

ВЗАИМОСВЯЗЬ ПАРАМЕТРОВ ЭКСТРАКЦИИ И ГИДРАТАЦИИ ДИФИЛЬНЫХ АНИОНОВ

Существование корреляции между сродством анионов к фазе жидкого или твердого анионита и параметрами его гидратации отмечено, по-видимому, впервые в работах Даймонда. В работах Шмидта и сотрудников [1], Гиндина и сотрудников [2—3] на большом экспериментальном материале было показано, что зависимость между параметрами экстракции и гидратации линейна для большинства минеральных анионов. Линейность этих параметров используется для предсказания экстрагируемости ионов в других экстракционных системах. Кроме того, линейные корреляции применяются для оценки экспериментально труднодоступных значений энергий гидратации некоторых сложных ионов. Наблюдающиеся отклонения экстрагируемости гидрофильных анионов от величин, соответствующих экспериментальным значениям их энергии гидратации, объяснены авторами [4] неполной их дегидратацией при экстракции, в других случаях — неточными значениями параметров гидратации, приведенными в работе [5].

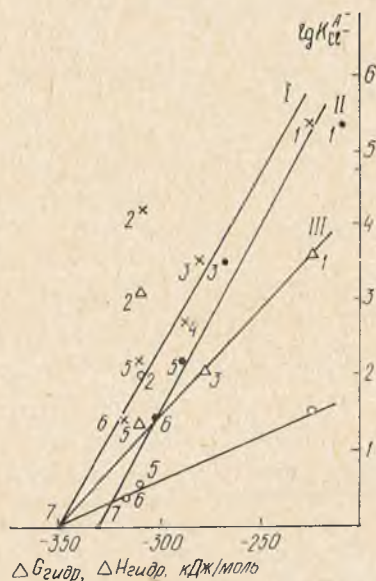


Рис. 1. Зависимость свободной энергии (II) и энтальпии (I, III, IV) гидратации от логарифма константы обмена на Cl^- в толуоле ●; хлороформе Δ ; гептаноле ○ следующих анионов:

1 — ClO_4^- ; 2 — CNS^- ; 3 — J^- ; 4 — ClO_3^- ;
5 — NO_3^- ; 6 — Br^- ; 7 — Cl^-

В настоящем обзоре обобщены экспериментальные данные, полученные на кафедре аналитической химии и в лаборатории экстракционных и сорбционных процессов НИИ ФХП БГУ имени В. И. Ленина (часть данных опубликована ранее [6—8]). Экспериментальный материал представляет собой ряд анионообменных равновесий соли с участием минеральных и органических (алкилсульфаты, арилсульфонаты, диалкиламинотолуолсульфонаты, высшие карбоновые и алкоксипбензойные кислоты, красители) анионов. Органическая фаза представляла собой толуольные растворы четвертичных аммониевых солей (ЧАС) таких, как соли тринилоктадециламмония, триоктил-октадециламмония и трибутилоктадециламмония в форме кислотных красителей с добавками гексилового, гептилового и октилового спиртов. Концентрация ЧАС находилась в интервале $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л преимущественно в форме ионного ассоциата, что позволило пренебречь долей ионов и ионных тройников, а также ионных и нейтральных самоассоциатов. Невысокие концентрации солей в водной фазе позволяли в пределах ошибок опыта считать отношение $f^A/f^{\text{ст.}} \approx 1$, поэтому

полученные значения констант обмена близки к термодинамическим. При существовании линейной корреляции $\Delta G_{\text{экст.}} - \Delta G_{\text{гидр.}}$ для данного растворителя справедливы следующие уравнения:

$$(\Delta G_{\text{ст.}}^{A-})_{\text{экст.}} = a (\Delta G_{\text{гидр.}}^{\text{ст.}} - \Delta G_{\text{гидр.}}^{A-}) \quad (1)$$

$$\lg K_{\text{ст.}}^{A-} = a' (\Delta G_{\text{гидр.}}^{A-} - \Delta G_{\text{гидр.}}^{\text{ст.}}), \quad (2)$$

где $(\Delta G_{\text{ст.}}^{A-})_{\text{экт.}}$ — свободная энергия обмена аниона A^- на стандартный анион в каком-либо растворителе; $\Delta G_{\text{гидр.}}^A$, $\Delta G_{\text{гидр.}}^{\text{ст.}}$ — энергии гидратации обменивающегося и стандартного анионов; $\lg K_{\text{ст.}}^{A-}$ — логарифм константы обмена аниона A^- на стандартный в каком-либо растворителе; a , a' — коэффициенты, зависящие от природы растворителя и не зависящие от природы анионов.

Таблица 1

Значения коэффициентов a , a' , d , d'

Растворитель ЧАС	a	a'	d	d'
Толуол	$5,98 \cdot 10^{-2}$	$4,54 \cdot 10^{-2}$	$5,93 \cdot 10^{-2}$	$4,54 \cdot 10^{-2}$
Гексанол	$1,79 \cdot 10^{-2}$	$1,34 \cdot 10^{-2}$	$1,67 \cdot 10^{-2}$	$1,24 \cdot 10^{-2}$
Гептанол	$1,82 \cdot 10^{-2}$	$1,36 \cdot 10^{-2}$	$1,82 \cdot 10^{-2}$	$1,27 \cdot 10^{-2}$
Октанол	$1,86 \cdot 10^{-2}$	$1,39 \cdot 10^{-2}$	$1,72 \cdot 10^{-2}$	$1,29 \cdot 10^{-2}$
Толуол + 50 % ТБФ	$6,62 \cdot 10^{-2}$	$4,95 \cdot 10^{-2}$	$6,17 \cdot 10^{-2}$	$4,61 \cdot 10^{-2}$
Толуол + 90 % CHCl_3	$3,97 \cdot 10^{-2}$	$2,96 \cdot 10^{-2}$	$3,68 \cdot 10^{-2}$	$2,75 \cdot 10^{-2}$
1М гептанол в толуоле	$3,06 \cdot 10^{-2}$	$2,29 \cdot 10^{-2}$	$2,84 \cdot 10^{-2}$	$2,13 \cdot 10^{-2}$

Аналогичные уравнения с коэффициентами d и d' записываются и для энтальпии. Из рис. 1 видно, что такая зависимость имеет место для ряда простых минеральных ионов. Коэффициенты a , a' , d , d' снижаются по мере усиления способности растворителя сольватировать анионы. Однако даже в рамках этой зависимости видно, что экстрагируемость CNS^- -иона несколько выше, чем это должно наблюдаться, исходя из его энергии гидратации. Можно оценить энергию и энтальпию гидратации этого аниона по его экстрагируемости. Полученные при этом значения энергии гидратации CNS^- -иона зависят от природы растворителя ЧАС. Основной причиной такого отклонения поведения CNS^- -иона от линейной корреляции является изменение его положения в ряду экстрагируемости по мере изменения природы растворителя от слабосольватирующих по отношению к анионам к сильносольватирующим. Когда растворителем ЧАС является толуол, CNS^- -ион располагается в ряду экстрагируемости между ClO_4^- и J^- -ионами. При использовании спирта в качестве растворителя ЧАС сродство CNS^- -иона уже превышает сродство ClO_4^- -иона. Это указывает на более сильную сольватацию спиртом CNS^- -иона, что обусловлено неравномерностью распределения заряда на его поверхности. Отрицательный заряд этого иона локализован на небольшом по размерам атоме азота и равен $-0,79$. Слабозаряженные атомы C и S с зарядами $+0,09$ и $-0,31$ гидрофобны и выталкиваются из воды [9]. Это обуславливает сравнительно высокое для всех растворителей сродство CNS^- -иона к фазе ЧАС. Усиление сродства CNS^- -иона к фазе спиртового раствора ЧАС относительно, например, ClO_4^- -иона обусловлено выгодностью его сольватации по атому азота. Еще более резкие нарушения в рядах экстрагируемости наблюдаются для органических ионов (рис. 2). При переходе от неполярных растворителей к «кислым» наблюдаются многочисленные перемещения анионов в ряду экстрагируемости. Константы обмена алкилсульфатов, арилсульфонатов, алкиламинотолуолсульфонатов снижаются при увеличении содержания спирта в смеси. Напротив, значения констант обмена анионов карбоновых кислот и низших алкилсульфатов возрастают по мере увеличения сольватирующей способности растворителя. Для соблюдения линейной корреляции $\Delta G_{\text{экт.}} - \Delta G_{\text{гидр.}}$ требуется сходимость к нулю всех прямых в точке, которая соответствовала бы равенству сольватирующих способностей растворителя ЧАС и воды.

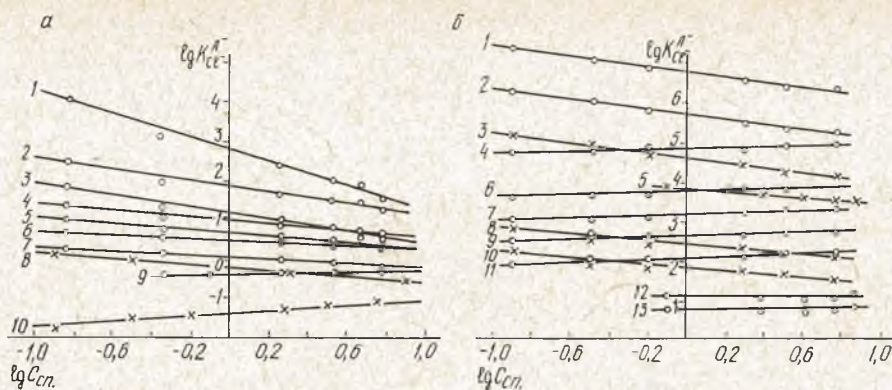


Рис. 2. Зависимость $\lg K_{Cl}^{A-}$ от логарифма концентрации спирта в толуольных растворах ЧАС для неорганических анионов и простейших групп (а): ClO_4^- (1); J^- (2); ClO_3^- (3); NO_3^- (4); Br^- (5); BrO_3^- (6); JO_3^- (7); SO_3^- (8); SO_4^- (9); COO^- (10) и органических анионов (б): $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$ (1); $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_4^-$ (2); $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_4^-$ (3); $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}^-$ (4); $\text{АСК}(2\text{C}_3)$ (5); $\text{C}_6\text{H}_{19}\text{COO}^-$ (6); $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COO}^-$ (7); ТСК (8); $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}^-$ (9); БСК (10); $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COO}^-$ (11); $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^-$ (12); $\text{C}_1\text{H}_3\text{SO}_4^-$ (13)

Но из рис. 2 видно, что только часть ионов удовлетворяет этому условию. Преимущественно это минеральные ионы, одноатомные или многоатомные, но все атомы которых несут значительный заряд. Отклонения наблюдаются для анионов, содержащих атомы и группы с небольшим зарядом (CH_2 , CS и др.). Нагляднее всего это видно на примере экстракции гомологов. Увеличение размера иона за счет незаряженных гидрофобных групп и атомов приводит к резкому увеличению их экстрагируемости и мало влияет на его энергию гидратации. Так, свободная энергия обмена органического аниона снижается на 3,64 кДж/моль при увеличении радикала на одну CH_2 -группу. Свободная энергия гидратации возрастает при этом на 0,69 кДж/моль [10], т. е. становится более положительной. Для гомологов можно записать следующие соотношения:

$$\Delta G_{\text{гидр.}}^{A-} = \Delta G_{\text{ион.}}^{\text{гидр.}} + n \cdot I_{\text{гидр.}}^{\text{CH}_2}, \quad (3)$$

$$\Delta G_{\text{экст.}}^{A-} = \Delta G_{\text{ион.}}^{\text{экст.}} + n \cdot I_{\text{экст.}}^{\text{CH}_2}, \quad (4)$$

$$\alpha_{\text{CH}_2} = I_{\text{экст.}}^{\text{CH}_2} / I_{\text{гидр.}}^{\text{CH}_2} = 5,3, \quad (5)$$

где $\Delta G_{\text{экст.}}^{A-}$ — свободная энергия экстракции обменивающегося иона; $\Delta G_{\text{ион.}}^{\text{гидр.}}$, $\Delta G_{\text{ион.}}^{\text{экст.}}$ — вклад ионогенной группы в свободную энергию соответственно гидратации и экстракции обменивающегося иона; $I_{\text{гидр.}}^{\text{CH}_2}$, $I_{\text{экст.}}^{\text{CH}_2}$ — вклад CH_2 группы в свободную энергию соответственно гидратации и экстракции обменивающегося иона; n — число CH_2 групп в органическом ионе.

Итак, незначительное изменение свободной энергии гидратации гомологов сопровождается значительным возрастанием экстрагируемости.

Уменьшение плотности заряда на поверхности анионов, не содержащих гидрофобных групп, приводит к резкому снижению энергий их гидратации и сравнительно небольшому возрастанию свободных энергий экстракции. Для минеральных ионов, подчиняющихся корреляции $\Delta G_{\text{экст.}} = \Delta G_{\text{гидр.}}$, справедливо уравнение (1). Причем a — небольшая величина. Для толуольных растворов она составляет $5,98 \cdot 10^{-2}$, а для спиртовых — $1,82 \cdot 10^{-2}$. Это означает, например, что при возрастании энергии гидратации на 16,7 кДж/моль при переходе от OH^- к ClO_4^- ионам, $\Delta G_{\text{экст.}}$ толуольным раствором ЧАС возрастает всего на 1 кДж/моль, а спиртовым раствором — на 0,3 кДж/моль.

Таким образом, поведение ионогенных и гидрофобных участков молекулы в экстракционной системе резко различается, их вклады в свободную энергию экстракции неоднозначно коррелируют со свободной энергией гидратации в водной среде. Единая для простых и дифильных ионов линейная зависимость $\Delta G_{\text{экст.}} - \Delta G_{\text{гидр.}}$ возможна лишь при равенстве коэффициентов a и $a_{\text{СН}_2}$. На практике величина $a_{\text{СН}_2}$ для всех растворителей ЧАС $\approx 5,5$; величина a ниже $5,98 \cdot 10^{-2}$ и меняется с природой растворителя.

Значения $a_i = \Delta G_{\text{экст.}}^i / \Delta G_{\text{гидр.}}^i$ для других ионогенных групп определить невозможно из-за отсутствия данных по их вкладам в свободную энергию гидратации. Однако есть все основания считать, что их значения будут лежать в интервале от a до $a_{\text{СН}_2}$. Маловероятно, что они будут совпадать со значениями a , поэтому применение принципа линейного соотношения свободных энергий (ЛСЭ) для дифильных анионов не представляется возможным. Зато применение принципа ЛСЭ перспективно к ионогенным группам дифильных молекул. Ионогенный участок дифильных молекул по вкладам в энергии гидратации и сольватации вероятно близок к минеральным анионам. Если это верно, то $(\Delta G_{\text{ст.}}^{A-})_{\text{экст.}} = a (\Delta G_{\text{гидр.}}^{\text{ст.}} - \Delta G_{\text{гидр.}}^{A-})$.

Это допущение открывает простой путь оценки энергий гидратации ионогенных групп и дифильных анионов и оценки по ним экстрагируемости дифильных анионов в других экстракционных системах. Вклад ионогенной группы в константу обмена можно найти, исходя из принципа аддитивности, по уравнению:

$$(\Delta G_{\text{ст.}}^{\text{ион.}})_{\text{экст.}} = (\Delta G_{\text{ст.}}^{A-})_{\text{экст.}} - \sum I_{\text{экст.}}^i, \quad (6)$$

где $(\Delta G_{\text{ст.}}^{A-})_{\text{экст.}}$ — свободная энергия обмена аниона A^- на стандартный в каком-либо растворителе; $(\Delta G_{\text{ст.}}^{\text{ион.}})_{\text{экст.}}$ — вклад ионогенной группы в энергию обмена аниона A^- на стандартный; $I_{\text{экст.}}^i$ — инкременты групп в свободную энергию экстракции. По уравнению:

$$\Delta G_{\text{гидр.}}^{\text{ион.}} = \Delta G_{\text{гидр.}}^{\text{ст.}} - \frac{1}{a} (\Delta G_{\text{ст.}}^{\text{ион.}})_{\text{экст.}} \quad (7)$$

можно оценить энергию гидратации ионогенного участка. Энергия гидратации дифильного аниона будет приблизительно:

$$\Delta G_{\text{гидр.}}^{A-} = \Delta G_{\text{гидр.}}^{\text{ион.}} + \sum I_{\text{гидр.}}^i, \quad (8)$$

где $I_{\text{гидр.}}^i$ — инкременты групп в свободную энергию гидратации.

Экстрагируемость аниона A^- в других экстракционных системах может быть оценена следующим образом:

$$\lg K_{\text{ст.}}^{A-} = -\frac{a}{2,3RT} (\Delta G_{\text{гидр.}}^{\text{ион.}} - \Delta G_{\text{гидр.}}^{\text{ст.}}) + \sum I^i. \quad (9)$$

Большинство групп органических ионов имеет одинаковые ионогенные участки. В табл. 2 представлены значения их констант обмена на Cl^- для толуола и соответствующие им значения энергий гидратации. С помощью уравнений оценены энергии гидратации некоторых гомологов (табл. 3).

Таким образом, на большом экспериментальном материале показана возможность оценки энергий гидратации анионов на основании экстрак-

Таблица 2

Инкременты простейших групп для толуола и энергии гидратации некоторых простейших анионов

Простей- шие группы	$I_{\text{гр.}}$	$\Delta G_{\text{гидр.}}$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{гидр.}}$, кДж/моль
$-\text{COO}^-$	-2,11	-383	-404
$-\text{SO}_4^-$	0,92	-315	-333
$-\text{SO}_3^-$	0,80	-318	-336

Значения $\lg K^{\text{А}}_{\text{Cl}^-}$ в толуоле и энергии гидратации
некоторых органических ионов

Анионы	$\lg K^{\text{А}}_{\text{Cl}^-}$	$\Delta G_{\text{гидр.}}$ кДж/моль, по уравне- нию (7)	$\Delta G_{\text{гидр.}}$ кДж/моль, по уравне- нию (2)	Анионы	$\lg K^{\text{А}}_{\text{Cl}^-}$	$\Delta G_{\text{гидр.}}$ кДж/моль, по уравне- нию (7)	$\Delta G_{\text{гидр.}}$ кДж/моль, по уравне- нию (2)
C_1SO_4^-	1,89	—314	—293	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	1,50	—360	—301
C_2SO_4^-	2,35	—313	—283	(БК)			
C_4SO_4^-	3,58	—312	—255	$\text{C}_3\text{O}-\text{БК}$	2,75	—360	—272
C_6SO_4^-	4,90	—310	—225	$\text{C}_4\text{O}-\text{БК}$	3,27	—360	—264
C_8SO_4^-	6,14	—309	—197	БСК	2,62	—318	—276
$\text{C}_{10}\text{SO}_4^-$	7,16	—308	—174	ТСК	3,21	—318	—264
$\text{C}_{12}\text{SO}_4^-$	8,33	—306	—147	НСК	4,39	—318	—234
$\text{C}_{14}\text{SO}_4^-$	9,21	—305	—128	АСК (2C_2)	3,72	—318	—251
$\text{C}_{16}\text{SO}_4^-$	10,31	—304	—103	АСК (2C_3)	5,39	—318	—213
C_6COO^-	1,73	—379	—297	ДНФ	6,10	—247	—197
C_7COO^-	2,33	—378	—283	ПК	8,24	—197	—151
C_8COO^-	2,92	—377	—270	МК	3,32	—393	—259
C_9COO^-	3,50	—377	—266	МО	6,20	—330	—197
$\text{C}_{11}\text{COO}^-$	4,70	—375	—229	БО	9,68	—330	—163
$\text{C}_{15}\text{COO}^-$	7,05	—373	—176	ТОО	7,70	—330	—163
$\text{C}_{17}\text{COO}^-$	8,20	—371	—150				

ционных параметров, а также возможность прогнозирования по известным энергиям гидратации экстрагируемости анионов в различных экстракционных системах.

Список литературы

1. Шмидт В. С., Рыбаков К. А., Рубисов В. Н. // ЖНХ.— 1980.— Т. 25.— № 7.— С. 1915; ЖНХ.— 1982.— Т. 27.— № 2.— С. 454; ЖНХ.— 1983.— Т. 38.— № 7.— С. 1182.
2. Иванов И. М., Гиндин Л. М., Чичагова Г. Н. // Химия процессов экстракции.— М.— 1972.— С. 207.
3. Гиндин Л. М. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.— Вып. 6.— № 14.— С. 36.
4. Чичагова Г. Н., Гиндин Л. М., Иванов И. М. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.— 1973.— Вып. 2.— № 4.— С. 58.
5. Иванов И. М., Гиндин Л. М., Чичагова Г. Н. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.— 1967.— Вып. 3.— № 7.— С. 100.
6. Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л., Сорока Ж. С. // Ж. аналит. химии.— 1978.— Т. 33.— № 8.— С. 2213.
7. Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л., Гулевич А. Л. // Изв. вузов СССР. Химия и хим. технол.— 1981.— Т. 24.— Вып. 10.— С. 1272.
8. Петрашкевич С. Ф., Старобинец Г. Л., Конечкая Т. Н. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук.— 1980.— № 4.— С. 8.
9. Реакционная способность и пути реакций / Под ред. Г. Клопмана.— М., 1977.— С. 71.
10. Каковский И. А. // Труды Ин-та горного дела.— 1956.— Т. 3.— С. 255.