. 1-5 приведены билогарифмические зависимости коэффициента распределения цинка из хлоридных и бромидных сред от коэффициента распределения пикрата для пяти изученных анионообменников (ТНОДА, ТО, ДОМ, ДМО, ТМ) при концентрации $C_{0,ч.ас} = 5 \cdot 10^{-4}$ М. Результаты математической обработки прямых по методу наименьших квадратов (МНК) приведены в таблице.

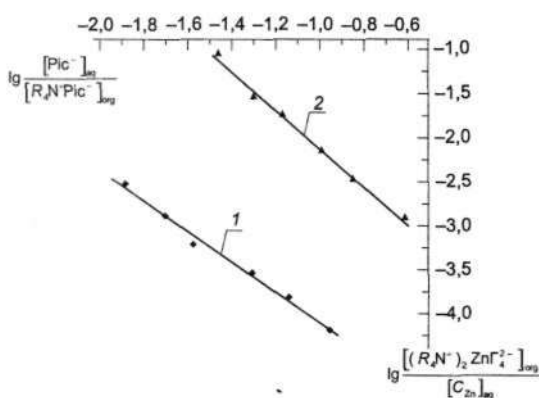
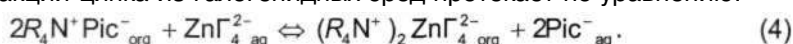


Рис. 5. Билогарифмические зависимости коэффициента распределения цинка из хлоридных и бромидных сред от коэффициента распределения пикрат-аниона. Ионообменник – ТНОДА

Результаты обработки по МНК билогарифмических зависимостей коэффициента распределения цинка из хлоридных и бромидных сред от коэффициента распределения пикрата, описываемых уравнением (3) (R - коэффициент корреляции, $n = 6$)

Анионообменник	Среда			
	хлоридная		бромидная	
	z	R	z	R
ТНОДА	$-1,84 \pm 0,07$	$-0,997$	$-2,18 \pm 0,08$	$-0,997$
ТО	$-1,83 \pm 0,14$	$-0,989$	$-2,14 \pm 0,18$	$-0,987$
ДОМ	$-2,07 \pm 0,18$	$-0,985$	$-2,11 \pm 0,09$	$-0,996$
ДМО	$-2,19 \pm 0,15$	$-0,991$	$-2,05 \pm 0,09$	$-0,996$
ТМ	$-2,14 \pm 0,19$	$-0,985$	$-2,07 \pm 0,15$	$-0,992$

Как видно из приведенных данных, для всех прямых значение z во всех изученных случаях равно $2,0 \pm 0,2$. Следовательно, ионообменный процесс в случае экстракции цинка из галогенидных сред протекает по уравнению:



Это значит, что изученные ионообменники экстрагируют цинк из хлоридных и бромидных сред в виде двухзарядных комплексных ионов и $ZnCl_4^{2-}$ $ZnBr_4^{2-}$.

1. Рахманько Е.М., Качанович И.В., Тью Ван Биен // Журн. неорг. химии. 1991. Т. 36. №9. С. 2454.
2. Качанович И.В., Тью Ван Биен, Рахманько Е.М. // Там же. 1994. Т. 39. № 2. С. 347.
3. Рахманько Е.М., Егоров В.В., Таразевич М.Я., Рубинова А.Д. // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 7. С. 773.
4. Фомин В.В. Химия экстракционных процессов. М., 1983.
5. Окаев Е.Б. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2005. № 1. С. 53.

Поступила в редакцию 24.11.05.

Юлия Владимировна Богданович - аспирант кафедры аналитической химии.

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

Галина Адамовна Цвирко - кандидат химических наук, ассистент кафедры аналитической химии.

Надежда Вячеславовна Кособуцкая - младший научный сотрудник Института физической-органической химии НАН Беларуси.